

ПРИМЕНЕНИЕ СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ДЛЯ РЕШЕНИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ И ПРИКЛАДНЫХ ПРОБЛЕМ КАТАЛИЗА В ИНХП НАН АЗЕРБАЙДЖАНА

Э.Г. Исмаилов

Институт нефтехимических процессов им. Ю.Г. Мамадалиева НАН Азербайджана, г. Баку

Приводятся результаты применения методов электронного магнитного резонанса (ЭМР), масс-спектрометрии и изотопного обмена для изучения каталитической активации метана на твердых контактах. Показана эффективность применения спектроскопических методов - оптической спектроскопии в ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной областях, электронного магнитного резонанса, масс-спектрометрии в отдельности и в сочетании с хроматографическими и термическими (ДТА/ТГА/ДСК) методами. Особое внимание уделено исследованию систем с наноструктурированными компонентами, их реакционной способности в низкотемпературной активации алканов, в генерации радикальных и ион-радикальных частиц, метастабильных промежуточных частиц в реакциях окисления, окислительного дегидрирования, дегидрирования, дегидроциклизации алканов. Приводятся результаты анализа применения метода ИК-спектроскопии адсорбированных молекул для характеристики кислотно-основных центров гетерогенных катализаторов. Даны критерии выбора оптимального молекулярного зонда для дифференциации кислотно-основных центров поверхности оксидных и цеолитных катализаторов по природе и силе. По спектрам ЭПР адсорбированных анион- и катион-радикалов органических молекул идентифицированы однопольные донорные и акцепторные центры оксидных и цеолитных катализаторов. Приведены примеры успешного применения и информативности спектрометрического титрования по электронным спектрам поглощения кислотно-основных характеристик гетерогенных катализаторов. На примере ренийсодержащих цеолитных систем определены спектроскопические (ИК, ЭСДО, ЭПР), теплофизические (ДТА/ТГ/ДСК) характеристики реакции активной компоненты с цеолитной матрицей при формировании катализатора каталитической дегидроциклизации метана. Показана информативность такого сочетания при установлении природы активных центров катализатора конверсии метана и механизма их действия

В настоящее время основным источником сырья для химической промышленности и топливно-энергетического комплекса является нефть. Вместе с этим современный темп роста потребления нефти, ее исчерпаемость требуют поиска новых альтернативных источников сырья для нужд химической промышленности и топливно-энергетического комплекса. Среди альтернативных источников природный газ рассматривается наиболее перспективным сырьем для органического синтеза. По данным [1] непосредственно на производство энергии расходуется 20-25% природного газа, примерно 40% потребляют в качестве энергоносителя в промышленности, а около 40% используют в бытовом секторе. Только 5% природного газа используется в качестве сырья химической промышленности. Таким образом, природный газ сегодня, прежде всего - горючее.

Основным компонентом природного газа является метан и, следовательно, практическое применение природного газа в области органического синтеза связано с активацией метана. По реакционной способности метан-самый инертный среди углеводородов. За последние 25-30 лет опубликовано огромное число работ, в которых описываются как гомогенные, так и гетерогенные системы, активирующие метан [2-11]. В гомогенных металлокомплексных, металлоорганических и микрогетерогенных системах метан достаточно легко активируется даже при комнатной температуре [4-6]. На массивных твердых кон-

тактах превращение метана в различные продукты происходит при высоких температурах, в основном, выше 500°C [7-11]. Поэтому интерес к проблеме активации метана в каталитических системах не ослабевает по настоящее время. С каждым годом увеличивается число работ, в которых описываются системы, катализирующие метан в кислородсодержащие соединения, такие как метанол и формальдегид [12-15], продукты окислительного сочетания-этан, этилен [16-29]; ароматические углеводороды [30-42].

Таким образом, разработка методов активации метана могла бы способствовать решению проблем, связанных с поиском альтернативных источников сырья для химической промышленности. В настоящей работе приводятся результаты исследований природы активных центров низкотемпературной активации метана на Re- и Pt -содержащих алюмооксидных катализаторах сочетанием методов ЭМР, масс-спектрометрии, спектрофотометрии, изотопного обмена.

2. Термодинамика превращения метана в высшие углеводороды

Прямое превращение метана в высшие углеводороды связано с некоторыми трудностями, в основном вызванными двумя факторами: высокой стабильностью молекул метана и термодинамической невыгодностью процесса. Метан среди органических соединений является химически самым инертным и свою термическую стабильность сохраняет вплоть до 1000 К [38]. В табл. 1 приведены константы скоростей превращения низших углеводородов прямым дегидрированием. Как видно из таблицы 1, константа скорости превращения метана в высшие углеводороды прямым дегидрированием значительно уступает константам скоростей превращений этана и пропана. Для оценки термодинамических параметров превращения метана в работе [39], согласно [40], проведен расчет термодинамического равновесия в системах: $2\text{CH}_4=\text{C}_2\text{H}_6+\text{H}_2$, $2\text{CH}_4=\text{C}_2\text{H}_4+2\text{H}_2$ и $6\text{CH}_4=\text{C}_6\text{H}_6+9\text{H}_2$ и равновесных концентраций соответствующих продуктов в интервале температур 800-1000 К.

Таблица 1. Константы равновесия (на один моль исходного парафина) реакций образования высших углеводородов из метана, этана и пропана путем дегидрирования

№	Уравнение реакции	Температура, К					
		800		900		1000	
		K_p	Выход	K_p	Выход	K_p	Выход
1	$2\text{CH}_4=\text{C}_2\text{H}_6+\text{H}_2$	$5 \cdot 10^{-3}$	0.44	$9 \cdot 10^{-3}$	0.77	$1 \cdot 10^{-2}$	1.27
2	$2\text{CH}_4=\text{C}_2\text{H}_4+2\text{H}_2$	$3 \cdot 10^{-4}$	0.26	$2 \cdot 10^{-3}$	0.86	$8 \cdot 10^{-3}$	2.3
3	$6\text{CH}_4=\text{C}_6\text{H}_6+9\text{H}_2$	$3 \cdot 10^{-3}$	1.98	$1 \cdot 10^{-2}$	5.12	$5 \cdot 10^{-2}$	12.13
4	$3\text{C}_2\text{H}_6=\text{C}_6\text{H}_6+6\text{H}_2$	0.34	36.2	2.78	67.3	14.96	81.9
5	$2\text{C}_3\text{H}_6=\text{C}_6\text{H}_6+3\text{H}_2$	12.6	90.5	180	88.2	1528	88.4

Расчетные данные для указанных реакций при температуре 1200 К приведены в табл. 2. Расчет проведен согласно [13].

Таблица 2. Равновесный состав смесей, полученных в процессах превращения метана в этан, этилен и бензол

№	Уравнение реакции	Равновесный состав смеси, % мас.				
		C ₆ H ₆	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	H ₂	CH ₄
1.	6CH ₄ ⇌ C ₆ H ₆ + 9H ₂	32.6			7.4	60
2.	2CH ₄ ⇌ C ₂ H ₆ + H ₂		4.7		0.3	95
3.	2CH ₄ ⇌ C ₂ H ₄ + 2H ₂			17.5	2.5	80

Как видно (табл.2), равновесие в системе метан–бензол при температурах выше 1000К, заметно сдвинуто в сторону бензола, при конверсии метана 40% выход бензола составляет 32.6%, а в системе метан–этан и метан–этилен равновесие смещено в сторону метана. Следовательно, при указанной температуре ароматизация метана термодинамически более выгодна.

Как известно, только те процессы являются термодинамически разрешенными, для которых изменение энергии Гиббса меньше нуля, т.е. $\Delta G < 0$ [41] (здесь ΔG – изменение энергии Гиббса). С учетом этого надо отметить, что синтез высших углеводородов из метана, даже при очень высоких температурах ограничивается термодинамическим равновесием. Например, изменение свободной энергии ΔG даже при 900 К для реакции $2\text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2$ составляет 17 ккал/мол [38]. Это обстоятельство не позволяет проводить синтез высших углеводородов достаточно эффективно прямым дегидрированием метана. Значительная конверсия метана в высшие углеводороды этим путем возможна только при достаточно высоких температурах. В настоящее время известен ряд высокотемпературных способов обработки метана, например, получение синтез-газа при взаимодействии метана с водой при температуре 1000-1200 К [42], пиролиз метана при температуре выше 1700 К с получением ацетилена [43] и т.д. Однако следует отметить, что синтез высших углеводородов термической активацией метана является достаточно энергоемким процессом, кроме того, продукты, полученные при высоких температурах, по термической устойчивости уступают исходному реагенту, т.е. метану.

Таблица 3. Константы равновесия реакций образования высших углеводородов из метана в присутствии различных окислителей [13].

№	Уравнение реакции	Температура реакции, К			
		400	600	800	1000
1.	12CH ₄ + 9O ₂ → 2C ₆ H ₆ + 18H ₂ O	2·10 ³⁵	2·10 ²³	3·10 ¹⁷	6·10 ¹³
2.	2CH ₄ + O ₂ → C ₂ H ₄ + H ₂ O	8·10 ¹⁸	7·10 ¹²	6·10 ⁹	110 ⁸
3.	4CH ₄ + O ₂ → 2C ₂ H ₆ + H ₂ O	1·10 ¹⁰	2·10 ⁹	2·10 ⁴	110 ³
4.	6CH ₄ + 9N ₂ O → C ₆ H ₆ + 9H ₂ O + 9N ₂	9·10 ⁵⁶	6·10 ³⁹	2·10 ³¹	1·10 ²⁶
5.	12CH ₄ + 9NO → 2C ₆ H ₆ + 18H ₂ O + 9N ₂	9·10 ⁵¹	1·10 ⁵⁴	2·10 ²⁵	8·10 ¹⁹
6.	6CH ₄ + 9NO ₂ → C ₆ H ₆ + 9H ₂ O + 9NO	7·10 ²⁹	5·10 ²¹	5·10 ¹⁷	2·10 ¹⁵
7.	3CH ₄ + CO → C ₆ H ₆ + 3H ₂ O	2·10 ⁻²	1·10 ⁻³	3·10 ⁻⁴	1·10 ⁻⁴
8.	16CH ₄ + 9CO ₂ → 4C ₆ H ₆ + 18H ₂ O	4·10 ⁻⁷	3·10 ⁻⁵	3·10 ⁻⁴	1·10 ⁻³
9.	3C ₂ H ₆ + 3O ₂ → C ₆ H ₆ + 6H ₂ O	2·10 ⁵⁰	1·10 ³⁴	1·10 ²⁶	2·10 ²¹
10.	4C ₃ H ₈ + 5O ₂ → 2C ₆ H ₆ + 10H ₂ O	2·10 ⁶⁴	2·10 ⁴⁴	2·10 ³⁴	2·10 ²⁸

Трудности, связанные с термодинамической устойчивостью метана, могут быть преодолены, как это видно из табл.3, при проведении реакции с участием окислителей.

Например, для окислительной димеризации метана ($2\text{CH}_4 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2\text{O}$) $\Delta G = -30.3$ ккал/мол, т.е. процесс является термодинамически разрешенным. Применение окислителей делает возможным активацию метана даже в отсутствие катализаторов. В работе [44] приведены результаты окислительной конденсации метана с участием O_2 и N_2O . Установлено, что взаимодействие метана с указанными окислителями в отсутствие катализаторов при 973 К и атмосферном давлении приводит к образованию продуктов окислительной конденсации (этилен, этан, пропан, пропилен), а также оксидов углерода, причем в случае O_2 , скорость суммарного превращения выше, а селективность по продуктам окислительной конденсации ниже, чем в присутствии окислителя N_2O .

Как видно из табл.3, константы равновесия синтеза высших углеводородов из легких парафинов с применением в качестве окислителей O_2 , NO , N_2O , NO_2 имеют большие положительные значения, что соответствует выходу целевых продуктов, близкому к стехиометрическому, а константы равновесия с участием оксидов углерода (реакции 7, 8, табл.3) значительно меньше единицы, что свидетельствует о невозможности использования таких жестких окислителей.

