

Взаимодействие углеводов с катализаторами парциального окисления

Л.Я.Марголис, В.Н.Корчак

*Институт химической физики им. Н.Н.Семенова Российской академии наук
117977 Москва, ул.Косыгина, 4, факс (095)938–2156*

Рассмотрено взаимодействие углеводов различного строения с катализаторами их парциального окисления. Активация молекул углеводорода на поверхности может приводить к образованию адсорбированных комплексов или радикалов. Этот процесс зависит от строения углеводов и энергии связей в них, температуры и природы поверхности твердого тела (структуры, валентного состояния элементов, входящих в ее состав, формы кислорода и его подвижности). Обсужден возможный механизм активации углеводов на разных каталитических системах. Библиография — 149 ссылок.

Оглавление

I. Введение	1175
II. Активация углеводов кислородом поверхности	1176
III. Активация углеводов кислородом и катионами оксидов металлов	1177
IV. Влияние кислотно-основных свойств катализаторов на активацию углеводов	1179
V. Влияние дефектов структуры катализаторов на активацию углеводов	1180
VI. Селективность парциального окисления и активация углеводов	1181
VII. Заключение	1183

I. Введение

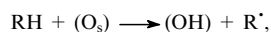
Каталитическое окисление органических веществ — сложный многостадийный процесс. Изучению его механизма посвящено большое число исследований. Известно, что взаимодействие органических веществ и твердых тел, в частности катализаторов, сопровождается образованием промежуточных поверхностных соединений, которые при дальнейшем окислении превращаются в продукты реакции. Состав продуктов, т.е. направление процесса, в значительной мере определяется природой промежуточных соединений, а также активной формой кислорода, участвующего в окислительном процессе. Первой стадией каталитического окисления является активация молекул органических соединений. К сожалению, изучению данной стадии уделяется мало внимания, хотя, по нашему мнению, она оказывает существенное влияние на последующие этапы окисления.

Взаимодействие углеводов с катализатором сопровождается образованием на его поверхности адсорбированных комплексов или радикалов. Роль радикалов в реакциях окисления и их влияние на селективность рассмотрены в обзоре¹. В работе² описано образование поверхностных соединений при взаимодействии углеводов с различ-

ными гетерогенными катализаторами. В монографии³ рассмотрены вопросы взаимодействия углеводов с катализаторами парциального окисления, однако обсуждены только результаты, опубликованные до 1975 г. Целесообразно провести анализ современных литературных данных о механизме окисления. Очевидно, что такую задачу невозможно выполнить в рамках одной статьи. Основное внимание в настоящем обзоре уделено природе активации углеводов, влиянию на активацию химических свойств и структуры катализаторов.

Развитие новых спектральных методов, таких как ИК-фурье-спектроскопия, лазерная КР-спектроскопия и др., позволило определить строение многих поверхностных соединений, образующихся при взаимодействии углеводов с катализатором.³ Методами квантовой химии рассчитаны энергии связей в промежуточных соединениях, образующихся при адсорбции углеводов на активных центрах поверхности.⁴ В расчетах структур поверхностных соединений и характера связи адсорбированных углеводов с катализатором обычно не учитывают многие свойства поверхности твердых тел,^{5,6} поэтому значительная часть схем механизма каталитических реакций и активации углеводов носит формальный характер.

Взаимодействие углеводов с активными центрами катализаторов сопровождается деформацией^{7–11} и последующим разрывом отдельных связей в реагирующих молекулах. Диссоциация связи C—H в углеводах может осуществляться гомолитическим или гетеролитическим способом. При гомолитическом разрыве на поверхности катализатора образуется поверхностная OH-группа и свободный радикал



O_s — кислород поверхности.

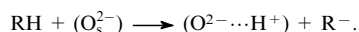
Л.Я.Марголис. Доктор химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории гетерогенных комплексных катализаторов ИХФ РАН. Телефон: (095)939–7546.

В.Н.Корчак. Доктор химических наук, заведующий той же лабораторией. Телефон: (095)939–7168.

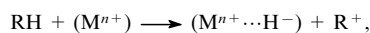
Область научных интересов авторов: каталитические превращения углеводов, гетерогенный катализ, химическая кинетика.

Дата поступления 18 ноября 1997 г.

Гетеролитическая реакция сопровождается связыванием протона на щелочном центре поверхности



Возможна также гетеролитическая диссоциация молекулы углеводорода с образованием гидрида на кислотном центре поверхности (центре Льюиса)



где M^{n+} — центр Льюиса.

При гомолитическом разрыве С—Н-связи радикалы, образующиеся на поверхности катализатора, могут либо десорбироваться в газовую фазу, инициируя гомогенное продолжение процесса, либо оставаться на поверхности и участвовать в стадиях образования продуктов реакции.¹² Особенности гетерогенно-гомогенных реакций окисления углеводородов описаны в обзоре¹.

При рассмотрении зависимости реакционной способности углеводородов от их строения сравнивают энергии активации (E_a) диссоциации различных связей.⁷ Например:

Связь	E_a , кДж·моль ⁻¹	Связь	E_a , кДж·моль ⁻¹
CH_3-H	456.7	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2-\text{H}$	368.7
$\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{H}$	410.6	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{H}$	460.9
$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{H}$	398.0		

Алкены обладают более высокой реакционной способностью, чем алканы. Сравнительное изучение окисления различных алкенов на монокристалле палладия показало, что аллильная связь С—Н в молекуле углеводорода менее активна, чем винильная.

Возможны два способа активации насыщенных углеводородов:²

1) расщепление С—Н-связи под действием электрофильных реагентов с образованием карбокатиона или карбаниона и последующим разрывом С—С-связи;

2) разрыв С—С-связи при взаимодействии с низковалентным металлом.

Способность расщеплять связь С—С зависит от степени окисления переходного металла. В окислительно-восстановительных процессах возможно образование каталитических ансамблей, роль катализатора при этом заключается в переводе одноэлектронных процессов в двух- и более электронные. Таким образом, строение углеводородов и характер связей в молекулах являются одними из главных факторов, влияющих на способ их активации при взаимодействии с катализаторами.

В обзоре⁷ рассмотрены различные механизмы активации бутана. Энергии разрыва связей водорода с первичным, вторичным и третичным атомами углерода сопоставлены со скоростями отщепления одного или двух атомов водорода от углеводорода. В работах⁷⁻⁹, посвященных изучению парциального окисления алканов, в частности пропана, описаны различные механизмы активации углеводородов и образования в этом процессе радикалов и комплексов (карбокатионов и карбанионов).

Большое влияние на процесс активации углеводородов оказывает состав катализатора. Например, на катализаторе V_2O_5 от CH_3 -группы толуола отрывается один атом водорода, а при введении в катализатор группы PO_4 на поверхности образуется новый активный центр ($\text{V}^{\delta+} \cdots \text{O}^{\delta-} \cdots \text{P}$), на котором от молекулы углеводорода отрываются уже два атома водорода одновременно. При этом образуется иное, чем на пентаоксиде ванадия, поверхностное соединение, следовательно, получается другой продукт реакции. Механизм активации зависит от природы активных центров поверхности, на которых могут находиться разные формы кислорода. Центрами адсорбции и активации углеводородов являются катионы, кислотно-основные центры, свободные

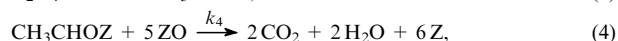
электроны, дефекты и вакансии в твердом теле. Ниже будут рассмотрены возможные варианты взаимодействия углеводородов с катализаторами на примере олефинов (этилена и пропилена), алканов (этана, пропана, бутана) и ароматических соединений (бензола и толуола).

II. Активация углеводородов кислородом поверхности

Выявить процесс, в котором участвует только кислород поверхности катализатора, очень трудно. Одним из немногих примеров, на котором можно проследить активацию углеводородов именно таким кислородом, является окисление этилена на серебре.^{13,14} Этилен, как известно, не сорбируется на чистом серебре.

Исследование¹⁴ посвящено изучению кинетических закономерностей окисления этилена на серебряной фольге, очищенной в сверхвысоком вакууме. Образования оксидной фазы на поверхности серебра в ходе опыта удастся практически полностью избежать, если давление кислорода ниже 10^{-2} мм рт. ст., а температура катализатора не превышает 523 К. Чтобы получить воспроизводимые кинетические данные, катализатор приходилось обрабатывать в водороде при 773 К для устранения следов оксидной фазы. В этих условиях при окислении этилена образовывались только CO_2 и H_2O .

Соблюдение указанных выше условий позволило детально исследовать кинетические закономерности окисления этилена на серебре, свободном от поверхностной оксидной фазы. При давлении кислорода $2 \cdot 10^{-4} - 10^{-2}$ мм рт. ст. и температуре катализатора 400–523 К основные стадии механизма глубокого окисления этилена хорошо описываются следующей схемой:



где a — коэффициент адсорбции, Z — активный центр катализатора. Стадия (4) представляет собой суммарную реакцию полного окисления ацетальдегида, которая протекает с большой скоростью и не лимитирует суммарный процесс.

