

УДК 541.128

## КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ C<sub>1</sub>-СОЕДИНЕНИЙ

*Соколовский В. Д., Юрьева Т. М., Матрос Ю. Ш.,  
Ионе К. Г., Лихолобов В. А., Пармон В. Н., Замаев К. И.*

Рассмотрены новые реакции одноуглеродных молекул на гетерогенных и гомогенных катализаторах, а также новые подходы к подбору катализаторов и осуществлению традиционных каталитических процессов с участием C<sub>1</sub>-соединений.

Библиография — 214 ссылок.

### ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	5
II. Прямые каталитические синтезы углеводородов из метана . . . . .	5
III. Новые подходы к синтезу катализаторов и осуществлению традиционных каталитических процессов с участием C <sub>1</sub> -соединений . . . . .	13
IV. Металлокомплексный катализ в реакциях C <sub>1</sub> -соединений . . . . .	24

### I. ВВЕДЕНИЕ

Соединения с одним атомом углерода находят широкое применение в современной промышленной химии. Каталитическая конверсия метана водяным паром является основным методом производства водорода и синтез-газа. Из метана получают синильную кислоту и хлорпроизводные метана. Высокотемпературным пиролизом метана производят ацетилен. Получаемый при конверсии метана синтез-газ является сырьем для производства метанола, который в свою очередь может быть превращен в олефины, жидкие углеводороды, формальдегид и другие продукты.

В последние годы интенсивно разрабатываются способы использования C<sub>1</sub>-соединений для получения некоторых нефтехимических продуктов (мономеров, полупродуктов, моторных топлив).

Исследования в этой области ведутся широким фронтом: изучаются новые пути превращения C<sub>1</sub>-соединений, разрабатываются новые катализаторы для уже известных процессов, создаются новые технологические процессы.

В настоящем обзоре рассмотрен ряд новых актуальных направлений в химии C<sub>1</sub>-соединений (реакции на металлокомплексных катализаторах, в том числе процессы фиксации диоксида углерода в мягких условиях, прямой каталитический синтез этилена из метана, превращение метана в жидкие углеводороды) и в технологии некоторых традиционных процессов (новый подход к получению катализаторов конверсии оксида углерода водяным паром и синтеза метанола, осуществление конверсии метана в термохимических преобразователях солнечной энергии, использование принципов нестационарной технологии в синтезе метанола и осуществление процесса окисления метанола в формальдегид в адиабатических условиях). Все эти направления интенсивно развиваются в Институте катализа СО АН СССР.

### II. ПРЯМЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИНТЕЗЫ УГЛЕВОДОРОДОВ ИЗ МЕТАНА

В проблеме каталитических синтезов на основе одноуглеродных молекул важное место занимают прямые превращения метана в ценные химические продукты. Наибольший интерес представляет прямой синтез

из метана этилена — ключевого соединения основного органического синтеза. Разработка эффективного способа получения этилена из метана позволила бы перевести многие нефтехимические производства на нефтяное сырье, не меняя структуры этих производств.

Превращение метана в жидкие углеводороды также является важной и актуальной задачей, решение которой позволит, помимо всего прочего, облегчить транспорт углеводородного сырья с газовых месторождений к местам его потребления.

## 1. Окислительная дегидродимеризация метана

Возможность превращения метана в этилен даже при очень высоких температурах ограничивается термодинамическим равновесием [1]. Значительные конверсии могут быть достигнуты только при проведении реакции с участием окислителей.

Необходимость использования окислителя сильно затрудняет выбор катализаторов для этой реакции, поскольку они, эффективно активируя метан, должны в то же время слабо активировать кислород, чтобы предотвратить глубокое окисление метана и продуктов его превращения. Это обстоятельство не позволяет использовать для данной реакции такие эффективные катализаторы активации углеводородов, как, например, платиновые металлы.

Указанную трудность можно обойти, проводя процесс в два этапа: на первом чистый метан димеризуют с использованием кислорода катализатора (бескислородная димеризация), а на втором катализатор реокисляют кислородсодержащим газом. В этом варианте достигается довольно высокая селективность, однако технологически он сложен и требует применения катализаторов, обладающих значительной емкостью по кислороду.

В настоящее время разрабатываются как двухстадийный периодический, так и одностадийный непрерывный способы осуществления окислительной дегидродимеризации метана. Периодический вариант процесса (с реокислением катализатора) разрабатывается преимущественно американскими исследователями, а непрерывный способ, наряду с США, интенсивно исследуется в ФРГ, Японии и Советском Союзе.

В последние два года появилось значительное число публикаций, посвященных изучению механизма каталитической окислительной дегидродимеризации: установлению путей образования продуктов реакции, природы активных центров катализатора, роли гомогенных стадий в суммарном процессе.

### а) Катализаторы

Первые работы по дегидродимеризации метана в этилен с использованием твердых катализаторов появились только в 80-х годах нашего столетия.

Фирмой «Эксон» был взят патент на способ окислительной конденсации метана с преимущественным образованием этилена [2]. В качестве катализаторов-реагентов использовали твердые оксиды с нанесенными на них благородными металлами. Реакцию проводили с чистым метаном при 700°С. Конверсия метана достигала 44,8%, в том числе образовывалось 8% этилена, 3,2% этана, 14,4% бензола, остальное — кокс. Катализатор быстро закоксуывался, и требовалась длительная регенерация его кислородсодержащим газом.

Было изучено взаимодействие метана при 800°С и давлении 15 мм рт. ст. с большим числом оксидов металлов, нанесенных на силикагель [3, 4]. При малых степенях превращения основными продуктами реакции были этан и этилен. Наиболее эффективным катализатором оказался диоксид тория.

Систематическое исследование реакции окислительной дегидродимеризации метана по двухстадийной схеме на большом числе оксидов металлов, нанесенных на  $Al_2O_3$  [5], позволило разделить эти оксиды на

IA										VIIA										
	IIA										IIIA IVA VA VIA VIIA									
Li 1																				
	Mg 1																			
			III B	IV B	V B	VI B	VII B	VIII		IB	II B									
			Ti 0	V 0	Cr 1	Mn 2	Fe 0	Co 1	Ni 0	Cu 0	Zn 0									
	Sr 0		Zr 0		Mo 0					Ag 0	Cd 2		Sn 2	Sb 2						
	Ba 0				W 0				Pt 0			Tl 2	Pb 2	Bi 2						

Рис. 1. Активность оксидов элементов в образовании углеводородов  $C_2$  из метана [5]:  
 0 — неактивные, 1 — малоактивные, 2 — активные

три группы: неактивные, малоактивные и активные (рис. 1). Наибольший выход продуктов окислительной дегидродимеризации (5% при суммарной селективности 45% по углеводородам  $C_2$ ) был получен на оксиде марганца. Здесь и ниже выход продуктов окислительной дегидродимеризации — это доля атомов углерода  $CH_4$ , перешедших при контакте с катализатором в углеводороды  $C_2$  ( $C_2H_4$  и  $C_2H_6$ ), а селективность — это доля атомов углерода, перешедших в углеводороды  $C_2$ , в общем количестве атомов углерода прореагировавшего метана.

Еще более высокий выход достигается в двухстадийных процессах, запатентованных сотрудниками фирмы «Атлантик Ричфилд компани» [6—22]. В качестве катализаторов в этих работах использовались нане-сенные оксиды марганца, элементов IIIA, IVA и VA групп, а также редкоземельных металлов с добавками щелочных и щелочноземельных элементов и фосфат-ионов. Носителями служат оксиды алюминия, кремния, магния, титана. Наилучшие результаты были получены на системах  $NaMnO_4/MgO-SiO_2$  [18] и  $Mn_2O_4/SiO_2$  [14]. Выход углеводородов  $C_2$  при  $800^\circ C$  составил на этих системах 13,4 и 15,2% соответственно. Катализаторы работают очень короткими циклами (1—2 мин), после чего требуется их регенерация.

Позднее аналогичные каталитические системы были испытаны в одностадийном непрерывном режиме при использовании реакционной смеси, содержащей наряду с метаном кислород [23, 24]. На системе  $Mn_2SiO_4$  максимальный выход углеводородов при  $800^\circ C$  составил 12,2% [24].

Более высокий выход углеводородов  $C_2$  был достигнут при использовании в качестве окислителя геммоксида азота [25]. На катализаторе, содержащем 12,5%  $NaMnO_4$  на  $MgO$ , при  $800^\circ C$  для реакционной смеси, содержащей по 50%  $CH_4$  и  $N_2O$ , был достигнут выход этилена 11,7% и этана 5,4%.

Непрерывную окислительную конверсию метана в смеси с кислородом в углеводороды  $C_2$  впервые удалось осуществить на оксидах свинца, висмута, олова, сурьмы и марганца, нанесенных на оксид алюминия и другие носители [26—28]. Наилучшие результаты были получены на нанесенных оксидно-свинцовых катализаторах. При селективности превращения метана в углеводороды  $C_2$  50—60% выход последних составлял 5%.

Гораздо более высокие выходы были получены впоследствии этой же группой исследователей на основных катализаторах. На системе 6%  $NaOH/CaO$  при  $740^\circ C$  и давлениях  $CH_4$  и  $O_2$  0,35 и 0,14 атм. соответственно выход углеводородов  $C_n$  ( $n \geq 2$ ) достигал 17% [29, 30].

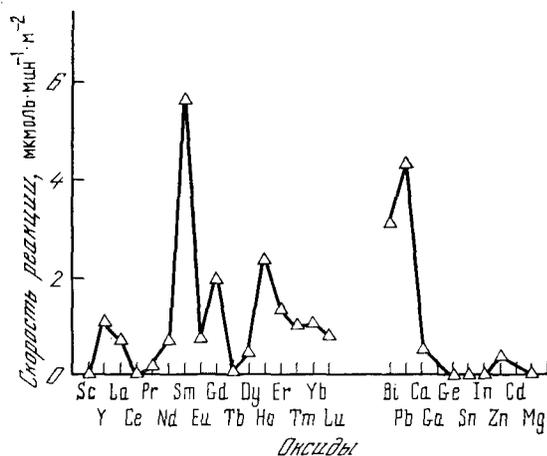


Рис. 2. Сравнительная активность оксидов различных металлов в реакции окислительной димеризации метана [42]

В непрерывном режиме был испытан также ряд катализаторов на основе оксида магния с добавками оксидов переходных элементов [31]. Эксперименты проводили при атмосферном давлении в смеси, содержащей 90%  $\text{CH}_4$  и 10%  $\text{O}_2$ . Селективность образования углеводородов  $\text{C}_2$  увеличивалась с ростом температуры и уменьшением времени контакта. Лучшие результаты были получены на непрототированном оксиде магния: при  $900^\circ\text{C}$  селективность составила 70% при конверсии метана 9%. В проточном режиме были испытаны также нанесенные катализаторы, содержащие оксиды элементов IIIB группы [32]. Наибольший выход углеводородов  $\text{C}_2$  (2,3%) достигался на нанесенном на алюмосиликат оксиде таллия.

Для реакции окислительной дегидродимеризации метана были предложены также катализаторы, не содержащие элементов переменной валентности [33–35]. На катализаторе 7%  $\text{Li}/\text{MgO}$  при  $720^\circ\text{C}$  и давлениях  $\text{CH}_4$  и  $\text{O}_2$  58 и 26 мм рт. ст. соответственно выход углеводородов  $\text{C}_2$  составил 19,4% при отношении  $\text{C}_2\text{H}_4:\text{C}_2\text{H}_6=1:5$ . С увеличением давления реагентов выход падает. Наблюдалось также значительное падение активности катализатора в процессе его работы в течение нескольких часов. Низкая стабильность этой системы отмечена также в работе [36].

Была показана также возможность окислительной димеризации метана на оксиде лантана [37]. В сопоставимых условиях ( $725^\circ\text{C}$ , 40%  $\text{CH}_4$  и 1%  $\text{O}_2$ ) на этом катализаторе были получены примерно такие же результаты, как и на литий-магниевой системе (выход углеводородов  $\text{C}_2 \sim 2,5\%$ ). Наилучшие результаты были получены при  $725^\circ\text{C}$  и давлениях  $\text{CH}_4$  и  $\text{O}_2$  в реакционной смеси 57 и 17 мм рт. ст. (остальное He). Выход углеводородов  $\text{C}_2$  составил 4,7%.

При изучении ряда катализаторов на основе  $\text{MgO}$  с добавками различных элементов (щелочных, переходных элементов IIIA, IIIB, IVA, IVB групп) [38] было установлено, что выход углеводородов  $\text{C}_2$  возрастает с уменьшением окислительной активности катализатора. Последнюю оценивали по температуре, при которой конверсия кислорода достигает 50%. Наименьшим выход углеводородов  $\text{C}_2$  был на катализаторах, промотированных переходными элементами, наибольшим — на системе  $\text{Na}/\text{MgO}$ . При  $800^\circ\text{C}$  и концентрации метана в смеси 2,7% выход углеводородов  $\text{C}_2$  составил 22,4%. Увеличение концентрации метана в смеси приводит к резкому падению выхода углеводородов  $\text{C}_2$ .

Влияние природы носителя на активность оксидно-свинцовых катализаторов в образовании продуктов  $\text{C}_2$  исследовалось в работе [39]. Наилучшими оказались носители основной природы. Максимальный вы-

ход продуктов димеризации достигался на системе PbO/MgO (6,6% углеводородов C<sub>2</sub> при 750°С и концентрациях CH<sub>4</sub> — 14, O<sub>2</sub> — 1,6%).

В реакции окислительной конденсации метана в углеводороды C<sub>2</sub> были испытаны также цеолитные катализаторы [40]. Наиболее эффективным оказался катализатор Mn/HNa (ЦВК), на котором селективность образования C<sub>2</sub> составила 50 ÷ 65% при конверсии метана 7 ÷ 19%.

Сравнительные испытания в проточном режиме большого числа оксидов металлов в реакции окислительной дегидродимеризации метана были проведены при 700°С на смеси, содержащей 0,4% O<sub>2</sub>, 18,2% CH<sub>4</sub>, остальное — гелий [41, 42]. Согласно результатам [41], представленным на рис. 2, и в соответствии с результатами предыдущих исследований, одними из наиболее активных в данной реакции являются оксиды свинца и висмута. Кроме того, обнаружен также новый активный катализатор окислительной дегидродимеризации метана — оксид самария. Селективность образования углеводородов C<sub>2</sub> на этом катализаторе достигала 93%. К сожалению, авторы не указывают, какой конверсии метана соответствует эта селективность.

В дальнейшем была предпринята попытка улучшить каталитические свойства оксида самария добавками соединений щелочных металлов [43]. На оксиде самария, модифицированном литием при 750°С и давлениях метана и кислорода 50 и 20 мм рт. ст. соответственно был достигнут выход углеводородов C<sub>2</sub> 21%.

На алюминате лантана в реакционной смеси, содержащей 50% метана и столько же воздуха, выход углеводородов C<sub>2</sub> при 710°С составил 12,5% [44, 45]. Повышение температуры приводило к снижению выхода.

В ряде работ предпринимались попытки улучшить свойства катализаторов окислительной дегидродимеризации метана путем их промотирования галогенидами и халькогенидами [46—51].

Так, предложено предварительно вводить соединения халькогенов (S, Se, Te) в катализатор и периодически проводить подпитку твердого компонента по мере расходования халькогена [46, 47]. Галогены (в частности, хлор) вводят в катализатор, включая в цикл стадию обработки катализатора газообразным промотором (хлористым метилом). Обработка катализатора хлористым метилом позволяет увеличить селективность по углеводородам C<sub>n</sub> (n ≥ 2) на 15—20% при периодическом варианте процесса с реокислением катализатора.

Добавление галогенидов щелочных металлов к оксидам никеля, марганца, самария, титана, цинка [48—51] приводит к общему увеличению выхода углеводородов C<sub>2</sub>, в основном вследствие значительного повышения выхода этилена. Так, на оксиде никеля(I), промотированном Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, при 750°С и концентрациях метана и кислорода 5 и 2,5% соответственно выход углеводородов C<sub>2</sub> достигает 12,7% при выходе этилена 6,9%. При замене карбоната лития на хлорид эти величины составляют соответственно 18,6 и 14,3% [49]. Катализаторы, промотированные галогенидами, нестабильны, их активность быстро падает по мере разложения галогенидов.

