

УДК 665.64.097.3:542.97

СОВРЕМЕННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ И СПОСОБЫ НЕОКИСЛИТЕЛЬНОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ МЕТАНА

Д. В. Голинский, Н. В. Виниченко, Е. В. Затолокина, В. В. Пашков, Е. А. Паукштис, Т. И. Гуляева, П. Е. Павлюченко, О. В. Кроль, А. С. Белый

ДМИТРИЙ ВЛАДИМИРОВИЧ ГОЛИНСКИЙ – кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории синтеза моторных топлив Института проблем переработки углеводородов Сибирского отделения Российской академии наук (ИППУ СО РАН). Область научных интересов: катализ нанесёнными металлами в нефтепереработке, фундаментальные основы превращения углеводородов, технология производства моторных топлив

НИНА ВИТАЛЬЕВНА ВИНИЧЕНКО – младший научный сотрудник лаборатории синтеза моторных топлив Института проблем переработки углеводородов Сибирского отделения Российской академии наук (ИППУ СО РАН), ассистент на кафедре Химическая технология и биотехнология Омского государственного технического университета. Область научных интересов: катализ нанесёнными металлами в нефтепереработке, технология производства нанесённых платиновых катализаторов.

ЕЛЕНА ВАЛЕРЬЕВНА ЗАТОЛОКИНА – младший научный сотрудник лаборатории синтеза моторных топлив Института проблем переработки углеводородов Сибирского отделения Российской академии наук (ИППУ СО РАН). Область научных интересов: основы приготовления катализаторов, технология производства нанесённых платиновых катализаторов.

ВЛАДИМИР ВЛАДИМИРОВИЧ ПАШКОВ – ведущий инженер лаборатории синтеза моторных топлив Института проблем переработки углеводородов Сибирского отделения Российской академии наук (ИППУ СО РАН). Область научных интересов: катализ нанесёнными металлами в нефтепереработке, фундаментальные основы превращения углеводородов, газохимия.

ЕВГЕНИЙ АЛЕКСАНДРОВИЧ ПАУКШТИС – доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник лаборатории Института катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения РАН (ИК СО РАН). Область научных интересов: инфракрасная спектроскопия, гетерогенный катализ, кислотный катализ.

ТАТЬЯНА ИВАНОВНА ГУЛЯЕВА – младший научный сотрудник лаборатории аналитических и физико-химических методов исследования Института проблем переработки углеводородов Сибирского отделения Российской академии наук (ИППУ СО РАН). Область научных интересов: дисперсные и пористые материалы, текстура, адсорбция, исследование катализаторов и адсорбентов.

ПОЛИНА ЕВГЕНЬЕВНА ПАВЛЮЧЕНКО – инженер лаборатории аналитических и физико-химических методов исследования Института проблем переработки углеводородов Сибирского отделения Российской академии наук (ИППУ СО РАН). Область научных интересов: углеродные материалы, лазерная физика, сверхпроводимость.

ОЛЕСЯ ВЛАДИМИРОВНА КРОЛЬ – кандидат химических наук, научный сотрудник лаборатории аналитических и физико-химических методов исследования ИППУ СО РАН. Область научных интересов: масс-спектрометрия, изотопные эффекты, хроматография.

АЛЕКСАНДР СЕРГЕЕВИЧ БЕЛЫЙ – доктор химических наук, заведующий лабораторией синтеза моторных топлив Института проблем переработки углеводородов Сибирского отделения Российской академии наук (ИППУ СО РАН), профессор на кафедре Химическая технология и биотехнология Омского государственного технического университета. Область научных интересов: научные основы конструирования промышленных катализаторов процессов нефтепереработки и нефтехимии, технология производства и эксплуатации катализаторов.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, 644040 Омск, ул. Нефтезаводская, 54, тел. (3812)67-04-74, E-mail goldim@ihcp.ru

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Омский государственный технический университет», Нефтехимический институт, 644050 Омск, ул. Проспект мира, 11

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, 630090 Новосибирск, просп. акад. Лаврентьева, 5

В работе проведено обобщение имеющихся данных по современным способам неокислительной конверсии метана и катализаторам для представленных процессов. Рассмотрены закономерности превращения молекулы на цеолитных и металлоксидных системах (двухстадийные процессы). Также представлены результаты исследований по совместному превращению метана и n-пентана. Показано влияние природы металла, типа носителя, а также условий проведения процесса на особенности хемосорбции метана и степень его дегидрирования. Изучена реакционная способность образующихся углеводородных фрагментов в реакции образования ароматических углеводородов с n-пентаном.