Авторы работы¹⁴ установили, что серебро, лишенное оксидного слоя или растворенного в объеме кислорода, в $2 \cdot 10^4$ раз более активно в реакции глубокого окисления этилена, чем окисленная форма катализатора. При насыщении катализатора кислородом скорость глубокого окисления падает, что приводит к выравниванию скоростей глубокого и мягкого окисления и, следовательно, к увеличению селективности образования окиси этилена.

В промышленности для повышения селективности процесса проводят активацию катализатора в токе воздуха. С учетом приведенных выше данных можно предположить, что активация происходит в результате насыщения катализатора кислородом и образования поверхностной активной фазы.

Специфические каталитические свойства чистого серебра можно объяснить тем, что на нем диссоциативная адсорбция кислорода протекает с большой скоростью. Благодаря этому в ходе реакции достигаются значительные покрытия поверхности атомами кислорода, которые быстро окисляют этилен до CO_2 и воды.

При растворении кислорода в серебре уменьшается прочность его связи с металлом и резко увеличивается энергия активации диссоциативной адсорбции кислорода (с 14 до 28 ккал·моль⁻¹).¹⁵ В результате покрытие поверхности атомарным кислородом в ходе реакции уменьшается, что и приводит к падению скорости глубокого окисления этилена.

Уменьшение количества атомарно адсорбированного кислорода сопровождается возрастанием его молекулярной адсорбции, особенно при повышенных давлениях O_2 , что должно приводить к увеличению скорости образования окиси этилена. Основные выводы, сделанные в результате исследования кинетики и механизма окисления этилена на чистом серебре, подтверждаются данными других работ. Так, было установлено, что адсорбция этилена на серебре становится возможной только после обработки его кислородом.¹³

Механизм образования поверхностного кислорода детально описан в ряде статей и монографий (см., например,³). Известно, что на поверхности окисных систем кислород претерпевает последовательные превращения



Образующийся ион кислорода (O^-) внедряется в решетку твердого тела в виде O^{2-} . Кислород может растворяться в приповерхностных слоях металлов.

При адсорбции кислорода на поверхности серебра образуются квазиоксиды Ag_2O и Ag_2O_3 , т.е. металлическое серебро превращается в катион Ag^+ . Изучение взаимодействия серебра с кислородом позволило авторам работ^{16–18} сделать следующие выводы.

1. В зависимости от условий кислород на поверхности серебра адсорбируется в разных формах. При температурах ниже 470 К образуется двумерный оксид Ag_2O с ионным типом связи, и эта форма принимает участие в глубоком окислении этилена.

2. Если обрабатывать серебро смесью этилена с кислородом, то на поверхности металла появляется слабосвязанный ковалентный кислород в виде одиночных атомов, такая форма соответствует структуре $Ag-Ag-O$.

Предполагается, что «ионный» кислород создает на поверхности места для адсорбции этилена, а «ковалентный» участвует в образовании окиси этилена. От структуры поверхности катализатора зависит расположение кислорода на разных гранях решетки серебра. Это влияет на активность катализатора и селективность в реакции окисления этилена, а следовательно, и на структуру поверхностных соединений.

Методом ИК-спектроскопии было показано, что при адсорбции в молекуле этилена разрывается двойная связь и образуются различные поверхностные соединения.^{19,20} С помощью более совершенного метода ИК-фурье-спектроскопии на катализаторе Ag/Al_2O_3 обнаружены прочносвязанный ацетальдегид и комплекс $Ag \cdot CO$.^{22–24} В работах^{22–24} установлено, что активация этилена происходит с участием атомарного кислорода поверхности. При окислении этилена на серебре кроме окиси этилена образуются ацетальдегид, формиат, оксалат и CO_2 .²⁵ Продукты превращения окиси этилена были изучены методами ИК-спектроскопии и ЯМР, а также изотопным методом с применением ¹³C.²⁶

Большое значение для превращения этилена в окись имеет дисперсность серебра на разных носителях (SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2).^{27,28} Однако, поскольку теплоты адсорбции компонентов реакции на серебре разной дисперсности не определены и не подтверждено сосуществование на нем разных адсорбированных форм кислорода, вопрос о влиянии дисперсности на активацию этилена остается открытым.

С помощью туннельного микроскопа выявлена атомная структура поверхности серебра (нанокластеры) и обнаружена миграция частиц металла на поверхности носителей.²⁹

В литературе нет сведений о влиянии перестройки поверхности серебра на активацию этилена и формирование поверхностных комплексов. Поэтому в квантово-механических расчетах энергетических параметров процесса превращения этилена используют упрощенные модели,³⁰ в которых рассматривается неподвижный атом серебра, связанный с кислородом или входящий в состав кластера. В работе³¹ рассчитано взаимодействие кислорода, водорода, хлора,

гидроксильных групп и этилена с кластерами серебра на носителях. В зависимости от способа координации с атомом серебра хемосорбированный кислород (атомный окси-радикал) может участвовать в образовании окиси этилена или превращаться в неактивную форму. Добавки, введенные в серебро, влияют на соотношение радикальных форм кислорода.

Таким образом, активация этилена осуществляется с участием разных форм кислорода. Кислород, растворенный в решетке серебра, влияет на процессы, протекающие на поверхности катализатора.

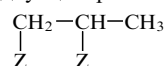
Данные о миграции атомов серебра на поверхности катализатора под влиянием среды (образование кластеров разных размеров, поверхностная диффузия) не учитываются в моделях, применяемых для расчета процесса активации этилена. Поэтому схемы механизма превращения этилена в окись этилена носят формальный характер: хотя их и используют при кинетическом анализе, они не отражают истинного механизма реакции.

III. Активация углеводородов кислородом и катионами оксидов металлов

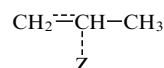
1. Олефины

Наиболее исследованной стадией процесса окисления углеводородов является их адсорбция на окисных системах. На поверхности катализатора в зависимости от структуры олефины могут адсорбироваться в следующих формах:^{32,33}

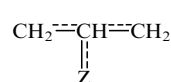
а) двухцентровая форма с σ -связями



б) ассоциативный π -комплекс



в) диссоциативный π -аллильный комплекс



Накоплен большой экспериментальный материал, касающийся образования σ -, π - и аллильных комплексов на поверхности различных окисных систем при адсорбции пропилена.^{32–35}

Предложены формальные схемы адсорбции и реакции, в которых предполагается, что такие поверхностные соединения образуются при активации олефинов на катионах решетки оксидов металлов. Например, пропилен при адсорбции на MoO_3 образует связь с Mo^{6+} , в результате чего формируется π -комплекс и одновременно ион Mo^{6+} превращается в Mo^{5+} . Структура оксида молибдена была исследована с помощью электронного микроскопа, а также методами рентгенофазового анализа, УФ- и КР-спектроскопии.^{36,37} В процессе окисления пропилена MoO_3 восстанавливается до MoO_2 и MoO , обнаружены также более сложные структуры — Mo_8O_{20} и Mo_9O_{26} . При нанесении MoO_3 на силикагель наблюдалось образование молибдатов.³⁶ Подробно изучена структура MoO_3 (см.^{37,38}) и показано существование на разных его гранях различных форм кислорода.^{39–42}

Особое внимание было уделено системе $Bi-Mo-O$.^{32,33} состоящей из трех различных фаз — $Bi_2O_3 \cdot 3MoO_3$ (α -фаза), $Bi_4O_3 \cdot 2MoO_3$ (β -фаза) и $Bi_2O_3 \cdot MoO_3$ (γ -фаза).⁴³ Изучение структуры этих фаз и их каталитической активности в окислении пропилена привело исследователей к выводу, что при взаимодействии пропилена с поверхностью катализатора после отрыва атома водорода от метильной группы

образуются π - и σ -комплексы. Активацию молекулы олефина осуществляет катион висмута. В многочисленных экспериментах доказано, что активный кислород, необходимый для превращения этих комплексов в акролеин, поступает из MoO_3 . Изучены особенности транспорта активного кислорода в $\text{Bi}-\text{Mo}-\text{O}$ -катализаторе.⁴²

Для повышения скорости и селективности окисления олефинов используют катализаторы более сложного состава. В них могут присутствовать несколько молибдатов (многофазные системы), например, $\text{CoMoO}_4 + \text{Bi}_2\text{MoO}_4 + \text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$.

С помощью различных методов (ИК-, УФ-, ЭПР-, γ -резонансной спектроскопии) установлен механизм действия таких сложных катализаторов.^{44,45} Основным принципом является разделение функций отдельных составляющих системы. Пропилен адсорбируется на $\text{Bi}-\text{Mo}-\text{O}$ -составляющей и активируется на ионе висмута, а поставщиком кислорода, необходимого для превращения комплексов, служит фаза молибдата железа $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$. Эта фаза переходит в молибдат двухвалентного железа FeMoO_4 .

Центры адсорбции и активации пропилена и кислорода разделены. Изучение сложных систем показало, что при смешении молибдата висмута с твердым раствором $\text{Fe}-\text{Co}-\text{Mo}$ наблюдается эпитаксия кристаллов одной фазы на другой и облегчается транспорт кислорода, участвующего в окислении пропилена.^{46,47} К сожалению, в литературе нет данных об адсорбции и активации пропилена на других сложных системах, и неясно, какой из катионов «отрывает» атом водорода от молекулы олефина.