Таким образом, к настоящему времени выявлен ряд каталитических систем, способных работать в непрерывном режиме при использовании реакционной смеси, включающей метан и кислород. Наиболее активными катализаторами являются оксиды свинца, висмута, самария, марганца. Добавление щелочных элементов увеличивает выход продуктов окислительной дегидродимеризации, однако уменьшает стабильность катализаторов. Промотирование галогенидами также повышает выход углеводородов C<sub>2</sub>, однако такие катализаторы быстро дезактивируются вследствие потери атома галогена.

Большинство катализаторов обеспечивает высокий выход продуктов окислительной дегидродимеризации только при низкой концентрации метана в реакционной смеси, поэтому концентрация этилена в конвертированном газе низка даже при высоком его выходе, что затрудняет и удорожает выделение этилена.

Таблица 1

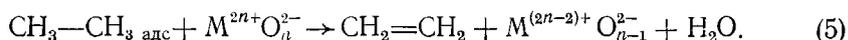
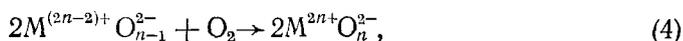
Окислительная дегидродимеризация метана  
в непрерывном режиме

Содержание в исходной смеси, %		Выход C <sub>2</sub> , %	Ссылка
CH <sub>4</sub>	O <sub>2</sub>		
5	2,5	22,3	[51]
7,6	3,8	19,0	[35]
2,7	1,35	22,4	[38]
20	0,5	6,7	
35	14	17	[29]
50	10	12,2	[24]
30	20	24	Данные Института катализа
80	20	20	

В табл. 1 приведен выход углеводородов C<sub>2</sub> в реакции окислительной димеризации метана, полученный различными авторами в непрерывном режиме.

## б) Механизм реакции

Первая схема механизма образования этилена из метана на окисдных катализаторах при проведении реакции по двухстадийной схеме с использованием кислорода катализатора была предложена в работе [5]. Авторы полагают, что реакция протекает через образование адсорбированных групп CH<sub>3</sub>, которые димеризуются в адсорбированном состоянии, а полученный при этом этап подвергается последующему каталитическому окислительному дегидрированию в этилен:

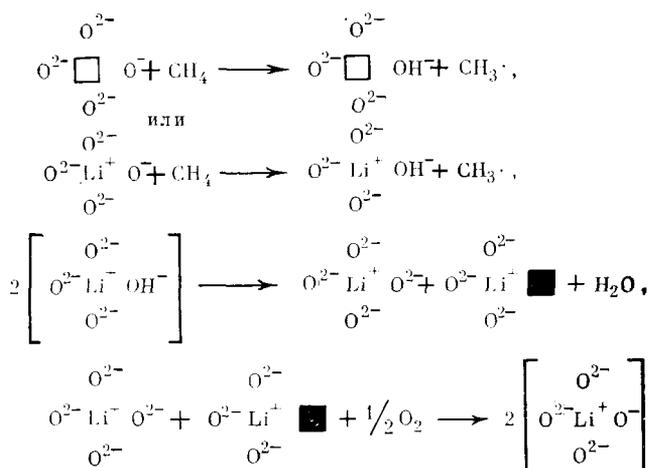


Оценка изменения свободной энергии стадии (1) позволила сделать вывод, что для большинства активных оксидов эта стадия термодинамически разрешена [5].

Участие адсорбированных метильных групп в реакции окислительной дегидродимеризации метана предполагается также в работе [52]. Источником продуктов глубокого окисления, которые также образуются в этом процессе, возможно являются метильные группы в карбокатионной форме, возникающие при взаимодействии метана с кислотными центрами поверхности [52].

Существует и иная точка зрения, согласно которой метильные радикалы выходят в газовую фазу, где и образуются продукты димеризации [33–35, 53–60]. При исследовании взаимодействия метана с оксидными катализаторами его окислительной димеризации метильные радикалы были обнаружены в газовой фазе [53]. Такой же результат был получен методом свинцового зеркала при изучении взаимодействия метана с нанесенными оксидномарганцевыми катализаторами [56]. Авторы [53], исследуя процесс генерации радикалов CH<sub>3</sub><sup>•</sup> на Li/MgO катализаторах, пришли к выводу, что метильные радикалы образуются с участием ионов O<sup>-</sup> на поверхности катализатора. Реакции, приводящие согласно [53] к генерации активных центров и образованию метильных радикалов, приведены на схеме 1:

Схема 1



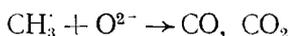
где  $\blacksquare$  и  $\square$  — анионная и катионная вакансии соответственно.

Согласно концепции, развиваемой Лэнсфордом с сотр. [35], появление радикального центра в бинарной оксидной системе связано с замещением двухвалентного иона магния подходящим по радиусу одновалентным ионом лития. Введение более крупных ионов (например,  $\text{Na}^+$ ) не должно способствовать возникновению таких центров, что и было подтверждено в экспериментах с добавлением к  $\text{MgO}$  карбоната натрия [35]. В то же время добавление ионов натрия к оксиду кальция позволило, в согласии с представлениями авторов, повысить выход продуктов дегидродимеризации.

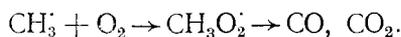
Однако позднее было показано, что при промотировании ионами натрия оксида магния можно получить намного более эффективный катализатор димеризации метана, чем литий-магниевая система [38]. Эти результаты ставят под сомнение изложенную выше концепцию механизма активации метана.

Высказано мнение [61–62], что в качестве активных центров катализаторов на основе оксидов щелочноземельных элементов, модифицированных ионами щелочных металлов, могут выступать пероксид-ионы  $\text{O}_2^{2-}$ .

При исследовании механизма дегидродимеризации метана на оксиде лантана [37] не удалось обнаружить на поверхности катализатора ионов  $\text{O}^-$ . Для этого оксида предложена схема активации метана с участием иона  $\text{O}_2^-$ . По мнению авторов [37] образование продуктов глубокого окисления осуществляется преимущественно по двум маршрутам: с участием кислорода поверхности катализатора



и через метилпероксидные радикалы



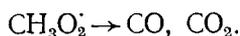
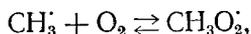
Предложена и другая концепция активации метана в реакции окислительной димеризации метана [63–65]. Было установлено [63], что общая скорость превращения метана и скорость образования продуктов дегидродимеризации повышаются с увеличением концентрации основных центров на поверхности катализаторов. Кроме того, увеличению скорости образования продуктов  $\text{C}_2$  способствует наличие в катализаторе акцепторов электрона [64]. Исходя из этих фактов и с учетом общих закономерностей селективных превращений углеводородов по связи  $\text{C}-\text{H}$  [65], по аналогии с предложенной ранее схемой активации предложена с образованием аллильного радикала [66] можно предложить следующую схему активации метана, предусматривающую участие основ-

ных центров катализатора и акцепторов электрона:



где  $\text{Nu}^-$  — основной центр катализатора и  $\text{A}$  — акцептор электрона. Образовавшийся метильный радикал должен быть относительно слабо связан с поверхностью катализатора. Он может десорбироваться в газовую фазу и димеризоваться либо после взаимодействия с молекулой кислорода превратиться в метилпероксидный радикал  $\text{CH}_3\text{O}_2^{\cdot}$ .

Механизм газофазных превращений в реакции окислительной димеризации метана, подробно проанализированный в работах [58–62], включает следующие основные пути превращений метильного радикала, образующегося в результате гетерогенной активации метана:



Анализ этой схемы с учетом известных значений констант скоростей отдельных стадий позволил получить выражение для предельной селективности образования углеводородов  $\text{C}_2$ , которое хорошо согласуется с экспериментальными данными [66].

Таким образом, в настоящее время найдены достаточно селективные катализаторы окислительной димеризации метана и установлены основные особенности механизма процесса. Однако высокая селективность достигается, как правило, при низких концентрациях реагентов или при малых конверсиях, вследствие чего выход целевых продуктов, прежде всего этилена, за один проход невелик. Нерешенной проблемой остается стабильность катализаторов. Дискуссионным является и вопрос о природе центров активации метана, без выяснения которого невозможен целенаправленный подбор и совершенствование каталитических систем.

Тем не менее на основании уже полученных результатов можно надеяться, что эффективный промышленный процесс получения этилена из метана будет создан в ближайшие годы.

## 2. Превращение метана в жидкие углеводороды на цеолитных катализаторах

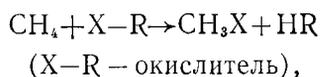
Цеолитные катализаторы широко используются в различных процессах превращения углеводородов. Появление цеолитов нового поколения — пентасилов — позволило также осуществить синтезы углеводородов из соединений, содержащих один атом углерода в молекуле. В частности, реализованы процессы превращения метанола в углеводороды, получения углеводородов из синтез-газа и окислительного синтеза высших углеводородов из метана. Первые два процесса подробно исследованы, результаты обобщены в ряде обзоров [67–70]. Сравнительно новым и малоизученным направлением является синтез на цеолитах высших углеводородов из метана.

Вследствие химической инертности и термодинамической стабильности метана в известных одностадийных способах его переработки в другие органические соединения предусматривается использование высоких температур. В работе [71] изучены превращения метана при  $600^\circ\text{C}$  в присутствии декатионированных цеолитов типа пентасила, содержащих платину. Единственным углеводородным продуктом реакции был бензол, выход которого достигал 6%, остальное — продукты глубокого окисления метана. Отсутствие высших углеводородов связано, вероятно, с термодинамическими ограничениями.

Представляет интерес процесс «крекинга» метана на цеолитах типа пентасил, содержащих никель, при температуре выше  $400^\circ\text{C}$  [72]. Образцы катализатора, прошедшие восстановительную обработку, оказались неактивными. Не проявили заметной активности в этом процессе

и цеолиты типа фожазита. К сожалению, авторы не приводят состав продуктов превращения метана.

Термодинамически возможен синтез высших углеводородов из метана в одну технологическую стадию при более мягких условиях с применением окислителей. Такой процесс может быть осуществлен через стадию образования промежуточных соединений типа  $\text{CH}_3\text{X}$ , получаемых при окислении метана:



и стадию превращения  $\text{CH}_3\text{X}$  в углеводороды:



Катализатор такого процесса должен быть бифункциональным, т. е. содержать компонент, активный на стадии окисления, и цеолит, ведущий превращение  $\text{CH}_3\text{X}$  в углеводороды.

В Институте катализа СО АН СССР исследованы превращения метана на цеолитных катализаторах в присутствии различных окислителей —  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{SO}_3$  [73–75]. Для ускорения стадии окисления к высококремнеземистому цеолиту путем пропитки, ионного обмена или механического перемешивания добавляли катализаторы хлорирования или бромирования метана ( $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{CuCl}_2$ ) и катализаторы окисления метана (оксиды железа, меди, молибдена и кобальта). В присутствии молекулярного кислорода, хлора или брома преимущественно образовывались продукты глубокого окисления или галогенирования. В присутствии гемioxида азота, а также галогенов в низких концентрациях наблюдалось образование высших углеводородов. На цеолитах типа пентасила, не содержащих добавок переходных элементов, при использовании в качестве окислителя  $\text{N}_2\text{O}$  селективность образования ароматических углеводородов в оптимальных условиях превышала 90%, а их выход в расчете на пропущенный метан достигал 40%.

Возможность осуществления на пентасилах окислительного синтеза ароматических углеводородов из метана с использованием  $\text{N}_2\text{O}$  в качестве окислителя подтверждена также в работе [76].

Таким образом, в присутствии гемioxида азота удается достичь значительного выхода жидких углеводородов из метана. Дальнейшие исследования должны быть направлены на замену  $\text{N}_2\text{O}$  более дешевым и доступным окислителем.

### III. НОВЫЕ ПОДХОДЫ К СИНТЕЗУ КАТАЛИЗАТОРОВ И ОСУЩЕСТВЛЕНИЮ ТРАДИЦИОННЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ С УЧАСТИЕМ $\text{C}_1$ -СОЕДИНЕНИИ

Как уже отмечалось, в настоящее время в химической промышленности практически реализованы такие крупнотоннажные каталитические процессы на основе  $\text{C}_1$ -соединений, как конверсия метана и оксида углерода, превращение метанола в формальдегид и др.

Несмотря на это, интенсивно продолжается поиск эффективных катализаторов для этих процессов и новых областей применения реакций, лежащих в их основе, а также разработка новых технологических принципов их осуществления.

В частности, в Институте катализа СО АН СССР разрабатываются способы синтеза низкотемпературных катализаторов для этих процессов путем анионного модифицирования оксидов, исследуется возможность использования конверсии метана в термохимических преобразователях солнечной энергии, отрабатывается технология процесса синтеза метанола в искусственно создаваемых нестационарных условиях и новая технология окисления метанола в формальдегид в реакторах с адiabатическими слоями оксидного катализатора.

## 1. Катализаторы низкотемпературных процессов синтеза метанола и конверсии оксида углерода

Промышленное освоение методов тонкой очистки синтез-газа от серосодержащих соединений способствовало широкому распространению процессов синтеза метанола и пароводяной конверсии СО (стадия синтеза аммиака) при низких температурах. Необходимость очистки связана с тем, что высокоэффективные в этих процессах низкотемпературные медьсодержащие катализаторы дезактивируются при наличии в газе даже малых примесей сернистых соединений. Оба процесса осуществляют в основном на медь-цинк-алюминиевом, медь-цинк-хромовом или медь-цинк-хром-алюминиевом катализаторах. Важное значение этих процессов для химической промышленности способствовало широкому исследованию механизма действия медьсодержащих катализаторов, их фазового состава и активного состояния меди.

### а) Активное состояние меди

В самых первых работах по изучению каталитических свойств медьсодержащих катализаторов синтеза метанола [77–79] и конверсии СО [80, 81] было установлено, что оксид меди в области температур от 200° С и выше быстро дезактивируется. Введение оксида цинка заметно улучшает свойства катализатора [78, 79, 82], а добавление третьего оксида еще больше повышает его эффективность. В качестве такого третьего компонента используют оксиды алюминия [83–85], хрома [82, 86, 87], церия [88], марганца [89, 90] и других элементов. Наиболее эффективны оксиды алюминия и хрома. Катализаторы с этими добавками нашли промышленное применение.

Полагают [77–79, 82], что причиной быстрой потери активности оксида меди является восстановление его до металлического состояния. Введение оксидов-промоторов повышает устойчивость оксида меди. Высказанное предположение долгое время не находило экспериментального подтверждения. Напротив, распространилось мнение, что активность катализатора в рассматриваемых реакциях определяется наличием фазы металлической меди, образующейся на поверхности устойчивых оксидов алюминия и хрома или цинк-алюминиевой и цинк-хромовой шпинелей при активации катализатора или под воздействием реакционной среды [91–98]. Во многих случаях в катализаторах, обладающих высокой активностью, после реакции синтеза метанола или конверсии СО появляется фаза металлической меди. Активность катализаторов согласно многочисленным данным [92, 93, 97–100], уменьшается с увеличением размера кристаллов меди. В реакции конверсии СО наиболее активны катализаторы, содержащие кристаллы меди размером 50–70 Å [97]. Однако многочисленные попытки [101–104] найти количественную зависимость между площадью поверхности металлической меди, определенной «хемосорбционным» методом, и активностью катализаторов в обеих рассматриваемых реакциях оказались неудачными. Отсутствие такой зависимости делает менее убедительным представление о том, что механизм действия медьсодержащих катализаторов связан с образованием в условиях реакций фазы металлической меди. В принципе можно предположить, что каталитическое превращение реактантов может осуществляться как на металлической меди, так и на поверхностных ионах меди оксидных соединений, устойчивых в условиях реакции. Суммарная активность в этом случае будет определяться площадью поверхности активных компонентов (фаз) и атомной (ионной) активностью меди в этих компонентах. Для решения вопроса о природе активной фазы следовало бы сопоставить каталитические свойства металлической меди в образце, в котором исключена возможность присутствия ионной формы меди, с каталитическими свойствами различных медьсодержащих соединений, устойчивых в условиях реакций настолько, что это полностью исключает образование металлической меди. Од-

нако охарактеризовать каталитическую способность чисто металлической меди оказалось трудно, поскольку массивные образцы имеют малую поверхность, а применение нанесенных катализаторов не позволяет гарантировать отсутствие меди в ионной форме.

