

Гетерогенно-каталитические реакции диоксида углерода

О.В.Крылов, А.Х.Мамедов

Институт химической физики им. Н.Н.Семенова Российской академии наук

117977 Москва, ул. Косыгина, 4, факс (095) 938–2156

Институт нефтехимических процессов им. Ю.Г.Мамедалиева Академии наук Азербайджана

370604 Баку, ул. Тельнова, 30, Азербайджан

Рассмотрены важнейшие классы гетерогенно-каталитических реакций с участием CO_2 : встраивание CO_2 по связям $\text{C}-\text{C}$, $\text{C}-\text{H}$, $\text{C}-\text{N}$ с образованием карбонил- и карбоксилсодержащих соединений и окисление с помощью CO_2 других молекул. С точки зрения использования диоксида углерода как химического сырья и с точки зрения решения экологических проблем его утилизации из газовых выбросов в атмосферу более перспективны реакции второго класса. Подробно рассмотрены изученные авторами реакции окисления углеводородов C_1-C_7 и спиртов C_1-C_2 с помощью CO_2 . В этих реакциях наиболее эффективны катализаторы на основе оксидов марганца. Библиография — 231 ссылка.

Оглавление

I. Введение	935
II. Использование диоксида углерода	936
III. Взаимодействие диоксида углерода с водородом	938
IV. Взаимодействие диоксида углерода с метаном	943
V. Взаимодействие диоксида углерода с другими парафинами	946
VI. Окислительные реакции диоксида углерода с другими соединениями	952
VII. Заключение	955

I. Введение

Большой интерес к гетерогенно-каталитическим реакциям CO_2 вызван двумя причинами: 1) необходимостью борьбы с парниковым эффектом и 2) истощением ресурсов углеродного сырья. Рассмотрим обе эти причины.

1. Экологическое значение диоксида углерода

В мае 1992 г. 143 страны подписали в Рио-де-Жанейро соглашение о контроле за глобальным потеплением и об уменьшении выбросов диоксида углерода в атмосферу. Наиболее крупным эмиттером углекислоты являются США, которые поставляют в атмосферу 26.7% всех выбросов или около 1.6 млрд. т в год.¹

В последнее время опубликован ряд статей о возможных последствиях глобального потепления. Рассматривалось, в частности,^{2,3} влияние выбросов CO_2 на изменения климатических зон на территории бывшего СССР. На первый взгляд, выводы выглядят не очень пугающими. В большинстве районов, за исключением высокогорных и, возможно,

самого центра Европейской России, повышение температуры на несколько градусов приведет скорее к благоприятным, чем к отрицательным последствиям: увеличится число осадков и, в конечном счете, урожайность сельскохозяйственных культур; не так страшно выглядит и возможное подтопление приморских регионов.

Следует сказать, что существует и иная точка зрения на последствия парникового эффекта. Отмечается, например,⁴ что в истории Земли были периоды, когда среднее содержание CO_2 в пять раз превышало существующее. Периоды интенсивной эмиссии CO_2 совпадали с усилением вулканической деятельности и приводили к расцвету многочисленных форм жизни. В дискуссиях по этому вопросу российские ученые занимают более «мягкую» позицию, чем зарубежные. Однако Россия не может рассматривать себя как изолированное сообщество, и если на международном уровне (конференция в Рио-де-Жанейро) принято решение о необходимости сокращения выбросов парниковых газов, то в этом процессе неизбежно должна принять участие и Россия — третий, после США и Западной Европы, эмиттер углекислоты. Заметим также, что выделяющийся CO_2 будет частично поглощаться гидросферой, литосферой и биосферой (см. схему). Расчеты, однако, показывают, что это поглощение не компенсирует выделение. В атмосфере остается около 57% выделившегося CO_2 . Ниже приведена схема перераспределения диоксида углерода в природных объектах (все цифры даны в пересчете на углерод).

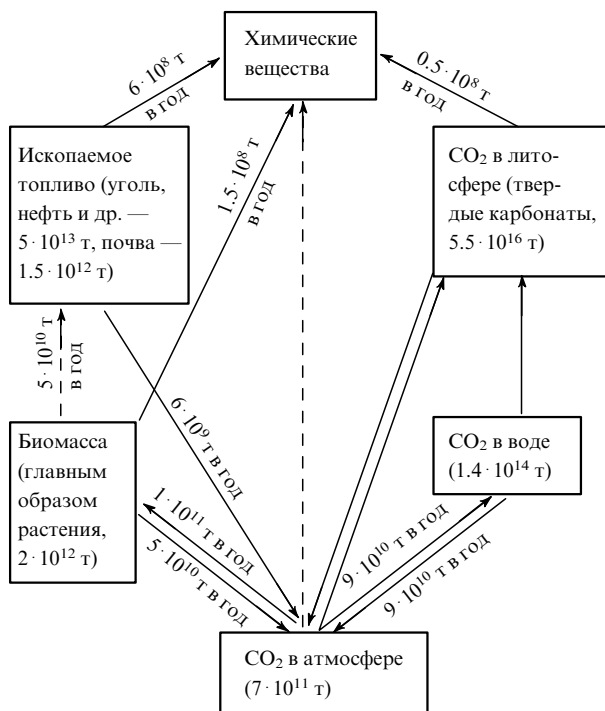
Диоксид углерода — не единственное вещество, определяющее парниковый эффект: на долю CO_2 приходится ~50%, около 24% составляют фреоны (хлорфторуглероды) и N_2O , 15% дает метан. В настоящее время во всем мире ведутся интенсивные исследования по замене фреонов другими хладагентами, так как фреоны разрушают озоновый

О.В.Крылов. Доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник лаборатории комплексных гетерогенных катализаторов ИХФ РАН. Телефон (095) 939–7168

А.Х.Мамедов. Доктор химических наук, главный научный сотрудник Института нефтехимических процессов АН Азербайджана.

Область научных интересов авторов: химическая физика поверхности, гетерогенный катализ, молекулярная спектроскопия.

Дата поступления 27 декабря 1994 г.



слой в тропосфере. Что касается метана, то его молекула поглощает больше солнечной радиации, чем молекула CO_2 , поэтому по мере дальнейшего развития промышленности и сельского хозяйства его роль в парниковом эффекте может даже превзойти роль CO_2 .

Известный бельгийский ученый Дельмон,⁵ рассматривая различные способы уменьшения парникового эффекта, отметил, что для его снижения на 3% необходимо либо 1) уменьшить темп вырубки лесов на 25%, либо 2) ликвидировать все посадки риса, либо 3) убить всех жвачных животных, либо 4) уменьшить мировое потребление энергии на 7%. Из четырех рассмотренных путей реальны только первый и четвертый, хотя оба очень нелегки. Интересно, что если пойти по третьему пути, то в этом случае, как показывают расчеты, поставленная цель уменьшения эмиссии парниковых газов на 3% не достигается. В связи с этим задачи сокращения вырубки лесов и развития атомной энергетики являются весьма важными. Нельзя также не отметить, что с экологической точки зрения атомная энергетика намного предпочтительнее тепловой.

Мощными загрязнителями атмосферы являются отходящие газы промышленности, электростанций и транспорта. На первом месте по масштабу вредного действия на атмосферу стоят выхлопные автомобильные газы.⁶ Наиболее нежелательными составляющими выхлопных газов являются углеводороды, CO и NO , и в настоящее время усилия многих научных коллективов направлены на борьбу именно с этими газами. Об уменьшении же выхлопов CO_2 вопрос практически не ставится.

Конечно, частичным решением большого числа экологических проблем, в том числе и проблемы парникового эффекта, мог бы стать отказ от автомобильного транспорта как средства индивидуального передвижения и переход на коллективные виды транспорта, однако к такому решению мировое сообщество пока не готово. Не исключено, что этот вопрос возникнет в XXI веке, если продолжится существующая тенденция роста народонаселения, энергопотребления и ухудшения экологической обстановки.

2. Диоксид углерода как сырье

Второй причиной повышенного интереса к химической переработке диоксида углерода является его использование в качестве сырья. Независимо от проблемы парникового эффекта, диоксид углерода следует рассматривать как важнейший источник химического сырья в будущем. Запасы нефти и угля быстро исчерпываются. В настоящее время они оцениваются в $(5 \div 10) \cdot 10^{12}$ т в пересчете на углерод. Вслед за нефтью и углем кончатся и запасы природного газа. Общее же количество CO_2 в атмосфере и океане составляет $\sim 1.5 \cdot 10^{14}$ т (по углероду), т.е. на полтора порядка больше, а в литосфере его еще на два порядка больше (см. схему).

Широкомасштабному применению CO_2 в качестве сырья, несмотря на громадные запасы, препятствует его низкая концентрация в атмосфере, составляющая всего 0.03% в сегодняшней «допарниковой» атмосфере (338.6 млн^{-1} в 1980 г.). В литосфере CO_2 находится в концентрированном состоянии в виде природных карбонатов, однако разложение карбонатов требует больших затрат энергии. Наиболее перспективными источниками CO_2 как сырья, вероятно, являются отходящие газы, а также природные газы. Содержание CO_2 в природном газе некоторых месторождений достигает 30%.

Чтобы стимулировать работы по химическому использованию CO_2 в США предполагается ввести специальный налог в размере 13 долларов (в ценах 1992 г.) за баррель нефтяного эквивалента потребления топлива (или 57 долларов на тонну условного топлива). Если поставить задачу снижения выбросов CO_2 к 2010 г. на 10%, то при величине выбросов 8.17 млрд.т потребуются увеличить налог до 44–155 долларов за баррель, что ляжет тяжелым бременем на налогоплательщиков.⁷

Европейское Сообщество в конце сентября 1991 г. после двухлетних дебатов приняло дифференцированный налог на энергопотребление, который с 1993 по 2000 г. будет постоянно увеличиваться. Целью является стабилизация выброса CO_2 на уровне 1990 г.⁸

Большая программа по использованию CO_2 принята в Японии.⁹ Наибольшее внимание уделяется химическим методам переработки CO_2 , рассматривается также возможность его закачки в пласты для увеличения добычи нефти, а также закачки в океан. Последний вариант, в частности, можно осуществить с помощью микроорганизмов, фиксирующих CO_2 . Большинство проектов предусматривает закачку CO_2 в глубокие слои океана (глубже 1000 м), при этом на границе CO_2 –океанская вода образуются гидраты $\text{CO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 5 \div 6$), препятствующие растворению диоксида углерода в воде.¹⁰

Таким образом, необходимость как борьбы с парниковым эффектом, так и использования в промышленности новых видов сырья требует вовлечения в химическую переработку больших количеств CO_2 . В чистом виде диоксид углерода используют пока мало. Его применяют как растворитель, экстрагент, как холодильное средство, а также для создания углекислотной атмосферы в парниках.

II. Использование диоксида углерода

1. Диоксид углерода в химической промышленности

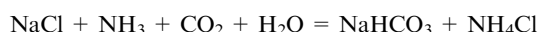
Наиболее крупными промышленными потребителями CO_2 являются производства карбамида, кальцинированной соды и салициловой кислоты. Во всех этих производствах CO_2 получают не из атмосферы, а из вторичных газов промышленности и из твердых карбонатов (главным образом из известняка). Вопрос об использовании CO_2 , выделяющегося при сжигании топлива, пока просто не ставился в технологическом плане.

Мировой объем производства карбамида (мочевины) составляет 110 млн. т в год. Карбамид образуется при взаимодействии CO_2 с аммиаком под давлением 200 атм при 200°C .



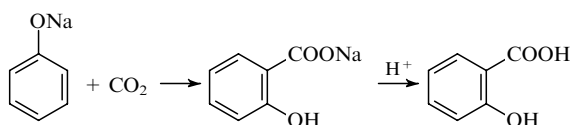
Производство карбамида является хорошим примером использования CO_2 не из внешнего источника, а из ресурсов того же завода. После конверсии CO водяным паром водород поступает на синтез аммиака, а CO_2 — на производство карбамида.

Другое крупное производство, связанное с использованием CO_2 в качестве сырья, это получение кальцинированной соды методом Сольве. Мировое производство кальцинированной соды составляет около 30 млн. т в год. Компонентами реакции наряду с CO_2 являются NaCl (в виде рассола) и аммиак.

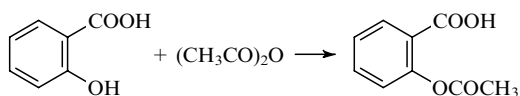


Прокаливанием NaHCO_3 получают кальцинированную соду, при этом выделяются CO_2 и H_2O .

Производство салициловой кислоты — не столь крупнотоннажный процесс. Ее синтезируют карбоксилированием фенола под давлением (реакция Кольбе–Шмидта).

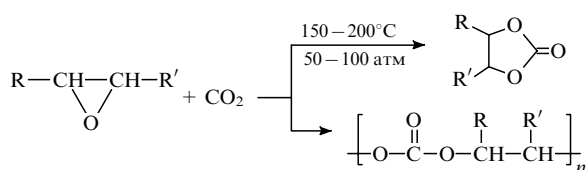


Из салициловой кислоты получают аспирин (ацетилсалициловую кислоту).



В 1990 г. в США было произведено 25 тыс. т аспирина.

Новой быстро развивающейся областью использования CO_2 являются синтезы органических карбонатов. Их получают взаимодействием оксиранов с CO_2 в присутствии неорганических и органических галогенидов.



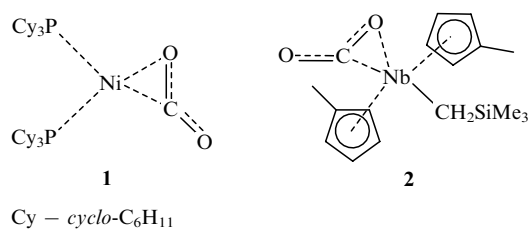
Органические карбонаты применяют как растворители и экстрагенты, а поликарбонаты — как конструкционные материалы.

Приведенными примерами практически исчерпывается применение CO_2 в химической промышленности. В то же время научные исследования показывают, что диоксид углерода может вступать в многочисленные реакции и быть исходным веществом для синтеза ряда полезных химических продуктов. Оставляя в стороне очевидную возможность использования CO_2 для нейтрализации оснований, рассмотрим реакции внедрения CO_2 в комплексы переходных металлов.

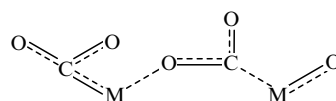
2. Диоксид углерода в комплексах переходных металлов

Известно сравнительно небольшое число работ, в которых наблюдалось связывание CO_2 в качестве лиганда в комплексах

переходных металлов (см. обзор¹¹). Так, описаны устойчивые комплексы никеля (**1**)¹² и ниобия (**2**).^{13, 14}

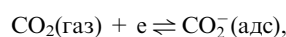


Недиссоциативные комплексы CO_2 обнаружены и на поверхности переходных металлов.^{15, 16} Например, изучение адсорбции и десорбции CO_2 и CO^{18}O на $\text{K}/\text{Ag}(111)$ методами Оже-спектроскопии, EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy) и другими¹⁵ позволило обнаружить как диссоциированные, так и недиссоциированные комплексы CO_2 .

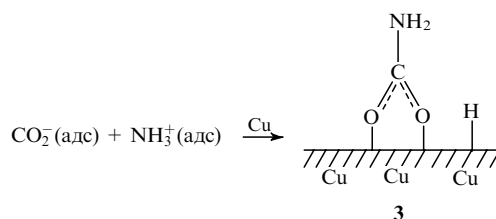


Энергия связи CO_2 с металлом в подобных комплексах невелика; например, в комплексах $\text{W}(\text{CO})_5\text{CO}_2$ она составляет $34.3 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ (см.¹⁷). Изучение адсорбции CO_2 на кристаллическом калии показало,¹⁸ что при этом образуются оксалатные ионы $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, которые проникают под слой калия. Они распадаются на CO_3^{2-} и CO . Комплексы, подобные указанным выше, найдены на Rh , промотированном калием.¹⁹

Методами РФЭС (рентгенофотозлектронной спектроскопии) и EELS было показано, что CO_2 не хемосорбируется на гранях металлических монокристаллов $\text{Cu}(100)$ и $\text{Zn}(0001)$.²⁰ Коэффициент прилипания CO_2 к этим граням исключительно низок (время жизни $\sim 10^{-10}$ с при 20°C). Однако в присутствии аммиака за счет переноса электрона образуются хемосорбированные комплексы

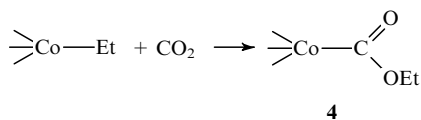


которые взаимодействуют между собой и образуют адсорбированный карбамат.

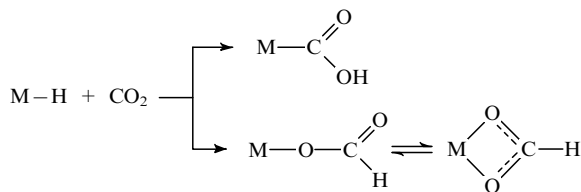


Бидентатный карбамат **3** располагается наклонно к поверхности, так что два атома O неэквивалентны. Интересно, что взаимодействие CO_2 с H_2O в этих условиях не приводит к их совместной адсорбции.

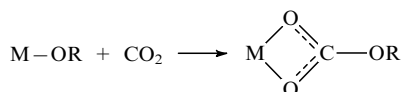
Значительно больше имеется работ по внедрению CO_2 в комплексы переходных металлов (Co , Ni , Rh , Pd , Pt , Ir , Cu и др.) по связям $\text{M}-\text{C}$, $\text{M}-\text{H}$, $\text{M}-\text{O}$, $\text{M}-\text{N}$ (где M — переходный металл).^{21, 22} При внедрении CO_2 по связи $\text{M}-\text{C}$ образуются карбоксилатные комплексы. Например, в реакции CO_2 с этильным производным кобальта был получен этиловый эфир металлкарбоновой кислоты.^{23, 24}



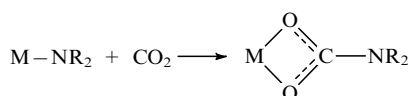
При обработке карбоксилатного комплекса 4 иодистым метилом с высоким выходом получен этилацетат. Аналогичным образом были синтезированы карбоксилатные комплексы Cu, Zn, Ti, Zr, Mn, Fe, Co, Ni, Rh.¹³ Внедрение CO₂ по связи М—Н приводит к образованию формиатных комплексов, а в некоторых случаях — металлкарбоновых кислот (см., например, работу²⁴).



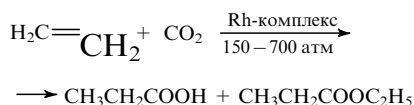
Результатом внедрения CO₂ по связи М—О является образование комплексов с моноэфирами угольной кислоты.



Наконец, внедрение CO₂ по связи М—N приводит к соответствующим карбаматным комплексам.^{14, 21}

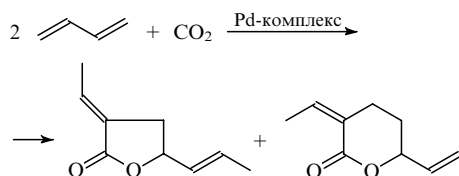


Взаимодействие CO₂ с органическими соединениями по связи С—Н лежит в основе каталитических синтезов карбоксильных соединений: кислот, эфиров, лактонов и др. Например, карбоксилированием этилена при высоком давлении и температуре 165°C на родиевом комплексе, промотированном галогеноводородными кислотами, были получены пропионовая кислота и ее этиловый эфир.²⁵



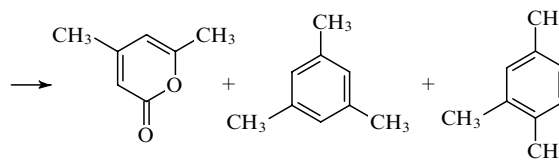
Одновременная координация CO₂ и C₂H₄ на комплексе PtCl(SnCl₃)(PPh₃)₂, нанесенном на SiO₂, привела к образованию метил-3-гидроксипропионата.²⁶

Карбоксилирование насыщенных углеводородов представляет собой заманчивую, но невыгодную по энергетическим соображениям реакцию. Описано получение карбоновых кислот при крекинге углеводородов C₁₂—C₄₀ в присутствии CO₂ (см.⁹). При взаимодействии ацетиленовых и диеновых углеводородов с CO₂ образуются циклические соединения.²⁷



Циклические карбонаты легко образуются при взаимодействии CO₂ с эпоксидами в присутствии соединений Zn, Ni, Sn, Mg, Al и др.

При взаимодействии CO₂ с метилацетиленом под давлением 60 атм на кластерах Rh₄ и Fe_xRh_y, нанесенных на SiO₂ или Al₂O₃, образуется смесь циклических соединений.²⁸



Промежуточным соединением является поверхностный карбонат.

Известен ряд примеров использования CO₂ как сокатализатора для модификации гомогенных и гетерогенных катализаторов. Например, CO₂ эффективно используют для регулирования каталитической активности и селективности цеолитных катализаторов.²⁹ Диоксид углерода может значительно изменять активность и селективность многих катализаторов окислительной конденсации метана.³⁰ В присутствии CO₂ кислород изменяет окислительные свойства комплексов Fe и Ru (см.³¹).

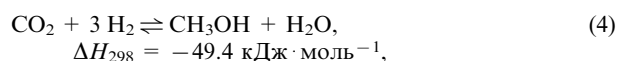
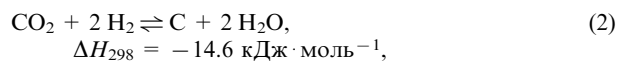
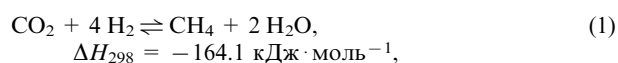
Приведенные выше примеры показывают, что в последнее время CO₂ все чаще используется для модификации гомогенных и гетерогенных катализаторов. Все изученные каталитические реакции с участием этих комплексов относятся к реакциям внедрения CO₂ по связям С—Н, С—О, С—N. Мы не рассматриваем их подробно, так как они описаны в упомянутых выше обзорах.

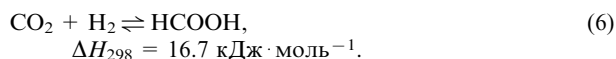
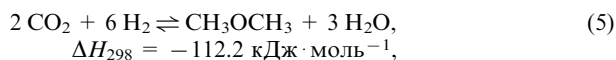
Таким образом, диоксид углерода может вступать в многочисленные реакции и быть исходным веществом для синтеза ряда полезных химических веществ, т.е. бытовавшее длительное время представление об «инертности» CO₂ оказалось мифом. Тем не менее перечисленные выше реакции не решают проблемы не только сокращения эмиссии CO₂, но и его широкомасштабного использования в качестве сырья. Во всех этих случаях для вовлечения CO₂ в реакцию требуются большие количества второго достаточно дорогого и экологически неблагоприятного соединения (аммиак, фенол и т.п.).