Если на сложном многофазном катализаторе адсорбируется алкен (например, изобутилен), то методом термодесорбции (ТПД) не удается установить, какая из фаз участвует в процессе.⁴⁸ Методом ИК-фурье-спектроскопии было изучено взаимодействие изобутилена с кислородом на $\text{Co}-\text{Mo}-\text{Bi}-\text{Fe}$ -катализаторе и показано, что при адсорбции образуется ангидридоподобное соединение. Другие формы взаимодействия олефина с катализатором не обнаружены. К сожалению, механизм активации алкена на таких сложных системах выяснить не удалось.

Разработана модель действия катализаторов, состоящих из нескольких фаз ($\text{Bi}-\text{Mo}$, $\text{Sn}-\text{Sb}$, $\text{Mo}-\text{Fe}$), среди которых есть доноры и акцепторы кислорода.^{49,50} Кислород мигрирует от донора к акцептору посредством спилловера. Механизм реакции на таких системах назван «remote control». Предполагается, что углеводороды адсорбируются на фазе-акцепторе, но экспериментальных подтверждений этого не имеется. К сожалению, элементарный механизм активации алкенов на многокомпонентных системах до сих пор остается невыясненным.

2. Алканы

Активация алканов на оксидных катализаторах во многих случаях протекает по гетерогенно-гомогенному механизму. Особенно это относится к окислению метана, который, в отличие от других углеводородов, не адсорбируется на поверхности катализатора при температуре реакции. Он активируется при ударе о поверхность, превращаясь в метильный радикал, который десорбируется и в результате вторичного взаимодействия с различными формами кислорода на поверхности или с OH -группой образует метоксисоединение. Механизм активации метана, кинетические особенности этого процесса и его энергетические характеристики описаны в ряде работ (см., например,^{51–57}) и поэтому в настоящем обзоре не рассматриваются.

Окисление алканов C_2-C_5 может протекать по двум механизмам — гетерогенно-гомогенному и гетерогенному.⁵³ Этан, пропан и бутан адсорбируются на катализаторах и либо окисляются в альдегиды, ангидриды и кислоты, либо дегидрируются в алкены.^{8,9} Катализаторами окисления

алканов служат оксиды молибдена, ванадия, соединения типа молибдатов или ванадатов и системы $\text{V}-\text{P}-\text{O}$.^{7–9, 58–60}

Активация алканов обеспечивается способностью катализаторов вести окислительно-восстановительные процессы и наличием на их поверхности атомарного кислорода и кислотно-основных центров. Благодаря этим свойствам катализаторов возможны превращения алканов в различные адсорбированные формы — радикалы, комплексы, карб-ионы.

В работах^{61,62} предложен механизм активации этана на MoO_3 и молибдатах щелочных металлов. При взаимодействии этана с атомарным кислородом и активными центрами Mo^{5+} и $\text{Mo}^{6+}-\text{O}^-$ (центр активации этана) происходит отрыв атома водорода и превращение молекулы углеводорода в радикал $\text{C}_2\text{H}_5\cdot$. При взаимодействии $\text{C}_2\text{H}_5\cdot$ и O^- образуется этоксид $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$, который при участии гидроксильной группы поверхности катализатора превращается в ацетальдегид. При разложении же этоксида образуется этилен (окислительное дегидрирование).

Активность ванадатов щелочных металлов в окислении этана зависит от структуры катализатора.⁶² Изучено влияние структуры пентоксида ванадия на активацию этана и показана связь между такими характеристиками как дисперсность оксида и выход ацетальдегида.⁶¹ Исследовано также окисление метана и этана на фосфате железа.⁶³

Окислению и окислительному дегидрированию пропана посвящено много работ, результаты которых обобщены в обзорах^{8,9}. При адсорбции и активации пропан превращается в пропилен или продукты окисления (акролеин, ацетальдегид и др.). Эти два направления превращения пропана имеют общую стадию — отщепление атома водорода от метильной группы молекулы. По мнению авторов работы⁶⁴, при активации пропана образуется пропильный радикал, который затем превращается в пропилен. Для осуществления этого процесса используют ванадийсодержащие катализаторы $\text{Mg}-\text{V}-\text{O}$, $\text{V}-\text{Sb}-\text{O}$ и др.

В обзоре⁹ приведены схемы превращения пропана на $\text{Bi}-\text{Mo}-\text{O}$, $\text{Sn}-\text{Sb}-\text{O}$ и других каталитических системах. В соответствии с этими схемами при окислении промежуточных активных форм, являющихся продуктами взаимодействия пропана с катализатором, образуются кислородсодержащие поверхностные комплексы.

Большое внимание исследователи уделяют изучению процессов окисления и окислительного дегидрирования бутана.^{6,7} Установлено, что механизм активации бутана с участием разных форм кислорода на поверхности катализаторов аналогичен механизму окисления пропана.^{65–67}

При окислении бутана на $\text{V}-\text{P}-\text{O}$ -катализаторе образуется центр $(\text{V}^{5+}\cdots\text{O})$, на котором происходит активация углеводорода,^{68,69} причем часть ионов V^{5+} восстанавливается до V^{4+} . Если в составе катализатора нет ионов V^{4+} , то активация бутана не происходит. В работах^{70–72} найдено, что при активации молекулы бутана на активном центре $\text{V}^{\text{V}}=\text{O}$ от нее отщепляются два атома водорода.

На $\text{V}-\text{P}-\text{O}$ -катализаторе бутан превращается в кислородсодержащие продукты,⁷³ а на других ванадиевых системах, например на $\text{V}-\text{Mg}-\text{O}$, он образует бутадиен (окислительное дегидрирование).⁷⁴

Таким образом, на разных катализаторах при активации алканов C_2-C_4 образуются различные поверхностные формы этих соединений (радикалы, комплексы).

3. Ароматические углеводороды

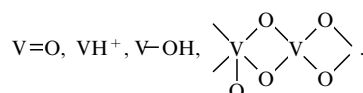
Процессы окисления ароматических углеводородов могут быть двух видов: окисление боковой цепи алкилароматических соединений без нарушения структуры кольца и окисление с деструкцией ароматического кольца. В данных процессах участвуют разные формы кислорода — электрофильная и нуклеофильная. В качестве катализаторов применяют раз-

нообразные ванадиевые системы, содержащие, кроме иона ванадия, добавки оксида молибдена и щелочных металлов.

Каталитическое окисление ароматических углеводородов в малеиновый и фталевый ангидриды изучено достаточно подробно с использованием современных экспериментальных методов. Проведены также квантово-механические расчеты этих систем.⁴ Ряд работ посвящен изучению структуры, природы поверхности и валентного состояния иона ванадия в ванадиевых катализаторах.^{75–78}

Большое внимание уделяется исследованию нанесенных ванадиевых катализаторов. В работе⁷⁶ с привлечением метода ЭПР изучена роль носителей (например, цеолита, кварца, SiO_2 , аэросила) на состояние иона ванадия. Обнаружено образование на силикагеле и оксиде алюминия поливанадатов и олигомеров, а также мостиков из ионов ванадия.⁷⁷ Структура оксида ванадия зависит от типа носителя.⁷⁹ На оксиде алюминия образуются мета- и декаванадаты, а на силикагеле — октаэдрический пентаоксид ванадия. Особого внимания заслуживает система $\text{V}_2\text{O}_5\text{—TiO}_2$. Монослойные катализаторы наиболее активны в парциальном окислении ароматических углеводородов.

В работе⁸⁰ рассмотрены свойства катализаторов, полученных разными способами. Состояние ионов ванадия исследовали различными спектроскопическими методами (ИК-фурье-спектроскопия, лазерная КР-спектроскопия, ЭПР, РФЭС, ЯМР). На основании анализа полученных данных были установлены следующие типы активных центров на поверхности ванадиевых катализаторов:



Методом ЯМР с применением изотопа ^{129}Xe изучена структура катализатора $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ и показано, что ионы ванадия образуют большие домены, а в отдельных кристаллах V_2O_5 имеются крупные поры.⁸¹

Анализ данных ЯМР⁵¹V, полученных при исследовании ванадиевых катализаторов, нанесенных на оксиды алюминия и титана, показал, что структура оксида ванадия зависит от степени покрытия носителя и природы последнего.⁸² Симметрия октаэдров в слоях на внешней поверхности носителя нарушена сильнее, чем симметрия тетраэдров в кристалле. При внедрении оксида ванадия в оксид титана образуются поверхностные дефекты и изменяется удельная поверхность катализатора.⁸³ Особенно интересные данные были получены при изучении влияния носителя — оксида титана — на состояние иона ванадия.⁸⁴ В этой системе ванадий может находиться в следующих формах: V^{4+} (образует твердый раствор с рутилом); V^{5+} (внедрен в поверхность рутила и образует монослой); VO^{2+} (образуется во время реакции при восстановлении V^{5+} в монослой); деформированные кристаллы V_2O_5 .