Таким образом, пока не удалось количественно охарактеризовать каталитические свойства металлической меди в реакциях синтеза метанола и пароводяной конверсии СО. Каталитические же свойства соединений, в которых медь заведомо находится в ионной форме, изучены для обеих реакций.

#### б) Каталитические свойства медьсодержащих оксидных соединений

В реакциях конверсии СО были изучены каталитические свойства хромитов, ферритов, алюминатов и хромит-ферритов меди, в которых часть меди замещена на ионы цинка, магния, железа (II) и других металлов [105–107]. Частичное замещение ионов меди обеспечивает устойчивость указанных соединений в реакционной среде вплоть до высоких температур, что предотвращает образование металлической меди в условиях реакции при 200–270°С. Эти соединения имеют структуру шпинели, но содержат ионы меди в различных кристаллографических позициях — с тетраэдрическим и октаэдрическим окружением ионами кислорода. Кроме того были изучены свойства устойчивых в условиях реакции твердых растворов ионов меди в оксиде магния [107]. Оказалось, что шпинели по своей удельной активности сравнимы с лучшими промышленными катализаторами, а твердый раствор ионов меди в оксиде магния при 270–300°С значительно активнее их. Энергия активации зависит от положения ионов меди: если они находятся в тетраэдрических позициях, энергия активации составляет 9–10 ккал/моль, а в октаэдрических — 19–20 ккал/моль. На медь-цинк-алюмохромовом промышленном катализаторе энергия активации составляет 8–13 ккал/моль [91].

В медь-цинк-алюминиевой системе в зависимости от соотношения компонентов и условий синтеза после термообработки при 350–400°С (температура получения промышленного катализатора) образуются следующие медьсодержащие соединения: оксид меди, твердые растворы ионов цинка и алюминия в оксиде меди [108–110], твердый раствор ионов меди [109–113] или меди и алюминия [109, 110, 112, 114] в оксиде цинка, медь-цинк-алюминиевая шпинель [99, 109, 110, 115, 116] и твердый раствор ионов меди в этой шпинели [115]. Оксид меди и твердые растворы на его основе, как уже упоминалось, неустойчивы в условиях реакции конверсии и быстро дезактивируются. Медь-цинк-алюминиевая шпинель и твердый раствор ионов меди и алюминия устойчивы в реакционной среде по крайней мере до 500°С и по активности не уступают наиболее активным промышленным катализаторам.

Из числа соединений, образующихся в медь-цинк-алюминиевой системе, только твердый раствор ионов меди и алюминия в оксиде цинка не уступает по своей активности в реакции синтеза метанола и по устойчивости в условиях этой реакции наиболее эффективному из известных промышленных катализаторов. Медь-цинк-алюминиевая шпинель в условиях синтеза метанола устойчива, но значительно менее активна, чем в реакции конверсии [110, 117]. Эти результаты позволяют полагать, что скорость синтеза метанола очень сильно зависит от состояния ионов меди, и только в твердом растворе на основе оксида цинка реализуется такое состояние ионов меди, которое обеспечивает необходимую активацию реагентов. Это делает понятной отмеченную в работах [83, 84] сильную зависимость активности медь-цинк-алюминиевого катализатора в реакции синтеза метанола от условий его получения. В реакции конверсии СО каталитические свойства системы также зависят от состояния ионов меди, однако не столь резко.

Первое указание на высокую активность ионов меди, растворенных в оксиде цинка, содержалось в работе [112], где было показано, что в активном медь-цинковом катализаторе около 10 ат. % меди растворено в оксиде цинка. В то же время известно [118], что способом замещения в оксиде цинка удается растворить не более 1–2 ат. % меди(II). Это связано с малой склонностью ионов меди(II) к тетраэдрической координации кислородом. Было высказано предположение, что повышенная растворимость достигается за счет растворения ионов меди(I). Действительно, авторы [112, 119] наблюдали увеличение растворения меди в восстановительной среде и пришли к выводу, что оксид алюминия в медь-цинк-алюминиевом катализаторе выполняет роль подложки, увеличивающей поверхность твердого раствора на основе оксида цинка. Однако, как было показано [113, 115, 117, 120], алюминий в этом катализаторе выполняет более сложные функции.

Предшественниками активного твердого раствора на основе оксида цинка при получении катализатора методом осаждения гидроксо соединений или смешения компонентов являются гидроксоалюминат медь-цинка с высоким отношением  $M(II) : M(III)$ , обладающий структурой типа гидроталькита (пироаурита) [115, 121, 122], и гидрокарбонат медь-алюминий-цинка со структурой типа гидроцинкита [84, 112, 113] или аурихальцита [123]. Исследование состояния меди методом ЭПР или ЭС в гидроксоалюминате со структурой типа гидроталькита (пироаурита) и в гидроксокарбонатах медь-цинка и медь-цинк-алюминия со структурой типа гидроцинкита показало [124], что ионы меди(II) размещаются скорее всего в искаженных октаэдрических местах. Концентрация ионов меди(II) в гидроксо соединениях превышает максимально возможную в оксиде цинка [113]. В результате прогревания при 350°С [125] названные гидроксо соединения разлагаются с образованием твердого раствора ионов меди и алюминия в оксиде цинка, а при содержании меди и алюминия выше определенного уровня образуются еще оксид меди и алюминиевая шпинель. Содержание меди(II) в оксиде цинка составляет (при сохранении гомофазности) в медь-цинковой системе ~10 ат. %, а в медь-цинк-алюминиевой — до 20 ат. %. Если содержание меди в оксиде цинка в медь-цинк-алюминиевой системе достигает 35 ат. %, то параллельно образуется некоторое количество оксида меди.

Термообработка при более высоких температурах сопровождается выделением паров воды и  $CO_2$  и приводит к уменьшению содержания меди в оксиде цинка до 1–2 ат. %. По данным [124] в медь-цинковой системе 1–2 ат. % меди(II) замещают ионы цинка в тетраэдрических позициях оксида цинка, а остальная ее часть распределяется в виде кластеров, состоящих из нескольких ионов. Ионы меди в кластерах, по-видимому, находятся в сильно искаженном октаэдрическом окружении ионов кислорода. В твердом растворе ионов меди и алюминия в низкотемпературном оксиде цинка практически все ионы меди(II) существуют в виде ассоциатов. Возможность такого размещения ионов меди, по-видимому, определяется возникновением дефектов в структуре оксида цинка в результате неполного удаления из оксида групп  $OH^-$  и  $CO_3^{2-}$ . Удаление примесных анионов происходит при вполне определенной температуре и, следовательно, низкотемпературный оксид цинка является анионно модифицированным.

Образование при низких температурах анионно модифицированных оксидов характерно для многих металлов. Например, получены анионно модифицированные оксиды никеля, магния и меди, а также алюминиевые и хромовые шпинели [125].

Степень окисления ионов меди на поверхности медьсодержащих соединений, устойчивых в условиях рассматриваемых реакций, исследовалась различными авторами [111, 114, 126–132]. Полученные результаты позволяют считать, что под воздействием реакционной среды ионы меди восстанавливаются до  $Cu(I)$ . Согласно данным [133, 134], реакция конверсии осуществляется через образующиеся на ионах  $Cu(I)$  промежуточные комплексы формиатного типа. Относительно механизма синтеза

метанола существуют противоречивые мнения. Различные схемы механизма рассмотрены в обзорах [135, 136].

Из данных, полученных в рассмотренных выше работах, следует, что каталитическая активность ионных форм меди достаточно велика для того, чтобы отнести к этим формам высокую активность промышленных медьсодержащих катализаторов синтеза метанола и пароводяной конверсии СО. Среди этих форм наибольшей активностью в обоих процессах обладают ассоциаты ионов меди, входящие в состав низкотемпературного анионно модифицированного оксида цинка.

#### в) Каталитические свойства скелетных катализаторов

В результате выщелачивания медь-цинковых и медь-цинк-алюминиевых сплавов образуются [137, 138] металлоксидные системы, которые можно рассматривать как металлическую медь, на поверхности которой находятся оксиды меди и цинка.

По данным [139, 140] при выщелачивании образуется пористая медь, которая может быть ответственна за активность катализатора в реакции синтеза метанола. Исследования методами РФЭС и РОЭС [132] показали, что на поверхности скелетного медь-цинк-алюминиевого катализатора после выщелачивания преобладают структуры, подобные образующимся на поверхности оксидного медь-цинк-алюминиевого катализатора, а именно ассоциаты ионов меди, включающие также ионы цинка и кислорода. В условиях реакции ионы меди в степени окисления  $I+$  катализируют взаимодействие адсорбированных СО и  $H_2O$ . Следовательно, в реакции конверсии СО активность скелетных катализаторов определяется ионами меди оксидных соединений.

#### г) Резюме

Рассмотренные данные показывают, что высокую активность всех изученных катализаторов, в том числе, по-видимому, и скелетных, можно объяснить образованием устойчивых в условиях реакций соединений, содержащих медь в ионной форме. В случае медь-цинк-алюминиевых и медь-цинк-хромовых катализаторов такими соединениями в реакции конверсии СО могут быть медь-цинк-алюминиевая и медь-цинк-хромовая шпинели и твердый раствор ионов меди и алюминия (или хрома) в оксиде цинка, а в реакции синтеза метанола — твердый раствор ионов меди и алюминия (или хрома) в оксиде цинка. В случае скелетных катализаторов эти соединения образуются, вероятно, в виде пленок.

Высокая концентрация меди в оксиде цинка достигается благодаря образованию при низких (ниже  $500^\circ C$ ) температурах оксида цинка с дефектной структурой, анионно модифицированного группами  $CO_3^{2-}$  и  $OH$ . Эта структура обеспечивает стабилизацию ионов меди в виде ассоциатов, в которых, вероятнее всего, имеется плоскоквадратное окружение ионов меди ионами кислорода. Число дефектов (а следовательно, и концентрация меди) и, главное, термическая устойчивость анионно модифицированного состояния на воздухе и в условиях реакции увеличиваются при вхождении в структуру ионов  $Cg(III)$  или  $Al(III)$ .

Нужно отметить, что обнаруженное в работах [120, 125] изменение взаимной растворимости оксидов меди и цинка за счет анионного модифицирования оксида-матрицы подтверждено на примере ряда других оксидов, в том числе и сложного состава. Можно ожидать, что это явление может быть использовано для регулирования свойств оксидных катализаторов не только в реакциях синтеза метанола и пароводяной конверсии СО, но и других реакций окислительно-восстановительного типа.

## 2. Синтез метанола в искусственно создаваемых нестационарных условиях

В настоящем разделе рассмотрен новый высокоэффективный метод синтеза метанола, основанный на осуществлении каталитических процессов в искусственно создаваемых нестационарных условиях [141—143].

Преимущества таких процессов проявляются при осуществлении обратимых экзотермических реакций. В этом случае режим, оптимальный с точки зрения выхода полезного продукта, может быть достигнут в нестационарных условиях всего в одном слое катализатора, а не в нескольких слоях, как это имеет место сегодня в крупномасштабных промышленных агрегатах. Это существенно упрощает аппаратное оформление и удешевляет процесс.

### а) Принцип метода

Пусть неподвижный слой медьсодержащего катализатора предварительно разогрет до температуры  $\sim 260^\circ\text{C}$ , при которой синтез протекает со значительной скоростью. В момент времени  $t=0$  начинается ввод в слой катализатора реакционной смеси с суммарной концентрацией оксидов углерода  $c_{\text{CO}}+c_{\text{CO}_2}\approx 6-8$  об. % и концентрацией водорода  $c_{\text{H}_2}\approx 80$  об. %.

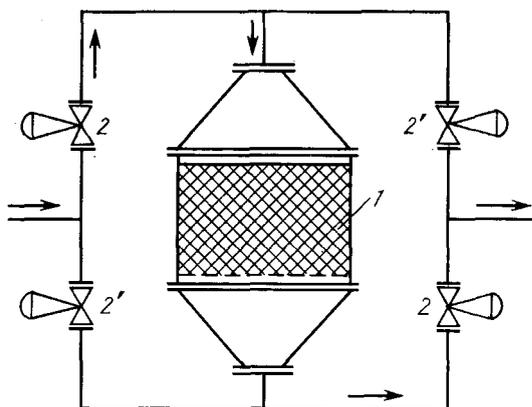


Рис. 3. Принципиальная технологическая схема реактора с неподвижным слоем катализатора, работающего в режиме периодического изменения направления подачи реакционной смеси: 1 — слой катализатора; 2, 2' — клапаны

Смесь обладает низкой температурой ( $\sim 50^\circ\text{C}$ ), при которой скорость синтеза метанола пренебрежимо мала. В таких условиях участки слоя катализатора, прилегающие к месту ввода реакционной смеси, начнут охлаждаться, а реакционная смесь — постепенно нагреваться до температуры начала реакции. При этом центральная часть слоя будет значительное время сохранять высокую температуру по двум причинам: из-за большой величины отношения  $(C_k/C_p)$  теплоемкостей катализатора  $C_k$  и реакционной смеси  $C_p$  и вследствие выделения тепла реакции. Согласно данным [144], в этих условиях образуется тепловой фронт экзотермической химической реакции, который перемещается по слою со скоростью, примерно в  $C_k/C_p$  раз меньше скорости фильтрации реакционной смеси. Через время, примерно равное  $(C_k/2C_p)t_k$ , где  $t_k$  — время контакта реакционной смеси со слоем катализатора, направление подачи реакционной смеси переключают на противоположное, и тепловой фронт также начинает перемещаться в противоположном направлении. Через несколько таких переключений в слое катализатора установится циклический режим реакции.

Технологическая схема описанного выше нестационарного способа синтеза метанола, приведенная на рис. 3, достаточно проста. Клапаны (2 и 2'), показанные на рисунке, периодически и одновременно открываются (2) и закрываются (2') в течение первого полупериода, и, наоборот, закрываются (2) и открываются (2') в течение второго полупериода. Это обеспечивает реализацию нестационарного технологического режима.

Остановимся кратко на основных преимуществах предложенного в работе [145] метода синтеза метанола в режиме периодического изменения направления подачи реакционной смеси в неподвижный слой катализатора.

1. Катализатор, кроме своей основной функции — ускорителя химической реакции — выполняет роль регенеративного теплообменника. Это позволяет практически полностью отказаться от теплообменного оборудования, что значительно снижает металлоемкость контактного узла. Например, в предлагаемом способе исключается установка дорогого и громоздкого внешнего теплообменника.

2. Оказывается возможным без ввода дополнительной энергии и установки соответствующего теплообменного оборудования автотермично перерабатывать промышленные газы с низким содержанием оксидов углерода, вплоть до  $c_{CO} + c_{CO_2} \approx 0,4$  об.%. Это имеет принципиальное значение, например, при переработке продувочных газов.

3. В слое катализатора создаются условия, близкие к теоретически оптимальным с точки зрения выхода полезного продукта. Это позволяет использовать простые и дешевые контактные аппараты, которые по своим характеристикам не уступают значительно более дорогим и громоздким промышленным аппаратам, работающим в традиционных стационарных условиях. Это объясняется следующим образом. Синтез метанола — обратимый экзотермический процесс, и в области указанных выше температур и давлений он протекает вблизи равновесия. В теоретически оптимальном режиме требуется понижение температуры реакции при увеличении степени превращения оксидов углерода в метанол. При протекании процесса в адиабатических слоях катализатора в стационарных условиях, естественно, имеет место обратная картина. Поэтому на практике часть холодного газа пропускают через байпас между слоями катализатора или устанавливают промежуточные теплообменники, в которых охлаждают реагирующую смесь. В нестационарном режиме на выходе реакционной смеси из слоя катализатора имеется участок, где температура понижается, а количество образующегося метанола увеличивается. Таким образом, в одном слое катализатора удается добиться таких выходов метанола, которые в стационарном режиме достигаются при работе нескольких адиабатических слоев. Следовательно, за счет большего, чем в стационарном режиме, приближения к теоретически оптимальным условиям конструкция реактора и весь процесс значительно упрощаются.