Таблица 4. Сопоставление констант равновесия реакций образования высших углеводородов из метана и реакций его глубокого окисления

№	Уравнение реакции	Температура реакции, К			
		400	600	800	1000
1.	$12\text{CH}_4 + 9\text{O}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6 + 3\text{H}_2\text{O}$	$2 \cdot 10^{35}$	$2 \cdot 10^{23}$	$2 \cdot 10^{17}$	$6 \cdot 10^{13}$
2.	$\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	$1 \cdot 10^{105}$	$5 \cdot 10^{69}$	$2 \cdot 10^{52}$	$6 \cdot 10^{13}$
3.	$6\text{CH}_4 + 9\text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6 + 9\text{H}_2\text{O} + 9\text{N}_2$	$9 \cdot 10^{56}$	$6 \cdot 10^{39}$	$2 \cdot 10^{31}$	$1 \cdot 10^{26}$
4.	$\text{CH}_4 + 4\text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{N}_2\text{O} + 4\text{N}_2$	$1 \cdot 10^{119}$	$5 \cdot 10^{80}$	$3 \cdot 10^{61}$	$9 \cdot 10^{49}$

Таким образом, термодинамический анализ показывает, что синтез высших углеводородов из метана при температурах до 1000 К может быть осуществлен только с применением окислителей. При этом высокая термодинамическая вероятность глубокого окисления создает значительные трудности при подборе катализаторов.

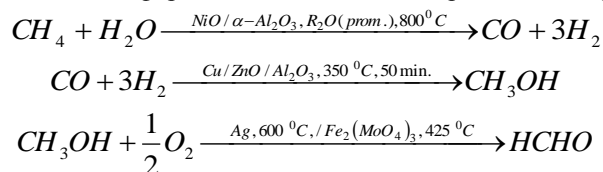
Возможность активации метана с участием различных окислителей еще не решает проблем, связанных с превращением его в высшие углеводороды так как, константы равновесия реакций глубокого окисления, как это видно из табл. 4, значительно превышают константы равновесия реакции синтеза высших углеводородов. Следовательно, система, содержащая метан и окислитель, будет стремиться к состоянию термодинамического равновесия, при котором практически весь метан будет превращен в продукты глубокого окисления. Таким образом, для получения высших углеводородов из метана необходимо, чтобы термодинамическое равновесие не достигалось. В этом случае выход высших углеводородов будет определяться не термодинамическими, а кинетическими параметрами.

3. КАТАЛИЗАТОРЫ ПРЕВРАЩЕНИЯ МЕТАНА

3.1. Превращение метана в продукты неполного окисления

Парциальное окисление углеводородов является широко распространенным методом получения кислородсодержащих органических соединений, таких, как спирты и альдегиды. Метан является самым простым углеводородом с одним углеродным атомом и возможность получения из него продуктов парциального окисления – метанола и формальдегида не вызывает сомнения. Однако, прямое производство метанола и формальдегида из метана

оказалось чрезвычайно трудным процессом. Первые процессы превращения метана в формальдегид осуществлялись в Германии в двух направлениях [45]: в первом в качестве катализатора использовалась NO , а во втором - комбинация озона с пероксидом бария. В настоящее время производство формальдегида из метана проводится в три этапа:



Хотя парциальное окисление метана с образованием метанола и формальдегида является термодинамически выгодным процессом, прямое получение этих продуктов ограничивается кинетическими факторами. Изменение энергии Гиббса, заимствованной из [46] для этих процессов, показано в табл. 5.

Таблица 5. Значение энергии Гиббса для некоторых реакций

№	Уравнение реакции	ΔG (ккал/моль) при 700 К
1.	$\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{HCHO} + 3\text{H}_2\text{O}$	-70
2.	$\text{CH}_4 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{HCHO}$	-22
3.	$\text{CH}_4 + 3/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2\text{O}$	136
4.	$\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	-189

3.1.2. Парциальное окисление метана на оксидных катализаторах

Катализаторы на основе MoO_3 и их роль в неполном окислении метана для получения формальдегида и метанола являются наиболее исследованными [6], но не особенно привлекательными с точки зрения экономичности. Поэтому, для инициирования активации метана, были использованы углеводороды с более высокой реакционной способностью, чем метан. Подобный процесс с использованием этана впервые был запатентован Струдом [48], который использовал катализатор без носителя $\text{CuO} \cdot \text{MoO}_3$.

Применение оксидов азота в качестве источника кислорода [47] в присутствии катализатора $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ привело к увеличению селективности по метанолу. Было замечено, что основными частицами на поверхности катализатора были ионы кислорода O^- , образовавшиеся в результате разложения оксида азота на участках Mo(V) .

Было обнаружено, что добавление воды повышает селективность по формальдегиду и по метанолу, но по-последнему - в меньшей степени. В ходе исследования с помощью электронно-парамагнитного резонанса были обнаружены $\text{CH}_3\cdot$ радикалы на поверхности катализатора, когда метан взаимодействовал с O^- при температуре 77 К. В исследованиях в инфракрасной области спектра обнаружили CH_3O^- , когда метан взаимодействовал с O^- при комнатной температуре, на основе анализа этих наблюдений был предложен механизм неполного и полного окисления метана и, как оказалось, закон скорости, соответствующий этой механизмической схеме, согласуется с тем законом скорости, который был выведен результатом экспериментов [48].

Стоимость использования окиси азота достаточно высока и, таким образом, все еще остается открытым вопрос о том, возможно ли получить такие же результаты при использовании кислорода в качестве окисляющего агента. После того как, было проведено боль-

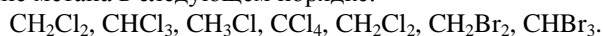
шинство исследований метана с помощью молибденовых катализаторов в диапазоне температур от 773 до 873 К, стало ясно, что не только N_2O , но и молекулярный кислород должен быть в состоянии вырабатывать O^- - необходимые активные частицы.

Сравнительное исследование окисления метана с использованием N_2O и O_2 в качестве окисляющих агентов показало, что для получения продуктов неполного окисления более благоприятнее высокие соотношения CH_4/O_2 и низкие соотношения CH_4/N_2O . Это обстоятельство понятно потому, что нет свидетельств того, что молибден является очень хорошим катализатором для разложения N_2O , и это могло бы быть причиной того, почему концентрация N_2O должна быть больше концентрации CH_4 для лучшей выработки формальдегида.

3.1.3. Парциальное окисление метана на металлах

Активация метана на металлах происходит при достаточно низких температурах, о чем свидетельствуют данные по дейтероводородному анализу между метаном и дейтерием, а также между метаном и дейтерометаном на металлах [41-43]. Однако, активация метана на металлах является обратимым процессом и равновесная реакция сильно сдвинута в сторону исходных продуктов. Следовательно, образования продуктов превращения метана на металлах не происходит. Присутствие окислителей в системе метан-металл снимает термодинамическую ограниченность превращения метана. Основным продуктом превращения метана на металлах в присутствии окислителей являются CO и H_2O [48], однако наблюдаемые следы $HCHO$, $HCOOH$, CH_3COOH свидетельствуют в пользу возможности синтеза этих продуктов с участием металлических контактов. Активация метана в присутствии кислорода приводит к образованию продуктов полного окисления, т.к. активация кислорода на металлах протекает с большей скоростью, чем CH_4 . Образовавшиеся ионы радикалы O_2^- направляют реакцию в сторону полного окисления. Эта реакция происходит при достаточно умеренных температурах, например, полное окисление метана на палладии протекает при 73 К [49].

Таким образом, чтобы проводить реакцию неполного окисления метана на металлах требуется агент, препятствующий протеканию полного окисления. Такими агентами могли бы быть галоиды. Поскольку галоиды адсорбируются на металлах диссоциативно [50], то поверхность металла покрывается отрицательно заряженными частицами галогена, которые стремятся уменьшить кислородное покрытие поверхности. В работе [51] приведено окисление метана в присутствии галоидов $C-X$ (где, X – галоген). Показано, что, в самом деле, галоген препятствует полному окислению, и такое действие существенно зависит от лабильности $C-X$ связи. Было показано, что добавление галогенсодержащих соединений снижает превращение метана в следующем порядке:



На основании этих экспериментов авторами предложен механизм процесса окисления метана с участием ионов O^- и CH_4^+ . Характер воздействия галогенного модификатора заключается в том, что он увеличивает поверхностную концентрацию положительно заряженной частицы кислорода, приводя тем самым к повышению выхода формальдегида.

3.1.4 Парциальное окисление метана на кислотных катализаторах

Исследования реакции неполного окисления метана с участием кислотных катализаторов, таких как цеолиты и алюмосиликаты, начались с работ [52-54]. Найдено, что добавление небольших количеств этана, пропана и бутана повышало скорость окисления метана, в то время как оптимальная скорость этой реакции понижалась при температуре выше 972 К. Эти добавки вели себя только как инициаторы, в то время как при более

низких температурах они не только инициировали реакции окисления метана, но и сами по себе являлись ценным источником альдегидов.

Учитывая высокие температуры в процессе реакции, алюмосиликаты показывали высокую селективность по формальдегиду, но активности были довольно низкими. Исходя из сообщаемых данных, коксование является главной проблемой, связанной с этими катализаторами. В ряде реакций цеолиты показали себя хорошими заменителями алюмосиликатов [55]. В [56] показано, что в процессе превращения метана в формальдегид, селективность цеолитов, а также алюмосиликатов увеличивается с ростом концентрации кислотных групп на поверхностях.

4. ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДЕГИДРОДИМЕРИЗАЦИЯ МЕТАНА

Как видно из термодинамических параметров, превращение метана возможно только в присутствии окислителей. Окислителями могут быть как газообразные окислители (O_2 , N_2O , NO_2 , CO_2 и т.д.), так и твердые оксиды металлов.

Катализаторами окислительного сочетания, в основном, являются оксиды различных металлов и/или с добавками галоидов щелочных металлов [57]. В присутствии добавок оксида лития, гидроксидов лития и калия основным направлением реакции является превращение метана в смесь этилена и этана. При 1073 К отношение этана к этилену составляет 2:1, а селективность образования суммы углеводородов C_2 достигает 99% [58].

Одним из наиболее эффективных катализаторов окислительной димеризации метана представляются системы на основе оксидов редкоземельных элементов [59, 60]. Однако высокая селективность достигается, как правило, при низкой конверсии метана. Расплав свинца, содержащий оксид свинца, также может быть признан одним из самых селективных катализаторов окислительной димеризации метана [50].

К настоящему времени выявлен ряд каталитических систем, способных работать в непрерывном режиме при использовании реакционной смеси, включающей метан и кислород. Наиболее активными катализаторами для работы в непрерывном режиме являются оксиды свинца, висмута, самария, марганца и т.д., активность которых заметно увеличивается при промотировании катализаторов щелочными элементами и галоидами

5. АРОМАТИЗАЦИЯ МЕТАНА

В принципе, не вызывает сомнения возможность получения ароматических углеводородов по стадийному механизму, т.е. получение C_2 углеводородов (этан, этилен) путем окислительной димеризации в первой стадии и дальнейшее превращение C_2 углеводородов в ароматические – во второй стадии. Превращение C_2 углеводородов в ароматические углеводороды, как будет показано ниже, является термодинамически более выгодным процессом. В работе [42] исследованы возможности превращения метана в жидкое топливо через его многостадийную переработку. В [43] изучен процесс синтеза ароматических углеводородов путем последовательного пропускания смеси (CH_4+O_2) через катализаторы окислительного сочетания метана $LiCl/NiO$, $NaCl/MnO_2$ или Li/Sm_2O_3 и катализаторы конверсии легких углеводородов в ароматические углеводороды $\alpha H-ZSM-5$, $Ga-ZSM-5$ и $Al-ZSM-5$.