Более перспективны для широкомасштабного применения окислительно-восстановительные реакции, в которых CO₂ используются как окислитель. В этом случае можно вовлечь в реакцию с CO₂ дешевые восстановители, главным образом углеводороды, которые находятся в природных источниках сырья (газ, нефть) или легко получают из них (каменный уголь).

III. Взаимодействие диоксида углерода с водородом

Наилучшим восстановителем диоксида углерода мог бы стать водород. Важнейшими реакциями CO₂ с водородом являются реакция Сабатье (1), реакция Боша (2), обратная конверсия водяного газа (3), синтеза метанола (4), диметилового эфира (5) и муравьиной кислоты (6),





Реакции (1), (2), (4) и (5) — экзотермические, а (3) и (6) — эндотермические.³² Во всех перечисленных реакциях, кроме реакции (6), на одну молекулу целевого продукта (CH_4 , C , CO , CH_3OH , CH_3OCH_3) приходится от одной до трех молекул воды, т.е. значительная часть дорогого водорода расходуется на получение дешевой и бесполезной воды.

1. Синтез углеводов

Хотя реакция Сабатье (1) приводит к получению дешевого метана, тем не менее она часто используется для удаления CO_2 из технологических газов («метанирование CO_2 »).³³ Эта реакция протекает при температурах выше 200°C в присутствии различных катализаторов, лучшие из которых — рутений или никель на носителях. В зависимости от конструкции реактора процесс может протекать в различных режимах — от изотермического до автотермического с большим или меньшим перепадом температуры по слою катализатора.³⁴ Выше 590°C равновесие реакции (1) сдвигается в левую сторону: наблюдается паровая конверсия метана.

В работе³⁵ получен ряд каталитической активности благородных металлов, нанесенных на Al_2O_3 , используемых в качестве катализаторов в рассматриваемой реакции: $\text{Ru} > \text{Rh} > \text{Pt} = \text{Ir} = \text{Pd}$. Рутений оказался наиболее активным и среди металлических катализаторов, нанесенных на SiO_2 : $\text{Ru} > \text{Co} > \text{Ni} > \text{Fe}$ (см.³⁶). Хорошими катализаторами метанирования являются рутениевые катализаторы, нанесенные на мембраны.³⁷ Изучение никелевых и кобальтовых катализаторов, нанесенных на углерод, Al_2O_3 и SiO_2 , показало, что наиболее активны в метанировании CO_2 кобальтовые катализаторы на углероде.³⁸ Высокоактивны и лантан-никелевые сплавы.³⁹

Оксидные катализаторы менее эффективны в этом процессе. Шпинели $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{CoO}_3$ ($\text{M} = \text{Sr}, \text{Th}$) становятся активными в гидрировании CO_2 лишь после образования металлического кобальта.⁴⁰ Родий ускоряет гидрирование CO_2 в CH_4 на $\text{Fe}-\text{Mn}-\text{O}$ -катализаторе, а лантан замедляет. В присутствии родия CO_2 , по-видимому, активируется оксидной составляющей, а H_2 — металлическим родием.⁴¹

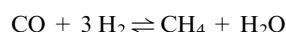
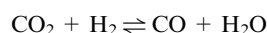
Подобное разделение функций характерно и для металлов, нанесенных на оксиды. В катализаторах Rh/CeO_2 (см.^{42,43}) и Pd/CeO_2 (см.⁴⁴) при восстановлении носителя до Ce_2O_3 последний приобретает свойство акцептировать CO_2 за счет образования вакансий в решетке оксида. На родии же происходит диссоциация водорода и дальнейшее метанирование. В работах^{45,46} изучены катализаторы, полученные «обратным» способом — нанесением на Rh -фольгу оксидов Al , Zr , Nb , Ta , W . Оказалось, что AlO_x и FeO_x тормозят гидрирование CO_2 , а остальные оксиды ускоряют его. Авторы объясняют это ускорение образованием анионной вакансии на границе металл–оксид. Степень восстановления данного оксида при гидрировании CO_2 больше, чем при гидрировании CO , за счет большей концентрации H на Rh . Авторы⁴⁶ обнаружили корреляцию между кислотностью нанесенного оксида и каталитической активностью и объяснили ее тем, что при адсорбции молекул CO или CO_2 на границе металл–оксид они ориентируются своим кислородным атомом к кислотному центру Льюиса. В случае катализаторов Pt/CaO и Pt/MgO щелочноземельный оксид акцептирует CO_2 , давая CO_3^{2-} , а на Pt происходит диссоциация H_2 .⁴⁷

При сопоставлении гидрирования CO_2 с гидрированием CO на металлических катализаторах отмечаются две инте-

ресные особенности: 1) скорость гидрирования CO_2 до метана значительно превышает скорость метанирования CO ; 2) если при гидрировании CO , наряду с метаном, образуются высшие углеводороды, то при гидрировании CO_2 метан образуется почти со 100%-ной селективностью.^{48–55}

На железной фольге получается только метан, причем CO_2 гидрируется в 7 раз быстрее, чем CO .⁵² Энергия активации метанирования CO_2 на $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ была значительно ниже, чем энергия активации метанирования CO .⁵³ Субмонослойное осаждение TiO_2 на Rh увеличивает скорость гидрирования CO_2 в 15 раз, а CO — всего в 3 раза.⁴⁸ Селективность превращения CO_2 в метан на Co -фольге составляла 99%, а CO в метан — всего 80%.⁵⁴

Все эти факты указывают, что восстановление CO_2 в метан протекает не через промежуточное образование CO .

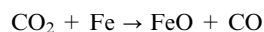
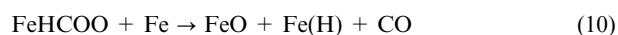


Для синтеза метана и других углеводов необходимы полная диссоциация CO и последующее гидрирование $\text{C}(\text{адс})$ и $\text{O}(\text{адс})$.⁵⁶

По мнению авторов работы⁵⁵, более низкие температуры метанирования CO_2 по сравнению с CO на Ru/TiO_2 объясняются высокой реакционной способностью первоначально образующихся карбониллов, которые быстро превращаются в активные атомы углерода.

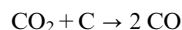
Скорость восстановления CO_2 на восстановленных катализаторах $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Re}/\text{Al}_2\text{O}_3$ в условиях термопрограммирования резко увеличивается при добавлении 1–3% H_2 . Например, взаимодействие CO_2 с 8% $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ при добавлении в реакционную смесь 1–3% H_2 начинается при 520°C , а не при 740°C , как в отсутствие H_2 , при этом скорость реакции увеличивается в 20–25 раз.

Согласно данным⁵⁸ после добавления H_2 возникает новый маршрут взаимодействия CO_2 и Fe , напоминающий цепные реакции и требующий меньшей энергии активации.



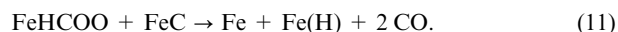
Реакция (8) соответствует «инициированию», а реакции (9) и (10) — «продолжению» цепной реакции. Одна молекула водорода может обеспечить превращение многих молекул CO_2 . Предполагается, что промежуточной частицей здесь является поверхностный формат. Для проверки этого предположения на поверхность Fe и Re наносили муравьиную кислоту, после чего наблюдалось увеличение скорости метанирования.

На рениевом катализаторе в присутствии водорода происходит также ускорение реакции Будуара.



При добавлении в поток диоксида углерода 1–3% H_2 скорость превращения CO_2 увеличивалась в 20 раз, а температура окисления кокса снижалась на 200°C .

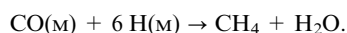
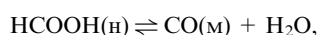
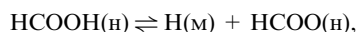
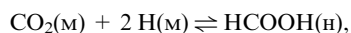
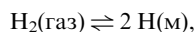
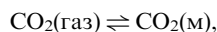
Можно также представить цепной механизм протекания реакции Будуара. Для этого в схемах (8)–(10) стадию (10) нужно заменить стадией



В этом случае «инициирование», очевидно, будет по-прежнему обеспечиваться реакцией (8), а «продолжение цепи» — реакциями (9) и (11).

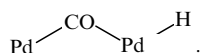
При больших концентрациях H_2 на Fe и Re протекает реакция (3).

Комплексы $\text{Ru}(\text{H})\text{CO}$, RuOCO , RuCO и RuHCOO обнаружены при ИК-спектроскопическом исследовании реакции $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ на Ru/TiO_2 (см.⁴⁹) и $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (см.⁵⁰). Однако в большинстве случаев эти комплексы находятся на поверхности носителей Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 . В наиболее детальных исследованиях скорость образования CH_4 сопоставляли со скоростью изменения интенсивностей ИК-линий промежуточных адсорбционных комплексов. Например, на Ru/TiO_2 наблюдалась корреляция между концентрацией адсорбированных CO и HCOO^- и скоростью метанирования.^{51,52} Отсюда был сделан вывод о диссоциативном механизме реакции (в приведенной ниже схеме символ «м» означает металл, а символ «н» — носитель):



На $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -катализаторе формиаты являются промежуточными соединениями в реакции (3), а образующийся в этой реакции CO подвергается метанированию.⁵³ По данным^{54,55} адсорбция H_2 на $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ способствует адсорбции CO_2 , так как при этом образуется формиат, который может разлагаться на Rh на H_2O и CO или мигрировать на Al_2O_3 , где он более стабилен. На Rh/SiO_2 формиат образуется только в присутствии калия.⁵⁶

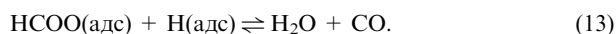
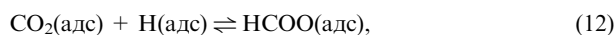
Увеличение адсорбции CO_2 в присутствии H_2 наблюдалось и на нанесенном Pd ,⁵⁷ где образуется комплекс



Образование формиата, происходящее только в присутствии носителя, обеспечивается спilloвером атомов H .

Образование формиатных комплексов наблюдалось ИК-спектроскопическим методом в условиях взаимодействия H_2 и CO_2 на нанесенных Ru ,^{58,59} Rh ,^{60–64} Pd ⁶⁵ и Ni .⁶⁶

Изучение взаимодействия H_2 с CO_2 на монокристаллах $\text{Ni}(111)$,⁶⁷ $\text{Cu}(100)$,⁶⁸ также как и на нанесенных Ni -катализаторах^{69,70} с помощью различных спектральных методов показало, что на их поверхности образуются формиатные комплексы, дальнейшие превращения которых приводят к выделению CO и H_2 :



Реакции (12) и (13) протекают, по-видимому, параллельно с реакцией образования метана, которая требует полной диссоциации CO_2 и H_2 при адсорбции.

В сравнительно немногих работах отмечено образование высших углеводородов при гидрировании CO_2 . Например, повышение температуры прокаливания катализатора гидрирования диоксида углерода $\text{Rh}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ способствует росту селективности образования C_2H_6 по сравнению с CH_4 .⁷¹

Активными в гидрировании CO_2 оказались карбиды Mo_2C , Fe_3C , VC ;⁷² карбиды TiC и SiC — неактивны. В этом процессе образуются углеводороды C_1 – C_3 , а также CO и спирты. Промотирование медью повышает селективность образования углеводородов.

При размалывании смеси железа и угольного порошка в шаровой мельнице образуется смесь карбидов железа. Селективность гидрирования CO_2 на этом контакте меняется: вместо CO (реакция (3)) образуются углеводороды CH_4 и C_2 – C_4 . С увеличением длительности размола скорость реак-

ции растет, а отношение алканы : алкены уменьшается от 0.37 до 0.16 (см.⁷³).

На железных катализаторах высшие углеводороды образуются, по-видимому, только при наличии карбида железа.⁷⁴ На Fe -силикалите высшие углеводороды при гидрировании CO_2 не обнаружены. Это объясняют трудностью восстановления Fe , что препятствует образованию карбидов.⁷⁵

На поликристаллическом кобальте при гидрировании CO были выделены углеводороды C_1 – C_4 , а при гидрировании CO_2 — метан и этан.⁵⁴ Селективность образования CH_4 на шпинелях $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{CoO}_3$ ($\text{M} = \text{Sr}, \text{Th}$) с ростом степени восстановления растет, а селективность образования C_2H_6 — падает.⁴⁰

2. Реакция Боша

Эта реакция применялась в системах жизнеобеспечения для удаления CO_2 в виде твердого углерода.³⁴ Используют ее и для получения нитевидных углеродных волокон.⁷⁶ Реакцию (2) можно представить как сумму реакций (1) и каталитического крекинга метана.



Диссоциация CH_4 на Ni протекает быстро уже при 345°C .

Реакции (1) и (14) можно осуществить в одном реакторе, где предусмотрены рециркуляция и выведение воды из цикла. В зависимости от природы катализатора (Ni , Co , Fe), давления и кратности рециркуляции процесс проводят при температурах от 500 до 700°C . Возможен и другой вариант, когда в первом реакторе CH_4 разлагают до $\text{C} + 2\text{H}_2$ при 500°C на Ni/SiO_2 , а во втором реакторе на том же катализаторе при 300°C осуществляют метанирование CO_2 , после чего метан возвращается в первый реактор. Образуется нитевидный углерод, в котором Ni остается на кончике нити, так что активность поддерживается на неизменном уровне.⁷⁷

Восстановление CO_2 до углерода проводили также на оксидах железа, галлия, цинка и на LaFeO_3 .⁷⁸ Выход углерода на WO_3 при 700°C составил 27%. Графит образовывался в форме малых островков.

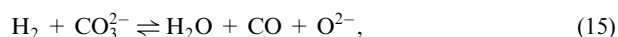
3. Обратная конверсия водяного газа

Реакция (3) протекает на тех же катализаторах, что и прямая конверсия водяного газа, но при более высокой температуре (значение константы равновесия превышает 1 только при 530°C).

Гидрирование CO_2 на оксидных катализаторах, в отличие от металлических, идет не до метана, а до CO . На оксидах скорость гидрирования CO_2 ниже скорости гидрирования CO . Среди катализаторов следует отметить известный железо-хром-оксидный катализатор конверсии водяного газа. Селективное восстановление CO_2 в CO наблюдалось также на Fe/MgO и Cu/ZnO (см.⁷⁹) и на Fe/C (см.⁸⁰). Кроме того, найдены новые активные селективные катализаторы восстановления CO_2 до CO , такие как MoS_2 (см.⁸¹) и WS_2 (см.⁸²).

В качестве промежуточных соединений в реакции (3) выступают поверхностные формиаты. Есть, однако, сведения, что в прямом и обратном направлениях реакция протекает через разные поверхностные соединения.⁸³

При гидрировании CO_2 на хром-марганцевом оксидном катализаторе единственным продуктом является CO .⁵⁷ Образование метана наблюдается только после нанесения на поверхность HCOOH . Механизм восстановления CO_2 включает взаимодействие H_2 с первоначально образующимися карбонатными структурами по реакциям



где $[]$ — вакансия.

4. Синтез метанола и других кислородсодержащих соединений

Получать метанол непосредственно по реакции (4) технологически невыгодно, так как треть водорода тратится на образование воды. Поэтому обычно для синтеза метанола используют смесь $\text{CO} + 3 \text{H}_2$:

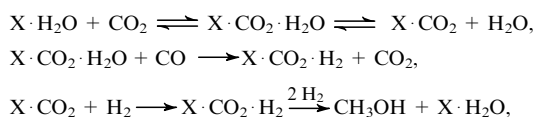


В течение длительного времени применяли в основном цинк-хром-оксидный катализатор, на котором процесс шел с высокой производительностью при 320–400°C и давлении 300 атм. В 60–70-х годах в практику вошли новые более активные медь-цинк-оксидные катализаторы, позволившие снизить температуру до 250°C и давление до 100 атм.

Считалось,⁸⁴ что синтез метанола протекает через промежуточное гидрирование CO . Однако применение меченых молекул $^{14}\text{CO}_2$ и ^{14}CO показало,⁸⁵ что в действительности гидрированию подвергается не CO , а CO_2 , образующийся из CO . Тщательная очистка CO от CO_2 и H_2O резко снижает скорость синтеза метанола, и лишь образование CO_2 по реакции конверсии водяного газа приводит к установлению стационарного режима процесса. Скорость синтеза метанола из CO_2 много выше, чем из CO .⁸⁶ Это позволило авторам^{87, 88} сделать однозначное заключение о путях превращения оксидов углерода на оксидных катализаторах. По их мнению, синтез метанола осуществляется в две макроскопические стадии. На первом этапе происходит конверсия CO водяным паром, а затем реакция (4).

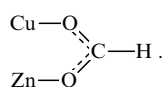
При промышленном производстве метанола предлагается добавлять к синтез-газу до 5% CO_2 .¹⁰

Изучение кинетики и механизма реакции $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ на медь-цинк-оксидных катализаторах позволило сделать вывод о протекании ее через стадии адсорбционного замещения.⁸⁹ В реакциях участвуют стабильные поверхностные соединения



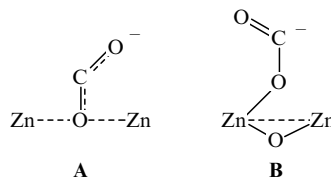
где X , представляет собой медьсодержащий центр поверхности, не принадлежащий фазе меди, например, дублет ионов меди в решетке оксида цинка.⁸⁸ Формой $\text{X} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{CO}_2$ может быть гидроксокарбонат-ион и OH -ион, связанные с одним центром X ; этот комплекс гидрируется в CH_3OH уже при 120°C. Однако он недостаточно стабилен при температуре выше 200°C и, скорее всего, не участвует в синтезе CH_3OH . Высокотемпературная хемосорбция CO_2 предшествует формированию CH_3OH , и единственный путь его образования — адсорбционное замещение H_2O .

По данным^{90, 91} в условиях синтеза метанола адсорбция CO_2 протекает диссоциативно. Метод ИК-спектроскопии *in situ*^{92–97} позволил обнаружить на поверхности катализаторов $\text{Cu} - \text{ZnO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Cu} - \text{ZnO} - \text{SiO}_2$ поверхностные формиаты, бикарбонаты и карбонаты. Комплексы HCOO^- обнаружены на ZnO и Al_2O_3 . Есть сведения и об образовании на границе раздела фаз бидентатного формиата



Согласно данным⁹⁵, активность катализатора в синтезе метанола из CO_2 и H_2 пропорциональна концентрации HCOO^- на меди. Концентрация же HCOO^- на алюминии в условиях катализа не изменяется.

После адсорбции CO_2 на ZnO/SiO_2 и $\text{Cu} - \text{ZnO}/\text{SiO}_2$ обнаружены⁹⁴ два комплекса, один из которых связан с полярной (**A**), а другой с неполярной (**B**) поверхностью.



Комплекс **B** легче гидрируется в формиат. При дальнейшем гидрировании образуются $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{Zn}$ и CH_3OH . Функция полярной поверхности заключается в диссоциации H_2 и поставке атомов H для гидрирования комплекса **B**. Добавление CO к смеси $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ ингибирует образование формиата вследствие перевосстановления поверхности.

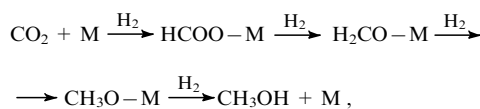
Методом ЯМР на поверхности катализаторов в условиях синтеза метанола из CO_2 и H_2 обнаружены карбонаты, бикарбонаты, группы CH_3O и CH_2O .⁹⁸

Кроме $\text{Cu} - \text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, активными и селективными катализаторами гидрирования CO_2 до метанола являются также Cu/ZrO_2 и $\text{Cu} - \text{ZnO}/\text{ZrO}_2$,^{99–101} $\text{Cu}/\text{Ga}_2\text{O}_3$, $\text{Cu}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ и $\text{Cu} - \text{ZnO}/\text{Ga}_2\text{O}_3$.^{95, 102} В работе¹⁰² было показано, что Al_2O_3 и ZrO_2 являются истинными носителями: они увеличивают поверхность катализатора, но не влияют на удельную активность меди. В то же время Ga_2O_3 увеличивает удельную активность меди на 40%, а Cr_2O_3 — на 30%.

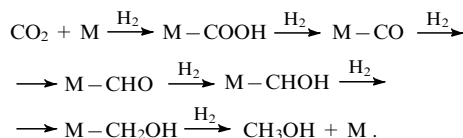
Медь стабилизируется на поверхности носителя в состоянии Cu^0 или Cu^+ (см.^{103, 104}). Возможно, на границе Cu и ZnO возникает стабильный активный центр $\text{Cu}^+ - [\] - \text{Zn} - \text{O}$, (где $[\]$ — кислородная вакансия).¹⁰⁰ В работе¹⁰⁵ отмечена роль обратимого поглощения водорода решеткой в процессе стабилизации активных центров медных катализаторов.

Дискуссия о механизме реакции, природе промежуточных соединений и активных центров синтеза метанола из CO_2 и H_2 продолжается. В настоящее время подавляющее число исследователей признает,⁸⁷ что метанол формируется не непосредственно из синтез-газа, а через промежуточное образование CO_2 . Что касается активных центров катализатора $\text{Cu} - \text{ZnO}$, то в одних работах утверждается, что реакция протекает только на меди в состоянии Cu^0 (см.¹⁰⁶), а в других (см., например, работу¹⁰⁷), — что активными центрами являются как медь, так и цинк.

В теоретическом исследовании¹⁰⁸ показано, что на Cu^+ и Zn^{2+} адсорбированный CO_2 стабилизируется в линейной форме, связанной с поверхностью через атом O , а на Cu^0 более предпочтительной является координация через атом C . В случае « O -координации» метанол может образовываться на центрах Cu^+ и Zn^{2+} по маршруту



а при « C -координации» — на центрах Cu^0 и Zn^{2+} по маршруту

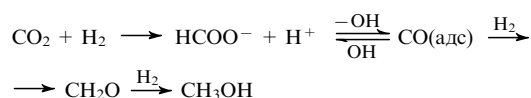


Трудно пока сказать, какой маршрут превалирует. Первым промежуточным комплексом в первом маршруте является формиат, наблюдавшийся спектрально, а во втором маршруте — металлкарбоновая кислота. Существование актив-

ных центров, участвующих в реакции по второму маршруту, представляется более предпочтительным.

В качестве катализаторов синтеза метанола из CO_2 и H_2 были изучены и аналоги меди, а именно серебро¹⁰⁹ и золото,¹¹⁰ нанесенные на оксиды. Оказалось,¹⁰⁹ что катализатор $\text{Ag-ZnO-Ga}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ более селективен, чем $\text{Cu-ZnO-Ga}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, но выход метанола на нем ниже.