4. В слое катализатора, работающего в нестационарном режиме, можно примерно на  $100^\circ\text{C}$  снизить среднюю температуру. При прочих равных условиях (одинаковые начальный состав и линейная скорость реакционной смеси, размер зерен и количество катализатора) это приводит к снижению гидравлического сопротивления слоя примерно на 30%. Кроме того, уменьшается общее гидравлическое сопротивление системы за счет существенного упрощения конструкции контактного аппарата и уменьшения общей длины трубопроводов.

5. Из-за упрощения конструкции контактного узла, который включает один слой катализатора, в несколько раз уменьшаются потери тепла в окружающую среду. Это особенно важно при утилизации продувочных газов, для переработки которых в традиционных стационарных условиях затруднительно создать автотермический режим.

6. В существующих стационарных методах синтеза необходимо осуществлять стабилизацию начального состава, температуры и нагрузки по исходной реакционной смеси. Это требует создания громоздкой и сложной системы автоматического управления, особенно если учесть изменение со временем активности катализатора. Нестационарный способ позволяет перерабатывать реакционные газы как с постоянными, так и с переменными параметрами, и не требует разработки специальной системы автоматического управления.

## б) Математическое моделирование

Как уже отмечалось выше, о механизме синтеза метанола на медьсодержащих катализаторах нет единого мнения. Так, авторы [146, 147] считают, что процесс протекает по схеме  $\text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{CO} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}$ . Однако в других исследованиях [148, 149] в качестве более вероятной предлагается схема  $\text{CO} \rightleftharpoons \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}$ . В работе [150] получены следующие выражения для скоростей реакции синтеза метанола из  $\text{CO}_2$  ( $\omega_1$ ) и конверсии  $\text{CO}$  ( $\omega_2$ ):

$$\omega_1 = \frac{k_1 c_{\text{H}_2}}{1 + b_{\text{H}_2\text{O}} c_{\text{H}_2\text{O}}} \left( 1 - \frac{c_{\text{CH}_3\text{OH}} c_{\text{H}_2\text{O}}}{K_1 c_{\text{H}_2}^3 c_{\text{CO}_2}} \right),$$

$$\omega_2 = \frac{k_2 c_{\text{H}_2}}{1 + b_{\text{H}_2\text{O}} c_{\text{H}_2\text{O}}} \left( 1 - \frac{c_{\text{CO}} c_{\text{H}_2\text{O}}}{K_2 c_{\text{H}_2} c_{\text{CO}_2}} \right).$$

Здесь  $k_1$  и  $k_2$  — константы скоростей реакций образования метанола и конверсии  $\text{CO}$  соответственно;  $K_1, K_2$  — соответствующие константы равновесий для этих же реакций;  $b_{\text{H}_2\text{O}}$  — адсорбционный коэффициент для воды;  $c_i$  ( $i = \text{H}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{CH}_3\text{OH}, \text{CO}, \text{CO}_2$ ) — соответствующие концентрации.

На рис. 4 приведены примеры расчетов температурных и концентрационных полей в слое катализатора на основе так называемой двухфаз-

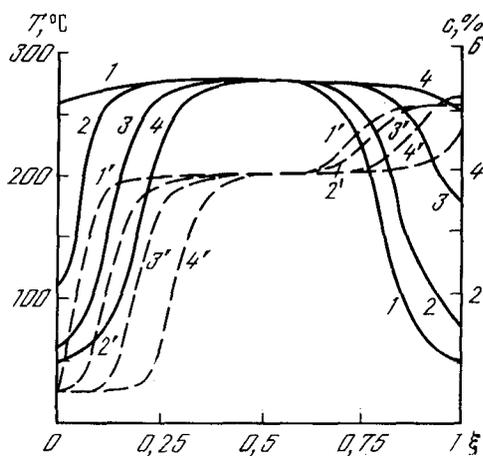


Рис. 4. Распределение температуры (сплошные линии) и концентрации метанола (пунктирные линии) по длине слоя катализатора  $\xi$  ( $0 \leq \xi \leq 1$ ) в установившемся циклическом режиме согласно данным математического моделирования [151]. Газ движется слева направо. Состав исходной смеси, об. %:  $\text{CO} - 3,74$ ;  $\text{H}_2 - 81,9$ ;  $\text{CH}_3\text{OH} - 0,474$ ;  $\text{CO}_2 - 2,033$ ;  $\text{H}_2\text{O} - 0,078$ ;  $\text{N}_2 - 1,558$ ;  $\text{CH}_4 - 10,189$ . Условное время контакта  $0,5$  с, что соответствует объемной скорости  $7200$  ч $^{-1}$ . Давление  $7,2$  МПа; температура смеси на входе  $50^\circ\text{C}$ ; длительность цикла  $10$  мин. Различные кривые соответствуют разным моментам времени  $t$  после переключения:  $1 - 0$  мин (начало полуцикла),  $2 - 1$  мин,  $3 - 3$  мин,  $4 - 5$  мин (конец полуцикла)

ной модели, учитывающей внешний тепло- и массообмен между наружной поверхностью зерна катализатора и потоком реакционной смеси, продольный перенос тепла по слою катализатора и внутридиффузионное торможение реакции внутри пористого зерна катализатора [151]. Как видно из этого рисунка, для предложенного способа характерно снижение температуры в реакторе с увеличением степени превращения оксидов углерода. Это позволяет, например, при начальном содержании в исходной смеси оксидов углерода  $\sim 5,75$  об. % и метанола  $\sim 0,47$  об. %

получить на выходе из слоя более 5 об.% метанола. Заметим, что равновесное содержание метанола при температуре 275°С в центральной части слоя равно ~3,9 об.%, т. е. заметно меньше.

Как показывают расчеты, отвод тепла химической реакции из центральной части слоя катализатора посредством теплообменника позволяет увеличить выход метанола на ~15% и получить дополнительно высокопотенциальное тепло. Для практики обе эти возможности весьма полезны. Заметим, что выход метанола в рассмотренной системе гораздо выше, чем в оптимально работающем традиционном четырехслойном реакторе с байпасами для ввода холодного газа между слоями катализатора. Экспериментальная проверка в реакторе, загруженном 3 л катализатора, подтвердила возможность реализации процесса синтеза метанола в нестационарном циклическом режиме и правильность основных выводов, сделанных на основании результатов математического моделирования.

### **3. Окисление метанола в формальдегид в реакторе с адиабатическими слоями оксидного катализатора**

Процесс получения формальдегида из метанола на оксидных катализаторах более экономичен, чем на серебросодержащих катализаторах. В связи с ростом потребности в формальдегиде возникла необходимость создания агрегатов большой, свыше 50–60 тыс. т/год, единичной мощности. Примепение трубчатых и комбинированных реакторов [152] такой мощности затруднено из-за сложности их изготовления и эксплуатации. Наиболее перспективными являются реакторы с адиабатическими слоями катализатора [153].

В настоящем разделе кратко суммированы основные итоги разработки реактора такого типа на основе исследования кинетических закономерностей, температурных и концентрационных полей в слое катализатора, найденных методами математического моделирования. Процессы внутри пористого зерна катализатора описывали квазигомогенной моделью. Стационарные режимы в адиабатическом слое определяли на основании анализа модели идеального вытеснения по веществу и теплу. Расчет переходных режимов в неподвижном слое катализатора проводили с помощью модели, учитывающей массо- и теплообмен между наружной поверхностью зерна и газовым потоком, а также продольный перенос тепла по скелету слоя катализатора.

Так как оксидный железо-молибденовый катализатор работает при температурах 220–350°С [154], а окисление метанола в формальдегид сопровождается значительным выделением тепла, то процесс необходимо осуществлять в нескольких последовательно расположенных адиабатических слоях с отводом тепла между ними. Однако при таком проведении процесса выходные параметры реакционной смеси, особенно в первых слоях, очень чувствительны к изменению ее входных параметров. Это затрудняет использование контактных аппаратов такого типа для осуществления процессов парциального окисления углеводородов. Используя методы математического моделирования, удалось предложить такой режим проведения процесса, который позволяет преодолеть указанные трудности.

Для этого потребовалось решить следующие задачи: 1) обеспечить условия, при которых параметрическая чувствительность выходных параметров к изменению входных не превышает требуемых по технологическим соображениям; 2) разработать систему автоматического управления, которая обеспечивает стабилизацию технологических параметров в заданных пределах.

Решение первой задачи сводилось к выбору оптимальной крупности зерен по слоям катализатора. В процессе окисления метанола в формальдегид на железо-молибденовом катализаторе протекают две последовательные реакции: собственно окисление метанола и окисление фор-

мальдегида. Кинетические исследования [155] показали, что первая реакция имеет порядок по метанолу меньше 1 и тормозится водой. Формальдегид практически не влияет на скорость окисления метанола. Окисление формальдегида характеризуется первым порядком по формальдегиду, тормозится метанолом и водой.

На основании численного анализа процессов, протекающих на зерне катализатора, были построены модели наблюдаемых скоростей реакций на зернах разной крупности и формы в интервале температур 200—350° С [154]. Полученные закономерности легли в основу математического моделирования промышленного реактора.

Размер зерен катализатора выбирали так, чтобы обеспечивались допустимые значения параметрических чувствительностей при сохранении достаточно высокой избирательности процесса. Параметрическую чувствительность можно уменьшить путем снижения наблюдаемой энергии активации. При переходе процесса из кинетической во внутридиффузионную область наблюдаемая энергия активации  $E$ , уменьшается вдвое. Это снижает параметрическую чувствительность примерно в  $\exp(\Delta T_{ад} x / RT_0^2)$  ( $E/2$ ) раз, где  $\Delta T_{ад}$  — адиабатический разогрев смеси,  $x$  — степень превращения,  $T_0$  — входная температура. Для железо-молибденового катализатора в заданном интервале температур увеличение размера зерна является практически единственным параметром, при помощи которого можно заметно уменьшить величину энергии активации [156]. Увеличение размера зерна улучшает также динамические свойства адиабатического слоя. Кроме того, в результате снижения наблюдаемой энергии активации при увеличении размера зерна уменьшается возможность так называемых динамических забросов, а переходные режимы развиваются медленнее. В итоге создаются более благоприятные условия для автоматического регулирования процесса в слое. Однако увеличение размера зерна, приводящее к возрастанию внутридиффузионного торможения, способствует повышению вклада побочной реакции окисления формальдегида до оксида углерода и воды, и требует увеличения загрузки катализатора. Таким образом, необходимо выбрать некоторый оптимальный размер зерна катализатора.

Для этого были проведены расчеты температурных и концентрационных полей в реакторе с адиабатическими слоями катализатора при начальной концентрации метанола 6—6,5 об.%. Полученные результаты свидетельствуют, что увеличение радиуса зерна  $R_0$  до 3 мм существенно сказывается на избирательности в III и особенно в IV слоях, практически не влияет на избирательность в I и II слоях. Параметрическая чувствительность с ростом  $R_0$  значительно уменьшается, достигая минимальных значений при  $R_0 \geq 3$  мм. В результате проведенного анализа были выбраны следующие размеры зерен катализатора  $R_0$  (в мм) по слоям: I и II слой — 3; III слой — 1,5; IV слой — 1.

Из данных математического моделирования следует, что адиабатические слои катализатора имеют все же высокую параметрическую чувствительность к различным входным возмущениям. Поэтому для обеспечения устойчивой и надежной работы реактора была разработана специальная система автоматического управления процессом с отводом части реакционных газов помимо промежуточных теплообменников через байпасные линии [157].

Результаты математического моделирования реактора с адиабатическими слоями катализатора были проверены и подтверждены на опытной установке Новосибирского химического завода мощностью 18—25 кг 37%-ного формалина в час. Продолжительная эксплуатация опытной установки подтвердила, что разработанная система автоматической стабилизации температурного режима в реакторе позволяет поддерживать входные параметры с точностью  $\pm 1-1,5^\circ \text{C}$ , а выходные с точностью  $\pm 10-15^\circ \text{C}$ .

Ниже приведены основные технологические и конструктивные характеристики реактора с адиабатическими слоями оксидного катализатора мощностью 120 тыс. т 37%-ного формалина в год:

Диаметр аппарата, м	4,2
Начальная концентрация метанола, об. %	6,5
Расход дутья, $\text{м}^3/\text{ч}$	70000
Линейная скорость, $\text{м}/\text{с}$	1,4
Общая степень превращения, %	99,3—99,8
Выход формальдегида, %	93,5—94,5
Расходный коэффициент по метанолу, $\text{кг}/\text{т}$	423—428
Общее гидравлическое сопротивление, атм	0,4
Условное время контакта	0,38

Таким образом, показана принципиальная возможность осуществления процесса окисления метанола в формальдегид в реакторе с последовательно расположенными адиабатическими слоями оксидного катализатора. Применение реакторов такого типа позволит создавать агрегаты большой единичной мощности, эти реакторы просты в аппаратурном оформлении и легко управляемы.

#### 4. Использование каталитической конверсии метана для термохимического преобразования солнечной энергии

В самые последние годы была показана перспективность еще одного несколько неожиданного применения каталитических превращений соединений  $\text{C}_1$ . Сначала теоретически [158], а затем экспериментально [159—161] было установлено, что сильно эндотермическая каталитическая пароводяная или углекислотная конверсия метана в синтез-газ может быть использована для прямого высокоэффективного преобразования солнечной энергии в энергию химических топлив. Такое преобразование осуществляют путем нагревания каталитического реактора сконцентрированным солнечным светом до температур порядка  $600\text{—}700^\circ\text{C}$ , при которых термодинамическое равновесие в смеси метана с водой или  $\text{CO}_2$  смещено в сторону энергоемкой смеси  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$ . Запасенную в ходе конверсии метана энергию затем можно выделить в другом реакторе в виде достаточно высокопотенциального тепла путем проведения обратной, также каталитической реакции метанирования синтез-газа. Реализация указанной последовательности реакций позволит создать достаточно эффективные энергоустройства с замкнутым циклом использования соединений  $\text{C}_1$  в качестве химически активного «рабочего тела».

Естественно, что в непрозрачных солнечных каталитических реакторах химические процессы протекают точно так же и на тех же катализаторах, что и в традиционных условиях. Однако эффективность солнечных энергоустройств определяющим образом зависит от способа передачи тепловых потоков высокой плотности в слой катализатора. Конструкции каталитических реакторов в данном случае сильно отличаются от привычных. Ряд таких конструкций с полезной мощностью в несколько киловатт был разработан в Институте катализа СО АН СССР и испытан в натуральных условиях [159—161]. В ходе этих испытаний были зарегистрированы к. п. д. до 45% при запасании солнечной энергии и свыше 20% при получении высокопотенциального тепла (температура газа до  $700^\circ\text{C}$ ) в случае реализации замкнутого термохимического цикла в целом. Такие к. п. д. являются в настоящее время рекордными для химических методов преобразования солнечной энергии, а разработанные солнечные каталитические энергоустройства могут рассматриваться в качестве прототипов промышленных конструкций.

Перспективы практического использования химических методов преобразования солнечной энергии зависят сегодня от двух факторов. Первый фактор — экономический. Все известные на сегодня способы использования солнечной энергии более дороги, чем традиционные методы получения энергии, такие например как сжигание органических топлив, осуществление ядерных реакций и т. д. В такой ситуации следует ожидать, что солнечная энергия будет пробивать себе дорогу постепенно, по мере того, как она будет дешеветь в связи с научно-техническим прогрессом в этой области, а традиционные источники энергии будут постепенно доживать в связи с их исчерпанием.