Исследование V—Ti-катализаторов методом ЭПР показало, что число спинов и g-фактор зависят от степени покрытия поверхности носителя ионами ванадия.⁸⁵ Выявлены два типа ионов: тетраэдрический V^{4+} и ванадил-ион. В работах^{86,87} описана структура активного центра ванадиевого катализатора. Ионы ванадия на TiO_2 (рутиле и анатазе) находятся в различных состояниях: на анатазе образуется аморфный слой ванадия, а на рутиле — отдельные островки с частично восстановленным ионом ванадия.⁸⁸ Анализ данных о состоянии ионов ванадия на поверхности катализаторов показал,⁸⁹ что в зависимости от их концентрации и метода приготовления катализатора образуются моно- или полислои и изменяется соотношение ионов V^{4+} и V^{5+} .

Разнообразие возможных состояний ванадия на TiO_2 обусловило особый интерес исследователей к механизму активации ароматических углеводородов различного строения. В качестве модели был выбран кластер, включающий

ионы ванадия. По результатам квантово-механического расчета взаимодействия толуола с изолированным кластером ванадия^{90–92} выявлены изменения энергии C—H-связи в метильной группе при активации и показано, что кислород играет роль центра адсорбции, если он находится по соседству с ионом ванадия. Приближение CH_3 -группы к кластеру приводит к деформации C—H-связи. Структура поверхностного соединения и его дальнейшие превращения в различные продукты зависят от ориентации молекулы толуола относительно кластера (кольцом или группой CH_3).

На основании ИК-спектроскопического исследования предложена следующая схема окисления толуола: 1) отрыв атома водорода от CH_3 -группы при хемосорбции углеводорода; 2) разрыв связи C—H и образование поверхностного комплекса, связанного с ионом метила через атом углерода; 3) отрыв атома водорода от группы CH_2 , не связанной с поверхностью.

В работе⁹³ проведено сравнительное изучение окисления толуола и ксилола на катализаторе $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ и обсужден возможный механизм реакции.

При изучении окисления бензола в малеиновый ангидрид на ванадиевых катализаторах, особенно на ванадий-молибденовых каталитических системах, получены данные о фазовом составе катализаторов и состоянии кислорода на их поверхности и в объеме.³³ Квантово-механический расчет взаимодействия бензола с ванадиевым катализатором (кластером из ионов ванадия) показал, что под действием кислорода катализатора вероятны отрыв иона водорода от бензольного кольца и образование пероксидного промежуточного комплекса. В зависимости от расположения молекулы бензола на поверхности возможно образование π - и σ -комплексов.

Таким образом, в активации углеводородов различных классов участвуют разные формы кислорода и катионы разной валентности. Существенное влияние на эти процессы оказывают кислотно-основные центры поверхности катализаторов.

IV. Влияние кислотно-основных свойств катализаторов на активацию углеводородов

Катализаторы парциального окисления углеводородов обладают кислотными или основными свойствами. В монографии⁹⁴ подробно описаны методы определения этих свойств, природа кислотных центров поверхности и связь между типом таких центров и селективностью различных процессов. Различают два типа кислотных центров: бренstedовские и льюисовские (апротонные). Современные спектроскопические методы позволили выявить поверхностные соединения, образующиеся на разных кислотных центрах. Предполагается, что бренstedовские центры имеют бифункциональную природу.^{95–100} Они способны быть донорами протонов и изменять основность соседних атомов кислорода.

Влияние кислотности поверхности катализаторов на окисление различных органических веществ рассмотрено в публикациях^{3,7,96,101}. На бренstedовских центрах катализатора $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ из пропилен при окислении образуется ацетон.¹⁰¹ На поверхности оловомолибденового катализатора методом ИК-спектроскопии обнаружены промежуточные формы типа $\text{CH}_2\text{—CH}^+\text{—CH}_3$ (енолят). Льюисовские центры на оксидах могут адсорбировать углеводороды двумя способами: путем отрыва гидрид-иона от алкана с образованием иона карбония или от олефина с образованием катион-радикала.¹⁰²

В работах^{9,11,102,103} рассмотрено взаимодействие углеводородов с льюисовскими и бренstedовскими центрами, обсужден механизм активации пропилена на молибдате висмута и показана роль кислотных центров в активации олефина.

Спектроскопическим методом и методом адсорбции пиридина и аммиака исследована роль кислотных центров в окислении пропилена на системе $\text{MoO}_3\text{—Sb}_2\text{O}_4$.¹⁰⁴ Показана связь конверсии пропилена с бренстедовскими центрами, а селективности — с соотношением концентраций льюисовских (N_L) и бренстедовских (N_B) центров. При разрыве винильной связи C—H образуется промежуточное соединение пропилена с кислородом. Интенсивность этого процесса зависит от N_L и N_B . Подробный количественный анализ с использованием адсорбции пиридина и аммиака показал наличие корреляции между отношением N_B/N_L и селективностью окисления пропана на оксиде молибдена и на смеси $\text{MoO}_3 + \text{Sb}_2\text{O}_4$: чем больше это отношение, тем выше селективность.

Активация в присутствии водяного пара на кислотных центрах V_2O_5 приводит к дегидратации пропилена и его дегидрированию.¹⁰⁵ На молибдате меди при активации пропилена образуется карбокатионная промежуточная форма.¹⁰³ Кислотность оказывает влияние и на окислительное дегидрирование этана на оксиде ванадия, нанесенном на силикагель.¹⁰⁶ Методом адсорбции пиридина и аммиака показано, чем выше кислотность, тем больше конверсия этана.

В катализаторе $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_4$ имеются сильные кислотные центры, которые состоят из ионов V^{5+} в октаэдрической координации, окруженных группой PO_4 (тетраэдр). Кислотность поверхности катализатора влияет на окисление ароматических соединений.^{107, 108} В окислительном дегидрировании и окислении бутана также участвуют кислотные центры.^{108–111} Свойства кислотно-основных центров могут существенно изменяться при введении добавок.³ Например, после добавления к MoO_3 , нанесенному на TiO_2 и Al_2O_3 , элементов первой группы (K, Na, Li) скорости окисления пропилена и бутана на катализаторе изменяются; введение в SnO_2 кислотных (P_2O_5) и основных (Na_2O) добавок изменяет направление окисления пропилена: в присутствии кислотной добавки пропилен окисляется в акролеин, а при модифицировании щелочными добавками дегидрируется в бензол.

Действие добавок способствует появлению в ванадиевом катализаторе новых соединений с ионом ванадия. При введении сульфата калия в V_2O_5 образуется сульфат ванадила, содержащий V^{4+} . Это сопровождается изменением кислотности катализатора и скорости превращения бутадиена. Введение кислотных добавок (ионов теллура и селена) в молибдат висмута ускоряет образование акролеина. Добавление ионов фосфора к молибдату висмута способствует образованию из бутена π -аллильного комплекса. Таким образом, модифицирование ванадиевых катализаторов изменяет их кислотные свойства и влияет на активацию алкенов.

Структура ванадий-молибденового катализатора окисления бензола изменяется при введении в него ионов PO_4^{2-} : происходит перестройка решетки и нарушаются связи V—O и Mo—O. При увеличении концентрации PO_4^{2-} появляются новые соединения — бронзы. Эти данные свидетельствуют о влиянии модифицирования на структуру и кислотность катализатора, а следовательно, и на адсорбцию углеводородов и их активацию.

Работа¹¹² посвящена изучению кислотно-основных свойств ванадиевых катализаторов, нанесенных на разные подложки, и влиянию этих свойств на окислительное дегидрирование бутана. По адсорбции пиридина и аммиака измерена кислотность катализаторов на различных носителях, определены концентрации кислотных центров и показано, что селективность превращения бутана зависит от кислотных свойств поверхности. Введение добавок также приводит к изменению кислотности катализатора и его окислительно-восстановительных свойств, и поэтому трудно разграничить влияние на активацию углеводородов природы носителя и добавок.

В V—P—O-системе идентифицированы льюисовские кислотные центры, способные активировать бутан, превращая его в радикал.⁸ В работе¹⁰ описано окислительное дегидрирование этана на катализаторе V/SiO₂ и рассмотрен окислительно-восстановительный механизм реакции. Показано, что активность катализаторов зависит от их кислотности.

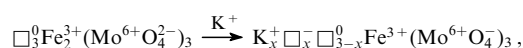
Таким образом, кислотно-основные свойства оксидных систем существенно влияют на активацию и превращение углеводородов разного строения, а изменение этих свойств сопровождается перестройкой структуры твердого тела и нарушением валентного состояния некоторых ионов в составе катализатора. Поэтому трудно выявить степень влияния одной только кислотности или основности на механизм активации углеводородов.

V. Влияние дефектов структуры катализаторов на активацию углеводородов

Природа дефектов в твердых телах, особенно в оксидах, обсуждается во многих работах (см., например,^{113, 114}). Условия приготовления катализаторов, действие среды, примеси изменяют структуру твердых тел, влияют на типы дефектов и распределение добавок, которые могут вступать во взаимодействие с основными элементами. В результате может происходить локальная реконструкция исходного оксида. Кроме того, из компонентов структуры и добавок могут образовываться кластеры.

Дефекты изменяют электронные характеристики поверхности и объема твердого тела^{5, 6} и тем самым оказывают влияние на активацию компонентов реакционных смесей.^{114, 115} Парциальное окисление углеводородов осуществляется с участием кислорода решетки оксидов. В ходе этого процесса образуются кислородные вакансии, кислород мигрирует по решетке и взаимодействует с кислородом из газовой фазы.^{30, 32} Анионные вакансии влияют на отрыв атома водорода от молекулы пропилена при его окислении на различных шпинелях и твердых растворах.^{30, 33} В работах^{115, 116} обсуждена структурная чувствительность окислительных реакций. Рассмотрено несколько типов дефектов в оксидах металлов: «генетические» и примесные дефекты и кислородные вакансии.