На катализаторах Cu/ZrO_2 , Ag/ZrO_2 и Au/ZrO_2 в условиях синтеза метанола из CO_2 и H_2 обнаружены карбонаты, формиаты, мостиковые CO -группы и CH_2O .¹¹¹ На этом основании была предложена следующая схема реакции:



По-видимому, формиат образуется на ZrO_2 , а H_2 поступает с металла по механизму спilloвера.

Для синтеза метанола из CO_2 и H_2 применялись также палладиевые катализаторы, нанесенные на La_2O_3 , CeO_2 и TiO_2 .^{112, 113} На Pd/CeO_2 при 230°C и 30 атм селективность образования CH_3OH превышала 90% при конверсии 3%. Авторами¹¹³ отмечена роль спilloвера атомов H от Pd к CeO_2 и обнаружено восстановление Ce^{4+} до Ce^{3+} .

Изучение палладиевых катализаторов на различных носителях показало, что в синтезе метанола они активнее, чем Cu/ZnO . Особенно активен $\text{Pd/Ga}_2\text{O}_3$: при 250°C , соотношении $\text{H}_2:\text{CO}_2 = 3$ и давлении 5 МПа число оборотов реакции на нем в 10 раз больше, чем на Cu/ZnO .¹¹⁴

Жидкофазный синтез метанола из CO_2 и H_2 может быть использован для решения технологической проблемы снятия избыточного тепла. Этот процесс был осуществлен на катализаторе $\text{Cu-Zn/Al}_2\text{O}_3$; выход CH_3OH составил 93%.¹¹⁵

Для синтеза высших спиртов из CO_2 и H_2 необходимы, по-видимому, более восстановленные формы катализаторов. На биметаллическом катализаторе Ir-Mo/SiO_2 образуются этанол, пропанол, бутанол.¹¹⁶ На таком катализаторе, как 5% Rh-Li-Mn-O/SiO_2 при 220°C , давлении 50 атм и соотношении $\text{H}_2:\text{CO}_2 = 3:1$ селективность превращения CO_2 в CH_3OH достигала 5.4%, а в $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ — 41.1% при конверсии 1.6%.¹¹⁷ В синтезе высших спиртов активны Ni - и Ru -содержащие цеолиты с добавкой меди. Селективное образование $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ из CO_2 и H_2 на медь-хром-оксидном катализаторе наблюдается при добавлении к нему щелочи или РЗЭ. Это объясняется необходимостью присутствия на поверхности катализатора OH -групп для активации CO_2 .¹¹⁸

По данным¹¹⁹, на K-Cu-Co-Cr-O -катализаторе образуются главным образом CO и углеводороды. Селективность превращения в спирты $\text{C}_1\text{-C}_6$ составляет всего 1.8%, но среди спиртов доля этанола равна 44.0%. Активным и селективным катализатором гидрирования CO_2 в смесь спиртов оказался сплав Cu-Ni . Менее селективны сплавы Ni-Mn и Ni-Co .¹²⁰ В работе¹²¹ обнаружена гомологизация метанола в смеси с CO_2 и H_2 в контакте с суспензией $\text{Cu}_3\text{Zr}_2\text{H}_{11}$ в спиртово-бензольном растворе. При 210°C и 25 атм в продуктах обнаружены небольшие количества пропанола, бутанола и соответствующих эфиров.

На Cu-Zn -катализаторах из смеси CO_2 и H_2 могут быть синтезированы углеводороды, при этом в качестве промежуточных соединений образуется метанол. Этот процесс — модификация известного «Мобил-процесса».

На Cu-Zn-Cr -оксидном катализаторе в смеси с цеолитом HY при 400°C диоксид углерода превращается в углеводороды $\text{C}_2\text{-C}_6$.^{122, 123} Конверсия CO_2 с образованием смеси метанола и углеводородов значительно превышает равновесный выход метанола в тех же условиях вследствие сдвига равновесия реакции (4) вправо.

Жидкие углеводороды (до C_8) были получены на катализаторе типа Фишера — Тропша, содержащем 95% Fe и 5% Cu , при 400°C и давлении 50 атм.^{124, 125}

В работе¹²⁶ предложено использовать двухстадийный проточный реактор для получения бензина из смеси CO_2 и H_2 . На первой стадии (в первой части реактора) на Cu-Zn-Cr-Al-O -катализаторе, модифицированном Ag и Pd , происходит синтез метанола (250°C , 50 атм). На второй стадии на H-Fe-силикате , структура которого подобна структуре цеолита HZSM-5 , образуется смесь углеводородов $\text{C}_1\text{-C}_6$. Общая селективность превращения CO_2 в бензин достигает 46%, выход составляет $71 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$. Авторы считают,¹²⁶ что в этом процессе можно использовать CO_2 -содержащие отходящие газы электростанций.

5. Получение диметилового эфира

В работах^{127, 128} отмечается, что лучшим способом преодоления термодинамических ограничений, связанных с получением метанола, является прямой синтез CH_3OCH_3 из CO_2 и H_2 .

Диметиловый эфир может образовываться из синтез-газа на смеси катализатора синтеза метанола и кислотного катализатора дегидратации.¹²⁹ Конверсия $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ в CH_3OH и $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ была осуществлена¹³⁰ на смеси катализатора $\text{Cu-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ с твердыми кислотными катализаторами (цеолитами, WO_3/SiO_2 , силикатом). Наилучшие результаты дало применение цеолита типа Y : при 240°C выход составил 17% при селективности по $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ 55.1% и по CH_3OH 13%. На катализаторе $\text{Cu-ZnO-Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ в смеси с цеолитом выход оксигенатов достигал 18.8%.

Другой реакцией, позволяющей преодолеть термодинамические ограничения, является превращение смеси CO_2 и H_2 в метилформиат путем карбоксилирования промежуточно образующегося метанола.



Эта реакция была осуществлена на смеси метанольного катализатора с катализатором K-Fe/цеолит L .¹³¹

6. Синтез муравьиной кислоты

В стандартных условиях реакция (6) является термодинамически неблагоприятной. Поэтому наблюдаются лишь ничтожные выходы HCOOH . Для увеличения выхода в мягких условиях применяют щелочные и алкилирующие агенты, например комплексы Ru и Ir . С их помощью из смеси $\text{CO}_2 + \text{H}_2 + \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ был получен метилформиат.²²

В работах^{132, 133} CO_2 восстанавливали в водном растворе амальгамами Na , Zn и Al . Были получены очень малые количества HCOOH . Формиат триэтиламмония образовывался при гидрировании CO_2 на комплексе $[\text{Rh}(\text{NBD})(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]\text{BF}_4$, где NBD — норборнадиен, в тетрагидрофурановом растворе.¹³⁴

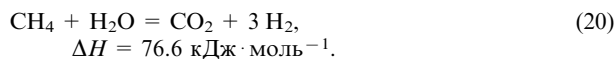
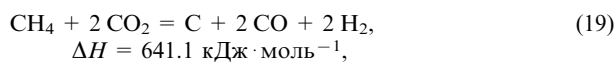
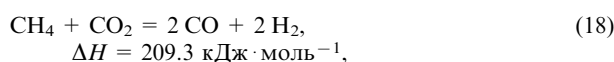
В целом приведенные в этом разделе данные показывают, что несмотря на дороговизну водорода и энергоемкость ряда процессов гидрирования CO_2 , многие из них, в особенности синтеза метанола и диметилового эфира, уже сейчас можно рассматривать как основу крупнотоннажных производств, альтернативных процессам на основе CO . Для этого необходимы высокоактивные низкотемпературные катализаторы. В научном отношении наибольшим успехом, достигнутым в самые последние годы, является обнаружение с помощью физических методов промежуточных соединений на поверхности катализаторов. Спектральные методы *in situ* применяются еще недостаточно широко.

IV. Взаимодействие диоксида углерода с метаном

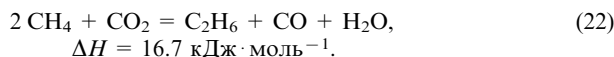
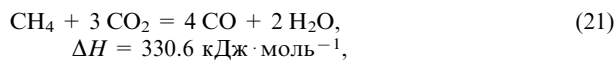
Восстановление диоксида углерода с помощью углеводородов, т.е. использование CO_2 в качестве окислителя, является наиболее перспективным путем создания многотоннажных процессов утилизации диоксида углерода.

1. Металлические катализаторы

Прямое взаимодействие метана с CO_2 на металлических катализаторах изучали многие исследователи, начиная с Фишера и Тропша.¹³⁵ В работе¹³⁶ были изучены каталитические превращения эквимолярной смеси метана и диоксида углерода на платине, нанесенной на различные носители. Наиболее активной была платина, нанесенная на активный уголь БАУ. На ней, уже начиная с 350°C , протекает реакция получения синтез-газа (18) и в еще большей степени реакции образования углерода (19) и паровой конверсии метана (20):



Возможны также реакции



Все пять реакций (18)–(22) эндотермические и протекают при высоких температурах ($600\text{--}900^\circ\text{C}$). При 800°C величина ΔG для первых четырех реакций является отрицательной, а для реакции (22) — положительной, однако не очень большой. Равновесный выход C_2H_6 в реакции (22) при 800°C равен 13%; это достаточно значительная величина.

При получении синтез-газа по реакции (18) $\Delta G = 0$ при 630°C . Выше этой температуры равновесие сдвинуто в сторону образования синтез-газа, ниже — в сторону $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$. Возможность регулирования направления обратимой реакции (18), т.е. получение синтез-газа при высоких температурах и метана при низких, применяется для создания ячеек, в которых используется солнечная энергия: эндотермическая реакция осуществляется при нагреве солнцем, а экзотермическая служит для отдачи энергии.¹³⁷ Для решения этой задачи лучше всего подходит катализатор 1% $\text{Ru}/\text{Eu}_2\text{O}_3$ с частичками рутения размером 3 нм гексагональной структуры.¹³⁸

Реакцию (18) можно представить как совокупность реакций паровой конверсии метана (20) и обратной конверсии водяного газа (3). Изучение кинетики реакции (18) на Ni-катализаторе при $800\text{--}900^\circ\text{C}$ показало,¹³⁹ что ее скорость описывается тем же уравнением, что и скорость паровой конверсии:

$$r = \frac{k_1 P_{\text{CH}_4}}{1 + k_2 (P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2}) + k_3 P_{\text{CO}}},$$

где k_1 , k_2 , k_3 — константы; P_{CH_4} , $P_{\text{H}_2\text{O}}$, P_{H_2} и P_{CO} — парциальные давления метана, воды, водорода и оксида углерода соответственно. Авторы¹³⁹ объясняют это тем, что CH_4 сначала реагирует не с CO_2 , а с H_2O . Реакция (20) является лимитирующей. Получающийся по этой реакции водород быстро взаимодействует с CO_2 по реакции (3) с повторным образованием H_2O .

В работе¹⁴⁰ была изучена кинетика всех трех реакций — (18), (20) и (3) — на восьми различных металлических катализаторах, нанесенных на MgO или Al_2O_3 . Оказалось,

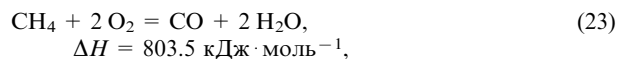
что скорость реакции (3) немного (в некоторых случаях на порядок) превышает скорость реакций (18) и (20). Скорость же реакции (18) ниже скорости паровой конверсии метана за исключением тех случаев, когда ее проводят на никелевых катализаторах Ni/MgO и $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, на которых реакции (18) и (20) протекают с близкой скоростью.

Согласно¹⁴¹, пониженная селективность образования H_2 по сравнению с CO на $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ при $600\text{--}800^\circ\text{C}$ объясняется тем, что реакция (3) протекает значительно быстрее, чем паровая конверсия метана (20). Аналогичные данные были получены и на нанесенных кобальтовых катализаторах.¹⁴²

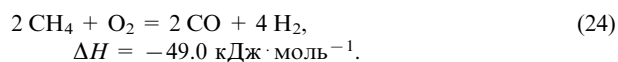
В соответствии с уравнением (19) при взаимодействии CH_4 с CO_2 образуется углерод, который отравляет никелевый катализатор. Углерод выделяется как из метана при его диссоциации на углерод и водород, так и из CO по реакции Будуара. Углерод образуется в виде углеродных нитей, вероятно, на грани $\text{Ni}(111)$.¹⁴³

Для промышленного получения синтез-газа из смеси CH_4 и CO_2 используют различные приемы. Известен так называемый «процесс Калкор» — конверсия природного или нефтяного газа в присутствии CO_2 .^{144,145} На фирме «Топсе» применяют смеси $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ для уменьшения отравления никелевого катализатора и забивки трубок углем.^{140,146–148} Там же разработан процесс SPARG (9 атм, 900°C), в котором в реагирующие газы добавляют пары серы, пассивирующей никель и предотвращающей образование углерода. Автор¹⁴⁶ считает, что для получения углерода нужен ансамбль из нескольких атомов Ni; ансамбль для углекислотной конверсии метана содержит меньшее число атомов Ni.

Авторы¹⁴⁹ предложили использовать совместный риформинг $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$. Это позволяет решить проблемы как коксообразования, так и энергопотребления. Если при 350°C происходит каталитическое горение метана



то выше 500°C протекает слабо экзотермическая реакция получения синтез-газа



На очень активном катализаторе 6.6% Ni –3.9% CeO_2 –2.2% Pt –0.02% $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ конверсия метана в смеси с CO_2 и H_2O при объемной скорости 73000 ч^{-1} совпадает с равновесной величиной, а при 358000 ч^{-1} (время контакта 0.01 с) — ниже ее. Но если добавить к этой смеси O_2 , можно достичь выхода водорода $2877 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$.

Катализатор Ni/SiO_2 проявляет значительно большую активность, чем оксиды CaO и Fe_2O_3 . Температура 50%-ного превращения CO_2 на Ni/SiO_2 составляет 640°C , а на оксидах — $900\text{--}1000^\circ\text{C}$.^{150,151} Указанные оксиды быстрее покрываются углеродом, чем никель. На $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ при 800°C конверсия смеси $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$ в синтез-газ составила 83.1%, на $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ — 74.2%, а на $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ — всего 3.4%. На Ni/SiO_2 скорость реакции примерно в 1.5 раза ниже, чем на $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$.^{152,153} При содержании Ni меньше 13% катализатор достаточно устойчив к отложению кокса. При высоком содержании Ni образуются углеродные нити.¹⁵⁴

Использование MgO или CaO – MgO в качестве носителей для никелевых^{155,156} и кобальтовых¹⁵⁶ катализаторов значительно повышает активность и особенно стабильность последних. Щелочной носитель при взаимодействии с CO_2 образует карбонат, который покрывает поверхность и препятствует коксообразованию.

На Ni-фольге в условиях катализа образуется слой состава $\text{CH}_{0.08}$, т.е. близкий к чистому углероду, на Ni/SiO_2 слой имеет состав $\text{CH}_{0.06}$, а на Ni/MgO — CH_2 . Поэтому на Ni/MgO образуется меньше кокса. Есть предположение,¹⁵⁷ что MgO действует как электронодонорный носитель и

замедляет диссоциацию CH_x . Превращение CH_x в $\text{C}_{\text{адс}}$ приводит далее к образованию неактивного графита и к дезактивации никеля. Было обнаружено,¹⁵⁹ что состав фрагмента CH_x на Ni зависит от природы носителя: $x = 2.7$ на MgO , 2.5 на ZnO , 2.4 на Al_2O_3 , 1.9 на TiO_2 и 1.0 на SiO_2 . Однако, по данным¹⁵⁹, на никелевых катализаторах Ni/MgO, Ni/SiO₂ и Ni/ α -Al₂O₃ отношение C:Ni одинаково и равно соответствующей величине для металлического никеля.

Высокой активностью обладают порошки Fe, Co и Ni, смешанные с ультрадисперсной огнеупорной керамикой в отношении 1:10. При 740°C и объемной скорости 4500 ч⁻¹ выход продуктов реакции составил 94%, а при скорости 6100 ч⁻¹ — 71%. Катализаторы сохраняли свою активность в течение 70 ч.¹⁶⁰

Высокую каталитическую активность при 580°C проявляют также никелевые катализаторы, нанесенные на не-кислые цеолиты MgY и NaY.¹⁶¹ Максимальный выход наблюдался при 20%-ном содержании Ni.

Вероятно, никелевые и кобальтовые металлические частицы образуются и при углекислотной конверсии метана в синтез-газ на катализаторах $\text{Ca}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{Ca}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (см.¹⁶²). Никельсодержащий катализатор более активен: при 755°C конверсия CO₂ на нем составила 64.6%, а конверсия CH₄ — 89.6%. Выход CO достигал при этом 69.0%, выход H₂ — 54.8%, а селективность образования H₂ — 84.8%. Одновременно с реакцией (18) протекает также коксоотложение по реакции (19). Основные свойства поверхности, возможно, способствуют протеканию на ней окислительно-восстановительного процесса.

Активными катализаторами углекислотной конверсии метана являются металлы платиновой группы.^{138, 140, 151, 163–180} Реакция протекает со значительной скоростью уже при 500°C. Попеременным импульсным методом показано, что при подаче импульса CO₂ образуется CO. В первых импульсах получаются C₂H₆ и C₂H₄, т.е. протекает окислительная конденсация метана. Углерод менее растворим в благородных металлах, чем в Ni, но со временем происходит отравление — медленное при 500°C и быстрое при 600°C.

Очевидным недостатком благородных металлов является их дороговизна, а преимуществом — более высокая активность по сравнению с Ni, Co и Fe и меньшая подверженность отравлению. Из катализаторов, нанесенных на Al₂O₃, при 500–700°C наиболее активен Rh/Al₂O₃,^{151, 162–166} по другим данным Ru/Al₂O₃ (см.^{171, 175, 178}) и Ir/Al₂O₃ (см.¹⁷⁴), далее идут Pd/Al₂O₃ и Pd/Al₂O₃. Этот ряд соответствует ряду активности катализаторов диссоциации



Для нанесенных на MgO металлов получен ряд активности Ru/MgO > Rh/MgO > Ni/MgO > Pt/MgO > Pd/MgO.¹⁵³ Менее всего отравляются родий и палладий, но они наиболее дороги.

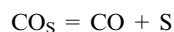
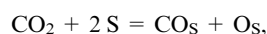
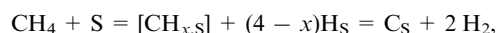
При нанесении одного и того же металла на различные носители последние образуют следующий ряд активности:^{171–173, 179} Al₂O₃ > TiO₂ > SiO₂ > MgO. По некоторым данным¹⁶⁵ кислые носители более активны благодаря тому, что они способствуют диспергированию нанесенных металлов. Однако образование карбонатов на основных носителях уменьшает отложение кокса.

В работах^{161, 168} показана высокая активность всех изученных нанесенных благородных металлов. Существенно также, что почти во всех случаях газовая смесь имела состав CO:H₂ = 1, т.е. практически не наблюдалось побочных реакций. Из исходной смеси CH₄:CO₂ = 1 при 780°C синтез-газ образовывался со следующими выходами: на Al₂O₃ — 1%, на 1% Ni/Al₂O₃ — 85%, на 1% Pd/Al₂O₃ — 73%, на 1% Ru/Al₂O₃ — 89%, на 1% Rh/Al₂O₃ — 87% и на 1% Ir/Al₂O₃ — 89%. Быстрее всех закоксуывались катализаторы Ni/Al₂O₃ и Pd/Al₂O₃. Наиболее устойчивым к коксо-

образованию оказался Ir/Al₂O₃: он сохранял свою активность в течение 260 ч. На Ru/Al₂O₃ наблюдалось превышение выхода H₂ над выходом CO. При использовании смеси 13CH₄ + O₂ + CO₂ выход продуктов на Ni/Al₂O₃ может достигать 91%, и реакция становится термонеutralной. Газ, полученный из смеси 4CH₄ + O₂ + 9CO₂, содержал точно по 50% CO и H₂, и углерод на поверхности не образовывался.

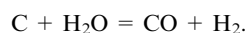
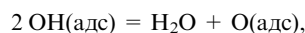
Большой активностью обладали Ir- и Ru-катализаторы, полученные из иридатных (Ln₂Ir₂O₇) и рутенатных (Ln₂Ru₂O₇) пироксидов (Ln = Nd, Sm, Eu, Gd).^{169, 170} Эти оксиды активируются в условиях реакции, превращаясь в соответствующие металлы.

Предложены механизмы рассматриваемой реакции, предполагающие диссоциацию CH₄ и CO₂. Существование корреляции между рядами активности катализаторов в реакциях CH₄ + CO₂ и в диссоциации CO₂ ⇌ CO + O позволило предложить^{158, 180} механизм



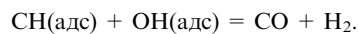
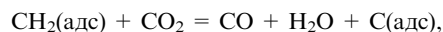
(символ S обозначает поверхность катализатора).

Другие исследователи^{168, 173} также предполагают ступенчатую диссоциацию молекулы CH₄, но механизм процесса включает реакцию Будуара



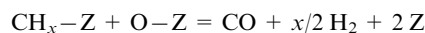
Исследование взаимодействия CH₄ + CO₂ на катализаторе Rh/γ-Al₂O₃ с помощью ТАР-реактора¹⁸¹ показало, что обратная реакция Будуара протекает исключительно быстро и механизм с ее участием весьма вероятен.

Выше 500°C (на Rh) углерод образует пересыщенный раствор, тормозящий реакцию. Возможны также реакции

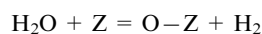


Часто наблюдающееся отношение CO:H₂ > 1 в продуктах указывает на протекание ряда вторичных реакций: конверсии водяного газа, гидрирования CO, CO₂ и др.

Исследование чистых металлов методами рентгенофотонной и Оже-спектроскопии¹⁸² показало, что на поверхности протекают реакции

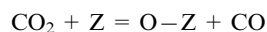


и равновесная реакция

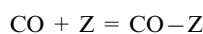


(Z — центр поверхности катализатора).

В соответствии с этой схемой для осуществления углекислотной конверсии CO₂ важно, чтобы частички CH_x, образовавшиеся при взаимодействии метана с металлом, не успели полностью дегидрироваться и прореагировали с O₂. Здесь реакция



является лимитирующей, и поэтому углекислотная конверсия CH_4 протекает медленнее, чем паровая конверсия. Возможно также, что скорость суммарного процесса зависит от концентрации CO на поверхности. Оксид углерода участвует в реакциях

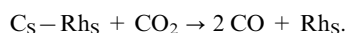
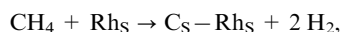


и



Вероятно, $\text{C}-\text{Z}$ менее реакционноспособен, чем $\text{O}-\text{Z}$. Металлы, на которых теплота адсорбции CO велика, сильнее снижают свою активность при замене H_2O на CO_2 .