Второй фактор — экологический. Многое зависит от того, насколько опасным является в действительности тепловое и химическое загрязнение нашей планеты современной энергетикой. Если оно окажется нетерпимым, то развитие экологически чистой солнечной энергетики может стать необходимым.

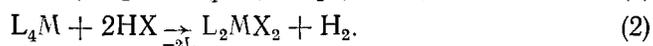
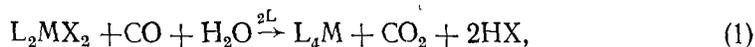
#### IV. МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫЙ КАТАЛИЗ В РЕАКЦИЯХ C<sub>1</sub>-СОЕДИНЕНИЙ

Металлокомплексный катализ с момента своего становления был и остается перспективной областью каталитической химии, что связано, во-первых, с открывающейся в этом случае возможностью применения широкого спектра высоко информативных физико-химических методов исследования, и, во-вторых, с наличием солидной теоретической базы, основу которой составляет обширный фактический материал о реакционной способности различных координационных и металлоорганических соединений и механизме их превращений, применяемый для целенаправленного поиска новых каталитических систем [162—169]. Для прогнозирования состава металлокомплексных каталитических систем может быть использован термодинамический и кинетический анализ вариантов комбинаций стехиометрических реакций комплексов металлов, которые можно формально замкнуть в каталитический цикл [170]. С использованием этого подхода в Институте катализа СО АН СССР был найден ряд новых каталитических систем, пригодных для осуществления разнообразных реакций с участием оксида углерода и формальдегида.

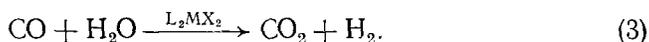
Большой интерес представляет проблема вовлечения в химические синтезы и одного из самых «многотоннажных» C<sub>1</sub>-соединений — диоксида углерода. Здесь также весьма перспективным может оказаться применение металлокомплексных катализаторов.

##### 1. Каталитические реакции с участием оксида углерода

Жидкофазная конверсия оксида углерода была осуществлена [173] в условиях (температура, состав растворителя, природа лигандов L), при которых могут одновременно и с большой скоростью протекать две стехиометрические реакции с участием комплексов металлов:



Замыкание этих реакций в цикл приводит к реализации каталитического превращения:



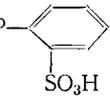
Специально проведенные исследования позволили выявить условия осуществления в случае M = Pd, L = PPh<sub>3</sub> и X = CF<sub>3</sub>COO реакции (1) (восстановления фосфиновых комплексов Pd(II) [171]) и (2) (взаимодействия Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> с кислотами [172]), и, таким образом, определить оптимальные условия осуществления реакции (3) [173] (табл. 2, система 3).

Отметим, что работе [173] предшествовали только два сообщения [174, 175], демонстрировавшие возможность проведения жидкофазной конверсии оксида углерода (системы 1 и 2, табл. 2).

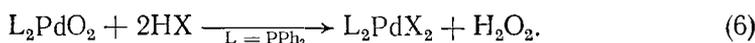
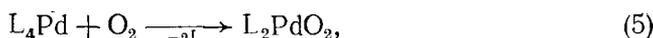
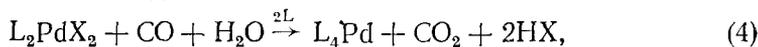
После опубликования работы [173] в литературе появилось описание более двух десятков металлокомплексных каталитических систем для жидкофазной конверсии оксида углерода (наиболее известные из них приведены в табл. 2 (системы 4, 5 и 6)), однако предложенная в [173] каталитическая композиция до сих пор остается одной из самых активных и позволяет проводить реакцию в мягких условиях (температура до 100°С, давление СО атмосферное).

Каталитический синтез пероксида водорода посредством сопряженного окисления оксида углерода и воды был осуществлен в условиях, обеспечивающих замыкание в цикл трех стехиометрических реакций фос-

Каталитические системы для жидкофазной конверсии оксида углерода

Номер системы	Состав комплекса	Условия проведения реакции	Активность, моль H <sub>2</sub> / / (моль М·ч)	Ссылка
1	Fe (CO) <sub>5</sub>	15%-ный водный раствор NH <sub>4</sub> OH с добавками Ba (OH) <sub>2</sub> ; 80° С	0,03	[174]
2	Rh <sub>6</sub> (CO) <sub>6</sub>	Водный раствор пиридина; 450 атм; 210° С	2,1	[175]
3	(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Pd (OAc) <sub>2</sub>	80%-ная водная CF <sub>3</sub> COOH; 70° С; давление CO 0,3 атм	3,0	[173]
4	K <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub> + SnCl <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	20%-ный раствор HCl в уксусной кислоте, содержащей 20% воды; 90° С; давление CO 0,5 атм	1,0	[176]
5	Pd (ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> + Ph <sub>2</sub> P- 	Водный раствор; 85—100° С; давление CO 0,5 атм	0,25	[177]
6	HRh (PEt <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Пиридин; 100° С; давление CO 20 атм	10,0	[178]

финовых комплексов палладия



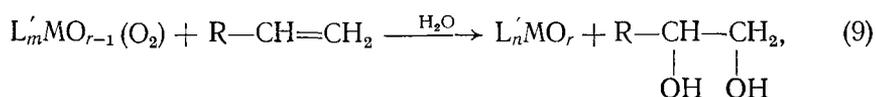
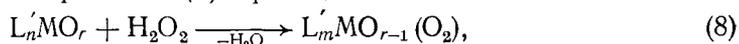
Как видно, объединение реакций (4)—(6) в каталитический цикл позволяет осуществить каталитический синтез пероксида водорода из кислоты и воды по уравнению



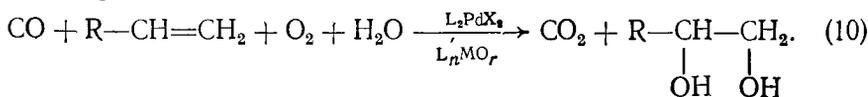
Важно отметить, что в этом процессе сильно эндоэргическая стадия окисления H<sub>2</sub>O молекулярным кислородом до H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> энергетически сопрягается с сильно экзоэргической стадией окисления CO до CO<sub>2</sub>. Ранее такое сопряжение эндо- и экзоэргических стадий было осуществлено при каталитическом синтезе уксусного ангидрида из HOAc, CO и O<sub>2</sub> [179].

Реакция (7) была сначала предсказана на основании сформулированных выше соображений, а затем реализована на практике [180]. Контактный раствор представлял собой двухфазную водно-дихлорметановую систему. Фаза CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> содержала Pd(OAc)<sub>2</sub> и PPh<sub>3</sub>, а водная фаза — 3%-ный раствор сульфата Ti(IV), который служил «ловушкой» для образующегося пероксида водорода. При 20° С и атмосферном давлении газовой фазы (CO : O<sub>2</sub> = 1 : 1) скорость образования пероксида водорода составила 0,5 моль/(г·ат Pd·ч).

Возможность сопряженного окисления олефинов и оксида углерода молекулярным кислородом определяется тем обстоятельством, что системы, содержащие пероксид водорода и оксокомплексы молибдена и вольфрама являются эффективными эпоксилирующими агентами. Возникла идея сочленить реакцию (7) с реакциями



где  $M = \text{Ti(IV)}, \text{Mo(VI)}$ ;  $L' = \text{Ph}_3\text{PO}$ , и осуществить таким образом каталитический процесс



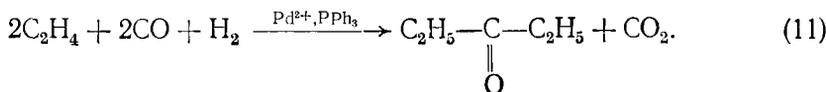
Экспериментальная проверка показала, что контактные растворы, содержащие фосфиновые комплексы палладия и оксокомплексы молибдена или вольфрама, обеспечивают возможность сопряженного окисления оксида углерода и пропилена до  $\text{CO}_2$  и эфиров пропиленгликоля соответственно. Наиболее полное использование пероксида водорода достигается в случае применения в качестве растворителя смеси  $\text{HOAc} + \text{Ac}_2\text{O}$ . Так в системе, содержащей (в моль/л)  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  ( $5 \cdot 10^{-3}$ ),  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  ( $5 \cdot 10^{-2}$ ),  $\text{PPh}_3$  ( $5 \cdot 10^{-2}$ ),  $\text{OPPh}_3$  (0,1); растворитель  $\text{HOAc} : \text{Ac}_2\text{O} = 5 : 1$  (по объему); при температуре  $70^\circ \text{C}$  и давлении газовой фазы  $\text{C}_3\text{H}_6 : \text{CO} : \text{O}_2 = 1 : 1 : 1$ , равном 1 атм, скорость образования диацетата пропиленгликоля (продукт взаимодействия оксида пропилена или пропиленгликоля с уксусной кислотой) составила 3,6 моля/(г-ат  $\text{Pd} \cdot \text{ч}$ ) при селективности превращения пропилена в этот продукт — 56%.

В отсутствие оксида углерода скорость окисления пропилена на два порядка ниже, чем в его присутствии, при этом продуктами окисления являются исключительно карбонильные соединения. Окисление олефина в этом случае обусловлено протеканием реакции окисления  $\text{PPh}_3$  ацетатом палладия (II), приводящей к образованию  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  и, далее,  $(\text{PPh}_3)_2\text{PdO}_2$ . Последний окисляет олефин в кислой среде до карбонильного соединения [181].

Реакцию (10) удалось осуществить также в отсутствие растворителя, т. е. в условиях гетерогенного катализа. Катализатор представлял собой гранулы силикагеля, пропитанные  $\text{PPh}_3$ ,  $\text{OPPh}_3$ ,  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  и  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ , газовая смесь имела состав  $\text{C}_3\text{H}_6 : \text{CO} : \text{O}_2 = 1 : 1 : 1$ , температура составляла  $90^\circ \text{C}$ , объемная скорость 15 000  $\text{ч}^{-1}$ . Окись пропилена образовывалась с селективностью до 20%. Увеличение объемной скорости до 100 000  $\text{ч}^{-1}$  приводило к росту селективности до 45%. При отсутствии в газовой фазе оксида углерода окись пропилена не образовывалась.

Как гомогенный, так и гетерогенный катализаторы очень быстро теряли активность из-за протекания процессов окисления  $\text{PPh}_3$ .

**Синтез диэтилкетона из этилена, оксида углерода и воды.** Если стехиометрическая реакция (2) протекает через промежуточное образование гидридных комплексов палладия (экспериментальные доказательства этого для случая  $M = \text{Pd}$ ,  $L = \text{PPh}_3$ ,  $X = \text{CF}_3\text{COO}$  приведены в работах [182, 183]), то можно было ожидать, что в условиях, обеспечивающих протекание конверсии оксида углерода, будет происходить внедрение водорода и  $\text{CO}$  по двойной связи этилена. Экспериментальная проверка показала [184], что в этом случае действительно протекает каталитическая реакция гидрокарбонилирования олефина до диалкилкетонов:



Известно, что диэтилкетон образуется наряду с другими кислородсодержащими соединениями по реакции (11) в присутствии  $\text{PdCl}_2$  и пиридина, растворенных в 12 М  $\text{HCl}$ , при  $195-220^\circ \text{C}$  и  $550-650$  атм [185]. В каталитической системе [184] образование диэтилкетона идет с заметной скоростью и достаточно высокой селективностью ( $\sim 80\%$ ) уже при  $30-70^\circ \text{C}$  и атмосферном давлении газовой фазы.

Добавление водорода к газовой смеси  $\text{CO} + \text{C}_2\text{H}_4$  в системе [184] увеличивает селективность и, особенно, скорость образования диэтилкетона (ДЭК), которая при температуре контактного раствора  $70^\circ \text{C}$  и атмосферном давлении газовой смеси состава  $\text{C}_2\text{H}_4 : \text{CO} : \text{H}_2 = 2 : 1 : 1$  достигает 70 моль ДЭК/(г-ат  $\text{Pd} \cdot \text{ч}$ ) [186]. Эта композиция является одной из наи-

более активных из всех известных каталитических систем для синтеза ДЭК из  $C_2H_4$ , CO и  $H_2$ .

Каталитический синтез диэтилкетона из этилена, оксида углерода и водорода можно провести газовой фазой способом, используя в качестве катализатора раствор фосфиновых комплексов, палладия в ароматической сульфокислоте, введенный в поры минерального носителя, например силикагеля. Наибольшая селективность образования ДЭК (96%) и активность (3 моль ДЭК/(г-ат Pd·ч) при 80°C и составе газовой смеси  $C_2H_4 : CO : H_2 = 1 : 1 : 2$ ) были получены при использовании в качестве «нанесенного растворителя» сульфосалициловой кислоты.

**Закрепленные металлокомплексы как катализаторы реакций с участием CO.** Поиск новых каталитических композиций можно значительно расширить, если воспользоваться идеей закрепления комплексов металлов на поверхности носителей. В этом случае синтез катализатора сводится к целенаправленному конструированию на поверхности носителя гетерогенного активного центра такого состава и строения, какие ему необходимо было бы иметь в растворе для проведения заданной реакции, но которые невозможно получить в растворе из-за трудностей принципиального характера (нерастворимость, взаимная дезактивация компонентов и др.) [170, 187].

При использовании этого подхода возможен синтез закрепленных активных центров, содержащих несколько различных ионов переходных металлов, избирательно активирующих определенные субстраты.

**Закрепленные фосфинпалладийкобальтовые комплексы как катализаторы гидроформилирования пропилена.** Известно, что карбонилфосфиновые комплексы кобальта являются катализаторами гидроформилирования олефинов. Этот процесс протекает в достаточно жестких условиях при повышенных давлении и температуре. Наиболее медленной считается стадия распада ацилкобальткарбонила под действием водорода, ведущая к образованию целевого продукта — альдегида [188].

Известно, что комплексы палладия являются эффективными катализаторами гидрирования как различных органических ненасыщенных групп, так и металл—углеродных связей [189]. В связи с этим возникла идея использовать для облегчения гидрогенолиза связи  $Co—C(O)R$  биметаллический палладийкобальтфосфиновый комплекс.

Попытки реализовать эту идею в «гомогенном варианте» не увенчались, однако, успехом из-за высокой лабильности карбонилпалладийкобальтфосфиновых комплексов, которые быстро превращаются в нерастворимые соединения. Поэтому осуществлен «гетерогенизированный вариант» синтеза гетерогенного палладийкобальтового активного центра.

Не останавливаясь на деталях «сборки» такого центра на поверхности силикагеля (они описаны в работе [190]), отметим, что активность закрепленного палладийкобальтового комплекса в реакции гидроформилирования действительно намного превысила активность индивидуальных палладиевого и кобальтового комплексов. Образование  $C_4$ -альдегидов и спиртов на катализаторе  $P_3PdCo_2(CO)_6$  (где  $P_3$  — лигандная группировка  $—O—Si(CH_2CH_2CH_2PPh_2)_3$ , закрепленная на  $SiO_2$ ) наблюдалось уже при температуре 40°C (газовая смесь  $H_2 : C_3H_6 : CO = 1 : 1 : 1$ , давление — 3 атм), в то время как катализаторы  $P_3Pd^0$  и  $P_3Co_2(CO)_6$  в этих условиях были совершенно неактивны. Селективность образования продуктов нормального строения для гетерометаллического комплекса достигала 88% [190, 191].

На основании результатов кинетических и физико-химических методов исследования была сформулирована следующая концепция механизма каталитического действия гетерометаллического комплекса [192, 193]:

- активный центр включает в себя атом палладия и кобальта, расположенные на расстоянии, допускающем их связывание между собой посредством CO в мостиковой форме;
- активация водорода и олефина протекает на атоме палладия, на нем же стабилизируется алкильный фрагмент;

- активация СО при ее внедрении по связи Pd—R происходит на атоме кобальта, на нем же стабилизируется ацильный фрагмент;
- гидрогенолиз связи Co—C(O)R протекает при участии водорода, активированного на атоме палладия.