В патентах [49-51] описан способ получения высших углеводородов при 893-1143 К на катализаторах, содержащих восстанавливающиеся оксиды переходных элементов. В этих работах наряду с углеводородами (этилен 8%, этан-3%) обнаруживаются также, бензол-14% и кокс-19% [43]. Синтез высших углеводородов осуществляется без подачи окислителей. Реакция прекращается после восстановления, содержащихся в катализаторе оксидов переходных элементов. Активность катализатора восстанавливается после его окислительной

регенерации. На этих катализаторах процессы окислительного синтеза жидких углеводородов из метана осуществляются в периодическом режиме в две стадии – синтеза ароматических углеводородов в первой и окислительной регенерации катализатора – во второй.

5.1. Ароматизация метана на кислотных центрах

Как уже было отмечено, применение различных окислителей позволяет проводить реакцию превращения метана в высшие углеводороды при достаточно умеренных температурах. Это снимает трудности, связанные с энергоемкостью процесса. Однако высокая термодинамическая вероятность реакции глубокого окисления создает значительные трудности при подборе катализаторов для активации метана, поскольку они, эффективно активируя метан, должны в то же время слабо активировать кислород, чтобы предотвратить глубокое окисление метана и продуктов его превращения. Одними, из достаточно успешно удовлетворяющих указанные требования, являются цеолиты типа пентасила. Пентасилы, как и все цеолиты, являются твердыми кислотами и естественно полагать, что активация метана на них происходит с участием кислотных центров. Зависимость ароматизирующих свойств кислотных катализаторов от их кислотности может свидетельствовать об участии кислотных центров в реакции ароматизации метана. Такая зависимость для каталитических свойств пентасилов установлена в [57]. Показано, что увеличение содержания натрия, т.е. уменьшение кислотности цеолита СВК-28 приводит к уменьшению селективности по высшим углеводородам и увеличению продуктов глубокого окисления. А уменьшение отношения Al/Si, обуславливающее увеличение кислотности пентасилов, приводит к росту селективности по высшим углеводородам. В [52,53] изучена роль кислотности катализаторов Pt/Na-ЦВК в окислительных превращениях этана [52] и HZSM-5 метана [53], соответственно. Также установлено, что уменьшение кислотности катализатора приводит к уменьшению выхода продуктов парциального окисления. Таким образом, участие кислотных центров пентасилов в ароматизации низших углеводородов не вызывает сомнения. Вместе с этим, в работах [16,17] показано, что активность цеолитов зависит не только от кислотности, но также от структурного типа цеолитов. Например, декатионированные фожазиты и мордениты не уступают пентасилу ни по концентрации, ни по силе кислотных центров, однако окислительная ароматизация метана на фожазите и мордените не наблюдалась [22,23]. Отметим, что на этих цеолитах продукты неполного окисления метана, в частности метанол, легко превращается в бензол [34]. По мнению многих исследователей [54;55], в превращениях парафинов на твердых кислотных катализаторах участвуют не только кислотные центры, реакция осуществляется парой центров – кислотным и основным. При этом основными центрами могут служить анионы кислорода кристаллической решетки катализатора. Анализ адсорбированных форм метана на кислотных центрах фожазитов и пентасилов [22] показывает, что в пентасилах анионы кислорода благоприятнее расположены к молекуле метана, адсорбированной на кислотном центре, чем в фожазитах, что обуславливает при этом более эффективное взаимодействие поляризованных молекул метана с анионами кислорода пентасилов, чем фожазитов.

В работе [42] показана принципиальная возможность получения высших углеводородов из метана на цеолитах типа ZSM в присутствии O₂. При исследовании активностей цеолитов, типа пентасил в реакции окислительного синтеза высших углеводородов с использованием в качестве окислителя O₂, N₂O, NO, NO₂ и SO₃, наилучшие результаты достигнуты в случае N₂O [43, 44].

5.2. Ароматизация метана на металлцеолитных катализаторах

Введение в цеолиты соединений переходных элементов придает им свойства бифункциональных катализаторов, способных ускорять стадии, протекающие как по окисли-

тельно-восстановительному, так и по кислотно-основному механизму. Однако, добавление оксидов переходных элементов к цеолитному катализатору снижает селективность по высшим углеводородам, благодаря ускорению стадии глубокого окисления.

В работе [58] изучено превращение метана при 873 К в присутствии декатионированных цеолитов типа пентасила, содержащих платину, без подачи окислителя извне, а в работе [59] исследовано превращение метана на модифицированных металлами VIII группы высококремнистых цеолитах типа ЦВМ, также в отсутствие окислителя. В обоих случаях одним из основных продуктов реакции был бензол, выход которого достигал 6.4%. В работе [58] показано, что в присутствии модифицированных цеолитсодержащих катализаторов в инертной среде, в импульсном реакторе, метан практически селективно превращается в бензол с выходом до 14%, в расчете на пропущенный метан. Показано, что будучи неактивным в ароматизации метана, H-форма пентасила (HЦВМ) в результате модифицирования металлами или оксидами металлов приобретает каталитическую активность.

Продукты окислительной димеризации метана – этан и этилен легко превращаются в ароматические углеводороды на пентасилах и оксиде алюминия, модифицированных переходными металлами [40, 41, 59] и при этом не требуют подачи окислителя извне. Этан и этилен являются предполагаемыми промежуточными продуктами окислительного синтеза из метана. Следовательно, присутствие окислителя в окислительных превращениях метана необходимо только на стадии образования промежуточных продуктов. Это обстоятельство делает возможным превращение метана в ароматические углеводороды при помощи комбинации катализаторов окислительного сочетания и ароматизации C₂ углеводородов. В работе [48] изучен процесс синтеза ароматических углеводородов путем последовательного пропускания смеси CH₄+O₂ через катализаторы окислительного сочетания метана LiCl/NiO, NaCl/MnO₂ или Li/Sm₂O₃ и катализаторы конверсии легких углеводородов в ароматические углеводороды – цеолиты H-ZSM-5, Ga-ZSM-5.

Таким образом, при окислительном синтезе из метана на пентасилах, модифицированных соединениями переходных элементов, реакционная смесь должна содержать оптимальное количество окислителя в газовой фазе.

Трудности, связанные с присутствием окислителей в газовой фазе, можно преодолеть, проводя процесс в два этапа: на первом этапе чистый метан активируется с использованием кислорода катализатора, а на втором – катализатор реокисляет кислородсодержащим газом. В этом варианте достигается довольно высокая селективность, однако технологически он сложен и требует применения катализаторов, обладающих значительной емкостью по кислороду, как например, оксиды переходных элементов [82-86].

В работе [30] изучено превращение метана на модифицированных пентасилсодержащих катализаторах в импульсном режиме без применения окислителей. В качестве модификаторов были использованы металлы восьмой группы, обладающие гидрирующими и дегидрирующими свойствами (платина, рутений, палладий), а также оксидные добавки (цинк, галлий, хром и др.), положительно проявляющие себя в ароматизации низших парафинов. Наиболее эффективными в реакции ароматизации метана оказались катализаторы на основе Pt/HЦВМ, модифицированные Gr, Zn, Ga (выход ароматических углеводородов 11-14%). Pd-содержащие катализаторы менее активны. Цеолитные катализаторы, содержащие только оксидные добавки, обладают относительно низкой ароматизирующей способностью. В работах [31-36, 50] сообщается о конверсии метана в бензол на Mo/HZSM-5 без участия молекулярного кислорода, представлены данные об активности и физико-химических свойствах этих катализаторов, обсуждается природа активных центров и механизм реакции. При исследовании активности цеолитов типа пентасил в реакции окислительного синтеза

высших углеводородов с использованием в качестве окислителя O_2 , N_2O , NO , NO_2 и SO_2 наилучшие результаты достигнуты в случае N_2O [24,25]. Хотя использование в этом случае дорогостоящего окислителя N_2O делает эту реакцию практически невыгодной, с исследовательской точки зрения использование N_2O весьма ценно с целью выявления активных центров в превращениях метана.

5.3. Ароматизация метана на металлических катализаторах.

Активация метана на металлах происходит по радикальному механизму при достаточно умеренных температурах с образованием радикалов $CH_3\cdot$ и $H\cdot$. Этому свидетельствует реакция дейтериеводородного обмена между CH_4 и D_2 , а также обмен между CH_4 и CD_4 на металлах [51-55]. Однако эта реакция сильно сдвинута влево, т.е. рекомбинация образовавшихся радикалов $CH_3\cdot$ и $H\cdot$ происходит с большей скоростью, чем реакции соединения метильных радикалов друг с другом. Следовательно, адсорбция метана на металлах является обратимой при умеренных температурах и для необратимой адсорбции метана на металлосодержащих катализаторах требуется участие протоноакцепторных центров. Роль этих центров могут играть окислители и оксиды металлов.

В ряде работ [57-59] приведены результаты активации метана на металлах (Pt, Pd, Ni и др.). Взаимодействие метана с металлами при высоких температурах может приводить к необратимым процессам. Например, как показано в работе [58], контакт метана с поверхностью никелевой пленки при 373-713 К сопровождается выделением H_2 в газовую фазу, а контакт метана с поверхностью катализатора Ni(III) приводит к образованию бензола [59]. Механизм образования бензола включает стадии: диссоциативной адсорбции CH_4 на поверхности катализатора, образования C_2H_2 и тримеризацию последнего. В работе [57] обсуждаются способы низкотемпературной конверсии CH_4 в парафины C_2 - C_7 на платиновых катализаторах.

5.4. Ароматизация метана на металлоксидных катализаторах.

Превращения метана в бензол не ограничиваются цеолитными катализаторами. В последние годы в литературе появились многочисленные работы по превращению метана на металлоксидных контактах [12-21]. Превращение метано-кислородных смесей с образованием бензола исследовано в работе [21] на окисленных монометаллоалюмоксидных катализаторах, содержащих никель или кобальт. Образование бензола – продукта дегидроциклогексамеризации (ДГЦГ) метана сопровождается выделением продуктов глубокого окисления (CO_2 , H_2O) и небольших количеств водорода и углеводородов. Полученные результаты показывают, что ДГЦГ метана, в отличие от окислительной димеризации, протекает по чисто гетерогенному механизму. Следует также отметить, что на алюмоникелевых катализаторах, подвергнутых восстановлению водородом в зависимости от температуры опытов, выход бензола резко снижается. Возможно, это связано с отсутствием на поверхности никеля хемосорбированного слоя кислорода. В пользу такого предположения свидетельствует каталитическая инертность алюмоплатиновых катализаторов и ДГЦГ метана. Хемосорбционный слой на платине в условиях изученной реакции неустойчив.

В работах [17-21] были изучены закономерности превращения метана в бензол на катализаторах, содержащих элементы VIII группы (Pt, Co, Ni).