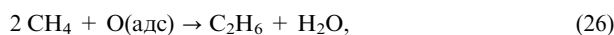
Однако исследование углекислотной конверсии метана на $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Ir}/\text{Al}_2\text{O}_3$ показало, что диссоциация CO_2 на $\text{CO} + \text{O}(\text{адс})$ в условиях катализа (700°C) не наблюдается.¹⁸³ В то же время метан количественно разлагается на $\text{C} + 2\text{H}_2$. Частиц CH_x на поверхности нет, так как весь поверхностный углерод количественно гидрируется в метан. Поэтому авторы предлагают следующий механизм реакции:



Предлагаются и ассоциативные механизмы. Анализ ИК-спектров *in situ* свидетельствует об образовании формиатных частиц (по-видимому, на носителе),^{171, 184} линейных и мостиковых карбониллов¹⁸⁵ и групп CH_x .^{173, 174}

2. Оксидные катализаторы

В работах^{186–189} был изучен ряд оксидных катализаторов окислительной конденсации метана. Сравнивали их поведение в двух реакциях: 1) $\text{CH}_4 + \text{O}_2$ (100:1) и 2) $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 + \text{O}_2$ (100:100:1). Оказалось, что на катализаторе с умеренной основностью в смеси $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 + \text{O}_2$ достигается даже более высокий выход углеводородов C_2 , чем в смеси $\text{CH}_4 + \text{O}_2$. Например, на 50% $\text{PbO}-\text{MgO}$ выход C_2 в первой реакции составил 3.28%, а во второй — 4.37%; на $\text{CaO}-\text{BaO}-\text{CeO}_2$ выходы равны 2.2 и 3.5% соответственно. На основании этих результатов был сделан вывод,¹⁸⁸ что в окислительном дегидрировании углеводородов участвуют атомы кислорода, отщепленные от CO_2 :



Эксперименты с мечеными молекулами $^{13}\text{CO}_2$ и CD_4 показали,¹⁸⁹ что в реакции образуются ^{13}CO и C_2D_6 . Это означает, что весь CO получается только из CO_2 , а не за счет дальнейшего окисления углеводорода. В отсутствие углеводорода CO_2 на катализаторе абсолютно неактивен. Для инициирования реакции необходимо некоторое начальное количество этана. По-видимому, превращение CO_2 осуществляется путем обратной конверсии водяного газа (реакция (3)) за счет водорода, образующегося при газофазном дегидрировании этана с промежуточной диссоциативной адсорбцией CO_2 (реакция (25)). Таким образом, при окислительном дегидрировании CH_4 и C_2H_6 механизм активации углеводорода одинаков, независимо от того, используется ли в качестве окислителя O_2 или CO_2 .

На чистом MgO образуется синтез-газ по реакции (18), на PbO протекают реакции (19) и (21), а на $\text{PbO} \cdot \text{MgO}$ — преимущественно реакции окислительной конденсации (22) и (27). Катализаторы с сильными основными центрами, например Li/MgO или Li/ZnO , менее активны в реакции $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$, чем в реакции $\text{CH}_4 + \text{O}_2$, и быстро дезактивируются.¹⁸⁹

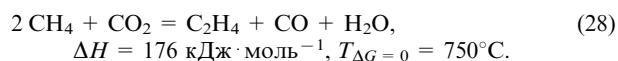
Углекислотная конверсия метана была осуществлена на вермикулите $22\text{MgO} \cdot 22\text{SiO}_2 \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 40\text{H}_2\text{O}$ при $900-970^\circ\text{C}$, отношении $\text{CO}_2:\text{CH}_4 = 0.5 \div 1.5$ и довольно больших временах контакта (10.5–21 с). Конверсия смеси $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$ в синтез-газ составила 99.2–99.7%. В пустом реакторе при еще меньших скоростях подачи сырья при той же температуре превращению подвергались 62% CH_4 и 40% CO_2 , а стенки реактора покрывались слоем углерода.¹⁹⁰

Было изучено влияние на активность никелевого катализатора углекислотной конверсии CH_4 различных оксидных добавок — Cu , Mn , Fe и др.¹⁹¹ Наиболее эффективными оказались оксиды марганца. В их присутствии снижалось углеобразование, а степень превращения CO_2 возрастала с ростом содержания марганца в составе никелевого катализатора.

Дальнейшее исследование показало, что для проведения реакции (18) вообще можно обойтись без никеля. Особенности реакции $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$ на оксидно-марганцевых катализаторах были детально изучены в работах^{192–203}. Наиболее эффективным в стационарных условиях оказался катализатор 5% $\text{Ca}-12\% \text{Mn}-\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$. При 870°C и объемной скорости 900 ч^{-1} конверсия CH_4 составила 83.1%, конверсия CO_2 — 62.7%, селективность по H_2 — 76.5%. Получена эквимолекулярная смесь CO и H_2 . Вначале имело место глубокое окисление метана за счет кислорода катализатора, превращения CO_2 не происходило. По мере протекания реакции и восстановления катализатора начиналась активация CO_2 . При этом концентрации CO и H_2 непрерывно возрастали. На стационарно работающем катализаторе при 930°C достигалась полная конверсия CO_2 и CH_4 (селективность образования CO — 99.7%, а H_2 — 84.6%). Активность катализатора сохранялась в течение длительного времени ($> 500 \text{ ч}$), углерод по реакции (19) не получался.

Исследование фазового состава работающего катализатора $\text{Ca}-\text{MnO}/\text{SiO}_2$ показало,¹⁹³ что в ходе реакции более окисленные фазы Mn_2O_3 и Mn_3O_4 восстанавливаются, а в катализаторе сохраняется только восстановленная фаза MnO . После стабилизации состава катализатора образования карбидной и металлической фаз марганца не наблюдалось.

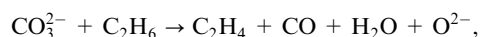
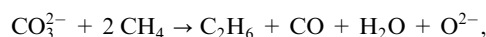
После начальной обработки катализатора диоксидом углерода и последующего напуска на него метана при 850°C образуются этан и этилен, т.е. протекают реакции окислительной димеризации (22) и (28), возможно, с участием карбонатных фаз.¹⁹⁶



Выход углеводородов C_2 составляет 9%.

Уменьшение температуры обработки катализатора диоксидом углерода поднимает выход C_2H_6 и C_2H_4 до 13%. После окончания восстановления Mn_2O_3 и Mn_3O_4 выход углеводородов C_2 уменьшается, и в стационарном состоянии образуется только синтез-газ. Увеличение конверсии CH_4 практически не влияет на селективность. Это связано, возможно, с установлением равновесия в реакции конверсии водяного газа (3).

Высокую селективность в превращении CH_4 в углеводороды C_2 в нестационарном режиме проявляет катализатор $\text{La}-\text{Na}-\text{Mn}-\text{O}/\text{SiO}_2$.¹⁹⁷ После его обработки диоксидом углерода и последующего напуска метана при 800°C вначале почти со 100%-ным выходом образуются углеводороды C_2 , в то время как CO не образуется. Следовательно, процесс идет не по стадийному окислительно-восстановительному механизму, а через взаимодействие CH_4 с карбонатными фрагментами катализатора:

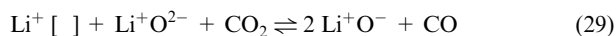




Селективность другого изученного катализатора $\text{La}-\text{Cu}-\text{O}/\text{SiO}_2$ в образовании углеводородов C_2 была ниже.^{197, 199} В попеременном режиме при взаимодействии CO_2 с катализатором получался CO , а при последующем взаимодействии с метаном — углеводороды C_2 . В этом случае более вероятен окислительно-восстановительный механизм. В стационарных условиях на обоих катализаторах образуется синтез-газ, а не этан и этилен.

Катализатор $\text{La}-\text{Mn}-\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ по своим свойствам оказался похожим на $\text{La}-\text{Mn}-\text{O}/\text{SiO}_2$.^{198, 199} Селективность образования углеводородов C_2 при раздельном взаимодействии не превышала 5%. Постоянство во времени скорости реокисления катализатора диоксидом углерода можно объяснить протеканием обратной реакции восстановления катализатора оксидом углерода, образующегося при реокислении по реакции (24).

Аналогичное равновесие наблюдалось и при окислительной конденсации метана на известном катализаторе $\text{Li}-\text{MgO}$.^{198, 199}



([] — дефект решетки).

Скорость образования CO в таком процессе в 40 раз меньше, чем при реокислении марганцевых систем. Параллельно с реакцией (29) протекает реакция образования прочного карбоната лития Li_2CO_3 , который покрывает поверхность, и, по-видимому, не участвует в стационарной реакции. Селективность образования углеводородов на катализаторе $\text{Li}-\text{MgO}$ в реакции $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$ составила всего несколько десятых процента.

Скорости образования водорода в условиях стационарной каталитической реакции на $\text{Ca}-\text{MnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ($3 \cdot 10^{-3}$ моль $\cdot$ г $^{-1} \cdot$ ч $^{-1}$) и при восстановительной реакции CH_4 с катализатором ($1.7 \cdot 10^{-3}$ моль $\cdot$ г $^{-1} \cdot$ ч $^{-1}$) сопоставимы. Скорость же взаимодействия CO_2 с восстановленным катализатором (реокисление катализатора) превышает скорость восстановления. Таким образом, в отличие от металлических катализаторов,^{139, 167} на оксидномарганцевых катализаторах лимитирующей стадией является, по-видимому, крекинг метана с образованием поверхностных углеродистых отложений, которые затем быстро окисляются. Присутствие оксида марганца в катализаторе увеличивает скорость окисления углерода на поверхности. Диоксид углерода взаимодействует с MnO и образует поверхностный карбонат, который реагирует с углеродом.^{191, 196}

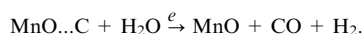
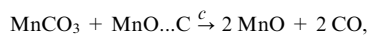
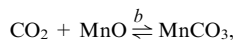
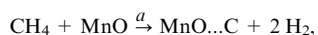
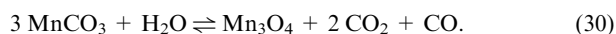


Схема 1

По данным рентгенофазового анализа фазы MnO и MnCO_3 в условиях катализа стационарны: заметного окисления и восстановления не наблюдается и катализ не протекает по механизму переменного окисления и восстановления катализатора. Тем не менее можно предположить, что на стадии c после разложения карбоната образуются промежуточные окисленные формы.¹⁹⁹



Возможность осуществления карбонатами транспортных функций по отношению к кислороду отмечена в работе²⁰⁴,

где изучалась окислительная димеризация метана с помощью O_2 на $\text{La}_2\text{O}_3-\text{BaCO}_3$. Из схемы 1 вытекает следующее уравнение скорости реакции:

$$r = \frac{k_1 P_{\text{CH}_4}}{1 + (1/k_2 k_3)(P_{\text{CO}}/P_{\text{CO}_2}) + k_2 P_{\text{CO}_2}},$$

где P_{CH_4} , P_{CO} и P_{CO_2} — парциальные давления CH_4 , CO и CO_2 соответственно; k_1 , k_2 , k_3 — константы скорости реакций (схема 1). Это уравнение подтверждается экспериментальными данными.

Введение в катализатор калия и хрома изменяет характер процесса, и преобладающей становится реакция (21). На $\text{K}-\text{Cr}-\text{Mn}-\text{O}/\text{SiO}_2$ реакция протекает, по-видимому, по окислительно-восстановительному механизму. В реокислении участвует второй оксид переходного металла — Cr_2O_3 . Он, вероятно, создает межфазную границу, что облегчает окислительно-восстановительный процесс. При использовании CO_2 кислородная емкость в окислительном процессе на $\text{K}-\text{Cr}-\text{Mn}-\text{O}/\text{SiO}_2$ значительно (в 8 раз) меньше, чем при использовании O_2 .

Реакция $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$ может служить первой стадией синтеза высших углеводородов. Был предложен двухстадийный процесс,²⁰² согласно которому в первом реакторе при 950–970°C метан подвергают углекислотной конверсии на силикате марганца, модифицированном 21.8–2.4% K_2O , при полной конверсии сырья. Во втором реакторе на катализаторе, содержащем 8.1–9.4% Fe и 2.2–6.9% K на Al_2O_3 при 415–425°C происходит превращение синтез-газа в олефины C_2-C_3 с селективностью 20–26%.

Обратную реакцию (18) можно использовать в устройствах, утилизирующих солнечную энергию: прямая реакция протекает под действием солнечной энергии, а обратная — при низкой температуре. Из-за меньшей селективности обратной реакции эффективность процесса составляет 54%.²⁰⁵

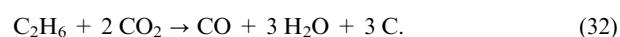
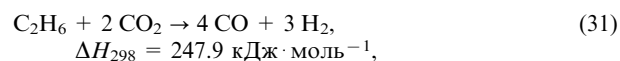
Результаты, приведенные в этом разделе, показывают, что внимание исследователей к реакции взаимодействия метана с диоксидом углерода в последнее время резко возросло. Оба компонента реакции дешевы, и можно надеяться на создание многотоннажных процессов на их основе. В особенности это относится к получению синтез-газа. Что же касается углекислотной окислительной конденсации метана, то перспективы ее промышленного применения пока не так очевидны.

Для получения синтез-газа наиболее часто применяют никелевые катализаторы, но они отравляются углеродом. Иридиевые и рутениевые катализаторы активны и не отравляются углеродом, но они дороги. Наконец, оксидные катализаторы на основе MnO и редких земель не отравляются, но работают при высокой температуре и имеют недостаточную производительность. Механизм действия металлических и оксидных катализаторов, по-видимому, различен. На первых легко диссоциирует метан, но затруднена активация CO_2 , на вторых — ситуация обратная.

V. Взаимодействие диоксида углерода с другими парафинами

1. Взаимодействие с этаном

При взаимодействии CO_2 с этаном может протекать как окислительное дегидрирование этана в этилен (реакция (28)), так и образование синтез-газа (31) и углерода (32).



Изучение окислительного дегидрирования этана с помощью CO_2 показало, что основой наиболее активных и стабильных систем для активации CO_2 и углеводородов являются оксиды марганца.^{191–193, 195, 196, 202, 204, 206–210} С увеличением концентрации Mn в системе Mn–O/SiO₂ от 8 до 17% конверсия C_2H_6 при 800°C, объемной скорости 3600 ч^{–1} и отношении $\text{CO}_2:\text{C}_2\text{H}_6 = 1.5$ возрастает от 65.1 до 73.1%, конверсия CO_2 — от 42 до 46.2%, селективность по C_2H_4 — от 52.5 до 61.0%, а выход C_2H_4 — от 34.3 до 44.5%. На катализаторе 17% MnO/Al₂O₃ конверсии C_2H_6 и CO_2 были примерно такими же, но селективность образования C_2H_4 несколько меньше (46.6%). В этих же условиях на никелевом катализаторе протекали реакции (31) и (32) и происходило быстрое отравление катализатора продуктами коксообразования.

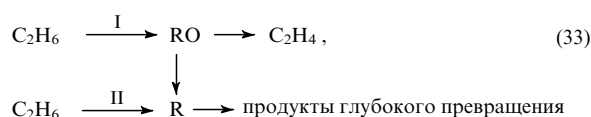
В качестве модифицирующих добавок к оксиду марганца был испытан ряд оксидов (сурьмы, цинка, ванадия, железа), применяемых в процессах дегидрирования углеводородов. Конверсия CO_2 на системах Mn–Sb–O и Mn–Zn–O была низкой. На MnO–V₂O₅ наблюдалась 58%-ная конверсия, но селективность образования C_2H_4 была невысока. Более активной оказалась система Mn–Fe–O/SiO₂. Однако высокий уровень селективности (67%) на этом катализаторе достигается только в начальный период его работы (до 3 ч), затем следует снижение селективности.

Сопоставление данных о каталитической активности системы Mn–Fe–O/SiO₂ и о ее фазовом составе в стационарных условиях *in situ*, а также в режимах восстановления и реокисления, показало, что в ходе реакции оксиды марганца восстанавливаются до MnO, а оксиды железа до $\alpha\text{-Fe}$ и карбида. Это, по-видимому, и является причиной снижения селективности по C_2H_4 , увеличения конверсии в реакциях (31) и (32) и зауглероживания поверхности. Отсюда был сделан вывод, что модифицирующую добавку к базовому оксиду следует искать среди оксидов металлов переменной валентности, обладающих каталитической активностью в реакции дегидрирования и не восстанавливающихся до металла в условиях реакции. Такими свойствами обладают оксиды хрома. На катализаторе 5% Cr–17% Mn–O/SiO₂ селективность по C_2H_4 достигает 70% при 800°C. Дальнейшее повышение селективности наблюдается при модифицировании катализатора оксидами щелочных и щелочноземельных металлов. При введении 1.5% K в состав этого катализатора селективность реакции при 830°C увеличилась от 65.4 до 76.8% при конверсиях этана и CO_2 82.6 и 52.3% соответственно. Выход C_2H_4 составлял 55.7% при $\text{C}_2\text{H}_4:\text{CO} \approx 1$. При этом на катализаторе Cr–O/SiO₂, не содержащем в своем составе марганца, конверсия C_2H_6 и CO_2 мала.

Исследование конверсии C_2H_6 и CO_2 показало, что с увеличением соотношения $\text{CO}_2:\text{C}_2\text{H}_6$ селективность по C_2H_4 сначала возрастает, а затем выходит на плато (при $\text{CO}_2:\text{C}_2\text{H}_6 > 2.5$). Этот эффект, вероятно, связан с увеличением степени окисленности поверхности и уменьшением вклада глубокого крекинга этана. Такой ход изменения селективности существенно отличается от наблюдавшегося при окислительном дегидрировании C_2H_6 в присутствии кислорода, где селективность по олефину снижалась с ростом P_{O_2} .

Реакция (18) может быть осуществлена и в раздельном режиме окисления-восстановления. В таком режиме при восстановлении катализатора C_2H_6 превращается в C_2H_4 , а при его реокислении CO_2 восстанавливается до CO.

Принимая во внимание данные о том, что дегидрирование и глубокое превращение этана протекают на разных центрах, можно представить в общем виде следующую схему превращений этана:



Направление превращения этана определяется соотношением окисленных и восстановленных центров ($\text{RO}:\text{R}$), увеличение которого приводит к росту селективности по этилену. По мере увеличения конверсии этана и накопления CO в реакционной среде поверхность катализатора восстанавливается оксидом углерода, и основным становится процесс II. Скорости параллельных процессов, согласно схеме (33), могут быть описаны уравнениями

$$r_{\text{I}} = k_1 P_{\text{C}_2\text{H}_6} [\text{RO}],$$

$$r_{\text{II}} = k_2 P_{\text{C}_2\text{H}_6} [\text{R}].$$

Центры RO и R связаны равновесной реакцией $\text{R} \rightleftharpoons \text{RO}$.

Из условия стационарности $[\text{R}] + [\text{RO}] = 1$ и из уравнений для r_{I} и r_{II} получаем выражения

$$r_{\text{I}} = \frac{k_1 k_3 P_{\text{C}_2\text{H}_6} P_{\text{CO}_2}}{k_3 P_{\text{CO}_2} + k_{-3} P_{\text{CO}}},$$

$$r_{\text{II}} = \frac{k_2 k_{-3} P_{\text{C}_2\text{H}_6} P_{\text{CO}}}{k_3 P_{\text{CO}_2} + k_{-3} P_{\text{CO}}}.$$

Для селективности процесса можно записать уравнение

$$S = \frac{r_{\text{I}} - r_{\text{II}}}{r_{\text{I}}} = 1 - \frac{k_2 k_{-3} P_{\text{CO}}}{k_1 k_3 P_{\text{CO}_2}}.$$

Последнее уравнение объясняет снижение селективности с ростом конверсии. Вогнутая форма кривой зависимости скорости реакции от конверсии в интервале 700–830°C объясняется торможением реакции образовавшимся CO.

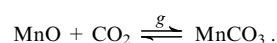
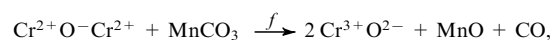
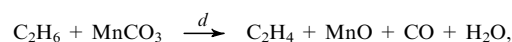
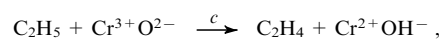
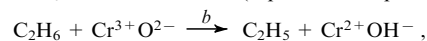
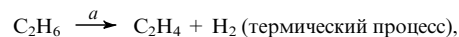
Уравнения для r_{I} и r_{II} отличаются от соответствующего уравнения для окислительно-восстановительного процесса окисления алканов кислородом. В последнем случае знаменатель представляет собой сумму $k_{\text{Ox}} P_{\text{CO}_2} + k_{\text{Red}} P_{\text{C}_n\text{H}_m}$ (см.²⁰⁷). Здесь же торможения этаном не наблюдается.

Скорость реокисления катализатора диоксидом углерода ($0.7 \cdot 10^{-3}$ моль $\cdot$ г^{–1} $\cdot$ ч^{–1}) сопоставима со скоростью его восстановления этаном ($0.6 \cdot 10^{-3}$ моль $\cdot$ г^{–1} $\cdot$ ч^{–1}). Однако энергия активации реокисления (109 кДж $\cdot$ моль^{–1}) существенно меньше энергии активации восстановления (176 кДж $\cdot$ моль^{–1}).

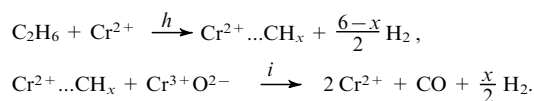
Исследование фазового состава катализатора K–Cr–Mn–O/SiO₂ *in situ* показало,²⁰⁶ что фаза Mn₃O₄, которая обнаруживается вначале, постепенно восстанавливается, переходя в новую фазу MnO. Дисперсность марганецсодержащей фазы увеличивается по мере протекания реакции.

На основании совокупности полученных результатов был предложен¹⁶⁸ следующий механизм дегидрирования этана в присутствии CO_2 на K–Cr–Mn–O/SiO₂:

Схема 2



Кроме того, сюда следует включить реакцию крекинга, снижающую селективность



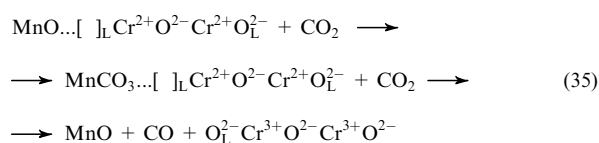
Протекает также реакция Будуара



с энергией активации $201 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, но доля ее в стационарных условиях мала.