Таким образом, действие биметаллического Pd—Co-центра подобно действию конвейера, на котором каждый участник делает свою операцию максимально профессионально: палладий — гидрирует, кобальт — карбонилирует; при этом близость их взаимного расположения обеспечивает быструю передачу «заготовки» от одного к другому.

## 2. Гидроконденсация формальдегида на комплексах металлов

Реакция гидроконденсации формальдегида



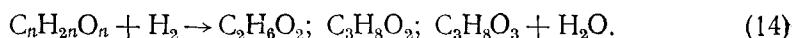
привлекает внимание исследователей как возможный метод синтеза полиолов из весьма доступного сырья — формальдегида и водорода.

Обычно реакцию (12) проводят в два этапа.

а) Конденсация формальдегида в «формозу» — смесь углеводов с числом атомов углерода в молекуле от 5 до 7:



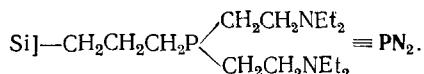
б) Гидрирование и гидрогенолиз «формозы» до полиолов, главным образом до этиленгликоля, пропиленгликоля и глицерина:



Первая стадия — конденсация формальдегида в формозу, открытая еще Бутлеровым, — легко протекает в щелочных водных растворах и катализируется гидроксидом кальция. Для осуществления второй стадии требуются гораздо более жесткие условия (давление  $\text{H}_2$  — 200 атм, температура 230—280° С, катализатор — медьсодержащие шпинели).

Механизм катализа ионами кальция (II) конденсации формальдегида изучен достаточно хорошо. Считают, что рост углеродной цепи углевода происходит при взаимодействии молекулы формальдегида с енольной формой молекулы углевода, координированной к иону Ca(II) [194]. В связи с этим возникла идея ввести в состав активного центра конденсации формальдегида ион палладия, способный катализировать гидрирование С=C-связи енола, и благодаря этому осуществить синтез полиолов по реакции (12) в одну стадию в мягких условиях.

Конденсация формальдегида протекает в средах с  $\text{pH} > 8$ . Поэтому реализация вышеуказанной идеи в «гомогенном» варианте затруднительна, так как в этих условиях большинство ионов переходных металлов, в том числе ионы палладия (II), склонны образовывать нерастворимые гидроксиды. Возникают трудности и при попытке осуществить эту идею в «гетерогенизированном» варианте. Действительно, «гетерогенизация» ионов Ca(II) как активных центров конденсации формальдегида проблематична, потому что в щелочных средах для этого иона нет подходящего лиганда, с помощью которого можно было бы закрепить его на поверхности носителя. Поэтому появляется необходимость заменить ион Ca(II) ионом другого элемента, например Cr(III), который по некоторым своим характеристикам (октаэдрическая координационная сфера, ионный радиус около 1 Å) очень близок к иону Ca(II). Учитывая способность ионов Cr(III) образовывать очень прочные комплексы с аминными лигандами устойчивые в щелочных средах, было решено использовать для осуществления реакции (12) закрепленные аминные палладий-хромовые комплексы. В качестве лиганда для синтеза гетероатомного палладий-хромового комплекса был использован закрепленный на  $\text{SiO}_2$  фосфиноамин состава



При этом предполагалось, что атом фосфора будет служить местом координации ионов Pd(0), а этиламинные лиганды будут координировать ионы Cr(III).

Экспериментальная проверка показала [194], что закреплённый палладий-хромовый комплекс  $\text{PN}_2\text{PdCr}(\text{OH})_3$ , в отличие от закреплённых монометаллических палладиевых ( $\text{P}\cdot\text{Pd}^0$ ,  $\text{P}$  — лигандная группировка —  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$ , закреплённая на  $\text{SiO}_2$ ) и хромовых ( $\text{N}_2\text{Cr}(\text{OH})_3$ ,  $\text{N}_2$  — лигандная группировка —  $\text{CH}(\text{CH}_2\text{NEt}_2)_3$ , закреплённая на  $\text{SiO}_2$ ) комплексов, а также их смеси  $\text{P}\cdot\text{Pd}^0 + \text{N}_2\cdot\text{Cr}(\text{OH})_3$ , действительно проявляет заметную (2,1 моль  $\text{H}_2/(\text{г-ат Pd}\cdot\text{ч})$ ) активность в реакции (12) при мягких условиях (температура 60°С, давление  $\text{H}_2$  — 1 атм, водный раствор формальдегида, концентрация  $\text{HCHO}$  — 0,1 М). Выход этиленгликоля при этом составил 75% на прореагировавший формальдегид.

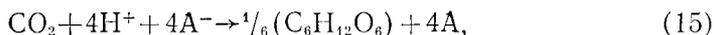
Результаты исследования физико-химическими методами состояния ионов палладия и хрома в закреплённых комплексах, а также анализ наблюдаемых кинетических закономерностей позволили заключить, что причиной синергического эффекта является близкое геометрическое расположение в гетерометаллическом активном центре фрагментов, ответственных за конденсацию формальдегида и стабилизацию енольной формы (аминные комплексы Cr(III)), с одной стороны, и за активацию водорода и гидрирование  $\text{C}=\text{C}$ -связи (фосфиновые комплексы палладия), с другой.

Преимущественное образование этиленгликоля объясняется, по-видимому, более высокой скоростью гидрирования енольной формы гликолевого альдегида по сравнению со скоростью ее взаимодействия со следующей молекулой формальдегида, приводящего к синтезу глицеральдегида. Отсутствие каталитической активности в реакции гидроконденсации формальдегида катализаторов, представляющих собой смесь закреплённых фосфиновых комплексов палладия(0) и диаминных комплексов хрома(III), можно объяснить тем, что в этом случае не реализуется близкое расположение «палладиевого» и «хромового» фрагментов.

### 3. Восстановление $\text{CO}_2$ в мягких условиях

В результате фотосинтетической «фиксации» углекислого газа путем восстановления  $\text{CO}_2$  до углеводов, которая происходит во всех растениях и фотосинтезирующих микроорганизмах, ежегодно образуется до  $10^{11}$  т сложных органических веществ [196]. Существенной особенностью природного фотосинтеза, выгодно отличающей его от большинства промышленных каталитических процессов, является его протекание в предельно мягких условиях — при температуре, близкой к комнатной и нормальных давлениях в водных растворах с рН около 7. Поражает и высокая селективность фотосинтеза.

Процесс фотосинтетической фиксации  $\text{CO}_2$  обычно описывают суммарной реакцией



где  $\text{A}^-$  — сильные одноэлектронные восстановители, образующиеся под действием света при фотокаталитическом разделении зарядов и способные вступать в обратимые реакции окисления-восстановления [196, 197].

Конечно, в настоящее время пока еще нет острой необходимости в воспроизведении реакции типа (15) в промышленных масштабах. Тем не менее интерес к искусственным системам, способным восстанавливать  $\text{CO}_2$  в мягких условиях, существенно возрос за последнее десятилетие. Это связано, прежде всего, с интенсивной разработкой фотокаталитических преобразователей солнечной энергии и возникающим отсюда естественным стремлением воспроизвести основные химические реакции, лежащие в основе природного фотосинтеза [158, 198]. Особенно интересным представляется принципиальное решение проблемы моделирования фотосинтеза растений, в которых восстановление  $\text{CO}_2$  сопряжено с окислением воды до  $\text{O}_2$ . В качестве восстановителей  $\text{A}^-$  в разрабатываемых фотокаталитических системах выступают, как правило, генерируемые

Таблица 3

Стандартные электродные потенциалы  $E^\circ$  некоторых реакций восстановления  $H^+$  и  $CO_2$  в водных растворах с рН 0 (по данным [199—202])

Электродная реакция	$E^\circ$ , В (относительно н. в. э.)
$2H^+ + 2e \rightarrow H_2$	0,00
$CO_2 + e \rightarrow CO_2^-$	-1,31
$CO_2 + 2H^+ + 2e \rightarrow CO + H_2O$	-0,12
$CO_2 + 2H^+ + 2e \rightarrow HCOOH$	-0,19
$2CO_2 + 2H^+ + 2e \rightarrow H_2C_2O_4$	-0,49
$CO_2 + 4H^+ + 4e \rightarrow HCHO + H_2O$	-0,11
$CO_2 + 6H^+ + 6e \rightarrow CH_3OH + H_2O$	-0,04
$CO_2 + 8H^+ + 8e \rightarrow CH_4 + 2H_2O$	0,17

светом сильные доноры электрона: либо восстановленные формы некоторых органических или металлокомплексных соединений, либо электроны проводимости ряда полупроводников. Еще больше работ выполнено с системами, в которых генераторами восстановителей  $A^-$  служат катоды, помещенные в реакционный объем.

Следует отметить, что исследования процесса восстановления  $CO_2$  в мягких условиях находятся еще на начальной стадии и ограничиваются, как правило, рассмотрением возможности получения в таких условиях лишь простейших соединений — монооксида углерода, формиат-иона, метанола, метана, изредка оксалат- и гликолят-ионов и т. п.

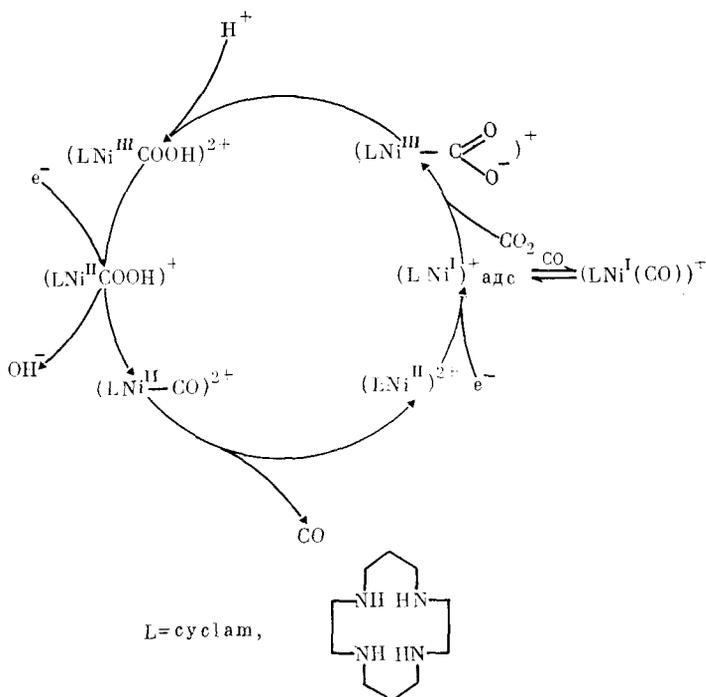
Основные трудности в реализации процесса восстановления  $CO_2$  в мягких условиях (в водных растворах карбонат- и/или бикарбонат-ионов или углекислого газа при небольшом давлении последнего) обнаруживаются даже при беглом анализе особенностей термодинамики процесса (табл. 3). За исключением случая восьмиэлектронного восстановления  $CO_2$  до метана, равновесные электрохимические потенциалы восстановления  $CO_2$  существенно более отрицательны, чем равновесный потенциал двухэлектронного восстановления ионов  $H^+$  до молекулярного водорода. Таким образом, восстановление  $H^+$  до  $H_2$  термодинамически более предпочтительно, чем любой процесс восстановления  $CO_2$  (за исключением восстановления его до метана). Ввиду высокой энергоемкости свободных продуктов одноэлектронного восстановления  $CO_2$ , равно как и других восстановленных форм  $CO_2$  при нечетном числе электронов [202, 203], для получения стабильных продуктов необходимо применять специальные катализаторы, обеспечивающие протекание многоэлектронных процессов. Вследствие отмеченной выше специфики термодинамических характеристик процессов восстановления  $CO_2$  эти катализаторы должны быть достаточно селективными, чтобы не допустить протекания конкурирующего процесса получения молекулярного водорода.

По-видимому, именно недостаточная селективность металлических электродов как катализаторов не позволила пока добиться серьезных успехов в разработке методов селективного электровосстановления  $CO_2$  на этих электродах. Как и следовало ожидать, на катодах из благородных металлов, а также железа и никеля, на которых выделение водорода осуществляется с малыми перенапряжениями, выход по току при восстановлении  $CO_2$  не превышает обычно 10%. Существенно выше селективности по отношению к восстановлению  $CO_2$  при использовании электродов из неблагородных металлов, таких как Cd, Sn, Pb, In, Zn, на которых выделение  $H_2$  происходит с высоким перенапряжением [204, 205]. Наибольшей, почти стопроцентной селективностью в отношении восстановления  $CO_2$  (в частности, до метанола) обладают, по-видимому, молибденовые катоды, но этот результат достигается лишь при низких плотностях тока (до 1 мА/см<sup>2</sup>) [199], или при проведении процесса в апротонных растворителях [204, 206].

Неудачи с использованием металлических катодов вызвали необходимость поиска других катализаторов как для гомогенного, так и для электродного восстановления  $\text{CO}_2$ . В настоящий момент в этом направлении, получившем свое развитие в самые последние годы, уже достигнут определенный прогресс. Найден довольно широкий круг соединений, способных выступать в роли катализаторов восстановления  $\text{CO}_2$  как в электрохимических, так и в фотокаталитических системах. Как и следовало ожидать, особенно перспективными оказались координационно ненасыщенные комплексы некоторых металлов переменной валентности, легко вовлекающие молекулу  $\text{CO}_2$  в свою первую координационную сферу [207, 208]. Наибольшей каталитической активностью обладают гомогенные или гетерогенизированные комплексы Co, Ni, Cu с плоскими азотсодержащими лигандами типа порфинов, фталоцианинов и тетраазамакроциклов. Так, например, исследованный в Институте катализа СО АН СССР водонерастворимый фталоцианин кобальта(II), нанесенный на графитовый катод, проявил существенную активность и селективность в реакции электрокаталитического восстановления  $\text{CO}_2$  до СО.

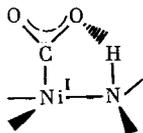
Полагают, что в присутствии катализаторов упомянутого типа восстановление  $\text{CO}_2$  происходит в несколько стадий и включает: 1) первоначальное присоединение молекулы  $\text{CO}_2$  к центральному атому металлокомплекса, предварительно восстановленному на катоде, 2) восстановление  $\text{CO}_2$  и последующий выход продукта реакции из координационной сферы комплекса с регенерацией его исходной формы. Так, для типичного катализатора такого рода — комплекса  $\text{Ni}(\text{cyclam})^{2+}$ , где cyclam — 1,4,8,11-тетраазациклотетрадекан, предложена следующая схема каталитического цикла электровосстановления  $\text{CO}_2$  до СО [209, 210] (схема 2). Доста-

Схема 2



точно надежно установлено, что субстратом для получения соединений с восстановленными формами углерода являются именно молекулы  $\text{CO}_2$ , а не карбонат- или бикарбонат-ионы из раствора. Полагают также, что протеканию процесса восстановления  $\text{CO}_2$  на названном катализаторе способствует двухцентровая координация молекулы  $\text{CO}_2$  через электрофильный центр (атом углерода) к иону Ni(I) и через основной центр

(атом кислорода) — к азотсвязанному водороду лиганда:



Тем не менее селективность восстановления  $\text{CO}_2$  на указанных катализаторах пока нельзя признать вполне удовлетворительной: значительная часть восстановителя тратится на выделение  $\text{H}_2$ , а не на восстановление  $\text{CO}_2$ . Кроме того, в продуктах такого восстановления преобладают, как и на металлических электродах,  $\text{CO}$  и простейшие органические соединения ряда  $\text{C}_1$ .