Дефекты и вакансии могут возникать в сложных оксидных системах при введении добавок.¹¹⁷ Например, модифицированный Co—Mo—Bi—Fe-катализатор содержит в своем составе молибдат $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$, обладающий гранатоподобной структурой с вакантной додекаэдрической подрешеткой. При введении щелочных элементов, особенно иона калия, ионный радиус которого оптимален для этой структуры, происходит частичное заполнение вакантной подрешетки и возрастает дефектность молибдата железа. Последний приобретает структуру нестехиометрического граната, содержащего кислородные вакансии,



$\square^0$ — вакансия в додекаэдрической подрешетке, $\square^-$ — кислородная анионная вакансия.

Такие структурные изменения влияют на подвижность кислорода в решетке катализатора.

Процесс возникновения дефектов в катализаторах описан в обзоре¹¹⁷. Адсорбция различных веществ на катализаторах также может вызывать появление дефектов в решетке твердого тела. Так, дефекты образуются при адсорбции ионов хлора на монокристалле серебра,¹¹⁸ и на этих центрах адсорбируется кислород из газовой фазы. Такой ассоциат центр—кислород, названный «дефектом В», служит своеобразными «воротами» для проникновения атомарного кислорода в слои решетки серебра. В работе¹¹⁸ предложена

модель структуры серебра, на поверхности которого сорбируется ион хлора.

С недавнего времени в окислительном катализе начали использовать перовскиты ABO_3 .^{119–121} В структуре этих соединений образуются вакансии и дефекты за счет нестехиометрических количеств элементов А и В. Такие же вакансии и дефекты появляются при введении добавок.^{120, 121} На примере чистого и модифицированного оксидов лантана изучены свойства кислорода решетки и адсорбированного кислорода, а также установлена природа дефектов.¹²¹ Проведен расчет модели дефекта, его диффузии из объема и на поверхности.^{122, 123} Добавление иона стронция в перовскит увеличивает подвижность кислорода и число кислородных вакансий.¹²⁴ Изучено взаимодействие этилена, пропилена и изобутилена с дефектным катализатором, состав которого отражается формулой $\text{Bi}_{1-x/3}\square_{x/3}\text{Mo}_y(\text{V}_{1-x}\text{Mo}_x-y\text{Fe}_x\text{O}_y)$, где $\square$ — катионная вакансия, а $x = 0.13 \div 0.60$.^{124–126} Предложены схемы расположения кислорода вокруг разных катионов и высказано мнение, что координированный катион принимает участие в разрыве $\text{C}-\text{H}$ -связи углеводорода при образовании аллила. Скорость окисления зависит от числа вакансий в катализаторе. Проведены теоретические расчеты взаимодействия углеводородов с кластерами и дефектами структуры.

Современные экспериментальные методы позволяют изучать превращения твердого тела, происходящие под влиянием среды, и структуру поверхностных соединений *in situ*. Однако результаты таких исследований не используются в должной мере при установлении механизма активации углеводородов, который поэтому остается формальным.

При рассмотрении вопросов, касающихся влияния на активацию углеводородов химических и структурных свойств катализатора, необходимо учитывать кроме указанных выше факторов электронные переходы между твердым телом и адсорбируемыми углеводородами. В электронной теории катализа большое внимание уделялось установлению знаков зарядов веществ, адсорбированных на оксидах металлов, и заряда поверхности металла.¹²⁷ Как правило, на оксидах молекулярный и атомарный кислород имеют отрицательный заряд, а органические вещества — положительный.^{3, 28}

При адсорбции на металлах образуются диполи с разным направлением заряда по отношению к поверхности катализатора.¹²⁸ Согласно электронной теории катализа, активность катализатора зависит от положения уровня Ферми для решетки твердого тела, а между адсорбированной молекулой вещества и катализатором происходит электронный обмен. Поэтому актуальной задачей считался поиск связи между электронными свойствами твердого катализатора, с одной стороны, и заряженных реагирующих молекул — с другой. Однако электронная теория катализа не получила развития. Характеристики процесса электронного обмена определяют по изменению работы выхода электрона при адсорбции и по электропроводности. В работе¹²⁹ было изучено изменение работы выхода электрона на катализаторах $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$, чистом и модифицированном ионом калия. Присутствие калия облегчает электронный обмен в твердом теле. Вакансии в решетке оксидов могут быть заряжены, и при адсорбции углеводородов и взаимодействии с кислородом они могут передавать электроны образующимся поверхностным соединениям.

Электронный обмен заряженных форм углеводорода с кислородом поверхности, наблюдавшийся на различных оксидах, рассматривался при анализе селективности парциального окисления. На каталитические свойства ряда оксидов влияет перемещение заряда между поверхностью и объемом катализатора.^{130–133} Это особенно заметно на нанесенных катализаторах, активность которых связана с электропроводностью.^{131, 132} Электронные характеристики катализаторов влияют на скорость взаимодействия углево-

дородов с кислородом поверхности, но не изменяют тип активации.

Таким образом, анализ активации молекул углеводородов на катализаторах парциального окисления показывает, что это сложный процесс, который включает разнообразные взаимодействия, зависящие от структуры и энергетических параметров адсорбирующихся молекул, а также от характеристик поверхности катализатора (форм кислорода, валентного состояния ионов, вакансий, дефектов).

VI. Селективность парциального окисления и активация углеводородов

Основными характеристиками парциального окисления являются скорость и селективность реакции.^{134–138}

Практически всегда процессы парциального окисления сопровождаются глубоким окислением. Существуют два механизма глубокого окисления углеводородов: последовательный, когда продукт парциального окисления превращается в CO_2 и воду, и параллельный, когда CO_2 и вода образуются из углеводорода через иные промежуточные формы (поверхностные соединения, радикалы). Селективность окисления зависит от механизма процесса.¹³⁹

В работе¹⁴⁰ изучено глубокое окисление углеводородов разных классов на типичном для этого процесса катализаторе MgCr_2O_4 . Спектроскопическое исследование показало, что углеводороды реагируют с ионом хрома, выступающим в качестве активного центра. При этом разрывается наиболее слабая связь $\text{C}-\text{H}$ и возникает связь $\text{C}-\text{O}$, а при дальнейшем окислении образуются карбоксилаты и карбонаты.

Активация молекул углеводородов на катализаторах парциального окисления является первой и, вероятно, определяющей стадией процесса. Дальнейшие превращения образующихся поверхностных форм с участием кислорода определяют тип и структуру продуктов окисления. При выяснении механизма активации одним из главных является вопрос о роли в этом процессе строения и энергии связей в молекуле углеводорода, а также о формах кислорода, способных участвовать в образовании продуктов парциального окисления. Сравнительное изучение углеводородов нескольких классов позволяет установить влияние их строения на активацию.

Из всех алкенов только этилен образует на серебряном катализаторе окись. Попытка получить окись пропилена на таком катализаторе оказалась неудачной: активация пропилена протекает с участием метильной группы, от которой отрывается атом водорода, в результате чего образуется аллил.^{140, 141} Этилен активируется вследствие нарушения двойной связи под действием кислорода, что ведет к образованию комплекса, предшествующего окиси этилена.

В результате активации алканов появляются альдегиды и кислоты или алкены (окислительное дегидрирование). Например, при активации бутана от молекулы углеводорода могут отщепиться два атома водорода. Продуктами такой реакции являются малеиновый ангидрид, малеиновый альдегид или бутadiен. Еще более существенные отличия наблюдаются при активации ароматических углеводородов. В этом случае происходит отщепление одного атома водорода от кольца (образуется бензол), двух атомов водорода от боковой цепи (образуются алкилароматические углеводороды) или разрушение кольца. В работе¹⁴², посвященной селективному окислению легких алканов, высказано мнение, что выбор каталитических систем для этих реакций должен определяться структурой активных центров и их окислительно-восстановительными и кислотно-основными свойствами. Особое внимание в этом исследовании уделено продуктам реакции, их стабильности и прочности связи с твердым телом (легкости десорбции). Рассмотрен механизм адсорбции и внедрения кислорода в оксидные катализаторы.

Взаимодействие углеводородов с поверхностью оксидного катализатора сопровождается его восстановлением, т. е. изменением валентного состояния катионов. Этот процесс оказывает влияние на способ активации молекул углеводорода. В ряде случаев скорость активации и ее механизм определяются окислительно-восстановительными свойствами катализатора. Отсутствие способности к восстановлению (например, у ванадий-фосфорного катализатора) препятствует образованию кислородсодержащих продуктов из бутана, и процесс протекает на других центрах поверхности (например, кислотных). При этом происходит окислительное дегидрирование. Скорости и селективности окисления различных углеводородов на одних и тех же катализаторах могут отличаться вследствие образования разных промежуточных форм. Например, на молибдате висмута пропилен образует аллильный комплекс, а бутилен — π -комплекс с отщеплением двух атомов водорода.