Схема 2 позволяет объяснить, почему выход СО значительно превышает выход водорода: при 700°C отношение $\text{CO} : \text{H}_2$ составляет от 5 до 8, а при 830°C — от 1.5 до 2. Это означает, что доля термического пиролиза этана (реакция *a* в схеме 2) относительно невелика.

Активация марганцевого катализатора хромом и отчетливо наблюдаемый синергизм, вероятно, обусловлены тем, что марганецсодержащая фаза (MnO), будучи мобильной, при реокислении принимает участие в переносе кислорода из CO_2 .



При этом важную роль играет окислительно-восстановительный механизм разложения карбоната марганца. О восстановлении Cr^{3+} до Cr^{2+} в ходе реакции свидетельствует уменьшение магнитной восприимчивости хрома.

В пользу представленной схемы свидетельствуют данные по термодесорбции CO_2 .²⁰⁹ При термопрограммированном нагреве катализатора $\text{Mn}-\text{O}/\text{SiO}_2$, предварительно обработанного CO_2 , наблюдается выделение CO_2 при трех температурах — 335 , 425 и 750°C — из-за неоднородности центров адсорбции. Энергии активации десорбции при этом составляют 93 ± 8 , 226 ± 8 и $293 \pm 8 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. При термодесорбции CO_2 с поверхности, обработанной до адсорбции водородом (500°C , 4 ч), также наблюдаются три типа центров, емкость которых по CO_2 несколько меньше, вероятно, вследствие удаления части кислородных центров в ходе восстановления катализатора водородом. Энергии активации десорбции при этом не изменяются. Энергии активации термодесорбции CO_2 близки к энергиям активации термодесорбции кислорода в тех же условиях. Это может свидетельствовать о близости природы центров активации CO_2 и O_2 и о совпадении принципов действия марганцевых катализаторов в углекислотной и кислородной конверсиях.

В случае же термодесорбции CO_2 с катализатора $\text{Cr}-\text{Mn}-\text{O}/\text{SiO}_2$ наблюдается только один высокотемпературный пик (энергия активации десорбции равна $233 \pm 8 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$). Такое изменение ТПД при переходе от $\text{Mn}-\text{O}$ к $\text{Cr}-\text{Mn}-\text{O}$, очевидно, связано с реокислением Cr^{2+} промежуточной марганецсодержащей фазой, акцептирующей CO_2 . Уменьшение адсорбции CO_2 при предварительном восстановлении катализатора водородом показывает, что центрами адсорбции диоксида углерода являются регулярные решеточные ионы O^{2-} поверхности основной природы. Сильные центры, акцептирующие CO_2 в высокотемпературной области, вероятно, менее реакционноспособны в реокислении Cr^{2+} .

Следовательно, сила основных центров определяет прочность карбонатной структуры и, как следствие, степень реокисления окислительно-восстановительных центров. Для акцептирования CO_2 и реокисления Cr^{2+} необходимы центры с умеренной основностью, что и наблюдается, когда в системе имеется слабоосновный оксид MnO . Наличие

межфазной границы между MnO и CrO при этом, вероятно, облегчает реокисление CrO .

Емкость по кислороду каталитической системы $\text{Cr}-\text{O}/\text{SiO}_2$, не содержащей оксида марганца, после реокисления его CO_2 существенно меньше такой же емкости системы $\text{Cr}-\text{Mn}-\text{O}/\text{SiO}_2$. С этой точки зрения композицию $\text{Cr}-\text{Mn}-\text{O}$ можно считать бифункциональной: с одной стороны, она обеспечивает активацию CO_2 на основных центрах, а с другой, проводит превращение углеводорода на окислительно-восстановительных центрах.

Кислородную емкость и скорость реокисления катализатора можно изменить путем добавления кислорода к смеси $\text{C}_2\text{H}_6 + \text{CO}_2$. При определенном соотношении $\text{CO}_2 : \text{O}_2$ можно достичь оптимальной степени окисленности поверхности, которая обеспечивает высокую избирательность конверсии C_2H_6 в C_2H_4 .¹⁹⁵ Энергия активации реокисления существенно больше энергии активации разложения карбонатных фрагментов. Это, вероятно, является одной из причин меньшей кислородной емкости катализаторов, подвергнутых реокислению диоксидом углерода, по сравнению с их емкостью при реокислении O_2 .

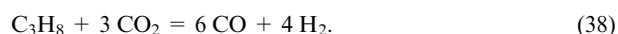
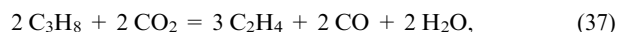
Энергия активации реокисления $\text{Cr}-\text{Mn}$ -катализаторов разного состава одинакова (то же относится и к $\text{V}-\text{Mn}-\text{O}$ -катализаторам), хотя их кислородная емкость различна. Это означает, что, хотя CO_2 связывается первоначально с Mn , второй элемент (Cr , V) определяет скорость реокисления.

Центры, на которых происходит связывание кислорода и образование кислородных ионов, способствуют и переводу CO_2 в активированное состояние. Мобильные кислородные частицы переходят с карбонатной фазы Mn посредством спilloвера на окислительно-восстановительные центры хрома.

Другим примером оксидов с умеренной основностью, обладающих окислительно-восстановительными центрами, являются оксиды редкоземельных элементов. Так, было осуществлено окислительное дегидрирование этана на La_2O_3 .²¹¹ При этом La_2O_3 превращается в гексагональный карбонат $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, который и является в действительности активной фазой. Другие редкоземельные оксиды не образуют монокарбонатов, и они значительно менее активны, чем La_2O_3 .

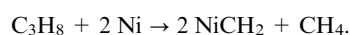
2. Взаимодействие с пропаном

При гетерогенно-каталитической конверсии пропана с CO_2 на разных каталитических системах в разной степени протекают три реакции: окислительное дегидрирование пропана в пропилен (36), его деструктивное расщепление до C_2H_4 (37) и глубокая конверсия с образованием CO и H_2 (38).

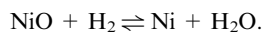
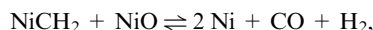
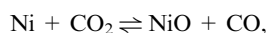
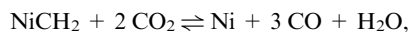


Реакция (38), как и реакция взаимодействия этана с CO_2 (31), представляет интерес как способ получения синтез-газа с повышенным содержанием CO . По данным¹⁹² на никелевом катализаторе при 750°C степень превращения CO_2 в эквимолярной смеси с пропаном составляет 80–85%. Однако процесс сопровождается сильным закоксовыванием.

Реакция $\text{CO}_2 + \text{C}_3\text{H}_8$ была изучена на катализаторах Ni/SiO_2 , Rh/SiO_2 и Pd/SiO_2 при 600°C . Наиболее активным и селективным оказался катализатор Ni/SiO_2 : конверсия достигала 92%, селективность образования $\text{CO} + \text{H}_2$ — 70–80%. Лимитирующей стадией, по мнению авторов,²¹² является диссоциация пропана



Далее протекают реакции



Оксидно-марганцевые системы оказались активными и стабильными катализаторами окислительно-восстановительного дегидрирования пропана по реакциям (36) и (37) с образованием пропилена и этилена.^{192, 196, 204, 213}

В присутствии $\text{Mn}-\text{O}/\text{SiO}_2$ конверсия пропана в олефины C_2-C_3 протекает более селективно, чем на никелевом катализаторе. При 800°C выход олефинов C_2-C_3 составляет 47% на пропущенный пропан. С ростом температуры их выход уменьшается, но растет выход CO и H_2 . Предварительная обработка катализатора диоксидом углерода повышает селективность образования C_2-C_3 . После предварительной обработки водородом общая степень превращения пропана и CO_2 возрастает, но селективность образования олефинов снижается. Очевидно, на окисленной поверхности происходит селективная деструкция пропана в этилен и метан и окислительное дегидрирование в пропилен, а на восстановленной поверхности — крекинг пропана с образованием углеродных фрагментов, которые окисляются диоксидом углерода до CO . Таким образом, общие закономерности превращения пропана подобны закономерностям превращения этана.

Лучшим катализатором селективной конверсии пропана с CO_2 является, как и в случае этана, система 1.5% $\text{K}-5.5\% \text{Cr}-17\% \text{Mn}-\text{O}/\text{SiO}_2$. При 830°C , объемной скорости 3600 ч^{-1} и отношении $\text{CO}_2:\text{C}_3\text{H}_8 = 1.5$ на нем была достигнута конверсия C_3H_8 , равная 96.0%, конверсия CO_2 — 52.0%, селективность образования углеводородов C_2H_4 и C_3H_6 — 75% (в том числе 80% C_2H_4), выход олефинов C_2-C_3 — 72% и отношение $\text{CO}:(\text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_3\text{H}_6) = 1.4$. При 890°C отношение $\text{CO}:(\text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_3\text{H}_6)$ возрастает до 4. Водорода в продуктах реакции содержится в 5–8 раз меньше, чем CO . С ростом конверсии значительно снижается селективность образования олефинов. Такая закономерность, вероятно, объясняется более высокими степенями превращения углеводорода и получением реакционной смеси, обладающей лучшими восстановительными свойствами, чем в случае этана.¹⁹⁶

После восстановления катализатора пропаном скорость образования олефинов C_2-C_3 уменьшается: скорость образования C_2H_4 на окисленной поверхности в 2–3 раза больше, чем на восстановленной. Следует подчеркнуть, что при взаимодействии пропана с катализатором, предварительно обработанным воздухом, образуются преимущественно продукты глубокого окисления — CO , CO_2 . По-видимому, это объясняется тем, что при обработке катализатора воздухом хром переходит в более окисленное состояние (вплоть до Cr^{6+}), чем Cr_2O_3 . За образование же олефинов C_2-C_3 ответственно промежуточное состояние хрома — Cr^{3+} . Оксиды марганца в стационарном состоянии восстанавливаются до MnO (по данным рентгенофазового анализа *in situ*). Эта фаза участвует в переносе кислорода и поддерживает хром в окисленном состоянии Cr^{3+} (см. схему (35)).

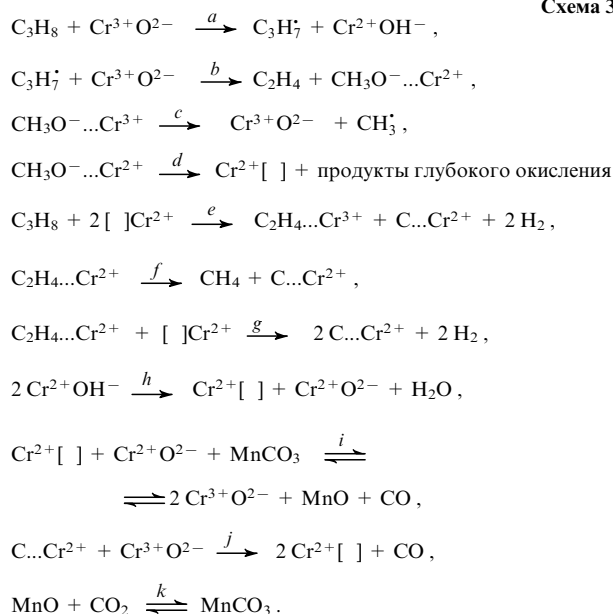
Катализатор $\text{Cr}-\text{O}/\text{SiO}_2$ обладает меньшей активностью и селективностью. Очевидно, без MnO невозможно поддерживать хром в окисленном состоянии.

В стационарных условиях при $\text{C}_3\text{H}_8:\text{CO}_2 = 1 \div 1.2$ количество образующегося кокса не превышает 3.6% от веса катализатора. По данным электронной микроскопии после обработки катализатора в нестационарных условиях кокс находится на поверхности в двух формах: в виде нитевид-

ного углерода и плоских чешуек. В стационарных условиях нитевидный углерод не образуется. Это связано или с отсутствием металлических включений в катализатор (Cr^0), или с быстрым взаимодействием зародышей углеродной фазы с CO_2 по реакции Будуара. С катализатора $\text{Mn}-\text{Cr}-\text{O}/\text{SiO}_2$ кокс удаляется при значительно более низкой температуре (610°C), чем с $\text{Mn}-\text{O}/\text{SiO}_2$ (870°C).

В работе¹⁶⁸ приведена схема окислительного пиролиза пропана с CO_2 (схема 3), аналогичная схеме взаимодействия $\text{CO}_2 + \text{C}_2\text{H}_6$ на катализаторе $\text{K}-\text{Cr}-\text{Mn}-\text{O}/\text{SiO}_2$ (схема 2). Согласно схеме 3, C_2H_4 образуется в основном на центрах Cr^{3+} , а CH_4 , CO и H_2 — на центрах Cr^{2+} ; активацию CO_2 обеспечивает MnO . Превращения радикалов в газовой фазе в схему не включены.

Схема 3



Первые две стадии в схеме 3 могут быть объединены в одну, т.е. схему можно написать и без участия свободных радикалов, хотя их образование при высокотемпературном взаимодействии алканов с оксидами весьма вероятно. Если предположить, что при протекании процесса по параллельной схеме катализатор может восстанавливаться как исходным углеводородом, так и CO , то скорость селективного образования этилена из пропана можно выразить уравнением

$$r_{\text{C}_2\text{H}_4} = \frac{k_1 P_{\text{C}_3\text{H}_8} k_2 P_{\text{CO}_2}}{k_1 P_{\text{C}_3\text{H}_8} + k_2 P_{\text{CO}_2} + k_3 P_{\text{CO}}}.$$

Однако в реальных условиях восстановление катализатора углеводородом протекает в 17 раз медленнее, чем оксидом углерода (скорость окисления CO в 17 раз больше скорости глубокого окисления пропилена). Тогда $k_3 P_{\text{CO}} \gg k_1 P_{\text{C}_3\text{H}_8}$, и уравнение для скорости трансформируется в

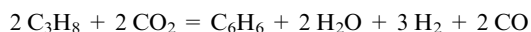
$$r_{\text{C}_2\text{H}_4} = \frac{k_1 P_{\text{C}_3\text{H}_8} k_2 P_{\text{CO}_2}}{k_2 P_{\text{CO}_2} + k_3 P_{\text{CO}}}.$$

Энергия активации образования этилена из пропана равна $151 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Это близко к величине, полученной в случае этана ($167 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$), что подтверждает схожесть механизмов первичной активации этих углеводородов на катализаторе $\text{K}-\text{Cr}-\text{Mn}-\text{O}/\text{SiO}_2$. Кинетические уравнения превращения этана и пропана также похожи и отличаются от соответствующих уравнений, описывающих окисление алканов кислородом.

Химизм взаимодействия пропана с CO_2 на металлах (Ni) и оксидах (MnO_x) различен. На первых селективно обра-

зуется синтез-газ, на вторых — преимущественно олефины C_2-C_3 . На металлах пропан диссоциирует до $C(адс)$ или CH_x , на оксидах же от пропана отщепляется водород или протекает окислительный крекинг. На металлах CO_2 реагирует с углеродом по обратной реакции Будуара, а на оксидах он взаимодействует с водородом (обратная конверсия водяного газа).

На цеолитных катализаторах окислительное дегидрирование пропана в присутствии CO_2 протекает при более низких температурах и направлено в сторону ароматизации.



В работах^{214, 215} было изучено взаимодействие пропана с CO_2 на катализаторе $Zn-HZSM-5$ (10% атомов H заменено на Zn). Обнаружено, что CO_2 значительно увеличивает конверсию C_3H_8 , подавляя образование кокса. Выход CO превышает конверсию CO_2 , что указывает на частичное образование CO из пропана через кокс. При $550^\circ C$ максимальная конверсия C_3H_8 составила 68.4%, конверсия CO_2 — 13.1%. Образуется также смесь углеводородов C_1 и C_4 и ароматических углеводородов при селективности образования последних 50.8%. Первой стадией реакции является дегидрирование пропана, которое вначале быстрее протекает в отсутствие CO_2 , однако дезактивация в присутствии CO_2 идет очень медленно. Это указывает на большую роль реакции Будуара.

Из числа изученных цеолитов наибольшую активность в окислительной ароматизации пропана в присутствии CO_2 проявлял $Zn-ZSM-5$. На $H-ZSM-5$ и $Na-ZSM-5$ выход ароматических углеводородов из C_3H_8 в присутствии CO_2 был несколько выше, чем в его отсутствие, а на $Pt-ZSM-5$ — ниже. Это объясняется высокой крекирующей способностью Pt по отношению к пропану. В реакции образования синтез-газа цеолитные катализаторы располагаются по активности в ряд: $Pt > Zn > Ga > H-ZSM-5$.²¹⁶

Мы уже отмечали работы, в которых исследовалось влияние CO_2 на превращения углеводородов на цеолитах. Возможно, что и в этих исследованиях положительное действие CO_2 объясняется его окисляющими свойствами, например, взаимодействием с образующимся коксом.

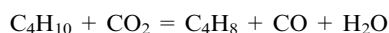
3. Взаимодействие с *n*-бутаном

Конверсия *n*-бутана с CO_2 также протекает на марганецсодержащих оксидных катализаторах.^{204, 209} При $630-650^\circ C$ и отношении $n-C_4H_{10}:CO_2 = 1 \div 1.2$ на катализаторе $Cr-Mn-La-V-O/SiO_2$ конверсия *n*-бутана достигала 81–84%, а селективность образования олефинов C_2-C_4 — 76–78%. Окислительный крекинг преобладает над окислительным дегидрированием: C_2H_4 образуется больше, чем C_3H_6 , а последнего больше, чем C_4H_8 . Селективность по синтез-газу достигала 22–24%, причем CO и H_2 получались примерно в равных количествах, в отличие от реакции CO_2 с этаном и пропаном.

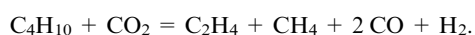
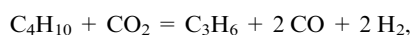
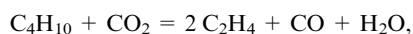
Следовательно, простое каталитическое (или некаталитическое) дегидрирование



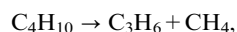
и окислительное дегидрирование



протекают в небольшой степени. Основным направлением является окислительный крекинг с образованием олефинов и синтез-газа:



Значительный вклад, по-видимому, дает и прямой крекинг

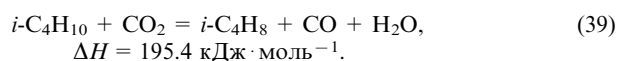


о чем свидетельствует высокое содержание CO_2 в конечном газе. Однако непонятно, почему такой процесс в очень малой степени протекает в отсутствие CO_2 .

Интересно, что катализатор MnO/SiO_2 , не содержащий V и обладающий более основными свойствами, проявляет большую селективность в отношении дегидрирования. Возможно, как и в случае углеводородов C_1-C_3 (см. выше), окислительное дегидрирование *n*-бутана с помощью CO_2 протекает через образование промежуточных карбонатов, а окислительный крекинг (или просто крекинг) — с участием более восстановленных центров.

4. Взаимодействие с изобутаном

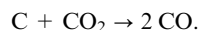
Дегидрирование изобутана с участием диоксида углерода можно описать уравнением



В отсутствие катализатора степень превращения изобутана в смеси с CO_2 (или N_2) в изобутилен при $665^\circ C$ составляет 19%; при этом CO_2 в реакцию не вступает. В присутствии катализатора $K-Cr-Mn-O/SiO_2$ при $670^\circ C$ конверсия *i*- C_4H_{10} равна 35–36%, конверсия CO_2 — 5.8%; на катализаторе $K-Cr-Mn-O/Al_2O_3$ конверсия *i*- C_4H_{10} повышается до 50%, а CO_2 — до 9–10%; на $Cr-Mn-O/Al_2O_3$ (в отсутствие калия) конверсия *i*- C_4H_{10} достигает 61–66%, а конверсия CO_2 — 20–29.5%.^{204, 209, 217} Селективность по основному продукту (*i*- C_4H_8) на последнем катализаторе составляет 78–81%. Образуются также CO и H_2 в равных количествах. Это отличает данный процесс от процессов с участием этана и пропана, где отношение $CO:H_2 = 7$.

Предварительная обработка катализатора водородом в этом случае, в отличие от реакций превращения этана и пропана, не приводит к снижению выхода олефина, а предварительная обработка CO_2 понижает как выход, так и селективность. При этом возрастает селективность процесса расщепления изобутана на пропилен и метан. По мере протекания реакции селективность и активность катализатора растут: это также отличает рассматриваемый процесс от реакций с участием этана и пропана, где селективность по олефину увеличивается с ростом окисленности поверхности.

Реакция CO_2 с изобутаном была изучена также в режиме их раздельного взаимодействия с катализатором. При контакте изобутана с поверхностью при $670^\circ C$ в отсутствие CO_2 были получены *i*- C_4H_8 , CO , H_2 , C_3H_6 и CH_4 . Скорость образования CO при таком взаимодействии *i*- C_4H_{10} с поверхностью существенно (в 12–30 раз) меньше скорости его образования в стационарных условиях. Расчеты показали, что в стационарных условиях всего 3–4% CO возникает в результате регенерации закоксованного катализатора по реакции



Однако эта реакция обеспечивает сохранение стабильной активности катализатора в течение длительного времени.

Исследование окисления водорода диоксидом углерода на том же катализаторе показало, что скорость образования CO при этом сопоставима со скоростью его образования в стационарных условиях. Следовательно, основным каналом получения CO в стационарных условиях является реакция (3).

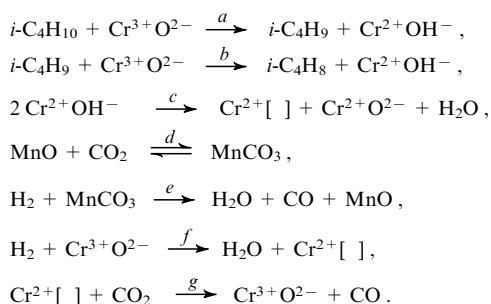
Скорость образования CO при взаимодействии CO_2 с восстановленным катализатором также значительно меньше (в случае катализатора $Cr-Mn-O/SiO_2$ в 10 раз) скорости образования CO в стационарных условиях при $670^\circ C$ (реакция 39). Оно наблюдается преимущественно при температурах выше $700^\circ C$.

Следовательно, при 600–700°C взаимодействие изобутана с CO₂ в основном представляет собой сумму двух последовательных реакций:



Общий механизм превращений *i*-C₄H₁₀ на Mn–Cr-катализаторе может быть представлен схемой 4.

Схема 4



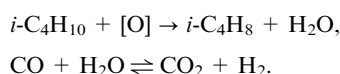
Дегидрирование (кроме термического дегидрирования) протекает с участием восстановленных центров, вероятно, ионов хрома. Присутствие в газовой фазе водорода показывает, что окислительное дегидрирование не преобладает над прямым дегидрированием. Взаимодействие H₂ с CO₂ происходит, по-видимому, через карбонатные фрагменты MnCO₃ (реакции *d* и *e* в схеме 4).