В [25-29,60] было исследовано превращение метана в бензол на алюмоплатинийоксидных контактах. Ниже приводится краткое изложение результатов проведенных экспериментов и следствий, вытекающих при их анализе [60]:

1. реакция метана на поверхности алюмоплатинийоксидных катализаторов приводит, в основном, к образованию продуктов полного окисления (CO и CO_2), хотя наблюдаются также следы образовавшегося бензола. На поверхности жестко восстановленных образцов не

наблюдается выделение бензола. Следовательно, платинооксидные катализаторы не являются катализаторами ароматизации метана. Напомним, что в работе [42] отмечено образование бензола на поверхности металлцеолитных катализаторов ;

2. взаимодействие ренийоксидных контактов с метаном существенно зависит от условий предварительной обработки. Как выяснилось, ароматизирующая активность ренийоксидных катализаторов проявляется только после высокотемпературного вакуумирования (973 К) и существенно зависит от продолжительности вакуумирования. Второй особенностью ренийоксидных образцов является существование индукционного периода, т.е. образцы, вакуумированные при высоких температурах, приобретают каталитическую активность в результате высокотемпературного взаимодействия с самим метаном. Следовательно, в ходе реакции превращения метана в бензол на ренийоксидных контактах происходит разработка поверхности;

3. в отличие от других металлов, таких как Pt, Pd, Ni, активации метана на поверхности рения не происходит, о чем может свидетельствовать отсутствие реакции обмена между метаном и дейтерием с участием рениевых катализаторов. Однако, рениевые катализаторы, подобно реакции превращения метана в бензол, также активируются в реакции обмена после высокотемпературной обработки термовакуумированных (при $T \geq 973$ К) образцов с метаном. После такой обработки рениевые контакты приобретают достаточно высокую активность и в реакции дейтериеводородного обмена. Следовательно, центры активации метана на поверхности рения являются продуктом высокотемпературного взаимодействия термовакуумированных образцов рения с метаном;

4. для биметаллических алюмоплатинорениевых катализаторов характерен синергизм, о чем свидетельствуют реакции дейтериеводородного обмена на поверхности этих катализаторов. На поверхности биметаллических катализаторов не наблюдается высокая активность в реакции дейтериеводородного обмена, характерная для платины. Однако для биметаллических образцов наблюдается разработка поверхности в условиях обменной реакции (623 К), в результате чего на поверхности катализатора формируются центры дейтериеводородного обмена. Заметим, что такая разработка для рения происходила только при $T \geq 973$ К. Следовательно, присутствие платины стимулирует формирование центров активации метана, характерных для рения. Таким образом, центры, превращающие метан в бензол формируются благодаря рению.

6. АКТИВАЦИЯ МЕТАНА

Активация метана может происходить с гомолитическим ($\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3 \cdot + \text{H} \cdot$) и гетеролитическим ($\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3^- + \text{H}^+$, $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3^+ + \text{H}^-$) разрывом С-Н связи. Гомолитический разрыв С-Н связи метана имеет место, в основном, на металлических контактах [41,42]. Гетеролитический разрыв первого типа может осуществляться на твердых основаниях [43], или на основных центрах поверхности контакта [44], тогда как для второго типа характерно участие кислотных катализаторов [45]. Таким образом, в зависимости от природы активного центра катализаторы, активирующие метан могут быть металлсодержащими, основными и кислотными. При гетеролитическом разрыве С-Н связи энергия отрыва второго иона водорода значительно превышает энергию отрыва первого иона. Поэтому, активация метана на основных и кислотных центрах может протекать с участием только одной С-Н связи, что способствует образованию продуктов мягкого окисления.

Активация метана на металлсодержащих катализаторах может приводить к полной потере атомов водорода, поскольку при гомолитическом разрыве С-Н связи энергия отрыва второго и последующих атомов водорода незначительно отличается от энергии отрыва пер-

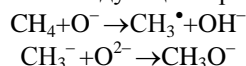
вого атома [46]. Поэтому каталитическое превращение метана на металлсодержащих катализаторах в присутствии кислорода в газовой фазе приводит к образованию продуктов глубокого окисления. Следовательно, превращение метана в продукты неполного окисления требует участия прочно связанного кислорода. Источниками такого кислорода могут быть оксиды металлов.

6.1. Активация метана на основных центрах поверхности

Основными центрами поверхности катализаторов могут быть нуклеофильные анионы кислорода [47], способные реагировать как заряженные частицы без разрыва связей кислород-твердое тело, т.е. участвовать в гетеролитическом процессе. Для ряда оксидных катализаторов установлена зависимость между основностью и активностью в окислительных превращениях метана [48]. Содержание основных центров на поверхности контакта, и соответственно скорость реакции, возрастают с введением в его состав небольших количеств оксидов щелочных и щелочноземельных металлов. Однако возрастание скорости реакции с увеличением нуклеофильности кислорода оправдывается только в области невысоких значений основности. Нуклеофильность кислорода не должна быть чрезмерно большой, так как она может затруднять протекание стадии дегидроксилирования поверхности с выделением воды, как продукта каталитической реакции. Это, в свою очередь, может приводить к увеличению степени покрытия поверхности гидроксильными группами и уменьшению скорости активации метана.

Рост селективности и увеличение скорости образования продуктов окислительной конденсации метана при введении щелочных и щелочноземельных катионов [49] связано с увеличением количества активных форм кислорода, например, O^- .

Роль нуклеофильного кислорода в реакции превращения метана в продукты неполного окисления является предметом многочисленных исследований. Большинство этих исследований касается реакции CH_4 с поверхностным анионным радикалом O^- оксидов. Казанский с сотрудниками [51] исследовали взаимодействие CH_4 с O^- , образуемым в процессе γ -излучения V_2O_5/SiO_2 . Сигнал излучения O^- , разрушался при введении CH_4 . В результате реакции метана с O^- , как в присутствии, так и в отсутствии кислорода, образовывались аналогичные продукты. Это объяснялось образованием стабильных поверхностных разновидностей алкоголята в соответствии со следующими реакциями:



В [52] указано, что в результате взаимодействия CH_4 с O^{2-} при температуре 77 К на катализаторе $MoO_3/Cab-Osil$ образуется CH_3^\bullet , а при температуре 248 К образуется CH_3O^- .

Активация метана на основных центрах позволяет осуществлять реакцию димеризации метана в непрерывном режиме с участием молекулярного кислорода. Однако, получение высших углеводородов из метана на основных центрах катализатора с участием окислителей в газовой фазе не удается.

6.2. Природа активных центров окислительного сочетания метана

Основная стадия активации метана путем гетеролитического отрыва водородного иона осуществляется с участием основных или кислотных центров. Образовавшиеся CH_3 группы на поверхности катализатора являются первичными частицами в пути образования целевых продуктов. Однако, образование метильных частиц только с участием основных или кислотных центров, является дискуссионным. Поэтому, относительно природы активных центров, катализаторов окислительного сочетания метана в литературе нет единой точки зрения. По мнению авторов [53,54], если при взаимодействии метана с поверхностью катализатора связываются CH_3 группы, то катализаторы должны обладать

бифункциональностью. Для разрыва связи С-Н катализатор должен обладать окислительной способностью, а для предотвращения дефицита электронной плотности у CH_3 группы катализатор должен обладать основностью. Высказывается также мнение [4,50], что наличие нуклеофильных (основных) центров необходимо для стабилизации протона и компенсации энергии, затрачиваемой на гетеролитический разрыв С-Н связи в стадии активации молекул CH_4 , в этом случае окислительные центры поверхности должны обеспечивать отрыв электрона от группы CH_3 и перевод ее в электронейтральное состояние.

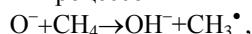
Окислительными центрами поверхности могут являться:

а) кислород, связанный с легко восстанавливаемыми катионами [10];
 б) ионы кислорода O^- , в катализаторах на основе оксидов щелочноземельных металлов M^+O^- (M^+ – ионы щелочного металла), модифицированных щелочными катионами [56-59]. Образование центров такого типа становится возможным благодаря дефектной структуре поверхности катализатора. Наличие вакансий в соседних катионных узлах способствует переносу электрона с аниона кислорода к таким вакансиям [55-59];

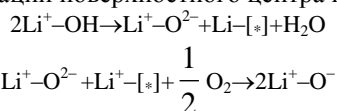
в) ионы O^{2-} с пониженной координацией в оксидах Pb , V и Mg [59], возможно, что этот тип центров идентичен первым двум типам, как в случае PbO , так и в случае щелочноземельных оксидов [60];

г) пероксид ионы O_2^{2-} , стабилизация которых возможна в системах, содержащих катионы щелочных и щелочноземельных металлов с большими ионными радиусами [51].

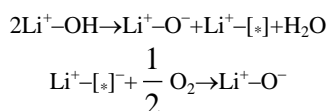
Ионы кислорода типа O^- обладают достаточно высокой скоростью в газофазных процессах. По аналогии с газофазным процессом



протекающим с высокой скоростью уже при комнатной температуре, предполагают, что энергия активации подобной реакции с участием O^- поверхности катализатора Li/MgO также мала [50]. Высокую наблюдаемую энергию активации образования этана (55 ± 1.6 ккал/моль) и, связанное с ней возрастание селективности с ростом температуры, объясняют трудностью реактивации поверхностного центра по схеме:

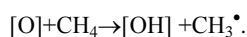


или



где: $[*]$ – кислородная вакансия; $[*]^-$ – кислородная вакансия с захваченным ею электроном.

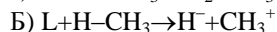
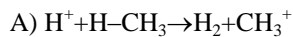
Эта схема, однако, не согласуется с наблюдающимся теми же авторами [34,35] явлением затухания процесса образования радикалов по реакции типа:



АКТИВАЦИЯ МЕТАНА НА ЦЕОЛИТАХ

В литературе описываются два типа механизма взаимодействия парафинов с кислотными центрами. Первый включает поляризацию С-Н связи под действием кислотного центра (вероятно, L-центра) или полный гетеролитический разрыв этой связи [55–57]; а

второй, предложенный Ола [58], включает атаку 5 протоном электронной пары С-Н связи с образованием трехцентрковой Н-С-Н связи:



Активация метана на кислотных центрах, скорее всего, происходит по первому механизму, так как реализация второго механизма предполагает быстрый дейтериеводородный обмен между кислотными гидроксильными группами цеолита и метаном. Однако такой обмен не происходит [22].

Превращение метана в бензол осуществляется на катализаторах, обладающих бифункциональными (дегидрирующим и кислотным) свойствами. Потеря одной из этих функций, например кислотной, приводит к потере ароматизирующей активности катализаторов [59]. Анализ ИК-спектров показывает, что цеолиты характеризуются сильными В-центрами и слабыми L-центрами. L-центры обладают дегидрирующими свойствами и участвуют в иницировании превращения низших парафинов [61-63], а В-центры обладают ароматизирующей активностью. Следовательно, успешное проведение реакции ароматизации на поверхности требует модификаторов, нанесение которых на поверхности цеолитов приводит к увеличению сильных L-центров. Как выяснилось, катионы Zn^{2+} могут претендовать на роль таких модификаторов [42-43]. Исследованиями превращения $\text{C}_2\text{-C}_3$ углеводородов на пентасилах, модифицированных цинком декатионированных пентасилов разного состава, показано формирование ильных L-центров, которые содержат катионы Zn^{2+} . Эти центры способны активировать молекулы низших парафинов с разрывом С-Н связи. Согласно данным [44], модифицирование пентасилов ионами цинка приводит к постепенному исчезновению в ИК-спектрах полосы поглощения (3610 см^{-1}) сильных В-центров и формированию новых сильных L-центров. Характерно, что эти центры способствуют активации низших парафинов.

Модифицирование катализаторов благородными металлами (Pt, Pd и т.д.) придает катализатору металлические свойства и характер активации парафинов на таких контактах отличается от активации на цинксодержащих образцах. Благородные металлы стабилизируются на электроноакцепторных центрах поверхности [45-47], тогда как ионы цинка взаимодействуют с сильными В-центрами. Отсутствие сильных L-центров на поверхности цеолитов ослабляет взаимодействие благородных металлов с поверхностью и при низких температурах реакции способствует легкому восстановлению металла до нуль-валентного состояния.

На основании литературных данных может быть сделан вывод о том, что в процессах превращения молекул, типа CH_3X на высококремнистых цеолитах, приводящих к образованию низших олефинов, а также ароматических углеводородов, механизм реакции не зависит от типа X, т.к. набор продуктов, полученных из CH_3Cl и CH_3OH на одних и тех же катализаторах в одинаковых условиях реакции, идентичен [59]. В работе [60] сделано отнесение данных работ [48] к метану, для которого $\text{X}=\text{H}$. Однако метан, в отличие от CH_3X (где: $\text{X}=\text{Cl}$ или OH), является химически более инертным и превращение его в высшие углеводороды возможно только путем окислительного дегидрирования.