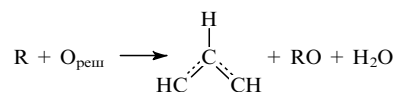
В окислении ароматических углеводородов наиболее активна каталитическая система V—Mo—Ti, а пропилен окисляется на ней с низкой селективностью.¹⁴³

На катализаторе $\text{Mg}_2(\text{VO}_4)_2$ преимущественно протекает окислительное дегидрирование. На других ванадиевых системах скорости парциального окисления и окислительного дегидрирования зависят от соотношения V^{4+} и V^{5+} (см.^{55,64}). Вследствие удаления кислорода решетки катализатора при взаимодействии его поверхности с углеводородом возникают вакансии (дефекты) и протекают процессы электронного обмена внутри решетки.

Во многих работах рассматривается влияние нуклеофильности и электрофильности кислорода на механизм окисления углеводородов.^{4,33,137–140} На основании анализа взаимодействия электрофильного кислорода с C—C- и C—H-связями в молекуле углеводорода проведено сравнение способности Bi—Mo—O и V_2O_5 окислять углеводороды разных классов. Например, молибдат висмута не способен окислять ароматические углеводороды, а V_2O_5 — олефины. Многообразие механизмов активации углеводородов на различных каталитических системах определяется не только состоянием органической молекулы и кислорода, но и свойствами поверхности катализатора. Мы уже рассматривали влияние структуры и окислительно-восстановительных свойств твердого тела на активацию углеводородов. Но не менее важное значение имеют особенности кислотных центров катализатора.^{134,136}

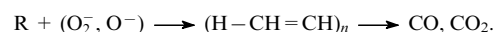
При активации углеводородов на поверхности катализаторов почти одновременно с разрывом связи C—H происходит взаимодействие образующихся комплексов или радикалов с кислородом. Известно, что в реакции парциального окисления участвует кислород решетки оксида или атомарный кислород, адсорбированный на поверхности металла. В глубоком окислении принимает участие молекулярный кислород, адсорбирующийся из газовой фазы. Структура поверхности и валентное состояние ионов влияют на энергию связи кислорода в решетке и его подвижность. Этим вопросам посвящено много работ (см., например,^{3,7,31}), в которых обсуждается механизм взаимодействия адсорбированных углеводородных форм с разными формами кислорода. По существу, акт активации включает адсорбцию молекулы углеводорода и ее взаимодействие с кислородом. Селективность образования продуктов реакции зависит от структуры появившегося кислород-углеводородного комплекса, а также от его подвижности и реакционной способности.

Полагают, что механизм парциального окисления определяется взаимодействием подвижного активированного углеводородного комплекса или радикала с неподвижным кислородом решетки¹³⁶



При низкой температуре возможно образование пероксидов (в результате взаимодействия с O_2^-) и их дальнейший распад с выделением кислородсодержащих продуктов.

При глубоком окислении подвижный активированный кислород взаимодействует с неподвижным углеводородным комплексом:



Подвижный кислород может представлять собой адсорбированный атом или молекулу. Возможно продолжение реакции в газовой фазе (гомогенно-гетерогенный механизм).¹

В работе¹⁴¹ проведен кинетический анализ и предложены модели глубокого окисления углеводородов. Селективность парциального окисления углеводородов определяется не только строением молекул углеводородов разных классов и энергиями связей C—H, но и валентным состоянием компонентов поверхности катализатора. Одной из стадий активации углеводородов являются окислительно-восстановительные превращения в катализаторе. Катионы решетки твердого тела в результате адсорбции углеводородов изменяют свое валентное состояние. Соответственно изменяется и направление окисления. Например, в ванадиевых катализаторах на ионах ванадия могут образовываться кислородные мостики, которые легко восстанавливаются при адсорбции углеводорода, в результате чего кислород удаляется и образуется связь C—O. Продукты реакции содержат кислород.

Кислотно-основные свойства катализаторов, а также их окислительно-восстановительные превращения, оказывают влияние на конверсию углеводородов и селективность процесса. При проведении реакции на сложных оксидных системах (например, $\text{MoO}_3-\text{Sb}_2\text{O}_4$)¹⁰⁴ наблюдается связь между отношением числа бренстедовских и льюисовских центров и селективностью превращения пропилена в акролеин. В то же время изменение соотношения оксидов молибдена и сурьмы приводит к изменению концентрации окислительно-восстановительных центров на поверхности и влияет на миграцию кислорода по решетке. Совокупное действие этих факторов способствует диссоциации кислорода, усилению спilloвера кислорода между фазами и адсорбции протона, отщепляющегося от молекулы пропилена. Таков сложный механизм влияния различных процессов на поверхности катализатора на активацию углеводорода.

Кинетика окисления рассматривается в большом числе публикаций, как обзорных,¹³⁸ так и посвященных исследованию отдельных каталитических реакций глубокого и парциального окисления углеводородов. В этих работах кроме зависимостей скорости реакции и селективности от давления, температуры и времени контакта представлены модели процесса, отвечающие наблюдаемым параметрам.

Для выбора модели необходимо выяснить, какая же стадия процесса окисления определяет его скорость. Почти все исследователи считают, что такой стадией является активация углеводорода на поверхности катализатора с образованием различных поверхностных соединений. Во многих работах предлагаются формальные схемы, которые не всегда соответствуют истинному механизму реакции.

Основы построения кинетической модели реакции окислительной конденсации метана на катализаторе $\text{PbO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ описаны в работе¹⁴⁴. В этом процессе из метана образуются этилен, этан и продукты глубокого окисления. Реакция протекает по гетерогенно-гомогенному механизму. Изучены закономерности процесса при разных температурах, давлениях кислорода и других параметрах. Предложенная модель включает образование метильного радикала из метана, его димеризацию в этан и реакцию с кислородом с образованием

пероксида. На основании этой модели установлена зависимость предельной селективности и скорости образования продуктов от различных параметров, а также показано, что процесс протекает по окислительно-восстановительному механизму. Предполагается, что активация метана и образование продуктов глубокого окисления происходят на разных центрах.

В работе⁸ изучена кинетика окисления этана и этилена. Кинетический анализ показал, что механизм этой реакции является окислительно-восстановительным. Найдены константы скорости образования метильных радикалов и продуктов глубокого окисления, предложены уравнения скоростей образования различных продуктов и установлены предельные величины селективности.

Подобный подход к выяснению механизма каталитических процессов парциального окисления, основанный на глубоком кинетическом анализе, установлении связи между физико-химическими свойствами катализаторов и селективностью окисления, использован также в работах^{143, 144}. Предложены двухцентровая модель оксидного катализатора и кинетические модели парциального окисления олефинов (пропилена, изобутилена) и непредельных альдегидов. Предполагают, что адсорбция углеводорода и кислорода протекает на центрах разного типа, а взаимодействие между ними происходит в результате диффузии кислорода от центров его адсорбции к центрам реакции, которые одновременно являются центрами адсорбции углеводородов.

Кинетический анализ двухцентральной модели активной поверхности оксидных катализаторов проведен в работах^{145–149}. Помимо детального механизма переноса кислорода от центров его адсорбции к центрам реакции удалось описать основные кинетические закономерности окисления пропилена, изобутилена и метакролеина соответственно в акролеин, метакролеин и метакриловую кислоту в стационарных условиях.

VII. Заключение

Активация углеводородов на поверхности катализаторов — это первая и определяющая стадия их парциального и глубокого окисления. Углеводороды превращаются в активные радикалы или комплексы, которые образуют разные поверхностные соединения, дающие различные продукты окисления.

Способ взаимодействия углеводорода с поверхностью твердого тела зависит от строения органической молекулы (энергии связи) и природы поверхности катализатора (структуры, валентного состояния входящих в его состав ионов, форм кислорода, его подвижности).

В структуре катализаторов имеются дефекты, которые также могут быть центрами активации. Между твердым телом и адсорбированным углеводородом происходит обмен электронами. Взаимодействие углеводорода с оксидными системами сопровождается протеканием окислительно-восстановительных процессов в твердом теле с изменением валентного состояния катионов решетки. В активации углеводорода участвуют также брэнстедовские и льюисовские кислотные центры. От механизма активации зависит направление окисления углеводородов: в кислородсодержащие продукты или в углеводороды другого строения (окислительное дегидрирование).