Кинетическое уравнение процесса отличается от уравнений, описывающих взаимодействие этана и пропана с CO₂, и имеет вид выражения Марса – Ван-Кревелена:

$$r_{i\text{-C}_4\text{H}_8} = \frac{k_1 P_{i\text{-C}_4\text{H}_{10}} k_2 P_{\text{CO}_2}}{k_1 P_{i\text{-C}_4\text{H}_{10}} + k_2 P_{\text{CO}_2}}.$$

Это свидетельствует о малой роли восстановления катализатора получаемым в ходе реакции оксидом углерода. Изменение кинетики реакции при переходе от C₂H₆ и C₃H₈ к *i*-C₄H₁₀, вероятно, вызвано меньшей энергией C–H-связи в изобутане, что обеспечивает ее расщепление с участием менее окисленных или карбонатных центров. В этом случае в реакционной смеси должен содержаться водород.

При высокой температуре (750–900°C) реакция протекает не через карбонаты, а через диссоциативную адсорбцию CO₂ и последующее окислительное дегидрирование

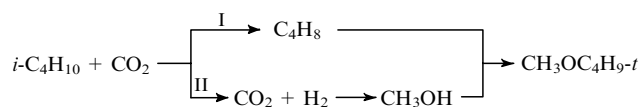


В обоих случаях последней реакцией является равновесная конверсия водяного газа, приводящая к равновесной смеси H₂, CO, H₂O и CO₂.

Водород, образующийся при дегидрировании изобутана, не окисляется полностью (только половина его участвует в последующем восстановлении CO₂, в согласии с равновесной реакцией (3)). В результате получается смесь, содержащая *i*-C₄H₈, CO и H₂ в качестве главных продуктов. Селективность образования побочных продуктов — C₃H₈ и CH₄ — составляет около 10%.

Добавление в реакционную смесь *n*-бутана не приводит к изменению закономерностей процесса дегидрирования изобутана диоксидом углерода.²¹⁷

Параллельное образование изобутилена и синтез-газа при реакции изобутана с CO₂ позволяет предложить новый процесс получения метил-*трет*-бутилового эфира — высокооктанового компонента неэтилированного бензина.



Реакция I является эндотермической (155 кДж·моль^{–1}), а реакция II — экзотермической (92 кДж·моль^{–1}). Совмещение этих реакций позволит в два раза уменьшить энергетический расход по реакции I.

5. Взаимодействие с *n*-гептаном

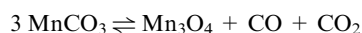
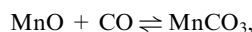
Исследования^{194, 218} показали, что тяжелые алканы при взаимодействии с CO₂ на окисдно-марганцевых катализаторах подвергаются в основном окислительному крекингу. В стационарных условиях он протекает без накопления коксовых фрагментов, причем достигается высокая степень превращения углеводорода. Изменяя природу применяемого углеводорода и катализатора, можно направить процесс на получение легких олефинов, алканов, а также изомерных парафиновых углеводородов.

На K–Mn–O/Al₂O₃, La–Mn–O/Al₂O₃ и La–Mn/NaY реакция протекает при 540–670°C. Наблюдается окислительный крекинг с образованием H₂, CO, CH₄, C₂H₄, C₃H₆, C₄H₈. Катализатор La–Mn/NaY более активен в крекинге, чем La–Mn–O/Al₂O₃ и K–Mn–O/Al₂O₃. На нем при 670°C конверсия *n*-гептана достигает 100% при малой конверсии CO₂ (4.2%). На La–Mn–O/Al₂O₃ общая конверсия *n*-гептана ниже (86.4% при 670°C), но конверсия CO₂ выше (30.2%). Кроме того, на La–Mn/NaY наблюдался низкий выход H₂ (CO:H₂ = 10), а на La–Mn–O/Al₂O₃ и K–Mn–O/Al₂O₃ оксид углерода и H₂ образовывались в равных количествах. Из сказанного следует, что La–Mn–O/Al₂O₃ и K–Mn–O/Al₂O₃ более активны в отношении активации CO₂.

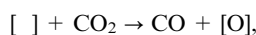
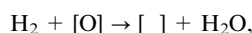
Восстановление CO₂ с образованием CO протекает, вероятно, несколькими путями: в результате окисления H₂ (продукта крекинга) диоксидом углерода и путем газификации поверхностных углеродных фрагментов.

Были проведены эксперименты по реокислению катализатора La–Mn–O/Al₂O₃ путем обработки его CO₂ после проведения стационарного процесса окислительного крекинга. Скорость реокисления при 620–670°C постоянна во времени, т.е. насыщения поверхности не наблюдается. Было также изучено взаимодействие H₂ с CO₂. Скорость образования CO в этой реакции была несколько ниже, чем при конверсии гептана с CO₂.

Скорость образования CO в стационарных условиях при 670°C в 14 раз выше, чем в условиях реокисления катализатора. Это показывает, что окисление катализатора



не является основным путем образования CO в стационарных условиях. Реакция (3) протекает не посредством попеременного окисления-восстановления



а через «ассоциативное» взаимодействие H₂ с поверхностными карбонатами

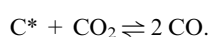
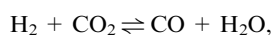
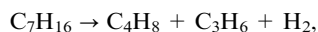


В стационарном состоянии в процессе участвует некоторая промежуточная карбонатная структура.

Другим источником СО является реакция (40), т.е. взаимодействие CO_2 с углеродистыми отложениями. Это обеспечивает селективное протекание окислительного (углекислотного) крекинга и стабильную активность катализаторов $\text{La}-\text{Mn}-\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{K}-\text{Mn}-\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ без накопления коксовых фрагментов на их поверхности.

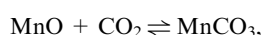
Низкая скорость образования СО на катализаторе $\text{La}-\text{Mn}/\text{NaY}$ связана, по-видимому, с формированием прочных карбонатов. Можно предположить, что основой эффективного катализатора крекинга в присутствии CO_2 должны быть декатионированные цеолиты, модифицированные Mn.

Таким образом, процесс окислительного крекинга *n*-гептана с помощью CO_2 может быть описан следующими уравнениями:



Суммируя результаты исследования окислительного взаимодействия алканов C_4-C_7 с CO_2 , отметим, что проведенные эксперименты показали возможность одновременного получения олефинов и синтез-газа. Этот путь в отличие от известных процессов крекинга и дегидрирования позволяет использовать в качестве сырья CO_2 .

Известно, что никельсодержащие соединения из нефти в процессе каталитического крекинга осаждаются на цеолитных катализаторах и отравляют их вследствие повышенного коксообразования. Для пассивации этого процесса был использован CO_2 .²¹⁹ Была изучена реакция $\text{C}_7\text{H}_{16} + \text{CO}_2$ на катализаторах $\text{Ni}-\text{La}-8\%\text{MnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ с содержанием La и Ni от 0.5 до 2.5 вес.%. С увеличением содержания Ni конверсия C_7H_{16} и CO_2 при 670°C возрастает. Особенно важно, что наличие CO_2 в смеси обеспечивает поддержание стабильной активности катализатора, в то время как в традиционном каталитическом крекинге увеличение содержания CO_2 ведет к росту коксообразования и снижению активности катализатора. Если в реакционной смеси заменить CO_2 на N_2 , общая активность падает, резко уменьшается выход углеводородов C_4 , но растет выход углеводородов C_2 , т.е. протекает ненужный глубокий крекинг. В отсутствие Mn, никель восстанавливается до металлического состояния даже в присутствии CO_2 , что также ведет к дезактивации. Очевидно, Mn promotes связывание и активацию CO_2 по схеме



Завершая раздел о превращениях углеводородов в присутствии CO_2 , отметим некоторые общие закономерности. Механизм активирующего действия CO_2 на превращения алканов C_1-C_3 и C_4-C_7 различен. В случае низших алканов CO_2 вступает в окислительно-восстановительное взаимодействие с катализатором, после чего поверхностный ион O^{2-} окисляет углеводород. Реакция протекает при высокой температуре (750–850°C). Снижение температуры до 550–650°C при окислительной ароматизации пропана на цеолитных катализаторах объясняется большей ролью в этом процессе обратной реакции Будуара (40).

В случае превращения углеводородов C_4 (температура 650–700°C) первой стадией является их прямое дегидрирование, после чего протекает окисление водорода по реакции с CO_3^{2-} . (Ускоряющее действие водорода на реакции с участием CO_2 рассмотрено нами в разделе III).

Основным направлением взаимодействия высших углеводородов с CO_2 (температура 650–750°C) является окислительный крекинг, а в механизме реакции большую роль играет обратная реакция Будуара (40), т.е. взаимодействие

C^* с CO_2 . Лимитирует процесс активация диоксида углерода, а не углеводородов. Выделяющийся водород ускоряет реакцию Будуара.

Марганецсодержащие катализаторы могут быть использованы для превращения обеих групп углеводородов. Это объясняется, во-первых, тем, что оксид марганца образует карбонаты умеренной прочности, способные к разложению в условиях реакции. Во-вторых, марганец дает оксиды, способные легко окисляться и восстанавливаться в условиях реакции. При добавлении щелочных оксидов (Na, K) прочность этих карбонатов увеличивается, а при добавлении кислотных оксидов (Mo, V) — уменьшается. Щелочные оксиды сдвигают процесс в сторону окислительного дегидрирования, кислотные — в сторону окислительного крекинга. Поверхностные карбонаты участвуют в окислительно-восстановительных реакциях с углеводородом или водородом.

VI. Окислительные реакции диоксида углерода с другими соединениями

Оксиды переходных и редкоземельных металлов катализируют и окислительное взаимодействие CO_2 с другими органическими соединениями.

1. Взаимодействие диоксида углерода с углеродистыми фрагментами в катализаторах крекинга

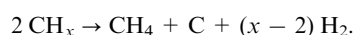
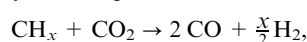
Как известно, при регенерации закоксованных катализаторов крекинга протекают процессы горения, вследствие чего развиваются высокие температуры, снижающие эффективность процесса. Использование для регенерации CO_2 вместо O_2 в принципе позволяет повысить эффективность процесса.^{220–222}

При взаимодействии закоксованного цеолитсодержащего катализатора КНЦУ-Б с CO_2 при 680°C и объемной скорости подачи CO_2 900 ч⁻¹ конверсия CO_2 не превышает 1%. Скорость регенерации катализатора, модифицированного после закоксовывания ацетатом марганца (5% Mn), в 15 раз превышает скорость регенерации немодифицированного катализатора в аналогичных условиях. Кроме СО образуется также метан, причем скорость его образования в 1.3 раза больше скорости образования СО. Водород обнаруживается лишь в следовых количествах.

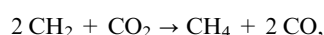
При модифицировании закоксованного катализатора хромом также наблюдается увеличение скорости образования СО. В этом случае отношение $\text{CO}:\text{CH}_4 = 4:5$. При регенерации с помощью CO_2 закоксованного катализатора, модифицированного карбонатом лантана, образование СО начинается уже при 400°C.

Модифицирующие добавки могут быть введены в катализатор в процессе его приготовления, до использования в крекинге и регенерации. При введении 5% La в цеолитсодержащий катализатор Цеокар-2 регенерация с помощью CO_2 начинается при 400°C. В режиме программированного нагрева на термограмме наблюдались два максимума образования СО ($E = 138$ и 226 кДж·моль⁻¹) и максимум выделения CH_4 ($E = 201$ кДж·моль⁻¹). В процессе нагревания выделяется также H_2 .

Стехиометрические уравнения образования СО, H_2 и CH_4 могут быть представлены в виде



При $x = 2$ суммарное уравнение имеет вид



откуда следует, что при окислении фрагментов CH_x с помощью CO_2 протекают метанирование и реакция Будуара.

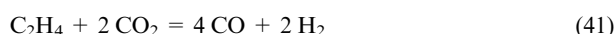
Таким образом, эффективное акцептирование CO_2 оксидами марганца или лантана обеспечивает высокую скорость окисления поверхностных фрагментов CH_x .

Переработку тяжелых нефтей сильно затрудняет присутствие в них тяжелых металлов — Ni и V, главным образом в виде порфиринов, осаждающихся на поверхности катализаторов. Эти металлы значительно увеличивают отравление и коксование. И в этом случае добавки Mn оказались полезными. Никель в присутствии марганца значительно ускоряет регенерацию катализатора с помощью CO_2 .²¹⁹ Окисление ванадия диоксидом углерода в присутствии MnO_x или La_2O_3 , напротив, замедляется. Положительное действие CO_2 в этом случае сводится к стабилизации поверхности за счет ее блокировки карбонатными фрагментами La и Mn, что препятствует дезактивации катализатора ванадием.²²³

Хорошо известно, что газификация угля под действием CO_2 или H_2O ускоряется щелочными добавками. В слое углерода под нанесенными на него щелочами — оксидами K, Na, Li, Ba, Ca — образуются туннели. Очевидно, и здесь происходит взаимодействие образовавшегося углерода с карбонат-ионами.²²⁴

2. Взаимодействие с другими углеводородами

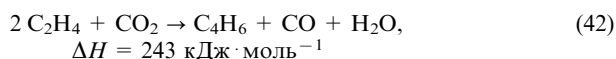
В отсутствие катализатора этилен не взаимодействует с CO_2 при температуре ниже 750°C . При $750\text{--}820^\circ\text{C}$ наблюдается небольшая конверсия C_2H_4 (до 12%) с образованием CH_4 , C_4H_6 , C_3H_6 и следов C_2H_4 . На никелевом катализаторе в этих условиях получается в основном синтез-газ.



Выделяется также до 2–3% бутадиена. Конверсия этилена при 750°C составляет 65%.

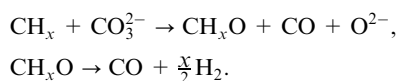
На $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Ru}-\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ диоксид углерода вступает во взаимодействие с гексеном-1 при низкой температуре (100°C) и давлении 10–35 атм.²²⁵ В продуктах обнаружены олефины, эфиры, альдегиды и кетоны; степень конверсии не сообщается.

Применение оксидного катализатора $\text{Mn}-\text{O}/\text{SiO}_2$ (см. работы^{200, 204, 226, 227}) в реакции этилена с CO_2 привело к образованию бутадиена и пропилена. На катализаторе 17% $\text{Mn}-\text{O}/\text{SiO}_2$ при 820°C была достигнута конверсия C_2H_4 , равная 22.3%, конверсия CO_2 составила 11.6%, селективность по C_4H_6 — 25.0%, а по C_3H_6 — 18.0%. Заметим, что реакция окислительной димеризации с помощью CO_2

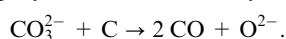


сильно эндотермична и термодинамически неблагоприятна ($\Delta G > 0$). Однако в условиях катализа образуются также CO , H_2 , CH_4 , C_3H_6 и C_4H_8 , поэтому точный термодинамический расчет в этих условиях провести сложно. Обработка катализатора $\text{Mn}-\text{O}/\text{SiO}_2$ диоксидом углерода вызывает снижение селективности по C_4H_6 и C_3H_6 , а обработка водородом — ее повышение. Для алканов наблюдается иная закономерность. Процесс протекает на восстановленном катализаторе.

На $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ конверсия C_2H_4 при 820°C составила 27.3%, конверсия CO_2 — 14.8%, селективность по C_4H_6 — 39.0% и по C_3H_6 — 24.2%.²²⁶ В процессе участвуют карбонатные фрагменты на поверхности. При низких температурах ($400\text{--}600^\circ\text{C}$) окисление фрагментов CH_x с помощью CO_2 протекает в соответствии со схемой



При высокой температуре ($600\text{--}750^\circ\text{C}$) оксид углерода образуется в основном из углерода:



Отметим, что закономерности взаимодействия CO_2 с этиленом не такие, как с алканами. Так, при проведении реакции $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{CO}_2$ добавление не основного, а кислотного оксида WO_3 к Mn/SiO_2 приводило к увеличению степени конверсии C_2H_4 и селективностей образования C_3H_6 и C_4H_6 .

На катализаторе 2% $\text{W}-17\%\text{Mn}-\text{O}/\text{SiO}_2$ при 820°C , объемной скорости 2700 ч^{-1} и $\text{C}_2\text{H}_4:\text{CO}_2 = 1$ конверсия C_2H_4 равнялась 30.1%, конверсия CO_2 — 12.4%, селективность по C_4H_6 — 33.4% и по C_3H_6 — 20%.

На катализаторе 2% $\text{W}-5.5\%\text{Cr}-\text{O}/\text{SiO}_2$ достигались наилучшие показатели конверсии C_2H_4 и селективности образования бутадиена; катализатор не закоксовывался в условиях реакции. При 820°C конверсия C_2H_4 составила 30.5%, конверсия CO_2 — 13.7%, селективность по C_4H_6 — 50.2%, по C_3H_6 — 30.6%; образуются также CO , CH_4 , C_3H_6 и C_4H_8 . Степень превращения CO_2 была в 2–3 раза меньше конверсии этилена. По-видимому, это связано с тем, что CO_2 расходуется на взаимодействие с коксовыми отложениями, и доля этой реакции мала по сравнению с целевым превращением.

В начале функционирования оксидного катализатора 2% $\text{W}-5.5\%\text{Cr}-\text{O}/\text{SiO}_2$ в его составе обнаруживаются фазы WO_3 и Cr_2O_3 . После достижения стационарного состояния фаза WO_3 перестает наблюдаться, а большая часть Cr_2O_3 восстанавливается, о чем свидетельствует уменьшение интенсивности соответствующей полосы в спектре в 15–20 раз.

Изучение кинетики реакции $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{CO}_2$ на катализаторе $\text{Cr}-\text{W}-\text{O}/\text{SiO}_2$ показало, что скорость образования C_4H_6 и C_3H_6 возрастает по мере увеличения конверсии до 25%, после чего начинает уменьшаться. Активирующее действие продуктов реакции, в частности CO , обусловлено, по-видимому, восстановлением поверхности, что способствует активации этилена. Глубокого окисления целевых продуктов не наблюдается. Без учета гомогенного пиролиза этилена скорость накопления бутадиена, согласно данным²²⁶, выражается уравнением

$$r_{\text{C}_4\text{H}_6} = \frac{kP_{\text{C}_2\text{H}_4}^2 k_{-p} P_{\text{CO}}}{k_p P_{\text{CO}_2} + k_{-p} P_{\text{CO}}},$$

где k — константа скорости реакции, k_p и k_{-p} — константы скорости реокисления и восстановления катализатора.

Скорость суммарного каталитического превращения этилена в смеси с CO_2 в бутадиен при 820°C в 5–6 раз превышает скорость термического пиролиза.

Уравнение скорости накопления бутадиена существенным образом отличаются от уравнений скорости углекислотной конверсии алканов (см. выше). Это различие вызвано природой вольфрам-хромового катализатора. В отличие от катализаторов конверсии алканов, он обладает люисовской кислотностью, в результате чего его акцептирующая способность по отношению к CO_2 становится меньше, и образующийся в ходе реакции CO не столь сильно влияет на состояние поверхности.

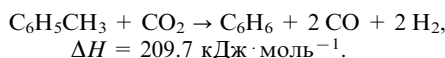
Изучение взаимодействия пропилена с CO_2 на катализаторе $\text{Mo}-\text{Mn}-\text{O}/\text{SiO}_2$ позволило обнаружить протекание при 640°C парциального окисления с образованием формальдегида (селективность 8%) и акролеина (селективность 32%) при конверсиях C_3H_6 и CO_2 25.0% и 12.0% соответственно.²²⁷ При более высоких температурах преобладает деструктивное разложение с образованием продуктов радикальных превращений C_2H_4 , CH_4 .

На катализаторе $\text{K}-\text{Cr}-\text{Mn}-\text{O}/\text{SiO}_2$ процесс протекает в сторону образования синтез-газа по уравнению (41). Это связано, вероятно, с тем, что промежуточные вещества окисляются до CO на окисленной поверхности катализатора.

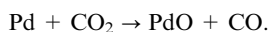
Возможность превращения этилена в бутадиен позволяет предложить новую схему его получения из природного газа



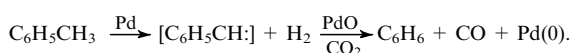
Было изучено взаимодействие толуола с CO_2 на катализаторе $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, промотированном оксидами Ce , Y , Sm , La .²²⁸



При 400°C на $\text{Pd}(\text{Ce})/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ отношение $\text{C}_6\text{H}_6 : \text{CO}$ равнялось 0.41, а на $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ — 0.83. Оксиды редкоземельных элементов замедляют дезактивацию катализатора. При напуске CO_2 происходит окисление катализатора



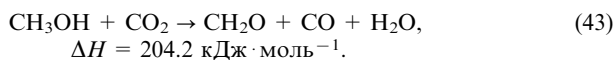
При подаче на такой катализатор толуола образуются стехиометрические количества C_6H_6 , CO_2 , CH_4 , CO и H_2 с небольшим содержанием ксилола. Последующее введение CO_2 приводит к появлению слегка завышенных количеств CO , очевидно, за счет кокса, образующегося из толуола. Общая схема процесса имеет вид



Фаза CeO_2 , контактируя с палладием, создает пары $\text{Pd}^{2+}/\text{Pd}^0$ и $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$, облегчая таким образом окисление Pd .

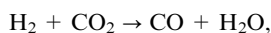
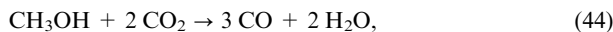
3. Взаимодействие со спиртами

Значительный интерес представляет попытка скомбинировать дегидрирование метанола в формальдегид с восстановлением диоксида углерода в CO .



Это позволит использовать CO вместе с непревращенным метанолом в реакции карбонилирования в метилформиат, а процесс провести по сбалансированной по углероду схеме.

В рассматриваемых реакциях были изучены²²⁹ оксидные композиции $\text{Mn}-\text{O}$, $\text{Mo}-\text{Mn}-\text{O}$, $\text{Fe}-\text{Mn}-\text{O}$, $\text{Cr}-\text{Mn}-\text{O}$, $\text{Cu}-\text{Mn}-\text{O}$, $\text{Mo}-\text{Cr}-\text{Mn}-\text{O}$, нанесенные на SiO_2 . Катализаторы без Mn были мало активны. Наибольшей активностью и селективностью при $560-750^\circ\text{C}$ (объемная скорость $900-7200 \text{ ч}^{-1}$, $\text{CH}_3\text{OH}:\text{CO}_2 = 1$) обладал катализатор $10\% \text{ Mn}-5.5\% \text{ Cr}-5\% \text{ Mo}-\text{O}/\text{SiO}_2$. В стационарных условиях, кроме реакции (43), протекали и другие



При 650°C конверсия CH_3OH составила 30.2%, конверсия CO_2 — 14.6%, селективность по CH_2O — 91% и выход формальдегида — 27.5%.