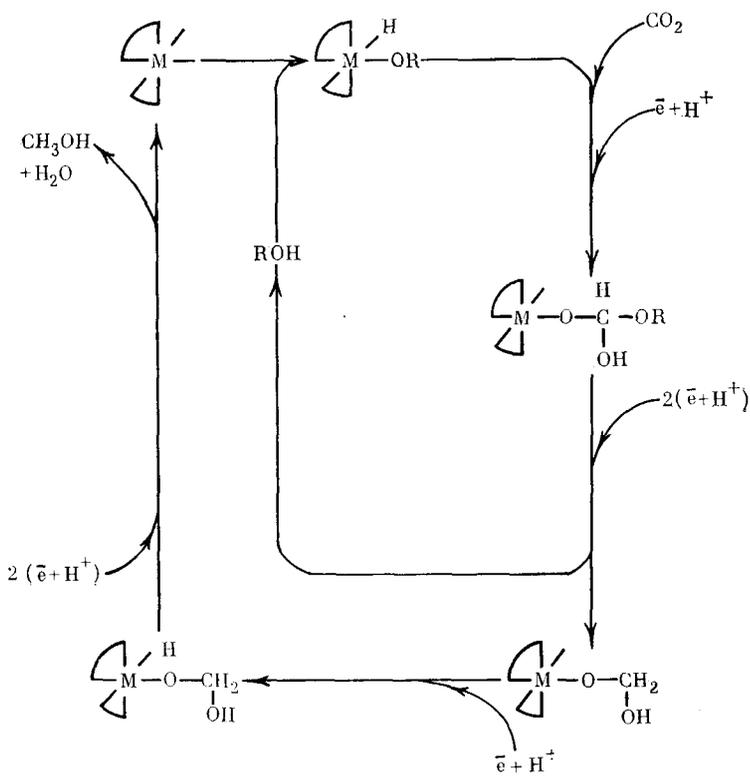
Создается впечатление, что скромность успехов в создании искусственных высокоселективных систем глубокого восстановления  $\text{CO}_2$  связана с тем, что прямое восстановление координированной молекулы  $\text{CO}_2$  не может быть достаточно эффективным в силу отмеченной выше термодинамической специфики процесса. Действительно, природа пошла по иному пути, осуществляя восстановление атомов углерода не непосредственно в самой молекуле  $\text{CO}_2$ , а в продуктах предварительного карбоксилирования некоторых органических соединений, которые можно рассматривать как сокатализаторы процесса восстановления  $\text{CO}_2$ .

Так, в классическом «цикле Кальвина» — циклической последовательности реакций, приводящих к фиксации  $\text{CO}_2$  во многих растениях, восстановлению  $\text{CO}_2$  предшествует его связывание с фосфорилированным сахаром рибулозо-1,5-дифосфатом, который далее в присутствии фермента рибулозодифосфаткарбоксилазы распадается на две молекулы 3-фосфоглицериновой кислоты; и лишь этот промежуточный продукт под действием сильного восстановителя с высокой селективностью дает сахара в качестве конечных продуктов и высвобождает исходный субстрат для карбоксилирования.

Таким образом, можно полагать, что и при разработке искусственных систем для глубокого восстановления  $\text{CO}_2$  целесообразно использовать последовательность превращений «карбоксилирование органического субстрата-сокатализатора — восстановление промежуточной карбоновой кислоты». Появились и первые экспериментальные данные, свидетельствующие о реальности такого подхода. Так, в работах [211—214] исследовано электровосстановление  $\text{CO}_2$  до метанола в присутствии гомогенных катализаторов — комплексов железа с тироном (1,2-дигидробензол-3,5-дисульфатом), оксалат- и цианид-анионами и хрома с оксалат- и хлорид-ионами. Электровосстановление происходило на электродах, пассивированных к выделению водорода нерастворимым, но электропроводящим слоем берлинской лазури  $\text{KFe}^{(II)}[\text{Fe}^{(III)}(\text{CN})_6]$ . Было обнаружено, что процесс протекает лишь в присутствии первичных спиртов и при условии, что в координационной сфере металлокомплекса, используемого в качестве гомогенного катализатора, находится по крайней мере один лабильный лиганд, способный замещаться на молекулу спирта. Так, например, каталитически активным является акватированный пентацианид железа(III) с лабильной молекулой воды в первой координационной сфере, в то время как гексацианид или нитропруссид железа(III) каталитической активности не проявляют. Молекула первичного спирта играет роль сокатализатора, а сам процесс протекает, как полагают, в соответствии со схемой 3. В данной схеме, как и при фотосинтетической фиксации  $\text{CO}_2$  происходит восстановление карбоксилированного органического соединения, которое в рассматриваемом случае координационно связано с гомогенным катализатором.

Можно ожидать, что дальнейшее развитие этого направления позволит создать в будущем достаточно селективные и поэтому практически важные системы для глубокого восстановления  $\text{CO}_2$  в мягких условиях.

Схема 3



\* \* \*

Таким образом, в последнее время достигнут значительный прогресс как в поиске новых путей превращения одноуглеродных молекул, так и в совершенствовании традиционных каталитических процессов на основе  $C_1$ -соединений. Можно надеяться, что в ближайшие годы будут разработаны новые и существенно улучшены уже освоенные промышленностью процессы с использованием соединений с одним атомом углерода.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Теддер Дж., Нехватгал А., Джуфф А. Промышленная органическая химия. М.: Мир, 1979, 700 с.
2. Пат. 4205194 США//РЖХим. 1981. 5П279П.
3. Fang Treliant, Yeh Chuin-tih.//J. Catal. 1981. V. 69. P. 227.
4. Fang Treliant, Yeh Chuin-tih.//J. Chin. Chem. Soc. 1982. V. 29. P. 265.
5. Keller G. E., Bhasin M. M.//J. Catal. 1982. V. 73. P. 9.
6. Пат. 4443644 США//РЖХим. 1985. 3П173П.
7. Пат. 4443645 США//РЖХим. 1985. 3П172П.
8. Пат. 4443646 США//РЖХим. 1985. 3П175П.
9. Пат. 4443647 США//РЖХим. 1985. 3П174П.
10. Пат. 4443648 США//РЖХим. 1985. 3П170П.
11. Пат. 4443649 США//РЖХим. 1985. 3П171П.
12. Пат. 4444984 США//РЖХим. 1985. 6Н7П.
13. Пат. 4489215 США//РЖХим. 1985. 16Н6П.
14. Пат. 2156842 Великобритания//РЖХим. 1986. 10Н10П.
15. Пат. 4495374 США//РЖХим. 1985. 18П315П.
16. Пат. 4499324 США//РЖХим. 1985. 23П295П.
17. Пат. 4517398 США//РЖХим. 1986. 6Н7П.
18. Пат. 4544786 США//РЖХим. 1986. 12Н8П.
19. Пат. 4544787 США//РЖХим. 1986. 15Н194П.
20. Пат. 4547607 США//РЖХим. 1986. 12Н10П.
21. Пат. 4547608 США//РЖХим. 1986. 12Н9П.
22. Пат. 4547611 США//РЖХим. 1986. 12Н12П.
23. Пат. 4523049 США//РЖХим. 1986. 5Н9П.

24. Пат. 4523050 США//РЖХим. 1986. 6П260П.
25. Пат. 4547610 США//РЖХим. 1986. 12Н11П.
26. *Hinsen W., Baerns M.*//Chem. Ztg. 1983. В. 107. S. 223.
27. *Hinsen W., Bytyn W., Baerns M.*//8th Intern. Congress on Catalysis. Weinheim, 1984. V. 3. P. 581.
28. Пат. 3237079 ФРГ//РЖХим. 1984. 24П210П.
29. *Carreiro J. A. S. P., Baerns M.*//React. Kinet. and Catal. Lett. 1987. V. 35. P. 349.
30. Пат. 35345306 ФРГ.
31. *Сулейманов А. И., Алиев С. М., Соколовский В. Д.* Окислительная дегидродимеризация метана в высшие углеводороды на Mg-содержащих катализаторах//Рукопись деп. в ВНИИТИ. 11.10.85, № 7220-В85.
32. *Кирик Н. П., Анищук А. Г., Иванова А. С.*//Всесоюз. совещ. «Химический синтез на основе одноуглеродных молекул»: Тез. докл. М.: Наука, 1984. С. 75.
33. *Ito T., Lunsford J. H.*//Nature. 1985. V. 314. P. 721.
34. *Ito T., Lunsford J. H.*//Shokybai (Catalyst). 1985. V. 27. P. 443.
35. *Ito T., Wang J.-X., Lin C.-H. et al.*//J. Amer. Chem. Soc. 1985. V. 107. P. 5062.
36. *Emesh I. I. A., Amenomiya Yo.*//J. Phys. Chem. 1986. V. 90. P. 4785.
37. *Lin C.-H., Campbell K. D., Wang J.-X., Lunsford J. H.*//Ibid. P. 534.
38. *Moriyama T., Takasaki N., Iwamatsu E., Aika K.*//Chem. Lett. 1986. P. 1165.
39. *Asami K., Hashimoto S., Shikada T. et al.*//Ibid. 1986. P. 1233.
40. *Миначев Х. М., Усачев Н. Я., Ходаков Ю. С. и др.*//Изв. АН СССР, Сер. хим. 1985. С. 1986.
41. *Otsuka K., Jinno K., Morikawa A.*//Chem. Lett. 1985. P. 499.
42. *Otsuka K., Jinno K., Morikawa A.*//J. Catal. 1986. V. 100. P. 353.
43. *Otsuka K., Liu Q., Hatano M., Morikawa A.*//Chem. Lett. 1986. P. 467.
44. *Imai H., Tagawa T.*//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1986. P. 52.
45. *Imai H., Tagawa T., Kamide N.*//Proc. 8th Japan — USSR Catalysis Seminar. Tokyo, 1986. P. 139.
46. Пат. 4544784 США//РЖХим. 1986. 10Н9П.
47. Пат. 4544785 США//РЖХим. 1986. 15Н22П.
48. *Otsuka K., Liu Q., Hatano M., Morikawa A.*//Chem. Lett. 1986. P. 903.
49. *Otsuka K., Liu Q., Morikawa A.*//Inorg. chim. acta. 1986. V. 118. P. L23.
50. *Otsuka K., Hatano M., Liu Q., Morikawa A.*//Proc. 8th Japan — USSR Catalysis Seminar. Tokyo, 1986. P. 1.
51. *Otsuka K., Liu Q., Morikawa A.*//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1986. P. 586.
52. *Bytyn W., Baerns M.*//Appl. Catal. 1986. V. 28. P. 199.
53. *Driscoll D. J., Martir W., Wang J.-X., Lunsford J. H.*//J. Amer. Chem. Soc. 1985. V. 107. P. 58.
54. *Driscoll D. J., Martir W., Wang J.-X., Lunsford J. H.*//Adsorption and catalysis on oxide surfaces. Amsterdam, Proc. Symp. Uxbridge, June 28—29, 1984. а. о.: Elsevier, 1985. P. 403.
55. *Driscoll D. J., Lunsford J. H.*//J. Phys. Chem. 1985. V. 89. P. 4415.
56. *Jones C. A., Leonard J. J., Sojfranko J. A.*//J. Catal. 1987. V. 103. P. 311.
57. *Sojfranko J. A., Leonard J. J., Jones C. A.*//Ibid. P. 302.
58. *Синев М. Ю., Воробьева Г. А., Корчак В. Н.*//Кинетика и катализ. 1986. Т. 27. С. 1164.
59. *Синев М. Ю., Корчак В. Н., Крылов О. В.*//IV Всесоюз. конф. по механизму каталитических реакций: Тез. докл. М.: ИХФ АН СССР, 1986. Ч. 2. С. 27.
60. *Krylov O. V.*//React. Kinet. and Catal. Lett. 1987. V. 35. P. 315.
61. *Синев М. Ю.* Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1987, 23 с.
62. *Синев М. Ю., Корчак В. Н., Крылов О. В.*//Кинетика и катализ. 1986. Т. 27. С. 1274.
63. *Buevskaya O. V., Suleimanov A. I., Aliev S. M., Sokolovskii V. D.*//React. Kinet. and Catal. Lett. 1987. V. 33. P. 223.
64. *Suleimanov A. I., Ismailov E. G., Aliev S. M., Sokolovskii V. D.*//Ibid. 1987. V. 34. P. 51.
65. *Sokolovskii V. D.*//Ibid. 1987. V. 35. P. 337.
66. *Sokolovskii V. D., Bulgakov N. N.*//Ibid. 1977. V. 6. P. 65.
67. *Chang L. D.*//Catal. Rev.-Sci. Eng. 1983. V. 25. P. 1.
68. *Ионе К. Г.* Полифункциональный катализ на цеолитах. Новосибирск.: Наука, 1982. 268 с.
69. *Миначев Х. М., Кондратьев Д. А.*//Успехи химии. 1983. Т. 52. С. 1921.
70. *Ионе К. Г., Вострикова Л. А.*//Там же. 1987. Т. 56. С. 393.
71. *Брагин О. В., Васина Т. В., Исаков Я. И. и др.*//Изв. АН СССР, Сер. хим. 1982. С. 954.
72. *Тонкопрядченко В. В., Левинчук М. И.*//III Всесоюз. конф. «Применение цеолитов в катализе»: Тез. докл. М.: Наука, 1985. С. 178.
73. *Шепелев С. С., Ионе К. Г.*//Кинетика и катализ, 1984. Т. 15. С. 347.
74. *Шепелев С. С., Ионе К. Г.*//V Нефтехимический симпозиум. соц. стран.: Тез. докл. София. 1986. С. 94.
75. А. с. 950707 СССР//Опублик. в Б. И. 1982. № 30. С. 67.
76. *Anderson J. R., Tsai P.*//Appl. Catal. 1985. V. 19. P. 141.
77. *Lorand G.*//Ind. and Eng. Chem. 1925. V. 17. P. 430.
78. *Плотников В. А., Иванов К. Н.*//Журн. общ. химии. 1931. Т. 1. С. 826.
79. *Плотников В. А., Иванов К. Н.*//Журн. прикл. химии. 1931. Т. 8. С. 119.
80. *Stroup J. D.*//J. Amer. Chem. Soc. 1949. V. 71. P. 569.