Литература

1. М.Ю.Синев, Л.Я.Марголис, В.Н.Корчак. *Успехи химии*, **64**, 371 (1995)
2. О.В.Крылов, В.А.Матышак. *Промежуточные соединения в гетерогенном катализе*. Наука, Москва, 1996. С.316
3. Л.Я.Марголис. *Окисление углеводородов на гетерогенных катализаторах*. Химия, Москва, 1977. С.320

4. J.Haber. *J. Mol. Catal.*, **54**, 370 (1989)
5. Р.Н.Пао, Дж.Гопалакришнан. *Новые направления в химии твердого тела*. Наука, Новосибирск, 1986
6. J.Iwasawa *Adv. Catal.*, **83**, 139 (1987)
7. G.Centi, F.Trifiro, J.Ebner, V.Franchetti. *Chem. Rev.*, **86**, 55 (1988)
8. St.Albonetti, F.Cavani, F.Trifiro. *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **38**, 414 (1996)
9. M.Bettahar, G.Costenin, L.Savary, J.Lavalley. *Appl. Catal.*, **145**, 1 (1996)
10. E.Finocchio, G.Busca, V.Lorenzelli. *J. Chem. Soc., Farad. Trans. 1*, **90**, 3347 (1994)
11. Xing Cu Guo, R.J.Madix. *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 5523 (1995)
12. *V Международной симпозиум по связям гомогенного и гетерогенного катализа*. Наука, Новосибирск, 1986. С.134
13. R.A.van Santen, H.P.Kuipers. *Adv. Catal.*, **35**, 265 (1994)
14. В.Н.Корчак, И.И.Третьяков. *Кинетика и катализ*, **18**, 171 (1977)
15. P.A.Kilty, N.C.Rol, W.M.H.Sachter. In *Proceedings of the V International Congress on Catalysis. (Abstracts of Reports)*. Miami Beach, 1972. P.929
16. V.I.Bukhtiyarov, A.I.Boronin, M.P.Oschepkova, V.I.Savchenko. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **39**, 21 (1983)
17. V.I.Bukhtiyarov, A.I.Boronin, V.I.Savchenko. *J. Catal.*, **150**, 262, 268 (1994)
18. A.I.Boronin, V.I.Bukhtiyarov, A.I.Vishnewskii, G.K.Boreskov. *Surf. Sci.*, **201**, 195 (1988)
19. E.L.Force, A.T.Bell. *J. Catal.*, **38**, 440 (1975)
20. E.L.Force, A.T.Bell. *J. Catal.*, **40**, 356 (1975)
21. P.T.Connor, S.Kovenklioglu, D.C.Shelly. *Appl. Catal.*, **71**, 247 (1991)
22. J.T.Gleaves, J.R.Ebner, T.C.Kuechler. *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **30**, 49 (1989)
23. J.T.Gleaves. *Surf. Sci.*, **262**, 1125 (1992)
24. J.T.Gleaves, A.G.Sault, R.J.Madix, J.R.Ebner. *J. Catal.*, **121**, 202 (1990)
25. J.K.Plechke, A.J.Benesi, M.A.Vannice. *J. Catal.*, **138**, 223 (1992)
26. E.F.Fernandes, A.J.Benesi, M.A.Vannice. *J. Phys. Chem.*, **98**, 8498 (1994)
27. J.K.Lee, X.E.Verykios, R.Putchax. *Appl. Catal.*, **50**, 171 (1989)
28. Z.Ruckenstein, S.H.Lee. *J. Catal.*, **109**, 100 (1988)
29. Ш.Х.Шайхутдинов, В.И.Кочубей. *Успехи химии*, **62**, 443 (1993)
30. R.A.van Santen. *J. Mol. Catal.*, **54**, 288 (1989)
31. E.L.Carter, W.A.Guddart. *Surf. Sci.*, **209**, 249 (1989)
32. I.I.Jonescu, M.Caladararu. *Heterogeneous Selective Oxidation of Lower Olefins*. Editura Acad. Romane, Bucharest, 1993. P.278
33. A.Bielanski, J.Haber. *Oxygen in Catalysis*. Marcel Dekker, New York, 1991. P.320
34. А.А.Давыдов. *ИК-Спектроскопия поверхности оксидов*. Наука, Новосибирск, 1996
35. S.F.Hansen, A.J.Anderson. *J. Solid State Chem.*, **75**, 229 (1988)
36. C.C.Willans, J.G.Ekerdt. *J. Phys. Chem.*, **95**, 8781 (1991)
37. Y.Barboux, A.R.Elamrani, E.Payen, L.Gengembre, J.P.Bonnele, B.Grzybowska. *Appl. Catal.*, **44**, 117 (1988)
38. J.Pichar, N.Killer. *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **28**, 14 (1986)
39. M.C.Giola, C.Kennedy. *Catal. Today*, **6**, 339 (1990)
40. A.Guerrero-Ruiz, J.M.Blanco, M.Aguilar, I.Rodriguez-Ramos, J.L.G.Fierro. *J. Catal.*, **137**, 429 (1992)
41. K.Brückman, J.Haber, T.Wiltowsky. *J. Catal.*, **106**, 188 (1987)
42. T.P.Snyder, C.G.Hill. *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **31**, 43 (1989)
43. D.R.Coulson, P.L.Mills, K.Kourtakis, J.J.Leron, L.E.Manzer. *Stud. Surf. Sci. Catal. (New Development in Selective Oxidation in Heterogeneous Catalysis)*, **72**, 305 (1992)
44. O.V.Krylov, L.Ya.Margolis. *Int. Rev. Phys. Chem.*, **3**, 305 (1983)
45. O.V.Krylov, L.Ya.Margolis, Yu.N.Maximov. *J. Catal.*, **95**, 289 (1985)
46. G.C.Colorio, B.Bonnetot, J.C.Vedrine, A.Auroux. *Stud. Surf. Sci. Catal. (New Developments in Selective Oxidation II)*, **82**, 143 (1994)
47. G.Busca, E.Finocchio, V.Lorenzelli. *J. Chem. Soc., Farad. Trans.*, **92**, 4687 (1996)
48. П.В.Курман, В.А.Матышак, М.Ю.Кутырев. *Хим. физика*, **3**, 1138 (1984)
49. L.T.Weng, P.Ruiz, B.Delmon. *Stud. Surf. Sci. Catal. (New Development in Selective Oxidation in Heterogeneous Catalysis)*, **72**, 399 (1992)