Таким образом, анализ литературных данных достаточно определенно показывает, что для окислительного синтеза из метана высших углеводородов требуются катализаторы, обладающие бифункциональными свойствами, которые, эффективно активируя метан, в то же время должны слабо активировать кислород, чтобы предотвратить глубокое окисление метана и продуктов его превращения. Дальнейший поиск катализаторов и оптимальных условий осуществления синтеза из метана высших углеводородов все же должен опираться

на исследования на молекулярном уровне путей превращения метана на твердых контактах и механизма действия активных центров этих контактов.

ЦЕНТРЫ АКТИВАЦИИ МЕТАНА НА ПОВЕРХНОСТИ ПЛАТИНОРЕНИЙОКСИДНЫХ КОНТАКТОВ

На рис.1 приведены кривые ДСК карбонилбромида рения, морденита и морденита с нанесенным карбонилбромидом рения. Приведенные кривые четко указывают на влияние матрицы на температуру разложения карбонилбромида

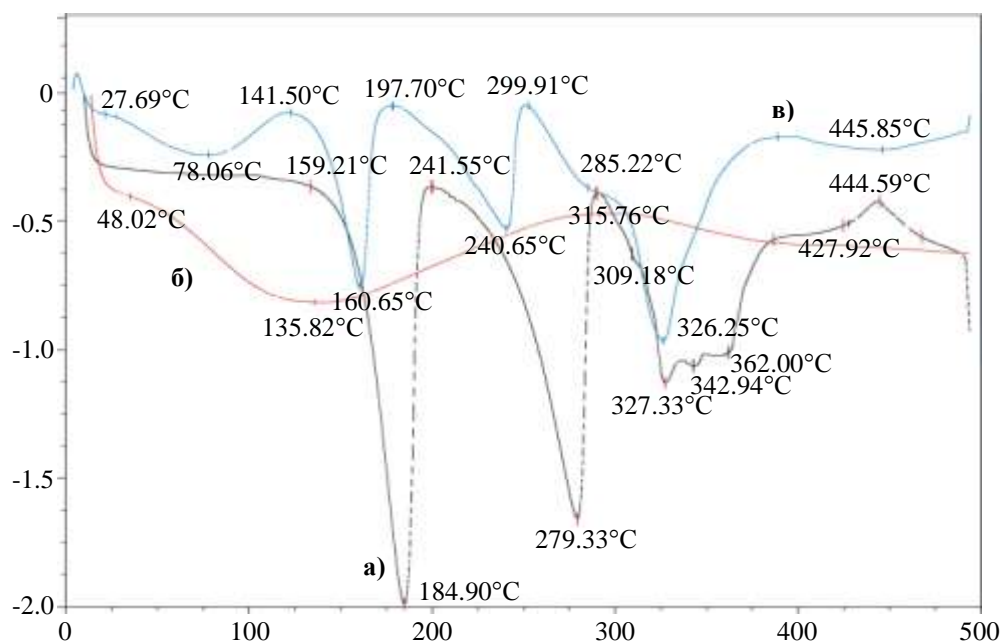
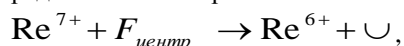


Рис.1. Кривые ДСК образцов а) карбонилбромида рения, б) морденита и в) морденита с нанесенным из раствора карбонилбромидом.

Спектры ЭПР окисленных и восстановленных катализаторов.

В спектрах ЭПР образцов катализатора $\text{Re}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, подвергнутых окислительно-восстановительной обработке, идентифицированы 5 типов парамагнитных центров (ПМЦ). Центр А характеризуется разрешенным по СТС от ядер $^{185,187}\text{Re}$ (природное содержание этих ядер соответствует 37.1 и 62.9%, соответственно; спины обоих ядер 5/2, значения магнитных моментов близки) шестикомпонентным сигналам со значениями $A=480\text{Гс}$, $g=1.83$ в одном из направлений А и g-тензоров и принадлежит, скорее всего, парамагнитным ионам Re^{6+} ($5d^1$ система). Сигнал обнаруживается для образцов, подвергнутых высокотемпературному нагреву (973 К, 1ч). Обнаружение этого сигнала в широком диапазоне температур регистрации позволяет предполагать наличие "ильной" связи $\text{Re}=\text{O}$ в парамагнитном центре. Формальная степень окисления рения в ПМЦ +6. Эти центры изолированы друг от друга на расстоянии, при котором не проявляются магнитные взаимодействия между ними и они не сгруппированы в магнитно-концентрированные фазы.

Диспергированные на поверхности оксидного контакта в виде изолированных ионов $(\text{Re}=\text{O})^{4+}$ могут представлять собой, как будет показано далее, те специфические центры на поверхности оксидного контакта, которые катализируют окислительное дегидрирование метана в цепи превращения его в бензол на этих контактах. Центр В представляет собой одиночный сигнал без очевидной сверхтонкой структуры (СТС) с $g_{\text{ср.}}=2.02$ и $\Delta H=80\text{Гс}$ и отнесен нами к парамагнитным частицам, состоящим из атомов рения. Сигнал обнаруживается в восстановленных водородом образцах при 773 К в течение 4-5 ч с последующей откачкой при той же температуре в течение 1 ч. Центр С описывается акциально-симметричным сигналом, подобным тому, который и обнаруживается для образцов, восстановленных в H_2 при 673 К после адсорбции при 300 К на них кислорода. Этот сигнал характерен для ион-радикала кислорода O_2^- . Значение параллельного компонента g-фактора (2.034) предполагает, что центром стабилизации этого ион-радикала на поверхности оксидной системы может быть трех- или четырехзарядный катион и вполне вероятно, что центром стабилизации O_2^- на поверхности исследованного образца является катион Al^{3+} . Центр D, характеризуемый узким ($\Delta H=25\text{Гс}$) симметричным сигналом с $g=2.00$, обнаруживается для прокаленных в кислороде образцов после их высокотемпературного вакуумирования (973 К, 1 ч.). Интенсивный сигнал этого центра обнаруживается при резком замораживании до 77 К подвергнутого высокотемпературному вакуумированию образца и не регистрируется для образцов, измерения которых проводили при комнатной температуре. Этот центр принадлежит анионным вакансиям, захватившим электрон, т.е. F-центру, и изменение интенсивности сигнала ЭПР этого центра при вышеуказанных процессах связано с перераспределением электронов в восстановленной системе:



где \cup – анионная вакансия.

Центры E, E' обусловлены оксидами азота NO и NO_2 , соответственно. Они обнаруживаются в оксидных системах, при получении которых используются азотсодержащие соединения. Стабилизация в оксидной системе NO или NO_2 зависит от типа обработки оксидной системы: в восстановленных средах стабилизируется NO, а в окисленных – NO_2 [15].

Образование ПМЦ в процессе формирования алюморениевого катализатора можно представить следующим образом:

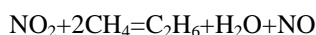
А. при пропитке $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ водным раствором NH_4ReO_4 имеем: $(\text{NH}_4^+ + \text{ReO}_4^-)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$;

Б. после сушки на воздухе в течение 10-12 ч при 373-393 К и последующей прокалики на воздухе при 973 К в течение 4-5 ч образуются: молекулы NO_2 , стабилизирующиеся в структуре матрицы и поверхностные структуры $\text{ReO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, в которых после высокотемпературного вакуумирования Re^{7+} восстанавливается до Re^{6+} .

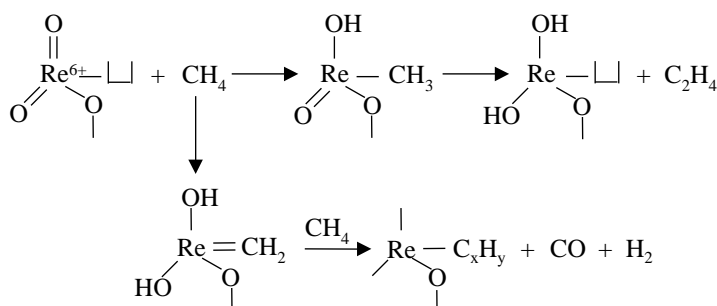
В спектрах ЭПР "стандартно" обработанных образцов катализатора $\text{Re-Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и измеренных при комнатной температуре, наблюдается широкий изотропный сигнал с $g=2.23$ и сигнал от радикалов NO и NO_2 . Сигнал с $g=2.23$ остается практически неизменным при прогреве образца в атмосфере водорода вплоть до 773 К и последующей адсорбции кислорода при 300 К. Прогрев этого образца в кислороде приводит к постепенному уменьшению интенсивности этого сигнала и полному исчезновению при прогреве до 973К. Сигнал вновь наблюдается при повторной восстановительной обработке окисленной системы. Анализ условий образования и регистрации этого сигнала позволяет отнести его к ионам Pt^+ ($5d^9$ система) [32]. Концентрация этих центров заметно высока для образцов биметаллического катализатора $\text{Re-Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, что позволяет предполагать более легкую

стабилизацию ионных состояний платины в биметаллических катализаторах. Как показывает интегрирование сигнала ЭПР, концентрация ионов Pt^+ составляет $\sim 1\%$ от всей платины в образце. Для образцов биметаллического катализатора в зависимости от условий обработки системы также обнаруживаются радикалы NO или NO_2 .

Реакции ПМЦ с метаном. В зависимости от исходного состояния образцов Pt, Re и Pt-Re/ γ - Al_2O_3 катализаторов реакции их с метаном по-разному проявляются в спектрах ЭПР. Независимо от окислительно-восстановительного состояния исходного катализатора реакция его при комнатной температуре с метаном не приводит к изменению в спектрах ЭПР. Взаимодействие метана при температурах >723 K с окисленными образцами Re/ γ - Al_2O_3 катализатора приводит к исчезновению сигналов от NO_2 , A и D-центров в образцах, подвергнутых предварительно высокотемпературному вакуумированию. С исчезновением этих центров в спектрах ЭПР обнаруживается одиночный сигнал с $g=2.02$ и $\Delta H=80$ Гс и сигнал от NO. Интенсивность сигнала с $g=2.02$ заметно вырастает с увеличением времени воздействия метана на образцы от 1 до 4 ч. Реакции этих ПМЦ с метаном могут быть представлены уравнением:



и схемой:

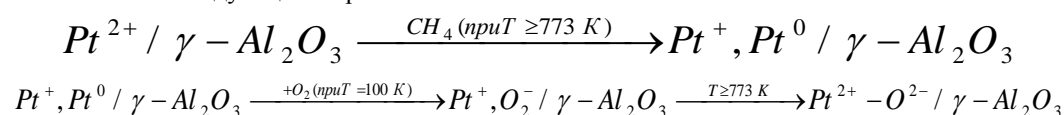


Согласно приведенной схеме, непосредственное участие в активации метана на образцах Re/ γ - Al_2O_3 принимают координационно-ненасыщенные ионы Re^{6+} в поверхностных оксидных образованиях ReO_x . Эти центры, вероятно, катализируют стадию окислительной дегидродимеризации метана. При взаимодействии метана с катализатором нам не удалось зафиксировать методом ЭПР радикалы $\cdot CH_3$. Это, вероятно, связано с высокой реакционной способностью метильных радикалов, которые очень быстро вступают в последующие реакции. Указанием на образование $\cdot CH_3$ радикалов при взаимодействии метана с катализатором является обнаружение $\cdot RO_2$ радикалов, при пропускании над катализатором метан-кислородной смеси, которые очевидно, появляются в результате реакции $\cdot CH_3$ радикала с молекулярным кислородом.