81. Brihta J., Vranjagan D., Pend B.//Ark. Cemi. 1953. V. 25, № 121. С. А. 1954. V. 48. № 11166.
82. Natta G.//Catalysis./Ed. P. H. Emmet. N. Y.: Reinhold Publ. Corp. 1955. V. 3. P. 349.
83. Бондарь П. Г., Маркова А. С., Лелека В. Э., Рыжак И. А.//Катализ и катализаторы. Киев.: Наук. думка. Вып. 17. С. 78.
84. Шишков Д. С., Ставракева Д. А., Касабова Н. А.//Кинетика и катализ. 1980. Т. 21. С. 1559.
85. Пат. 34000 Польша//С. А. 1949. V. 43. 8594h.
86. Ивановский Т. П., Брауде Т. Е., Семенова Т. А., Людковская В. Г.//Проблемы кинетики и катализа. 1980. Т. 10. С. 90.
87. Костров В. В., Кириллов И. П., Алексеев А. М.//Химия и хим. технология. 1967. Т. 10. С. 1027.
88. Herman R. G., Simmons G. W., Klier K.//Proc. 7th Intern. Congress on Catalysis. Токуо, 1980. Прер. А-32.
89. Пат. 52-120264 Япония//РЖХим. 1982. 6Л259П.
90. Гвасалия Л. И., Кусрашвили М. А.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1982. Т. 8. С. 211.
91. Семенова Т. А., Маркина М. И., Людковская Б. Г. и др.//Методы исследования катализаторов и каталитических реакций. Новосибирск: Наука, 1965. Т. 2. С. 346.
92. Uchida H., Tsogai N., Oba M., Hasegawa J.//Bull. Chem. Soc. Jap. 1967. V. 40. P. 1985.
93. Цыбина Е. Н., Петрищева Т. С., Черныш А. С. и др.//Хим. пром-сть. 1973. № 4. С. 257.
94. Щибря Г. Г., Максимов Н. П., Дадугина Н. Г. и др.//Кинетика и катализ. 1975. Т. 16. С. 979.
95. Иванович Ж. Ф., Путанов П. С., Герак Р. М., Цурик М.//Гласник Хемийского Друштва. Београд. 1978. Т. 43 (4). С. 127.
96. Шишков Д. С., Касабова Н. А., Гатев Е. М.//Кинетика и катализ. 1979. Т. 20. С. 521.
97. Andrew S. P. S. Plenary Lecture at the Post Congress Symposium of the 7th International Congress on Catalysis. Osaka. 1980.
98. Fleisch T. H., Mieville R. L.//J. Catal. 1984. V. 90. P. 165.
99. Семенова Т. А., Людковская Б. Г., Маркина М. И. и др.//Кинетика и катализ. 1977. Т. 18. С. 1014.
100. Campbell D. S.//Ind. and Chem. Process. Des. Develop. 1970. V. 9. P. 588.
101. Семенова Т. А., Комова З. В., Василевич А. А., Людковская В. Г.//Хим. пром-сть. 1979. № 8. С. 505.
102. Василевич А. А., Комова З. В., Зрелова И. П., Семенова Т. А.//Кинетика и катализ. 1978. Т. 19. С. 1512.
103. Leherle G., Derie D., Dvoigneaud P. H.//Preparation of Catalysts./Ed. Delmon B. et al. Amsterdam: Elsevier Sci. Publ. Comp. 1976. P. 303.
104. Щибря Г. Г., Алексеев А. М., Людковская Б. Г. и др.//Кинетика и катализ. 1980. Т. 21. С. 231.
105. Юрьева Т. М., Боресков Г. К., Грувер В. Ш.//Там же. 1969. Т. 10. С. 294.
106. Юрьева Т. М., Боресков Г. К., Поповский В. В. и др.//Там же. 1971. Т. 12. С. 140.
107. Боресков Г. К., Юрьева Т. М., Чигрина В. А., Давыдов А. А.//Там же. 1978. Т. 19. С. 915.
108. Кеччик С. В., Плясова Л. М., Юрьева Т. М. и др.//Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1983. Вып. 6. С. 109.
109. Keitchik S. V., Minyukova T. P., Kuznetsova L. I. et al.//React. Kinet. and Catal. Lett. 1982. V. 19. P. 345.
110. Yurieva T. M., Minyukova T. P.//Ibid. 1985. V. 29. P. 55.
111. Garbassi F., Petrinin G.//J. Catal. 1984. V. 90. P. 106.
112. Herman R. G., Klier K., Simmons G. W. et al.//Ibid. 1979. V. 56. P. 407.
113. Кеччик С. В., Плясова Л. М., Юрьева Т. М. и др.//Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1984. Вып. 1. С. 36.
114. Okamoto Y., Fukino K., Imanaka T., Teranishi S.//J. Phys. Chem. 1983. V. 87. P. 3740; P. 3748.
115. Кеччик С. В., Плясова Л. М., Юрьева Т. М. и др.//Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1984. Вып. 4. С. 37.
116. Andreev A., Schopov P., Schischkov P.//Z. Chem. 1980. B. 16. S. 457.
117. Kuznetsova L. I., Yurieva T. M., Minyukova T. P. et al.//React. Kinet. and Catal. Lett. 1982. V. 19. P. 355.
118. Торопов Н. А.//Диаграммы состояний силикатных систем. Л.: Наука, 1969. Вып. 1. С. 138.
119. Menta S., Simmons G. W., Klier K., Herman R. G.//J. Catal. 1979. V. 57. P. 339.
120. Yurieva T. M.//React. Kinet. and Catal. Lett. 1983. V. 23. P. 267.
121. Пат. 1366367 ФРГ//РЖХим. 1975. 13Н18П.
122. Busetto G., Del Piero G., Manara G. et al.//J. Catal. 1984. V. 85. P. 260.
123. Himerfarb P. B., Simmons G. W., Klier K., Herman R. G.//Ibid. 1985. V. 93. P. 442.
124. Hadzhieva F. S., Anufrienko V. F., Yurieva T. M. et al.//React. Kinet. and Catal. Lett. 1986. V. 30. P. 85.
125. Litvak G. S., Minyukova T. P., Demeshkina M. P. et al.//Ibid. 1986. V. 31. P. 403.
126. Boudart M., Derovane E. G., Indovina V., Walters A. B.//J. Catal. 1975. V. 39. P. 115.
127. Шичкаренко В. Г., Ануфриенко В. Ф.//Тсорт. и эксперим. химия. 1976. Т. 12. С. 270.

128. Okamoto Y., Fukino K., Imanaka T., Teranishi S.//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1982. P. 1405.
129. Petrini G., Garbassi F.//J. Catal. 1984. V. 90. P. 113.
130. Arai G., Monnier J. R., Preuss D. R.//Ibid. 1986. V. 98. P. 563.
131. Clausen B. S., Lengeler B., Rasmussen B. S.//J. Phys. Chem. 1985. V. 89. P. 2319.
132. Турченинов А. Л., Шпиро Е. С., Некрасов Н. В. и др.//Докл. АН СССР. 1987. Т. 296. С. 165.
133. Давыдов А. А., Боресков Г. К., Юрьева Т. М., Рубене Н. А.//Там же. 1977. Т. 236. С. 1402.
134. Саломатин Г. И., Соболевский В. С., Лафер Л. И., Якерсон В. И.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1980. С. 1988.
135. King H. H.//Catal. Rev.-Sci. Eng. 1980. V. 20(2). P. 235.
136. Klier K.//Adv. Catal. 1982. V. 31. P. 243.
137. Фасман А. Б., Калина М. М., Миначев Х. М. и др.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1979. С. 244.
138. Фасман А. Б., Калина М. М., Ермолаев В. Н. Рукопись деп. в ВИНТИ. 1982. № 921-82.
139. Friedrich J. B., Wainwright M. S., Yuong D. J.//J. Catal. 1983. V. 80. P. 1.
140. Friedrich J. B., Wainwright M. S., Young D. J.//Ibid. 1983. V. 80. P. 14.
141. Матрос Ю. Ш.//Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева. 1977. Т. 22. С. 576.
142. Boreskov G. K., Matros Yu. Sh.//Catal. Rev.-Sci. Eng. 1983. V. 25 (4). P. 551.
143. Матрос Ю. Ш. Каталитические процессы в нестационарных условиях. Новосибирск: Наука, 1987. 230 с.
144. Киселев О. В., Матрос Ю. Ш.//Математическое моделирование химических реакторов. Новосибирск: Наука, 1984. С. 25.
145. А. с. 1249010 СССР//Опубл. в Б. И. 1986. № 29. С. 97.
146. Померанцев В. М., Мухленов В. П., Трабер Д. Т.//Журн. прикл. химии. 1963. Т. 36. С. 754.
147. Розенфельд М. Г., Русов М. Т.//Катализ и катализаторы. Киев: Наук. думка, 1972. Вып. 9. С. 59.
148. Каган Ю. Б., Либеров Л. Г., Сливинский Е. В. и др.//Докл. АН СССР. 1975, Т. 221. С. 1093.
149. Розовский А. Я.//Хим. пром-сть. 1980. № 11. С. 652.
150. Малиновская О. А., Розовский А. Я., Золотарский И. А. и др.//Кинетика и катализ. 1987. Т. 28. С. 970.
151. Матрос Ю. Ш. Нестационарные процессы в каталитических реакторах. Новосибирск: Наука, 1982.
152. Боресков Г. К., Матрос Ю. Ш., Накрохин В. Б. и др.//Хим. пром-сть. 1977. № 1. С. 48.
153. А. с. 448705 СССР.//Опубл. в Б. И. 1978. № 25. С. 231.
154. Бибин В. Н., Попов Б. И., Бесков В. С. и др.//Парциальное окисление углеводов: Методические и математические вопросы кинетики. Новосибирск: Институт катализа СО АН СССР, 1973. С. 56.
155. Бибин В. Н., Попов Б. И.//Кинетика и катализ. 1969. Т. 10. С. 1326.
156. Матрос Ю. Ш.//Катализаторы и каталитические процессы. Новосибирск: Институт катализа СО АН СССР. 1977. С. 111.
157. Матрос Ю. Ш., Кириллов В. А., Гавриленко М. И.//Хим. пром-сть. 1974. № 9. С. 57.
158. Фотокаталитическое преобразование солнечной энергии. Ч. 1. Химические и биологические методы//Под ред. Замараева К. И. и Пармона В. Н. Новосибирск: Наука, 1985. 195 с.
159. Аристов Ю. И., Пармон В. Н., Аникеев В. И. и др.//Горизонты в катализе. Новосибирск: Институт катализа СО АН СССР, 1986. С. 16.
160. Аникеев В. И., Пармон В. Н., Аристов Ю. И. и др.//Докл. АН СССР. 1986. Т. 289. С. 158.
161. Аникеев В. И., Кузьмин В. А., Кириллов В. А. и др.//Там же. 1987. Т. 293. С. 1427.
162. Вольпин М. Е., Моисеев И. И., Шилов А. Е.//Журн. Всесоюз. Хим. о-ва им. Д. И. Менделеева. 1980. Т. 25. С. 515.
163. Моисеев И. И.//Там же. 1982. Т. 27. С. 69—86.
164. Моисеев И. И. П-комплексы в жидкофазном окислении олефинов. М.: Наука, 1970. 240 с.
165. Вольпин М. Е., Шур В. Б.//Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева. 1967. Т. 12. С. 31.
166. Жаворонков Н. М., Моисеев И. И.//Координац. химия. 1978. Т. 4. С. 803.
167. Шилов А. Е.//Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева. 1977. Т. 22. С. 521.
168. Долгоплоск Б. А.//Кинетика и катализ. 1981. Т. 22. С. 807.
169. Хидекель М. Л.//Там же. 1980. Т. 21. С. 53.
170. Лихолобов В. А., Ермаков Ю. И.//Там же. 1980. Т. 21. С. 904.
171. Лихолобов В. А., Еременко Н. К., Зудин В. Н.//Изв. СО АН СССР. Сер. хим. 1976. Вып. 3. С. 102.
172. Зудин В. Н., Лихолобов В. А., Ермаков Ю. И.//Кинетика и катализ. 1977. Т. 18. С. 921.
173. Зудин В. Н., Лихолобов В. А., Ермаков Ю. И., Еременко Н. К.//Там же. 1977. Т. 18. С. 524.
174. Nieber W., Leutert F.//Z. anorg. und allg. Chem. 1932. B. 204. S. 145.

175. *Имянитов Н. С., Кубаев Б. Е., Рудковский Д. М.*//Журн. прикл. химии. 1967. Т. 40. С. 2871.
176. *Cheng C.-H., Eisenberg R.*//J. Amer. Chem. Soc. 1978. V. 100. P. 5968.
177. *Чепайкин Е. Г., Безрученко А. П., Хидекель М. Л.*//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1980. С. 2666.
178. *Joshida T., Okano T., Ueda J., Otsuka S.*//J. Amer. Chem. Soc. 1981. V. 103. P. 3411.
179. *Мусеев И. И., Варгафтик М. Н., Гентош О. И. и др.*//Докл. АН СССР, 1977. Т. 237. С. 645.
180. *Зудин В. Н., Лихолобов В. А., Ермаков Ю. И.*//Кинетика и катализ. 1979. Т. 20. С. 1599.
181. *Данилюк А. Ф., Лихолобов В. А., Ермаков Ю. И.*//Там же. 1977. Т. 18. С. 252.
182. *Зудин В. Н., Лихолобов В. А., Мاستихин В. М. и др.*//Координац. химия. 1979. Т. 5. С. 432.
183. *Zudin V. N., Chinakov V. D., Likhobolov V. A. et al.*//J. Organometal. Chem. 1985. V. 289. P. 425.
184. *Зудин В. Н., Лихолобов В. А., Ермаков Ю. И.*//Кинетика и катализ. 1979. Т. 20. С. 805.
185. Пат. 3059031 США//С. А. 1963. V. 58. 6698d.
186. *Zudin V. N., Il'nic'h G. N., Likhobolov V. A., Yermakov Yu. I.*//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1984. P. 545.
187. *Ермаков Ю. И., Лихолобов В. А.*//Кинетика и катализ. 1980. Т. 21. С. 1208.
188. *Paulic F. E.*//Catal. Rev. 1972. V. 6. P. 49.
189. *Maitlis P. M.* The organic chemistry of palladium. N. Y.: Acad. Press, 1971. V. 1. 319 p.; V. 2. 216 p.
190. *Moroz B. L., Semikolenov V. A., Likhobolov V. A., Yermakov Yu. I.*//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1982. P. 1286.
191. *Moroz B. L., Shumilo O. N., Paukshtis E. A. et al.*//Proc. 5th Intern. Sympos. on Relations between homogeneous and heterogeneous catalysis, Novosibirsk, 1986/Eds. Yermakov Yu. I., Likhobolov V. A. Utrecht: VNU Sci. Press, 1986.
192. *Moroz B. L., Mudrakovskii I. L., Bulgakova L. I. et al.*//Proc. 6th Intern. Sympos. on Relation between homogeneous and heterogeneous catalysis. Sofia. 1987./Eds. Shorov D., Andreev A., Palazov A., Petrov L. Sofia, PNBAS 1987. Part 2. P. 25.
193. *Likhobolov V. A., Zakharov V. A.*//React. Kinet. and Catal. Lett. 1987. V. 35. P. 153.
194. *Partridge R. D., Weiss A. H., Todd D.*//J. Carbohydr. Res. 1972. V. 24. P. 29.
195. *Лихолобов В. А., Семиколенов В. А., Ермаков Ю. И.* Катализ и каталитические процессы производства химико-фармацевтических препаратов: Сб. докл. 1-ой Всесоюзн. конф. Ташкент, 17—18 апреля, 1985 г. М.: ЦБНТИМП, 1985. Ч. 1. С. 15.
196. Физико-химические и прикладные проблемы фотосинтеза: Сб. статей.//Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева. 1986. Т. 31. С. 482(1—108).
197. Фотосинтез/Под ред. Говинджи. М.: Мир, 1987. Т. 1, 2. 1500 с.
198. *Халманн М.*//Энергетические ресурсы сквозь призму фотохимии и катализа/Под ред. Гретцеля М. М.: Мир, 1986. С. 549.
199. *Рабинович В. А., Хавин З. Я.*//Краткий химический справочник. М.: Химия. 1978. С. 329.
200. *Summers D. P., Leach S., Frese K. W.*//J. Electroanal. Chem. 1986. V. 205. P. 219.
201. *Haggin F.*//Chem. Eng. News. 1985. V. 63. P. 29.
202. *Бендерский В. А., Кривенко А. Г.*//Докл. АН СССР. 1986. Т. 291. С. 1395.
203. *Станкевич И. В., Лысяк Т. В., Александров Г. Г., Коломников И. С.*//Журн. структур. химии. 1978. Т. 19. С. 908.
204. *Egging B. R., McNeill F.*//J. Electroanal. Chem. 1983. V. 148. P. 17.
205. *Hori Y., Kikuchi K., Suzuki S.*//Chem. Lett. 1985. № 11. P. 1695; 1986. № 6. P. 897.
206. *Майорова Н. А., Хазова О. А., Васильев Ю. Б.*//Электрохимия. 1986. Т. 22. С. 1196.
207. *Коломников И. С., Куколев В. П., Вольпин М. Е.*//Успехи химии. 1975. Т. 44. С. 903.
208. *Коломников И. С., Григорян М. Х.*//Там же. 1978. Т. 47. С. 603.
209. *Pearce D. J., Pletcher D.*//J. Electroanal. Chem. 1986. V. 197. P. 317.
210. *Beley M., Collin J.-P., Ruppert R., Sauvage J.-P.*//J. Amer. Chem. Soc. 1986. V. 108. P. 7461.
211. *Ogura K.*//Shokybai (Catalyst). 1986. V. 28. P. 9.
212. *Ogura K., Takagi M.*//J. Electroanal. Chem. 1986. V. 201. P. 359; V. 206. P. 209.
213. *Ogura K., Yoshida I.*//J. Mol. Catal. 1986. V. 34. P. 67; P. 309.
214. *Ogura K., Takamagari K.*//J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1986. № 8. P. 1519.

Институт катализа СО АН СССР,  
Новосибирск