В нестационарных условиях восстановление катализатора метанолом или H_2 снижает селективность образования CH_2O . Реокисление катализатора кислородом ведет к повышению селективности. Реокисление восстановленного $\text{Mn}-\text{O}/\text{SiO}_2$ диоксидом углерода происходит выше 700°C и сопровождается образованием CO . Следовательно, низкая активность катализатора в стационарных условиях связана с малой скоростью его реокисления. Она сильно возрастает в случае бинарных $\text{Cr}-\text{Mn}$ -, $\text{Mo}-\text{Mn}$ - и $\text{Cu}-\text{Mn}$ -катализаторов. В начале работы свежего катализатора наблюдается высокая селективность по формальдегиду, но по мере протекания реакции она снижается, вероятно, из-за восстановле-

ния катализаторов реакционной смесью.

Формальдегид не оказывает тормозящего действия на превращение метанола. В условиях реакции он превращается в CO и CO_2 с небольшой степенью конверсии. Скорость реакции пропорциональна давлению CH_3OH и, до определенного покрытия, давлению CO , а далее приходит к постоянному значению. Скорость образования формальдегида может быть выражена кинетическим уравнением

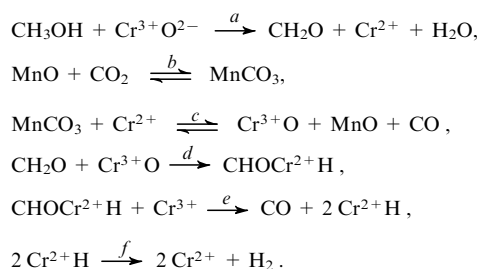
$$r_{\text{CH}_2\text{O}} = r'_{\text{CH}_2\text{O}} - r''_{\text{CH}_2\text{O}} =$$

$$= \frac{k' P_{\text{CH}_3\text{OH}} P_{\text{CO}_2}}{k_p P_{\text{CO}_2} + k_p P_{\text{CO}}} - \frac{k'' P_{\text{CH}_2\text{O}} P_{\text{CO}_2}}{k_p P_{\text{CO}_2} + k_p P_{\text{CO}}},$$

где $r'_{\text{CH}_2\text{O}}$ и $r''_{\text{CH}_2\text{O}}$ — скорости образования и разложения CH_2O .

Основные стадии реакции на $\text{Mn}-\text{Cr}-\text{Mo}-\text{O}$ -катализаторе представлены на схеме 5.²²⁹

Схема 5



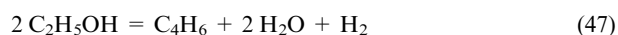
Центры Cr^{3+}O соответствуют фазе Cr_2O_3 , образуется также фаза Mo_8O_{23} . Обе фазы были обнаружены при рентгенофазовом анализе. Таким образом, дегидрирование метанола идет с участием окисленных фаз Cr и Mo , в активации CO_2 участвует восстановленная фаза оксида марганца.

Отметим, что катализатор $\text{Cr}-\text{Mo}-\text{Mn}-\text{O}/\text{SiO}_2$ обладает более кислотными свойствами, чем $\text{Cr}-\text{Mn}-\text{O}/\text{SiO}_2$. Наличие кислотных центров было подтверждено при исследовании десорбции аммиака. Кислотные центры, по-видимому, обеспечивают активацию метанола, а основные центры (MnO) — активацию CO_2 . Восстановление катализатора приводит к увеличению скорости глубокого расщепления CH_2O .

Данные по превращению метанола в отсутствие CO_2 показывают, что через прямое дегидрирование (реакция (45)) образуется незначительное количество формальдегида, в основном он получается по реакции (43). В отсутствие катализатора скорость превращения метанола незначительна.

Окисление метанола в формальдегид с помощью CO_2 или смеси $\text{CO}_2 + \text{O}_2$ может оказаться выгодным по сравнению с прямым дегидрированием или окислением с помощью O_2 , так как оно позволяет провести процесс по термонеutralной схеме.

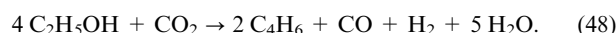
Было изучено взаимодействие этанола с CO_2 на оксидно-марганцевых катализаторах. Получаются в основном те же продукты, что и в реакции Лебедева: так, из спирта образуется бутadiен.²³⁰



По необъясненным до сих пор причинам реакция (47) останавливается по достижении некоторого предельного выхода, который значительно ниже термодинамически разрешенного. Применение CO_2 позволяет повысить выход C_4H_6 . Реакцию проводили при $500-600^\circ\text{C}$, объемной скорости $1000-3600 \text{ ч}^{-1}$ в присутствии катализатора $\text{Cu}-\text{Mn}-\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$. В продуктах превращения этилового спирта преобладают C_4H_6 и C_4H_8 , получены также C_2H_4 , CH_4 и H_2 . При использовании смеси $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{N}_2$ при 550°C селективность образования C_4H_6 составляет 43% при конверсии $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 52%. Замена азота на CO_2 увеличивает

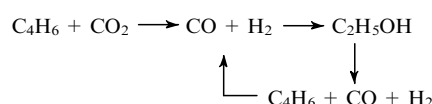
конверсию C_2H_5OH до 63% и селективность по C_4H_6 до 60%, при этом конверсия CO_2 составляет 16%. Отношение $CO:H_2$ в контактном газе близко к 1, а концентрация бутадиена в 2–3 раза превышает концентрации CO и H_2 .

Суммарное стехиометрическое уравнение может быть представлено в виде



Если учесть, что общепринятый механизм²³⁰ реакции Лебедева (41) предполагает сочетание стадий дегидрирования, гидрирования, конденсации и гидратации, то, вероятно, CO_2 , частично вступая в реакцию с промежуточно образовавшимся водородом, предотвращает глубокое гидрирование продуктов альдольной конденсации и тем самым увеличивает селективность образования C_4H_6 .

Эффективность применения CO_2 в качестве окислителя в присутствии оксидомарганцевых катализаторов как при конверсии метана,¹⁹⁴ так и при конденсации этанола в C_4H_6 может иметь важное значение для осуществления альтернативного синтеза C_4H_6 из природного газа и CO_2 по схеме



Из сказанного выше следует, что диоксид углерода может быть использован как окислитель не только алканов, но и других органических веществ, в том числе олефинов и спиртов. Некоторые из таких реакций имеют потенциальное практическое значение, однако число подобных исследований пока невелико.

VII. Заключение

Приведенные выше данные показывают, что диоксид углерода, вопреки распространенным представлениям, способен вступать в разнообразные реакции с другими молекулами. Важнейшими классами реакций с участием CO_2 являются: 1) встраивание CO_2 по связям $C-C$, $C-N$ и $C-N$ с образованием карбоксил- и карбонилсодержащих соединений; 2) окисление с помощью CO_2 других молекул. Реакции первого класса протекают при низких температурах и катализируются гомогенными комплексами переходных металлов, вторые же осуществляются, как правило, при высокой температуре и ускоряются металлами или оксидами переходных металлов.

Несмотря на многочисленные исследования, пока еще в немногих из них удалось достичь высоких выходов полезных продуктов и значительных скоростей реакции. Это связано с различными термодинамическими и кинетическими трудностями. Для реакций первого класса одна из основных причин заключается в том, что энергия связи CO_2 с атомом переходного металла ($20-60 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$) в комплексе невелика, и молекула CO_2 в координационной сфере не успевает прореагировать с другой молекулой: время ее жизни недостаточно. Молекула CO_2 имеет заполненную электронную оболочку и поэтому обладает малой реакционной способностью. Необходимо, следовательно, повысить ее реакционную способность путем применения другого, более активного катализатора или путем введения другого лиганда. Этот вопрос, впрочем, выходит за рамки настоящего обзора.

Что касается реакций второго класса, то в большинстве случаев термодинамические ограничения запрещают проводить их при низкой температуре, а при высокой температуре не всякий катализатор способен работать: возникают проблемы механической прочности, устойчивости к спеканию и т.д. Важнейшей задачей является поэтому поиск новых, не столь высокотемпературных, но перспективных в экономическом и экологическом отношении реакций и новых катали-

заторов. Для этого, в свою очередь, необходимо выработать закономерности подбора катализаторов, кинетику реакций и механизм, в особенности маршруты протекания поверхностных реакций, с помощью физических методов *in situ*. Применение последних затруднено в условиях высоких температур, хотя отдельные примеры, как было показано выше, имеются.

Известно большое число каталитических и некаталитических реакций первого класса, в которых образуются карбоновые кислоты, эфиры, карбаматы и т.д. Однако сейчас можно говорить лишь о двух процессах, осуществленных в крупных масштабах — синтез мочевины и салициловой кислоты. Это, конечно, не означает, что в будущем подобные процессы не получат широкого развития.

Сегодня, однако, более перспективны, как с точки зрения использования CO_2 в качестве сырья, так и с точки зрения решения экологической задачи утилизации CO_2 из газовых выбросов, реакции второго класса — использование диоксида углерода в качестве окислителя. Наиболее многотоннажным процессом, в котором CO_2 применяют в качестве окислителя, является синтез метанола. Недавно выяснилось, что с водородом вступает во взаимодействие не CO , как думали ранее, а CO_2 , который получается из CO . Было бы заманчиво синтезировать CH_3OH непосредственно по реакции $CO_2 + H_2$, хотя с термодинамической точки зрения предпочтительнее получать не метанол, а диметилвый эфир.^{112, 113} Синтез высших спиртов из CO_2 и H_2 , по-видимому, также имеет ряд преимуществ по сравнению с синтезом из CO и H_2 .^{85, 231}

Пока не найдены дешевые методы получения водорода, более предпочтительны реакции CO_2 с дешевым сырьем — углеводородами и другими органическими молекулами. Подобные реакции могут обеспечить крупнотоннажные синтезы C_2H_4 , C_3H_6 , C_4H_6 , CH_2O , а также позволят создать альтернативный метод получения синтез-газа $CO + H_2$.

Выше были рассмотрены каталитические реакции восстановления углеводородов C_1-C_7 и спиртов C_1-C_2 при их взаимодействии с CO_2 . Недостатком высокоактивных металлических катализаторов (Ni , Co , Fe) является их быстрое отравление коксом. Среди изученных катализаторов наиболее эффективными оказались оксидно-марганцевые системы. Существует еще много неясных вопросов, касающихся как механизма действия марганца, так и кинетических особенностей указанных процессов.

Необходимым условием правильного выбора катализатора является подбор систем, способных акцептировать и активировать CO_2 . Кислотная природа CO_2 предопределяет необходимость использования каталитической системы с основными свойствами. Однако щелочные и щелочноземельные металлы, образующие прочные карбонаты, неэффективны. Требуются основания средней силы, которые образуют карбонаты с восстановлением CO_2 . Таким требованиям отвечают оксид марганца и, по-видимому, некоторые редкоземельные оксиды. Их кислотные и окислительно-восстановительные свойства могут быть изменены добавками других оксидов.

Литература

1. B.Hileman. *Chem. Eng. News*, **70**, 4 (1992)
2. А.А.Величко. *Природа*, (12), 18 (1992)
3. Г.А.Заварзин. *Природа*, (7), 15 (1992)
4. А.Л.Яншин. *Вестн. РАН*, **64**, 1081 (1994)
5. B.Delmon. *Appl. Catal.*, **B1**, 139 (1992)
6. О.В.Крылов, Х.М.Миначев, В.И.Панчишный. *Успехи химии*, **60**, 634 (1991)
7. *Bull. OPEC*, 07.08.1993, **24**, (7), Цит. по БИНТИ, сер. 1, (40), 18 (1993)
8. *Coal Trans.*, **6**, 1 (1991)
9. Y.Kaya. *Preliminary lecture. (Proceedings of the 2nd International Conference on Carbon Dioxide Removal)*. Kyoto, Japan, 1994

10. ICCDR-2 (*Proceedings of the 2nd International Conference on Carbon Dioxide Removal*). Kyoto, Japan, 1994
11. P.Braunstein, D.Matt, D.Nobel. *Chem. Rev.*, **88**, 79 (1988)
12. G.Fachinetti, G.Floriani, P.F.Zanazzi. *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 7409 (1978)
13. G.S.Brislow, P.B.Hitchcock, M.F.Lapport. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1145 (1981)
14. Катализ в C₁-химии. (Под ред. В.Кайма). Химия, Ленинград, 1987
15. H.A.C.M.Hendricks, A.P.J.M.Jongenels, B.F.Niewenhuys. *Surf. Sci.*, **154**, 503 (1985)
16. P.Hirrerera-Fierro, K.Wang, F.T.Wagner, T.E.Moylan, G.S.Chottiner, D.A.Sicherson. *J. Chem. Phys.*, **96**, 3788 (1992)
17. Y.Zhang, W.Wang, J.Lin, Y.She, K.J.Fu. *Chem. Phys. Lett.*, **202**, 148 (1993)
18. J.A.K.Paul, Y.Shao, O.Axelsson. In *New Frontiers in Catalysis. Part C. (Proceedings of the 10th International Congress on Catalysis, Budapest, 1992)*. Akademiai Kiado, Budapest, 1993. P.2063
19. F.Solymosi, G.Klyveny. *Surf. Sci.*, **315**, 255 (1994)
20. P.R.Davies, N.W.Roberts. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **88**, 361 (1992)
21. Ю.Б.Ян, Б.К.Нефедов. В кн. *Синтезы на основе оксидов углерода*. Химия, Москва, 1987. С. 263
22. И.С.Коломников, Г.Степовска, С.Тырлик, М.Е.Вольпин. *Журн. общ. химии*, **42**, 1652 (1972)
23. И.С.Коломников, Г.Степовска, С.Тырлик, М.Е.Вольпин. *Журн. общ. химии*, **44**, 1743 (1974)
24. И.С.Коломников, Т.В.Лысяк, С.Л.Коломников, Ю.Я.Харитонов. *Успехи химии*, **57**, 729 (1988)
25. А.А.Липидус, С.А.Пирожков, А.А.Корякин. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2814 (1978)
26. J.Llorca, P.R.de la Piscina, J.Sales, N.Homs. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 2555 (1994)
27. T.Tsuda. *Shokubai*, **35**, 499 (1993)
28. S.M.Pillai, R.Onishi, M.Ichikawa. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **48**, 201 (1992)
29. Х.М.Миначев, Я.И.Исаков. В кн. *Кинетика и катализ. (Сер. Итоги науки и техники)*. Изд-во ВИНТИ, Москва, 1984. С.3
30. О.В.Крылов. *Успехи химии*, **61**, 1550 (1992)
31. M.Aresta, C.Fragale, E.Quaranta, I.Tommasi. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 315 (1992)
32. Ю.М.Жоров. *Термодинамика химических процессов*. Химия, Москва, 1985
33. В.М.Власенко. *Каталитическая очистка газов*. Научова думка, Киев, 1973
34. О.В.Крылов, В.А.Наумов, Ю.Е.Синяк. *Природа*, (10), 4 (1973)
35. F.Solymosi, A.Erdohelyi. *J. Mol. Catal.*, **8**, 471 (1980)
36. С.А.Wheatherbee, С.Н.Bartholomew. *J. Catal.*, **87**, 352 (1984)
37. В.М.Грязнов, Ю.М.Серов, С.Г.Гульянова, М.В.Палашкин. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*, **23**, 593 (1980)
38. А.Л.Липидус, А.Ю.Крылов, А.О.Ким, Я.М.Паушкин. *Изв. АН. Сер. хим.*, 483 (1993)
39. H.Ando, M.Fujiwara, Y.Matsumura, H.Miyamura, Y.Souma. In *Abstracts of the 2nd International Conference on Carbon Dioxide Removal*. Kyoto, Japan, 1994. P.100
40. J.L.G.Fierro. In *Properties and Applications of Perovskite Type Oxides*. (Eds L.G.Tejuca, J.L.G.Fierro). Marsel Dekker, New York; Basel, 1993. P.255
41. R.Dziembai, W.Makowski, H.Papp. *J. Mol. Catal.*, **75**, 81 (1991)
42. T.Sodesawa, S.Sato, F.Nozaiki. In *Proceedings of the Japan-FSU Catalysis Seminar*. Catalysis Society of Japan, Tsukuba, Japan, 1994. P.158
43. A.Trovarelli, C.de Leitenburg, G.Dolcetti, J.Llorca. *J. Catal.*, **151**, 111 (1995)
44. Li Fan, K.Fujimoto. *Appl. Catal.*, **A150**, 217 (1994)
45. A.B.Boffa, C.Lin, A.T.Bell, G.A.Somorjai. *J. Catal.*, **149**, 148 (1994)
46. A.B.Boffa, C.Lin, A.T.Bell, G.A.Somorjai. *Catal. Lett.*, **27**, 243 (1994)
47. M.C.Roman-Martinez, D.Casiola-Amoros, A.Linarex Solano, C.Salinas Martinez de Lecea. *Appl. Catal.*, **A116**, 187 (1994)
48. K.J.Williams, A.B.Boffa, J.Lantinen, M.Salmeron, A.T.Bell, G.A.Somorjai. *Catal. Lett.*, **5**, 385 (1990)
49. J.A.Dalmon, G.A.Martin. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **75**, 1011 (1979)
50. J.A.Falconer, A.E.Zagli. *J. Catal.*, **52**, 291 (1975)
51. A.Guerrero-Ruiz, I.Rodriguez-Ramos. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **28**, 419 (1985)
52. D.J.Dwyer, G.A.Somorjai. *J. Catal.*, **52**, 295 (1978)
53. F.Solymosi, A.Erdohelyi, M.Koecsis. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **77**, 1003 (1981)
54. H.Lahtinen, T.Anraku, G.A.Somorjai. *Catal. Lett.*, **25**, 241 (1994)
55. M.M.Gupta, V.S.Kemble, R.M.Iyer, K.B.Thampi, M.Gratzel. *J. Catal.*, **146**, 173 (1994)
56. C.K.Rofer de Poorter. *Chem. Rev.*, **81**, 447 (1981)
57. С.Р.Мирзабекова, А.Х.Мамедов, О.В.Крылов. *Кинетика и катализ*, **36**, (1995) в печати
58. J.G.Highfield, M.Prairie, A.Renken. *Catal. Today*, **9**, 39 (1992)
59. M.R.Prairie, A.Renken, J.G.Highfield, K.R.Thampi, M.Gratzel. *J. Catal.*, **129**, 130 (1991)
60. J.J.Benitez, R.Alveto, M.J.Capitan, I.Carrizosa, J.A.Odrizola. *Appl. Catal.*, **71**, 219 (1991)
61. F.Solymosi, A.Erdohelyi, M.Koecsis. *J. Catal.*, **65**, 428 (1980)
62. F.Solymosi, M.Pasztor. *J. Catal.*, **104**, 312 (1987)
63. E.Guglieminotti, E.Giamelle, F.Pinao, G.Strukul, S.Martinengo, L.Zanderighi. In *New Frontiers in Catalysis. Part C. (Proceedings of the 10th International Congress on Catalysis, Budapest, 1992)*. Akademiai Kiado, Budapest, 1993. P.2761
64. F.Solymosi, A.Erdohelyi, M.Lanczi. *J. Catal.*, **95**, 567 (1985)
65. F.Solymosi, H.Knozinger. *J. Catal.*, **122**, 166 (1990)
66. S.Fujita, M.Nakamura, T.Doi, N.Takezawa. *Appl. Catal.*, **A104**, 87 (1993)
67. J.Wambach, G.Illing, H.J.Freund. *Chem. Phys. Lett.*, **184**, 239 (1991)
68. P.A.Taylor, P.B.Rasmussen, C.V.Ovesen, P.Stoltze, I.Chorkendorff. *Surf. Sci.*, **261**, 191 (1991)
69. В.В.Григорьев, А.М.Алексеев, Е.З.Голосман, В.С.Соболевский, В.И.Якерсон. *Кинетика и катализ*, **16**, 973 (1975)
70. J.Barrault, A.Alonnche. *Appl. Catal.*, **58**, 255 (1990)
71. T.Kai, T.Matsumura, T.Takahashi. *Catal. Lett.*, **16**, 129 (1992)
72. J.L.Dubois, K.Sayama, H.Arakawa. *Chem. Lett.*, 5 (1991)
73. A.Trovarelli, P.Matteazzi, G.Dolcetti. *Appl. Catal.*, **A95**, L9 (1991)
74. О.В.Крылов, О.С.Морозова, Т.И.Хоменко. *Кинетика и катализ*, **35**, 805 (1994)
75. J.Kaspar, M.Graziani, A.M.Rahman, A.Trovarelli, E.J.S.Vichi, E.C. da Silva. *Appl. Catal.*, **A117**, 125 (1994)
76. G.G.Tibbets. In *Carbon Fibers, Filaments and Composites*. (Eds J.C.Figuiereda et al.). Klower Acad. Publ., Dordrecht, 1980. P.73
77. T.Ishihara, T.Fujita, Y.Miyashita, Y.Takita. *Shokubai*, **35**, 324 (1993)
78. T.Ishihara, T.Fujita, Y.Miyashita, Y.Takita. *Shokubai*, **35**, 88 (1993)
79. T.Wierzchewski. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **30**, 203 (1986)
80. A.Guerrero-Ruiz, J.D.Lopez-Gonzales, I.Rodriguez-Ramos, F.Rodriguez-Reingo. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **31**, 249 (1986)
81. H.Taoda, T.Osaki, K.Iseda, T.Horiuchi, H.Yamakita. *Chem. Express*, **6**, 1013 (1991)
82. T.Osaki, H.Taoda, T.Horiuchi, H.Yamakita. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **51**, 39 (1993)
83. T.Shido, Y.Iwasawa. *J. Catal.*, **140**, 575 (1993)
84. K.Klier. *Adv. Catal.*, **31**, 243 (1981)
85. Ю.Б.Каган, А.Я.Розовский, Л.Г.Либеров, Е.В.Сливинский, Г.И.Лин, С.М.Локтев, А.Н.Башкиров. *Докл. АН СССР*, **224**, 1081 (1975)
86. L.S.Lee, K.H.Lee, S.Y.Lee, Y.G.Kim. *J. Catal.*, **144**, 414 (1993)
87. А.Я.Розовский, Г.И.Лин. *Теоретические основы синтеза метанола*. Химия, Москва, 1990
88. А.Я.Розовский. *Успехи химии*, **58**, 68 (1989)
89. А.Я.Розовский, Л.А.Витнова, В.Ф.Третьяков, Г.И.Лин, М.И.Янюкова. *Кинетика и катализ*, **21**, 135 (1980)
90. S.D.Jackson. *J. Catal.*, **115**, 694 (1992)
91. A.P.Walker, R.M.Lambert, R.N.Nix, J.P.Jennings. *J. Catal.*, **138**, 694 (1992)
92. G.J.Miller, C.H.Rochester, S.Bayley, K.J.C.Wang. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **88**, 2085 (1992)
93. G.J.Miller, C.H.Rochester, K.C.Waugh. *Catal. Lett.*, **14**, 289 (1992)