Появление сигнала В указывает на достаточно глубокое восстановление рения и формирование на этой стадии парамагнитных частиц рения ($nRe^0 \rightarrow Re_n$). Адсорбция кислорода при комнатной температуре на эти образцы приводит к стабилизации анион-радикала кислорода O_2^- , четко обнаруживаемого в спектрах ЭПР. Появление анион-радикала кислорода O_2^- показывает, что под воздействием метана в указанных условиях образец был восстановлен и электроннонасыщен. Последующая адсорбция метана на образец при комнатной температуре в течение 1 ч не приводит к заметным изменениям в интенсивности сигнала ЭПР O_2^- . Однако кратковременный прогрев образца при 673 K сопровождается

полным исчезновением сигнала ЭПР от ион-радикала O_2^- и каких-либо других сигналов в спектрах ЭПР при этом не обнаруживается. Интересно отметить, что кратковременный прогрев при 673 К системы с адсорбированным кислородом, проявляется в спектрах ЭПР появлением сигнала анион-радикала кислорода O_2^- , и сопровождается полным исчезновением сигнала от ион-радикалов O_2^- и проявлением в спектрах ЭПР сигналов от А и D центров.

Реакция метана при комнатной температуре с образцами окисленного катализатора Re-Pt/ γ -Al₂O₃ не приводит к каким-либо изменениям в системе. С увеличением температуры взаимодействия проявляется сигнал ЭПР с g=2.23, интенсивность которого максимальна для образцов, подвергнутых воздействию метана при 773 К в течение 3 ч. В спектрах ЭПР, кроме сигнала с g=2.23, наблюдается сигнал ЭПР от радикала NO. Наблюдаемые сигналы устойчивы к воздействию метана при 773 К длительное время (6 ч.). Первый сигнал полностью исчезает, а второй трансформируется в NO₂ при последующем прокаливании восстановленных образцов в кислороде при 773 К в течение 1 ч. Адсорбция при комнатной температуре кислорода и метана на восстановленный образец Pt/ γ -Al₂O₃ не приводит к изменениям в спектрах ЭПР. Наблюдаемые в спектрах ЭПР изменения схематически могут быть описаны следующим образом:



Природа центров, катализирующих превращение метана в бензол.

Ниже приводится краткое изложение результатов проведенных экспериментов и следствий, вытекающих при их анализе.

1. Реакция метана с прокаленными в кислороде при высокой температуре 973 К образцами не приводит к образованию бензола. Более того, на этих контактах даже после определенного времени взаимодействия с метаном не идет разработка поверхности и формирование каталитически активных центров превращения метана в бензол. Это условие выполняется как для моно-, так и биметаллического катализаторов. Реакция CH₄ с этими контактами приводит к выделению продуктов горения метана, т.е. CO и CO₂.

2. Реакция метана с жестко восстановленными контактами Pt/ γ -Al₂O₃, Re/ γ -Al₂O₃ и Pt-Re/ γ -Al₂O₃ не приводит к выделению бензола, причем это не зависит от природы восстановителя. Эксперименты показывают, что глубоко восстановленные с CO и H₂ образцы не активны в превращении метана в бензол. Восстановление образцов Re/ γ -Al₂O₃ с H₂ и CO даже после их предварительного высокотемпературного вакуумирования не приводит к формированию центров превращения метана в бензол и CH₄/D₂ обмена. Только разработка образцов метаном приводит к формированию центров превращения метана в бензол и CH₄/D₂ обмена на Re/ γ -Al₂O₃. Реакция обмена CH₄/D₂ протекает на Pt/ γ -Al₂O₃, начиная с комнатной температуры и заметной скоростью при 373 К, на Pt-Re/ γ -Al₂O₃ с заметной скоростью при температуре 623 К. На Re/ γ -Al₂O₃ реакция обмена с заметной скоростью протекает при T > 773 К. При этой температуре реакция обмена CH₄/D₂ протекает также и на γ -Al₂O₃.

3. Реакция превращения метана в бензол идет на всех контактах после взаимодействия метана с термовакуумированными при T ≥ 973 К определенное время образцами.

Бензол выделяется после контакта образца определенное время с метаном (наблюдается только для $\text{Re}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$). Лишь после этого на $\text{Re}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ образуются каталитически активные центры превращения метана в бензол. Более того, на этих контактах идет реакция обмена CH_4/D_2 , начиная с 373 К и заметной скоростью при 573 К.

Для $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Pt-Re}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ не наблюдается разработка каталитически активных центров превращения метана в бензол, характерная для $\text{Re}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Реакция $\text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6$ на этих контактах происходит сразу же после взаимодействия термовакуумированных образцов с метаном.

Поскольку реакцию CH_4 с этими контактами проводили при 973 К, можно предположить, что разработка активных центров на этих контактах идет быстро, выделение CO , C_6H_6 происходит одновременно. Это вытекает из экспериментов с обменом CH_4/D_2 на этих контактах при 573 К и при этом с заметной скоростью, требовалась обработка $\text{Pt-Re}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с реакционной средой (т.е. CH_4+D_2) в течение одного часа. За это время наблюдался расход CH_4 и отсутствие обменной реакции. Следовательно, идет разработка контакта метаном для образования каталитически активных центров обмена. В условиях формирования активных центров, превращающих метан в бензол, увеличивается скорость Н/Д обмена в реакции CH_4/D_2 на этих системах и скорость Н/Д обмена коррелирует со скоростью образования бензола. На всех Re , Pt -содержащих контактах в начальный момент реакции Н/Д обмена в продуктах реакции преобладает монодейтерометан, что позволяет заключить, что продуктом первичного акта взаимодействия метана с этими контактами является отрыв одного атома водорода и образование метильного фрагмента. Экспериментальные кривые, описывающие зависимость концентраций метана в виде CH_4 , CH_3D , CH_2D_2 , CHD_3 и CD_4 от времени, и кривые в координатах уравнений Кемболла [39,40], приведены на рис. 2-5.

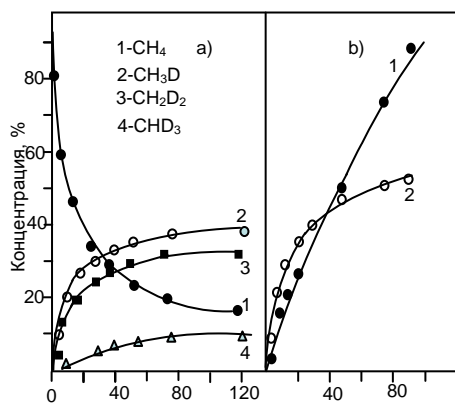


Рис.2. а) изотопное распределение продуктов реакции CH_4/D_2 на предварительно восстановленном при 720К в течение 5 ч. в токе H_2 катализаторе 0,3% $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (температура реакции Н/Д обмена 623К); б) кривые (а)-в координатах уравнения Кемболла ($\text{CH}_4/\text{D}_2=0,5$)

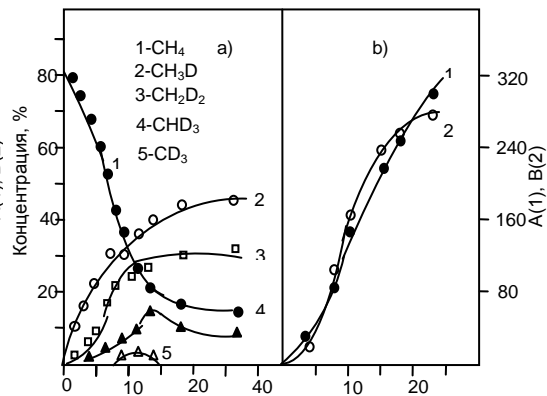


Рис. 3. а) изотопное распределение продуктов реакции CH_4/D_2 обмена на 0,3% $\text{Re}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, после 6 минутного контакта с метаном при 973К (катализатор до контакта с метаном вакуумирован при 973К в течение 1 ч). Температура реакции 623К б) кривые (а)-в координатах уравнения Кемболла

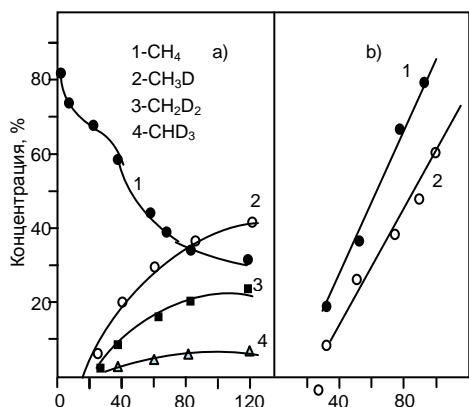


Рис.4. а) изотопное распределение продуктов реакции CH_4/D_2 на предварительно восстановленном при 720К в течение 5 ч. в токе H_2 катализаторе 0,3%Pt-0.3Re/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (температура реакции Н/Д обмена 623К); б) кривые (а)-в координатах уравнения Кемболла ($\text{CH}_4/\text{D}_2=0,5$)

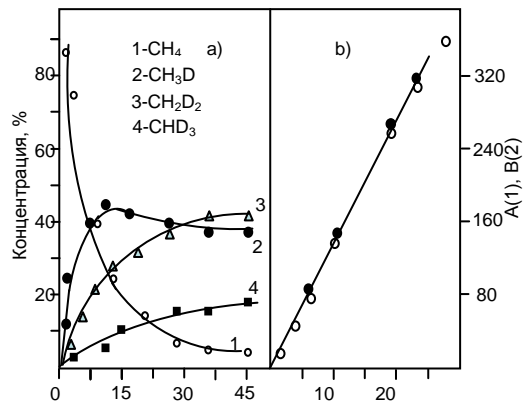
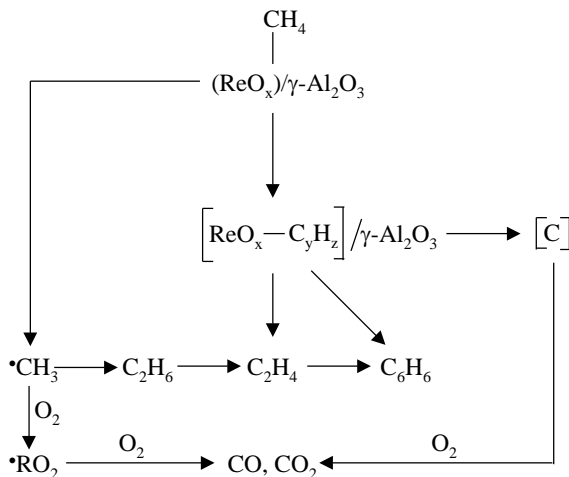


Рис. 5. а) изотопное распределение продуктов реакции CH_4/D_2 обмена на 0.3%Pt-0.3%Re/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ при 473К (катализатор после окислительной обработки вакуумирован при 973К в течение 1 ч, далее контактирован с метаном при 973К, 15 мин); б) кривые (а)- в координатах уравнения Кемболла

Вышеописанные экспериментальные результаты позволяют представить превращение метана в бензол на исследованных алюморениевых оксидных контактах нижеприведенной схемой:



Биметаллические платинорений-алюмооксидные контакты проявляют заметно большую активность в реакции окислительной ароматизации метана в сравнении с алюморениевыми образцами. Реакция ароматизации метана в бензол на платинорениевых катализаторах происходит при относительно низких температурах (773 К), вероятно, благодаря

формированию каталитически активных центров превращения метана в бензол в результате образования на поверхности оксидного контакта фрагментов типа $(-O-Pt-O-ReO_3)$ - на стадии высокотемпературного прокаливания в кислороде алюмооксидного контакта с нанесенными соединениями рения и платины, фрагмента типа $(-O-Pt^+ \cup ReO_3)$ - на стадии последующего высокотемпературного вакуумирования и транс-формации его в (Pt^0, nCH_y, ReO_x) - на стадии обработки контакта при высокой температуре метаном.