50. М.Ю.Синев, В.Н.Корчак, О.В.Крылов. *Успехи химии*, **58**, 38 (1989)
51. О.В.Крылов. *Catal. Today*, **18**, 209 (1993)
52. Т.А.Гарибжан, Л.Я.Марголис. *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **31**, 35 (1989)
53. В.С.Арутюнов, О.В.Крылов. *Окислительные превращения метана*. Наука, Москва, 1990. С.361
54. D.J.Driscoll, K.D.Campbell, J.H.Lunsford. *Adv. Catal.*, **35**, 139 (1987)
55. M.A.Smith, U.S.Ozkan. *J. Catal.*, **141**, 124 (1993)
56. Mingtin Xu, T.H.Ballinger, J.H.Lunsford. *J. Phys. Chem.*, **99**, 14494 (1995)
57. S.Pak, M.P.Rosynek, J.H.Lunsford. *J. Phys. Chem.*, **98**, 11786 (1994)
58. E.A.Mamedov, V.Cortes Corberan. *Appl. Catal. A*, **127**, 1 (1995)
59. L.Mendelovich, J.H.Lunsford. *J. Catal.*, **94**, 37 (1985)
60. E.Iwamatsu, K.Aika, T.Onishi. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **59**, 1665 (1986)
61. A.Erdöhelyi, F.Mate, F.Solymosi. *J. Catal.*, **135**, 563 (1992)
62. A.Erdöhelyi, F.Solymosi. *J. Catal.*, **129**, 497 (1991)
63. S.T.Oyama, A.M.Mildebrook, G.A.Somorjai. *J. Phys. Chem.*, **94**, 5029 (1990)
64. P.M.Michalakos, M.C.Kung, L.Jahan, H.H.Kung. *J. Catal.*, **140**, 226 (1993)
65. G.Centi, T.Tossaliev, F.Trifiro. *J. Catal.*, **142**, 70 (1993)
66. J.L.Wang, B.Outsuka. *J. Chem. Soc., Farad. Trans.*, **91**, 3963 (1995)
67. H.H.Kung. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **25**, 171 (1986)
68. Y.Schuurman, J.T.Gleaves, J.R.Ebner, M.J.Mummey. *Stud. Surf. Sci. Catal. (New Developments in Selective Oxidation II)*, **82**, 203 (1994)
69. M.A.Pepera, J.L.Callahan, M.J.Desmond, E.C.Milberger, P.R.Blum, N.J.Bremer. *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 4883 (1995)
70. G.Busca, G.Centi. *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 46 (1989)
71. G.Centi, G.Golinelli, G.Busca. *J. Phys. Chem.*, **94**, 6813 (1990)
72. G.Centi. *Catal. Lett.*, **22**, 534 (1993)
73. J.T.Gleaves, G.Centi. *Catal. Today*, **16**, 69 (1993)
74. M.A.Chaar, D.Patel, H.H.Kung. *J. Catal.*, **109**, 483 (1988)
75. *Ванадиевые катализаторы окисления*. Зинатне, Рига, 1990
76. L.Owens, H.H.Kung. *J. Catal.*, **144**, 202 (1993)
77. G.T.Went, S.T.Oyama, A.T.Bell. *J. Phys. Chem.*, **94**, 4240 (1990)
78. B.I.Whittington, J.R.Anderson. *J. Phys. Chem.*, **97**, 1032 (1993)
79. D.Deo, J.E.Wachs. *J. Phys. Chem.*, **95**, 5889 (1991)
80. G.S.Bond, S.F.Tahir. *Appl. Catal.*, **71**, 1 (1991)
81. J.Kritzenberger, H.C.Gaede, J.S.Shore, A.Pines. *J. Phys. Chem.*, **98**, 10173 (1994)
82. H.Eckert, I.E.Wachs. *J. Phys. Chem.*, **93**, 6796 (1989)
83. V.Nikolov, D.Klissurski, A.Anastasov. *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **33**, 319 (1991)
84. F.Cavani, G.Centi, E.Foresti, F.Trifiro. *J. Chem. Soc., Farad. Trans. 1*, **84**, 230 (1988)
85. S.Jansen, Y.Tu, M.Y.Palmieri, M.Sanati, A.Andersson. *J. Catal.*, **138**, 79 (1992)
86. G.S.Bond. *J. Catal.*, **116**, 538 (1989)
87. G.Busca. *J. Chem. Soc., Farad. Trans. 1*, **89**, 753 (1993)
88. G.Centi, D.Pinelli, F.Trifiro, D.Choussoub, M.Guelton, L.Gengembre. *J. Catal.*, **130**, 238 (1991)
89. Z.G.Yan, S.L.Andersson. *Appl. Catal.*, **66**, 149 (1990)
90. J.Haber. *Pure Appl. Chem.*, **66**, 1597 (1994)
91. J.Haber, M.Witko. *Catal. Lett.*, **9**, 297 (1991)
92. M.Witko. *J. Mol. Catal.*, **70**, 277 (1991)
93. A.J.van Hengstun, J.Pranger, S.M.van Hengstun-Nijhuis, J.G.van Ommen, P.J.Gellings. *J. Catal.*, **101**, 323 (1986)
94. К.Танабе. *Твердые кислоты и основания*. Мир, Москва, 1973. С.184
95. V.B.Kazansky. *Acc. Chem. Res.*, **24**, 597 (1991)
96. В.Б.Казанский. *Кинетика и катализ*, **27**, 47 (1987)
97. M.Ai. In *Proceedings of the 7th International Congress on Catalysis*. Tokyo, 1980. P.1060
98. M.Ai. *J. Catal.*, **101**, 473 (1986)
99. M.Ai. *J. Catal.*, **101**, 389 (1986)
100. Е.Хабер. *Кинетика и катализ*, **28**, 74 (1987)
101. Т.Т.Алхазов, Л.Я.Марголис. *Высокоselectивные катализаторы окисления углеводородов*. Химия, Москва, 1988
102. A.A.Davydov, A.A.Yefremov, F.B.Kasumov, K.Yu.Dazhamov. *React. Kinet. Cat. Lett.*, **18**, 29 (1981)
103. J.C.Volta, M.Forissier, F.Theobald, P.P.To. *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **72**, 225 (1981)
104. B.Zhou, K.T.Chiang, X.Guo. *J. Chem. Soc., Farad. Trans. 1*, **87**, 3695 (1991)
105. R.Maggiore, S.Galvagno, J.C.J.Bart, A.Giannetto, G.Toscano. *Z. Phys. Chem. Neue Folge*, **132**, 85 (1982)
106. J.Le Bars, J.C.Vedrine, A.Auroux. *Appl. Catal.*, **A**, **88**, 179 (1992)
107. S.J.Puttock, C.H.Rochester. *J. Chem. Soc., Farad. Trans. 1*, **82**, 2773 (1986)
108. G.Bergeret, M.David, J.P.Broyer, J.C.Volta, G.Hecquet. *Catal. Today*, **1**, 37 (1987)
109. G.Busca, F.Cavani, G.Centi, F.Trifiro. *J. Catal.*, **99**, 400 (1986)
110. G.Busca, G.Centi, F.Trifiro, V.Lorenzelli. *J. Phys. Chem.*, **90**, 1337 (1986)
111. M.A.Chaar, D.Patel, M.C.Kung, H.H.Kung. *J. Catal.*, **105**, 483 (1987)
112. T.Blasco, J.M.Lopez Nieto, A.Dejoez, M.J.Vazquez. *J. Catal.*, **157**, 70 (1995)
113. Ю.Д.Третьяков. *Химия нестехиометрических окислов*. Изд-во МГУ, Москва, 1974. С.363
114. S.M.Tomlinson, C.R.Acatlow, J.H.Hordines. *J. Phys. Chem. Solid.*, **51**, 477 (1990)
115. E.N.Voskresenskaya, V.G.Roguleva, A.G.Anshits. *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **37**, 101 (1995)
116. M.Boudar, G.D.Martadasson. *Kinetics of Heterogeneous Catalytic Reaction*. Princeton, 1984. P.213
117. Л.Я.Марголис, А.А.Фирсова. *Успехи химии*, **59**, 761 (1990)
118. K.Wu, D.Wang, J.Deng, X.Wei, Y.Cao, X.Guo. *J. Catal.*, **140**, 371 (1993)
119. K.Wu, D.Wang, J.Deng, X.Wei, Y.Cao, M.Zei, R.Zhai, X.Guo. *Surf. Sci.*, **264**, 249 (1992)
120. L.G.Tejuca, J.G.L.Fierro, J.M.D.Tascon. *Adv. Catal.*, **36**, 237 (1989)
121. *Catal. Today (Perovskites)*, **8** (2), (1990)
122. H.M.Zhang, Y.Shimizu, Y.Teraoke, N.Miura, N.Yamazoe. *J. Catal.*, **121**, 432 (1990)
123. D.J.Ilett, M.S.Islam. *J. Chem. Soc., Farad. Trans. 1*, **89**, 3833 (1993)
124. Z.Kalenik, E.E.Wolf. *Catal. Today*, **13**, 225 (1992)
125. P.Porta, M.Lo Jacono, M.Valigi, G.Minelli, A.Anichini, S.de Rossi, D.Gazzoli. *J. Catal.*, **100**, 86 (1986)
126. S.De Rossi, M.Lo Jacono, P.Porta, M.Valigi, D.Gazzoli, G.Minelli, A.Anichini. *J. Catal.*, **100**, 95 (1986)
127. Ф.Ф.Волькенштейн. *Физико-химия поверхности проводников*. Наука, Москва, 1978. С.391
128. М.И.Темкин, Н.В.Кулькова. *Пробл. кинетики и катализа*, **19**, 73 (1985)
129. B.Grzybowska, P.Mekss, R.Grabowski, R.Wcislo, Y.Barbaux, L.Gengembre. *Stud. Surf. Sci. Catal. (New Development in Selective Oxidation in Heterogeneous Catalysis)*, **82**, 151 (1994)
130. A.Oventstor, Y.R.Walls. *J. Catal.*, **140**, 464 (1993)
131. А.А.Дулов. Дис. д-ра хим. наук. ИОХ РАН, Москва, 1994
132. N.J.Gellings, H.J.Bottmester. *Catal. Today*, **12**, 1 (1992)
133. H.Poncebeane, J.M.Mielet, G.Coudurien, J.M.Hermann, J.C.Vedrine. *J. Catal.*, **142**, 373 (1993)
134. F.Cavani, F.Trifiro. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **110**, 19 (1997)
135. J.Haber. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **110**, 1 (1997)
136. А.Я.Розовский. *Катализаторы и реакционная среда*. Наука, Москва, 1988. С.306
137. О.В.Крылов. *Пробл. кинетики и катализа*, **18**, 5 (1981)
138. С.Л.Киперман. *Пробл. кинетики и катализа*, **18**, 14 (1981)
139. Л.Я.Марголис. *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **8**, 241 (1974)
140. E.Finocchio, G.Busca, V.Lorenzelli, R.Y.Wiley. *J. Catal.*, **151**, 204 (1995)
141. V.D.Sokolovsky. *React. Kinet. Cat. Lett.*, **32**, 159 (1986)
142. R.A.van Santen, M.Neurock. *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **37**, 557 (1995)
143. R.J.Madix. *Surface Reaction*. Springer-Verlag, Berlin, 1994. P.282
144. М.Ю.Синев, В.Н.Корчак, О.В.Крылов. *Кинетика и катализ*, **30**, 855 (1989)

145. Т.Г.Важнова, В.Н.Корчак, В.И.Тимошенко, О.В.Крылов, М.М.Слинько. *Кинетика и катализ*, **26**, 1378 (1985)
146. Ю.Н.Тюрин, Л.М.Лебедева, В.Н.Корчак. *Кинетика и катализ*, **29**, 387 (1988)
147. В.Н.Корчак, О.В.Удалова, О.В.Крылов. В кн. *Материалы конференции «Кинетика-4»*. Ярославль, 1988. С.185
148. Л.И.Орел, О.В.Удалова, В.Н.Корчак, О.В.Крылов. *Кинетика и катализ*, **33**, 1162 (1992)
149. В.Н.Корчак, О.В.Удалова. *Кинетика и катализ*, **37**, 258 (1996)

INTERACTION OF HYDROCARBONS WITH PARTIAL OXIDATION CATALYSTS

L.Ya.Margolis, V.N.Korchak

N.N.Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences

4, Ul. Kosygina, 117977 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)938-2156

Interaction of differently constructed hydrocarbons with partial oxidation catalysts was studied. It was shown that during activation of organic molecule on the surface the formation of adsorbed complexes or radicals can take place. This process depends on the structure of hydrocarbon molecules, bond energy, temperature and the nature of solid surface (structure, valent state of elements contained in its composition, oxygen forms and their mobility). The possible mechanism of the activation of hydrocarbons on different systems is discussed.

Bibliography — 149 references.

Received 18th November 1997