94. G.J.Miller, C.H.Rochester, K.C.Waugh. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **88**, 2257 (1992)
95. Y.Amenomiya, T.Tagawa. In *Proceedings of the 8th International Congress on Catalysis. V.2. (West Berlin, 1984)*. Weinheim, Basel, 1984. P.557
96. Г.И.Саломатин, В.И.Соболевский, В.И.Якерсон. В кн. *Труды 4-й Всесоюз. конф. по механизму каталитических реакций. Т.1*. Наука, Москва, 1986. С.318
97. P.Chaumette, Ph.Courty, J.Barbier, T.Fortin, J.C.Lavalley, C.Chauvin, A.Kienemann, H.Idriss, R.P.A.Sneeden, B.Denise. In *Proceedings of the 9th International Congress on Catalysis. V.2. (Calgary, 1988)*. Chemical Institute of Canada, Ottawa, 1988. P.585
98. N.D.Lazo, D.K.Murray, M.L.Kieke, J.F.Haw. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 8552 (1992)
99. Y.Nitta, O.Suwata, Y.Ikeda, Y.Okamoto, T.Imanaka. *Catal. Lett.*, **26**, 345 (1994)
100. Z.Xu, Z.H.Qian, O.Zhang, L.Q.Mao, K.Tanabe, S.I.Shang, G.X.Xiong. *Cuihua Xuebao*, **15**, 97 (1993)
101. T.Fujitani, M.Saito, Y.Kanai, M.Takeuchi, K.Moriya, T.Watanabe, M.Kawai, T.Kakimoto. *Shokubai*, **35**, 92 (1993)
102. M.Saito, T.Fujitani, M.Takeuchi, T.Watanabe, M.Takeuchi, Y.Kanai, K.Morita, T.Kakimoto. In *Abstracts of the 2nd International Conference on Carbon Dioxide Removal*. Kyoto, Japan, 1994. P.73
103. Y.Kanai, T.Watanabe, T.Fujitani, M.Saito, J.Nakamui, T.Uchijima. In *Abstracts of the 2nd International Conference on Carbon Dioxide Removal*. Kyoto, Japan, 1994. P.99
104. Y.H.Hu, A.M.Huang, J.X.Cai, H.E.Wang, K.R.Tsai. *Cuihua Xuebao*, **14**, 404 (1993)
105. О.В.Макарова, Т.М.Юрьева, Г.Н.Кустова, А.В.Зиборов, Л.М.Плясова, Т.П.Милукова, Л.П.Давыдова, В.И.Зайчевский. *Кинетика и катализ*, **34**, 681 (1993)
106. R.P.Rasmussen, M.Kazuta, I.Chorkendorff. *Surf. Sci.*, **318**, 267 (1994)
107. C.D.Sizgek, H.E.Curry-Hyde, M.S.Wainwright. *Appl. Catal.*, **A115**, 15 (1994)
108. T.Kakimoto. In *Abstracts of the 2nd International Conference on Carbon Dioxide Removal*. Kyoto, Japan, 1994. P.102
109. S.Sugawa, K.Sayama, K.Okabe, H.Arakawa. In *Abstracts of the 2nd International Conference on Carbon Dioxide Removal*. Kyoto, Japan, 1994. P.101
110. H.Sakurai, S.Tsubota, M.Haruta. *Appl. Catal.*, **A102**, 125 (1993)
111. A.Baiker, M.Kilo, M.Maciejewski, S.Manzer, A.Wokaun. In *New Frontiers in Catalysis. Part C. (Proceedings of the 10th International Congress on Catalysis, Budapest, 1992)*. Akademiai Kiado, Budapest, 1993. P.2470
112. Li Fan, K.Fujimoto. *Chem. Lett.*, 105 (1994)
113. Li Fan, K.Fujimoto. *Appl. Catal.*, **A106**, L1 (1993)
114. T.Fujitani, M.Saito, Y.Kano, T.Watanabe, J.Nakamoto, T.Uchijima. In *Proceedings of the Japan-FSU Catalysis Seminar*. Catalysis Society of Japan, Tsukuba, Japan, 1994. P.200
115. I.Hagihara, H.Maluse, T.Watanabe, M.Kawai, M.Saito. In *Proceedings of the Japan-FSU Catalysis Seminar*. Catalysis Society of Japan, Tsukuba, Japan, 1994. P.74
116. M.Kishida, K.Yamada, H.Nagata, K.Wakabayashi. *Chem. Lett.*, 355 (1994)
117. H.Arakawa, H.Kusema, K.Sayama, K.Okabe. In *Abstracts of the 2nd Tokyo Conference on Advanced Catalysis Science and Technology (TOCAT-2)*. 1994. P.305
118. C.Wang. In *Abstracts of the 2nd Tokyo Conference on Advanced Catalysis Science and Technology (TOCAT-2)*. 1994. P.417
119. C.Wang, W.Huang, L.Lin. In *Abstracts of the 2nd International Conference on Carbon Dioxide Removal*. Kyoto, Japan, 1994. P.76
120. X.Yim, C.Wang, Y.Li. In *Proceedings of the 9th International Pittsburgh Coal Conference*. Pittsburgh, 1992
121. E.W.Evdokimova, V.V.Lunin, P.V.Afanasiev, I.I.Moiseev. *Mendeleev Commun.*, 1 (1993)
122. M.Fujiwara, Y.Souma. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 767 (1992)
123. Y.Souma, H.Ando, M.Fujiwara. In *Abstracts of the 2nd International Conference on Carbon Dioxide Removal*. Kyoto, Japan, 1994. P.77
124. S.E.Park, S.S.Nam, M.J.Choi, K.W.Lee. In *Abstracts of the 2nd International Conference on Carbon Dioxide Removal*, Kyoto, Japan, 1994. P.72
125. T.Tnui, T.Takeguchi, A.Kohama, K.Kitagawa. In *New Frontiers in Catalysis. Part B. (Proceedings of the 10th International Congress on Catalysis, Budapest, 1992)*. Akademiai Kiado, Budapest, 1993. P.1453
126. T.Tnui, K.Kitagawa, T.Takeguchi, T.Hagiwara, Y.Makino. *Appl. Catal.*, **A94**, 31 (1993)
127. H.Arakawa. *Shokubai*, **35**, 96 (1993)
128. A.Ya.Rozovskii. In *US-Russia Workshop on Environmental Catalysis*. Dupont, Wilmington, Delaware, 1994. P.23
129. D.W.Brown, B.L.Bhatt, T.H.Hsiang, J.J.Lewnard, F.J.Whalley. *Catal. Today*, **8**, 279 (1991)
130. J.L.Dubois, K.Sayama, H.Arakawa. *Chem. Lett.*, 1115 (1992)
131. J.C.Tsai, K.Nicolas. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 5117 (1992)
132. Р.Н.Садкова, Е.Н.Сальникова, А.П.Хрущ, М.Л.Хидекель, А.Е.Шилов. *Кинетика и катализ*, **17**, 1611 (1976)
133. Е.Н.Сальникова, А.П.Хрущ, А.Е.Шилов. *Кинетика и катализ*, **21**, 278 (1980)
134. P.G.Jessop, T.Ikariya, R.Noyori. *Nature*, **368**, 231 (1994)
135. F.Fischer, H.Tropsch. *Brennstoff-Chem.*, **9**, 539 (1928)
136. С.Я.Курганова, И.И.Кулакова, А.А.Руденко, А.А.Баландин. *Докл. АН СССР*, **167**, 350 (1966)
137. F.James, H.Roy, D.Russel. *Sol. Energy Mater.*, **24**, 449 (1994)
138. J.S.H.Q.Perera, J.W.Couves, G.Sanker, J.M.Thomas. *Catal. Lett.*, **11**, 219 (1991)
139. И.И.Бодров, Л.О.Апельбаум. *Кинетика и катализ*, **8**, 379 (1967)
140. J.R.Rostrup-Nielsen, J.H.B.Hansen. *J. Catal.*, **144**, 38 (1993)
141. R.Blom, I.M.Dahl, A.Slagtern, B.Sortland, A.Spjelkivirik, E.Tangstad. In *Abstracts of the 4th European Workshop on Methane Activation*. Eindhoven University, Netherlands, 1994
142. A.Guerrero-Ruiz, A.Sepulveda-Escribano, I.Rodriguez-Ramos. In *Abstracts of the 4th European Workshop on Methane Activation*. Eindhoven University, Netherlands, 1994
143. I.Alstrup. *J. Catal.*, **109**, 241 (1988)
144. S.Tenner. *Hydrocarbon Process.*, **64**, 106 (1983)
145. G.Kurz, S.Teuner. *Process. Eng.*, **24**, 291 (1984)
146. J.R.Rostrup-Nielsen. *J. Catal.*, **85**, 31 (1984)
147. J.R.Rostrup-Nielsen. In *Metane Conversion. (Proceedings of the Symposium on Production of Fuels and Chemicals from Natural Gas, Aucland, 1987)*. Elsevier, Amsterdam, 1988. P.73
148. J.Topp-Jorgensen. In *Metane Conversion. (Proceedings of the Symposium on Production of Fuels and Chemicals from Natural Gas, Aucland, 1987)*. Elsevier, Amsterdam, 1988. P.293
149. T.Inui, K.Fujioka, K.Saigo, Y.Fujii, T.Takeuchi. In *Proceedings of the Japan-FSU Catalysis Seminar*. Catalysis Society of Japan, Tsukuba, Japan, 1994. P.46
150. T.Sodesawa, A.Dabashi, F.Nozaiki. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **12**, 107 (1979)
151. Y.Sakai, H.Saito, T.Sodesawa, F.Nozaiki. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **24**, 253 (1984)
152. O.Tokunaga, S.Ogasawara. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **39**, 69 (1989)
153. *Appl. Catal.*, **A88**, N16 (1992)
154. Y.G.Chen, J.Ren. *Catal. Lett.*, **29**, 39 (1994)
155. O.Yamazaki, T.Nozaiki, K.Omata, K.Fujimoto. *Chem. Lett.*, 1953 (1992)
156. O.Takeyasu, Y.Takegahara, C.Soman, I.Matsuura. In *Proceedings of the Japan-FSU Catalysis Seminar*. Catalysis Society of Japan, Tsukuba, Japan, 1994. P.140
157. A.Guerrero-Ruiz, I.Rodriguez-Ramos, A.Sepulveda-Escribano. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 487 (1993)
158. T.Osaki, H.Masuda, T.Mori. *Catal. Lett.*, **29**, 33 (1994)
159. O.Takeyasu, Y.Takegahara, I.Matsuura. In *Abstracts of the 2nd International Conference on Carbon Dioxide Removal*. Kyoto, Japan, 1994. P.78
160. V.Gryaznov, Y.Serov, S.Gizhevskii. In *Proceedings of the Japan-FSU Catalysis Seminar*. Catalysis Society of Japan, Tsukuba, Japan, 1994. P.104
161. C.J.Kim, D.C.Cho, K.H.Kim, J.H.Kim. *Catal. Lett.*, **28**, 41 (1994)
162. T.Hayakawa, A.G.Anderson, K.Shimizu, K.Takemura. *Catal. Lett.*, **22**, 307 (1993)

163. O.Takayashi, I.Matsuura, K.Nitta, Y.Yashida. In *New Frontiers in Catalysis. Part B. (Proceedings of the 10th International Congress on Catalysis, Budapest, 1992)*. Akademiai Kiado, Budapest, 1993. P.1433
164. F.Solymosi, Gy. Kutsan, A.Erdohelyi. *Catal. Lett.*, **11**, 149 (1991)
165. M.Masai, H.Kado, A.Miyake. In *Metane Conversion. (Proceedings of the Symposium on Production of Fuels and Chemicals from Natural Gas, Aucland, 1987)*. Elsevier, Amsterdam, 1988. P.67
166. A.Erdohelyi, J.Czerenyi, F.Solymosi. *J. Catal.*, **141**, 124 (1993)
167. A.T.Ashcroft, A.K.Cheetham, M.L.H.Green, P.D.F.Vernon. *Nature*, **352**, 225 (1991)
168. P.D.F.Vernon, M.L.H.Green, A.K.Gheetham, A.T.Ashcroft. *Catal. Today*, **13**, 417 (1992)
169. A.T.Ashcroft, A.K.Cheetham, R.H.Jones, S.Natarajan, J.M.Thomas, D.Waller, S.M.Clark. *J. Phys. Chem.*, **97**, 3355 (1993)
170. C.Sancer, N.T.Stedman, J.M.Thomas. *Catal. Lett.*, **24**, 47 (1994)
171. J.Nakamura, T.Uchijima. *Shokubai*, **35**, 478 (1993)
172. J.Nakamura, K.Aikava, K.Sato, T.Uchiyima. *Catal. Lett.*, **25**, 265 (1994)
173. A.Erdohelyi, J.Czerenyi, E.Papp, F.Solymosi. *Appl. Catal.*, **A105**, 205 (1994)
174. F.Solymosi, A.Erdohelyi, J.Czerenyi. In *Abstracts of the 4th European Workshop on Methane Activation*. Eindhoven University, Netherlands, 1994
175. J.P.Rostrup-Nielsen. *Catal. Today*, **18**, 305 (1994)
176. J.Nakamura, K.Sato, K.Aikava, T.Uchiyima. *Shokubai*, **35**, 84 (1993)
177. F.Gronch, C.Mazzocchia, R. del Rosso. In *Abstracts of the 2nd International Conference on Carbon Dioxide Removal*. Kyoto, Japan, 1994. P.83
178. J.Qin, J.Lapzievich, A.E.Eckstrom. In *Abstracts of the 4th European Workshop on Methane Activation*. Eindhoven University, Netherlands, 1994
179. V.Tsiponary, A.M.Efstathion, Z.L.Zhang, X.E.Verykio. In *Abstracts of the 4th European Workshop on Methane Activation*. Eindhoven University, Netherlands, 1994
180. F.Solymosi, G.Kutsan. *Catal. Lett.*, **11**, 149 (1991)
181. K.Walter, O.V.Buyevskaya, D.Wolf, M.Baerns. *Catal. Lett.*, **29**, 249 (1994)
182. I.Alstrup. *J. Catal.*, **135**, 147 (1991)
183. M.F.Mark, W.F.Maier. *Angew. Chem.*, **33**, 1657 (1994)
184. X.L.Zhang, X.E.Verykios. In *Abstracts of the 4th European Workshop on Methane Activation*. Eindhoven University, Netherlands, 1994
185. V.Tsipounari, A.M.Efstation, Z.I.Zhang, X.E.Verykios. In *Abstracts of the 4th European Workshop on Methane Activation*. Eindhoven University, Netherlands, 1994
186. K.I.Aika, T.Nishiyama. In *Proceedings of the 9th International Congress on Catalysis. V.2 (Calgary, 1988)*. Chemical Institute of Canada, Ottawa, 1988. P.907
187. K.I.Aika, T.Nishiyama. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 70 (1988)
188. K.I.Aika, T.Nishiyama. *Catal. Today*, **122**, 346 (1989)
189. T.Nishiyama, K.I.Aika. *J. Catal.*, **122**, 346 (1991)
190. Л.Н.Руссиян, В.П.Божок, П.Е.Матковский. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1511 (1992)
191. А.Х.Мамедов. Дис. д-ра хим. наук. ИТПХТ АН Аз.ССР, Баку, 1991
192. А.Х.Мамедов, П.А.Ширяев, Д.П.Шашкин. В кн. *Труды I конф. по окислительному гетерогенному катализу*. Азинефтехим, Баку, 1988. С.15
193. А.Х.Мамедов, С.Р.Мирзабекова, Ш.А.Ширяев, Д.П.Шашкин. *Нефтехимия*, **30**, 30 (1990)
194. S.R.Mirzabekova, A.Kh.Mamedov, V.S.Aliev, O.V.Krylov. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **47**, 159 (1992)
195. А.Х.Мамедов, С.Р.Мирзабекова, В.С.Алиев, О.В.Крылов. *Кинетика и катализ*, **34**, 591 (1993)
196. С.Р.Мирзабекова, А.Х.Мамедов, О.В.Крылов. *Кинетика и катализ*, **34**, 522 (1993)
197. С.Р.Мирзабекова, А.Х.Мамедов, В.С.Алиев. *Нефтехимия*, **33**, 30 (1993)
198. S.R.Mirzabekova, A.Kh.Mamedov, V.S.Aliev. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **52**, 306 (1994)
199. А.Х.Мамедов, С.Р.Мирзабекова, В.С.Алиев. *Нефтехимия*, **33**, 114 (1993)
200. А.С. 1611849 СССР; *Бюл. изобрет.*, (45), 1990
201. А.Х.Мамедов, С.Р.Мирзабекова, В.С.Алиев. *Нефтехимия*, **32**, 250 (1992)
202. S.R.Mirzabekova, A.Kh.Mamedov, V.S.Aliev. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **52**, 309 (1994)
203. O.V.Krylov, A.Kh.Mamedov, S.R.Mirzabekova. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **34**, (1995), in press
204. J.Ju, S.Shen, S.Yi, H.Wang. *J. Mol. Catal. (China)*, **3**, 181 (1989)
205. F.James, R.E.Hogan, D.Russel. In *Proceedings of the 5th Symposium on Solar Energy Materials*. 1991. P.24; 449
206. A.Kh.Mamedov, P.A.Shiryaev, D.P.Shashkin, O.V.Krylov. In *New Developments in Selective Oxidation. (Proceedings of the 1st World Congress, Rimini, Italy, 1989)*. Elsevier, Amsterdam, 1990. P.477
207. А.Х.Мамедов, С.Р.Мирзабекова, Ш.Р.Нуриев, Ш.А.Ширяев, Д.П.Шашкин. В кн. *Труды 5-ой Всесоюз. конф. по механизму каталитических реакций, ИХФ, Москва, 1990*. С.185
208. O.V.Krylov. *Catal. Today*, **18**, 209 (1993)
209. С.Р.Мирзабекова, А.Т.Шахтантинская, А.Х.Мамедов, В.С.Алиев. *Кинетика и катализ*, **33**, 472 (1992)
210. O.V.Krylov, A.Kh.Mamedov, S.R.Mirzabekova. In *New Developments in Selective Oxidation. (Proceedings of the 2nd World Congress, Benalmedena, Spain, 1993)*. Elsevier, Amsterdam, 1994. P.159
211. S.Bernal, G.A.Martin, P.Moral. V. Perrichon. *Catal. Lett.*, **6**, 231 (1990)
212. T.Sodesawa, T.Takehashi, S.Nakagi, S.Sato, F.Nozaiki. *Shokubai*, **35**, 80 (1993)
213. А.Х.Мамедов, С.Р.Мирзабекова, Ш.А.Нуриев, В.С.Алиев. *Нефтехимия*, **31**, 630 (1991)
214. F.Hattori, S.Yamauchi, A.Satsuma, Y.Murakami. *Chem. Lett.*, 629 (1992)
215. S.Yamauchi, A.Satsuma, S.I.Komai, T.Asakawa, T.Hattori, Y.Murakami. *Shokubai*, **35**, 76 (1993)
216. S.Yamauchi, A.Satsuma, T.Hattori, Y.Murakami. *J. Jpn. Petroleum Inst.*, **37**, 278 (1994)
217. С.Р.Мирзабекова, А.Х.Мамедов. *Кинетика и катализ*, **35**, 903 (1993)
218. С.Р.Мирзабекова, А.Х.Мамедов, О.В.Крылов. *Кинетика и катализ*, **34**, 184 (1994)
219. S.R.Mirzabekova, A.Kh.Mamedov, M.I.Rustamov. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **52**, 295 (1994)
220. S.R.Mirzabekova, G.T.Farkhadova, A.Kh.Mamedov, M.I.Rustamov. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **48**, 225 (1994)
221. С.Р.Мирзабекова, Т.Т.Фархадова, А.Х.Мамедов, М.И.Рустамов. *Кинетика и катализ*, **34**, 936 (1993)
222. S.R.Mirzabekova, A.Kh.Mamedov. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **51**, 311 (1991)
223. С.Р.Мирзабекова, А.Х.Мамедов, В.С.Алиев, М.И.Рустамов. *Кинетика и катализ*, **36**, (1995), в печати
224. S.Q.Chen, R.T.Yang. *J. Catal.*, **138**, 12 (1992)
225. G.D.Zakumbaeva, L.B.Shapovalova. In *Proceedings of the Japan-FSU Catalysis Seminar*. Catalysis Society of Japan, Tsukuba, Japan, 1994. P.28
226. С.Р.Мирзабекова, А.Х.Мамедов. *Кинетика и катализ*, **35**, 271 (1994)
227. Пат. 2004530 РФ; *Бюл. изобрет.*, (45), (1993)
228. S.M.Pillai, R.Onishi, M.Ishikawa. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **48**, 247 (1992)
229. С.Р.Мирзабекова, А.Х.Мамедов, В.С.Алиев. *Кинетика и катализ*, **34**, 1043 (1993)
230. О.М.Виноградова, Н.П.Кейер, С.З.Рогинский. *Проблемы кинетики и катализа*, **9**, 175 (1957)
231. Н.В.Павленко. *Теорет. эксперим. химия*, **29**, 395 (1993)

HETEROGENEOUS CATALYTIC REACTIONS OF CARBON DIOXIDE

O.V.Krylov, A.Kh.Mamedov*N.N.Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences**4, Ul. Kosygina, 117977 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)938-2156**Yu.G.Mamedaliev Institute of Petrochemical Processes, Azerbaidjan Academy of Sciences**30, Ul. Tel'nova, 370604 Baku, Republic of Azerbaidjan*

The more important classes of heterogeneous catalytic reactions with CO₂ participation are considered: CO₂ insertion into the C—C, C—H, and C—N bonds resulting in carbonyl and carboxyl containing compounds, and the oxidation of other molecules by CO₂. The reactions of the second type are more perspective for the use of carbon dioxide as the starting material as well as for the solution of ecological problems connected with utilisation of carbon dioxide from the waste gases. The reactions of hydrocarbon C₂—C₇ and alcohols C₁—C₂ oxidation by CO₂ are considered in details. The catalysts basing on manganese oxides are the most efficient.

Bibliography — 231 references.

Received 27th December 1994