МЕХАНИЗМ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ МЕТАНА

а) механизм окислительного превращения метана в бензол

Механизм окислительного превращения метана в высшие углеводороды является предметом многочисленных исследований и в литературе нет единого мнения о маршрутах этих превращений, а предложенные механизмы являются гипотетическими и требуют дальнейших экспериментальных подтверждений. Однако, несмотря на это, существуют некоторые высказывания о разных этапах этого превращения, достоверность которых не вызывает сомнений. Например:

1. а) первичным актом превращения метана являются неупругие столкновения молекул метана с поверхностью твердых контактов, в результате чего происходит хемосорбция метана на поверхности; б) образовавшиеся хемосорбционные частицы в зависимости от природы активных центров могут быть разными: незаряженные радикалы в виде CH_3^\bullet , CH_2^\bullet , CH^\bullet и H^\bullet , ионные фрагменты H^+ , CH_3^- , H^- , CH_3^+ и т.д.;

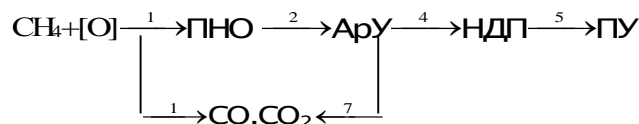
в) процесс хемосорбции метана на металлсодержащих катализаторах сильно сдвинут в сторону первичных продуктов, т.е. метана, следствием которого является невозможность дальнейших превращений метана в высшие углеводороды; г) на поверхности металлических катализаторов, хемосорбция происходит в достаточно жестких условиях, о которых свидетельствуют эксперименты по дейтериеводородному обмену; д) целенаправленное превращение метана в другие углеводороды возможно только в присутствии окислителей, которые делают активацию метана необратимым процессом;

2. превращение метана в присутствии окислителей в продукты неполного окисления (ПНО), которыми в зависимости от условий проведения реакции, и природы применяемых катализаторов могут быть метанол, формальдегид, синтез газ и т.д.;

3. образование ПНО происходит преимущественно в присутствии атомарного кислорода или связанного кислорода. Присутствие молекулярного кислорода приводит к образованию продуктов глубокого окисления;

4. связанный кислород также способен проводить реакцию глубокого окисления метана, т.е. взаимодействие метана со связанными формами кислорода происходит по параллельному механизму: по одному механизму образуются ПНО, по второму - продукты глубокого окисления;

5. хемосорбция метана на поверхности твердых контактов может происходить с последовательным отрывом нескольких атомов водорода, вследствие чего на поверхности катализатора образуются трудно десорбируемые нестехиометрические продукты, т.е. продукты уплотнения (ПУ). Вышеперечисленные взаимодействия метана со связанным кислородом с образованием ароматических углеводородов можно представить следующей схемой:

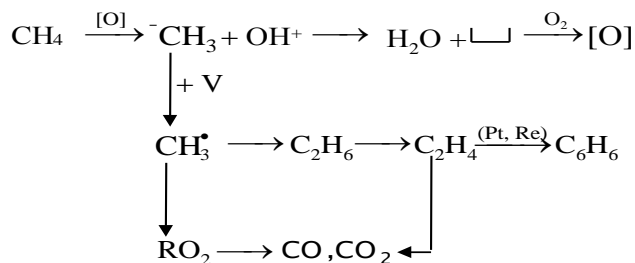


здесь ПНО – продукты неполного окисления, АрУ – ароматические углеводороды, НДП – недесорбирующиеся продукты, ПУ – продукты уплотнения.

Анализ данной схемы позволяет дать краткую характеристику катализаторов, применяемых для синтеза высших углеводородов из метана.

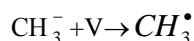
1. Катализаторы превращения метана в бензол должны быть хорошими катализаторами окисления на стадии образования ПНО - стадия 1 из метана и в то же время слабо ускорять стадию 3.

2. Эти катализаторы должны обладать способностью превращать ПНО в ароматические углеводороды. Продуктами неполного окисления должны быть те соединения, которые в присутствии этих катализаторов могут превращаться в ароматические углеводороды. Например, известно, что на пентасилах, содержащих благородные металлы, превращение этана и пропана в ароматические углеводороды идет через стадию дегидрирования парафинов до олефинов [41]. Если в систему, содержащую парафины и олефины, равновесие в которой описывается $\text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$ и $\text{C}_3\text{H}_8 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_6 + \text{H}_2$, ввести катализатор, способный превращать олефины в ароматические углеводороды, равновесная концентрация парафина увеличивается. При этом отметим, что достижение значительных выходов целевых продуктов в реакции дегидрирования требует более высоких температур, чем при синтезе ароматических углеводородов по реакциям $\text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6 + 6\text{H}_2$ и $\text{C}_3\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6 + 5\text{H}_2$, как уже было отмечено, активация метана на металлах происходит по радикальному механизму. Так как, по этому механизму отрыв от метана второго, третьего и т.д. атомов водорода энергетически мало отличается, то окислительное превращение метана только с участием молекулярного кислорода приводило бы к образованию только продуктов глубокого окисления, поэтому следует полагать, что превращение метана на поверхности металлнанесенных катализаторов, происходит по бифункциональному механизму, который требует участия основных или кислотных центров реакции. Активация метана с участием основных или кислотных центров сопровождается образованием ионных частиц метана CH_3^- или CH_3^+ , отрыв от которых вторичных, третичных водородных атомов требует огромной энергетической затраты. Следовательно, активация с участием этих центров создает более благоприятные условия образования продуктов неполного окисления или же высших гомологов метана. Дальнейшие превращения образовавшихся промежуточных продуктов с участием нанесенных металлов в высшие углеводороды, термодинамически более выгодны. Учитывая эти соображения, бифункциональное превращение метана в бензол можно описать следующей схемой:



Таким образом, предлагаемая схема ароматизации метана на металлсодержащих оксидных катализаторах осуществляется по последовательному маршруту с образованием на первой стадии продуктов окислительной дегидродимеризации метана, которые на второй стадии дегидрируясь, превращаются в бензол. Результаты измерений Н-D обмена в реакции CH_4/D_2 и влияние температуры на селективность по продуктам реакции позволили заключить, что начальной стадией ароматизации метана на этих центрах катализаторов является образование окислительной дегидродимеризацией метана – этана и этилена, которые на вторых центрах превращаются в бензол.

По предлагаемой схеме стадия окислительной дегидродимеризации осуществляется с участием основных центров O^{2-} и одноэлектронных акцепторных центров типа O^- [47-50]. Взаимодействие полученного иона первичной активации метана – карбаниона CH_3^- с акцепторным центром приводит к образованию CH_3^\bullet :



При взаимодействии чистого метана с катализатором методом ЭПР не удалось зафиксировать CH_3^\bullet радикалов [20]. Это, вероятно, связано с низкой интенсивностью метильных радикалов, которые очень быстро вступают в последующие реакции. Указанием на образование CH_3^\bullet радикалов при взаимодействии метана с катализатором является образование RO_2^\bullet радикалов, при пропускании над катализатором метан-кислородной смеси, которые очевидно, появляются в результате реакции CH_3^\bullet радикалов с молекулярным кислородом.

Таким образом, решающее значение для получения высших углеводородов из метана имеет наличие на катализаторе соответствующих основных и одноэлектронных акцепторных центров. С участием этих центров метан вначале превращается в метильный радикал, затем два метильных радикала димеризуются с образованием этана, который в дальнейшем может дегидрироваться в этилен. Параллельно имеет место образование радикалов CHO_2^\bullet , которые в дальнейшем могут служить источником ПНО. Этилен также может реокисляться в продукты глубокого окисления или же на центрах ароматизации тримеризоваться в бензол и дегидрироваться с образованием ПУ.

Предлагаемая схема не игнорирует возможность прямого образование продуктов глубокого окисления из метана с участием нанесенных металлов. Однако влияние нанесенных металлов по этому маршруту значительно замедляется и в результате взаимодействия металл приобретает частичный положительный заряд, что ослабляет их металлические свойства.

б) механизм окислительного сочетания метана

В литературе отсутствует единое мнение о механизме процесса окислительной конденсации метана. Что касается природы активации метана, в литературе в настоящее время, по-видимому, существуют единое мнение. Оно включает диссоциацию С-Н связи с одновременным образованием поверхностной ОН-группы и метильного фрагмента, однако, представления о состоянии этого фрагмента у разных авторов различны. Например, в работах [42,43] предполагают, что в первой стадии образуется CH_3 -группа, связанная с поверхностью и дальнейшее превращение метана связано с рекомбинацией этих фрагментов на поверхности, следовательно, окислительное сочетание метана на твердых контактах

является гетерогенным процессом. Однако [50-52,43] методом вымораживания зафиксирован выход в газовую фазу радикалов CH_3 , не связанных с поверхностью. Выход метильных радикалов в газовую фазу полагает их рекомбинацию в газовой фазе.

Таким образом, возможны два механизма образования продуктов окислительной конденсации метана – гетерогенная и гомогенная активация.

При гетерогенной активации метана на поверхности катализатора образуются CH_3 группы, связанные с ионами кислорода или металла, например, в виде CH_3O^- [43,44]. Взаимодействие этих групп на поверхности приводит к образованию этана, который последовательно превращается в этилен, тогда как по гомогенному механизму взаимодействие метильных радикалов происходит в газовой фазе. Однако образование метильных радикалов является следствием взаимодействия метана с поверхностью твердого катализатора. Поэтому можно полагать, что окислительное превращение метана с участием твердого катализатора происходит по гетерогенно-гомогенному механизму.

По этому механизму активация метана приводит к образованию свободных радикалов CH_3^\bullet [54], которые быстро десорбируются в газовую фазу. При рекомбинации этих радикалов в газовой фазе образуется этан, последовательно превращающийся в этилен – в результате окислительного дегидрирования на катализаторе.

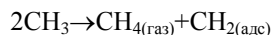
Выбор между этими альтернативными схемами является принципиальной задачей гетерогенного катализа с точки зрения создания эффективных катализаторов. Гетерогенный механизм требует катализаторов с оптимальными адсорбционными свойствами, обеспечивающими связывание метильных фрагментов в необходимой форме и возможность осуществления их взаимодействия с образованием этана. С другой стороны, имеющийся на поверхности катализатора кислород не должен быть слишком активным, чтобы не происходило окисление связанных углеводородных фрагментов до CO и CO_2 . В этом случае представляется существенным рассмотрение природы катализатора с точки зрения его способности переводить CH_3 -группы в электронодефицитное, нейтральное или электронноизбыточное состояния [20]. Отсюда вытекает концепция подбора катализаторов на основании их кислотно-основных свойств [42].

Согласно гетерогенно-гомогенной схеме, эффективность катализатора определяется его способностью генерировать радикалы в газовой фазе. Гетерогенно-гомогенная схема процесса в настоящее время представляется более вероятной, в ее пользу говорит экспериментально наблюдаемое образование радикалов, образующихся при окислении метана в присутствии различных оксидных катализаторов, прямая корреляция выхода радикалов и эффективности катализаторов в реакции окислительного превращения метана. Таким образом, превращение метана в целевые продукты в зависимости от природы твердого контакта может осуществляться по тому или иному механизму. Модифицированием поверхности оксидных катализаторов можно регулировать стадию образования метильных радикалов и дальнейшее превращение их. Как известно, активация метана на поверхности легко восстанавливаемых металлов протекает по радикальному механизму. При взаимодействии с поверхностью металлсодержащих твердых контактов происходит диссоциативная адсорбция метана на частицах металла, с образованием метильных радикалов. Однако, из-за термодинамической ограниченности дальнейшее превращение метана без окислителей становится невозможным, так как диссоциативная адсорбция метана сильно смещена в сторону образования первичных продуктов, т.е. метана. Присутствием на поверхности протоноакцепторных центров, которыми могут являться оксиды металлов, могут обеспечить дальнейшее превращение поверхностных метильных радикалов. Оксиды, захватывая протон, образующиеся в результате хемосорбции метана, создают благоприятное

условие для рекомбинации метильных радикалов с образованием этана. В пользу такого механизма свидетельствуют также теплоты адсорбции различных углеводородных частиц на металлах, например, теплоты адсорбции CH_4 на Pt, Pd и Rh составляют 119.8, 112.6, 123.5 ккал/моль, соответственно, тогда как теплоты адсорбции CH_3 частиц составляют на тех же металлах 50.1, 46.3, 52.1 ккал/моль, соответственно [36]. Следовательно, метильные радикалы, образовавшиеся в результате диссоциативной адсорбции, являются более подвижными и их десорбция в газовую фазу более вероятна, чем рекомбинационная десорбция молекулярного метана. Обнаружение метильных радикалов в газовой фазе над катализатором свидетельствует в пользу гетерогенно-гомогенного механизма превращения метана в присутствии металлосодержащих катализаторов. Однако, этот механизм не исключает поверхностного сочетания метильных радикалов. Теплоты адсорбции этана на поверхности рассмотренных металлов составляют 7.6, 7.7 и 7 ккал/моль, соответственно. Следовательно, десорбция этана с поверхности металлосодержащих катализаторов происходит легче. Теплота образования С-С связей между метильными радикалами составляет 98 ккал/моль, следовательно, вероятность образование этана на поверхности в результате сочетания метильных радикалов меньше, чем их образования в газовой фазе. Однако, такие высказывания являются предположительными и требуют экспериментальных подтверждений. В этом смысле реакции метильных радикалов на поверхности металлов представляют значительный интерес. Изучены эти реакции на чистых и окисленных поверхностях Pt(111) [37], Ni(100) и Ni(111) [38,39], Mo(100) [40] и Mo(поликристалл) [41].

Диссоциативная адсорбция метана требует высокой энергии активации, в связи с чем, при обратном процессе – рекомбинационной десорбции, следует ожидать вылета с поверхности поступательно возбужденных молекул, характеризующихся остро направленным пространственным распределением десорбционного потока. В [42] методом температурнопрограммированной десорбции (ТПР) с пространственным разрешением десорбирующихся продуктов изучено образование метана в адсорбированном слое радикалов CH_3^\bullet на поверхности поликристаллической меди. В проведенных опытах радикалы CH_3^\bullet адсорбировали до насыщения. После адсорбции проводили программированный нагрев образца при различных его положениях и регистрировали продукты десорбции с помощью омега-тронного масс-спектрометра. В ТПР- спектрах был обнаружен только метан, характеризующийся температурой максимума $T_{\text{макс}}=480$ К.

Отсутствие в ТПР спектрах даже незначительных количеств водорода может свидетельствовать о том, что образование метана происходит в результате реакции диспропорционирования.



ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Имеющиеся в литературе данные о превращениях метана в высшие углеводороды, а также в кислородсодержащие продукты, показывают, что переработка метана в полупродукты органического синтеза на поверхности твердых контактов имеет большие перспективы. Многие оксидные системы проявляют каталитическую активность в реакции окислительной конденсации метана, а также в реакции образования кислородсодержащих продуктов, таких как метанол и формальдегид, которые являются ценными продуктами химической промышленности.

Возможность превращения метана в высшие углеводороды - бензол и нафталин на поверхности оксидных катализаторов, содержащих легко восстанавливающие металлы, такие как платина, палладий, никель и т.д., позволяет полагать, что в ближайшем будущем в

области использования метана начнется новый этап. Метан из газообразного топлива превратится в ценное сырье для нужд химической промышленности.

Литературные данные, собранные к настоящему времени позволяют рассматривать низкозаряженные состояния платины, рения и кислород, связанный с ними, в качестве активных центров в реакции превращения метана в бензол. Вместе с этим следует отметить, что в литературе отсутствуют сведения о зарядовом состоянии и распределении Re и Pt в этих катализаторах, об участии парамагнитных форм в активации метана и их роли в механизме превращения метана в бензол на этих контактах. Наиболее информативным в этом плане является метод ЭПР-спектроскопии. В сочетании с методами масс-спектропии и изотопного обмена этот метод позволяет идентифицировать и исследовать роль парамагнитных форм в этих системах в реакции превращения метана в бензол.

Однако, несмотря на заметный прогресс в области теоретических и экспериментальных исследований, окислительное сочетание метана до сих пор не нашло своего промышленного применения. Трудности, появляющиеся на пути гетерогенного превращения метана в целевые продукты, связаны, главным образом с высокой температурой процесса. Высокая температура процесса приводит к участию стенок реактора в гетерогенном окислении метана до продуктов глубокого окисления. Однако, достигнутые успехи в области исследования активации метана позволяют надеяться, что превращение метана в целевые продукты в недалеком будущем найдет свое успешное практическое решение.

Автор выражает глубокую признательность сотрудникам лаборатории "Спектроскопических методов исследования проблем катализа" д.ф.-м.н. Г.С.Мартыновой, д.х.н. Р.Б.Ахвердиеву, к.х.н. Я.А.Аббасову, к.х.н. Р.И.Солтанову, к.х.н. Ш.Ш.Сулейманову и М.Дж.Магеррамову за выполнение различных разделов данной работы и помощь при ее подготовке к печати.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Моисеев И.И. /Кинетика и катализ. 2001. Т. 42. №1. С.5.
2. Розовский А.Я. /Кинетика и катализ. 1999. Т. 40. №3. С.358
3. Крылов О.В. Окислительные превращения метана. М.:Наука. 1998. 361 с.
4. Соколовский В.Д., Юрьева Т. М., Матрос Ю. Ш. и др. /Успехи химии. 1989. Вып.1 С.5.
5. Pitchai R. and Klier K. /Catal.Rev.-Sci.Eng. 28 (1). 1986. P.13.
6. Conlet B.L. /J. Molecular Catalysis. A:chemical 251 (2006) P. 8
7. Keller G. E., Bhasin M.M. /J.Catal. 1982. V.9. P.73.
8. Дадашев Б. А., Бабаева Ф. А., Абасов С.И. /Тез.докл. VI конференции по окислит.гетероген.катализу. Баку. 1988. С.3.
9. Дадашев Б.А., Бабаева Ф.А., Богорад В.И. и др. /Тез.докл. Всесоюзн. конф. "Химические синтезы на основе одноуглеродных молекул". Москва. Наука. 1987. С.109.
10. Абасов С.И., Бабаева Ф.А., Дадашев Б.А./Кинетика и катализ. 1991. Т.32. № 1. С.202.
11. Шепелев С.С. Автореф. дисс. канд. хим. Наук. Новосибирск. 1987.
12. Shepelev S.S., Ione K.G. /React. Kinet. Catal. Lett. 1983. V.23. P. 323.
13. Шепелев С.С., Ионе К.Г. /Кинетика и катализ. 1984. Вып.2. С. 347.
14. Dadashev B.A., Ismailov E.G., Abasov S.I. et al. /React. Kinet. Catal. Lett. 1991. V.44. No1. P. 19.
15. Ismailov E.G., Aliev S.M., Dadashev B.A. et al. /React. Kinet. Catal. Lett. 1991. V.45. No2. P. 185.

- 16 Дадашев Б.А., Бабаева Ф.А., Абасов С. И. /Химия твердого топлива. 1993. №2. С. 86.
- 17 Абасов С.И. Автореф. дисс. докт. хим. наук. Баку: ИТПХТ АН Аз.Р. 1993. 48 с.
- 18 Wang L., Tao L., Xie M. et al. /Catal. Lett. 1993. V.21. No1. P. 35.
- 19 Salymosi F., Erdohelyi A., Szoke A. /Catal. Lett. 1995. V.32. No1. P. 43.
- 20 Wang D., Rosynek M.P., Lunsford J.H. / Top. Catal. 1996. V.38. No2. P. 39.
- 21 Salymosi F., Szerenyi J., Szoke A. /J. Catal. 1997. V.165. No1. P. 156.
- 22 Шетиан Лю, Линшенг Ванг, Рюитиро Ониси и др. / Кинетика и катализ. 2000. Т.41. №1. С. 148.
- 23 Сталл Д., Вестрам Э., Зинке Г. Химическая термодинамика органических соединений. М.: Мир. 1970. 807 с.
- 24 Ильченко Н. И., Раевская Л. Н., Воротников В. И. / Кинетика и катализ. 1991. № 2. С.260.
- 25 Гудков Б. С. / Успехи химии. Вып. 3. 1986. С.517.
- 26 Долгопосок В. А., Орешкин И. А., Тинкова Е. И. / Кинетика и катализ. № 2. 1984. С. 306
- 27 Fujimoto K., Omata K., Yoshikava J. / Appl. Catal. V.67. 1991. P.21.
- 28 Дедов А. Г., Локтев А. С., Карташова М. Н. и др. /Нефтехимия. 2000. Т.40. №3. С.199.
- 29 Otsuka K., Komotsu T. /Chem. Lett. 1986. No 11. P.1955
- 30 Pat. 4469215. USA. 1984.
- 31 Брагин О. В., Васина Т. В., Преображенский А. В. и др. / Изв. АН СССР. Сер. хим. 1983. №3. С.750.
- 32 Миначев Х. М., Кондратьев Д. А. / Успехи химии. 1983. №12. С.1921.
33. Pat. 4952547. USA. 1990.
34. Pat. 4544786. USA. 1985.
35. Pat. 4523049. USA. 1985.
36. Pat. 4489215. USA. 1984.
37. Pat. 4205194. USA. 1985.
38. Haggin Joseph / Chem. and Eng. News. 1991. V.69. No35. P.8.
39. Hicke Robert F., Haihua Qi, Young Michel L., et al. /J.Catal. 1990. 122. No2. P.280.
40. Yang Q. Y., Jonson A. D., Muyanard K. J., et al. /J. Amer.Chem.Soc. 1989. V.111. No23. P.8748.
41. Химия цеолитов и катализ на цеолитах. Под ред. Рабо Дк. М.: Мир. 1980. 420с.
42. Мамедов Э. А., Висловский В. П., Ризаев Р.Г. /Кинетика и катализ. 1985. №6. С.1384.
43. Синев М. Ю., Филькова Д. Г., Бычков В. В. и др. / Кинетика и катализ. 1991. Т.32. № 1. С.107.
44. Margolis L.Ya. /Adv.Catl. 1963. V14. P.429.
45. Tang S., Chen H., Lin J. and et al. /Catalysis Communications. 2001. V.2. N.1. P.31.
46. Liu H. F., Liu R. S., Liew K. Y. et al. / J. Amer. Chem. Soc. 1984. V.108. P.4117.
47. Ito T., Lunsford J. H. / Nature. London. 1985. V.314. P.721.
48. Driscoll D.J., Martir W., Wang J.-X. et al. / J.Amer.Chem. Soc. 1985. V.107. P.58.
49. Driscoll D.J., Martir W., Wang J.-X. et al. / Adsorption and Catalysis on Oxide Surfaces. Amsterdam. 1985. V.314. P.721.
50. Driscoll D.J., Lunsford J. H. / J.Phys.Chem. 1985. V.89. P.4415.
51. Вольнов В.И. Перекисные соединения щелочноземельных металлов. М.: Наука. 1982. 425с.

52. Ito T., Wang I.-X., Lin C.-X., et al
/J. Amer. Chem. Soc. 1985. V.107.
P.245.
53. Ола Г. А. /Успехи химии. 1975. Т.44.
№ 5. С.793.
54. Alka K. I, Lunsford J. H. /J. Physical
Chemistry. 1977. No. 14. P.1393.
55. Зайгарник А.В., Мятковская О. Н.
/Кинетика и катализ. 2001. Т.42. №3.
С.464.
56. Hall R. B., Castro M., Kim C.-M. et al.
/Amer.Chem.Soc. 1994. P.282.
57. Кислюк М. У., Третьяков И. И.,
Савкин В. В. И. др. /Кинетика и
катализ. 2000. Т.41. №1. С.71.
58. Кислюк М. У., Третьяков И. И.,
Савкин В. В. И. др. /Кинетика и
катализ. 2001. Т.42. №1. С.594.
59. Musaev E.G., Ismailov E.G, Rustamov
M.I. /Processes of Petrochemistry and
Oil Refining. 2(21)2005. P.5.
61. Suleymanov Sh.Sh, Ismailov E.G.,
Azizov A.H. /Processes of Petro-
chemistry and Oil Refining. 3(22)2005.
P.81