Ключевые слова: цеолиты, нанесённые катализаторы, метан, хемосорбция, ароматические углеводороды.

MODERN CATALYSTS AND METHODS OF NON-OXIDATIVE CONVERSION OF METHANE

**D. Golinsky, N. Vinichenko, E. Zatulokina, V. Pashkov, E. Paukshtis,
T. Gulyaeva, P. Pavluchenko, O. Krol, A. Bely**

The paper examines modern methods non-oxidative conversion of methane and catalysts for the processes. Studied the mechanisms of transformation of molecules on zeolite and metal oxide systems (two-stage processes). Also presents the results of researches on joint conversion of methane and n-pentane. Shows the influence of the nature of the metal, media type, and process conditions on the characteristics of the chemisorption of methane and the degree of dehydrogenation. Studied by reactivity of hydrocarbon fragments formed in the reaction of formation of aromatic hydrocarbons with n-pentane.

Keywords: zeolites, supported catalysts, methane, chemisorption, aromatic hydrocarbons.

Введение

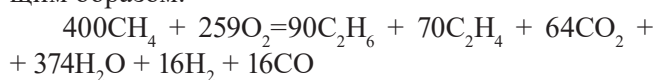
Метан – основной компонент газообразных/твердых ископаемых топливных ресурсов: природного и попутного нефтяного газов, газа угольных пластов, сланцевого газа, гидратов метана [1-5]. Его разведанные мировые запасы ежегодно увеличиваются: так в 1991 год составили 131200 млрд. м³, 2001 год – 168600 млрд. м³, 2011 – 208400 млрд. м³, а на начало 2015 – 209300 млрд. м³ [6]. Однако на данный момент наиболее доступными для добычи и переработки являются природный (ПГ) и попутные нефтяные (ПНГ) газы.

Сжигание ПНГ - острая проблема нефтегазового сектора России (утилизация менее 95 %), приводит к крайне негативным экономическим и экологическим последствиям. В составе попутных нефтяных газов содержание метана может достигать до 65 % об., все остальное приходится на этан, пропан, бутаны, пентаны, а также более тяжёлые предельные углеводороды. К физической переработке относят: использование в районах добычи на технологические нужды промыслов и для местных потребностей в энергоресурсах; разделение на газоперерабатывающих заводах; закачка в продуктивные нефтяные пласты для повышения пластового давления и нефтеотдачи. Однако, по причине высокой химической ценности, ПНГ может являться базой для производства большинства органических соединений (химическое превращение).

Природный газ в основном используется в качестве топлива и не более 10 % как сырьё для нефтехимии. В ПГ содержание CH₄ может достигать 98 % об. Такое ограниченное использование данных газов связано со сложностью активации метана - самой простой и наиболее стабильной молекулой среди углеводородов.

Таким образом, на данный момент крайне актуальным является создание рентабельных технологий по превращению CH₄ в продукты большей химической ценности (сырьё нефтехимии) или топливо путём создания желаемых C-C (или C-O) связей. Известно несколько способов термokatалитической активации метана в окислительных и бескислородных условиях.

Отличительной чертой окислительной конверсии метана является присутствие кислорода (или соединений содержащих кислород) в реакционном объёме. Выделяют окислительную конденсацию метана, протекающую при температурах выше 973 К с образованием этана и этилена (одностадийная конверсия). Уравнение реакции выглядит следующим образом:



Наиболее эффективные катализаторы, разработанные для данного процесса, позволяют достичь селективность по C₂-продуктам, равную 60-80 %, при конверсии метана 20-30 %. На данный момент изучены механизмы реакции, предложены наиболее эффективные катализаторы, разработаны принципиальные технологические схемы. Однако, процесс далёк от практической реализации, так как имеется ряд проблем, без решения которых не может быть внедрён в производство [7, 8].

Также существует многостадийный способ превращения метана в высшие углеводороды, топлива и химические продукты в окислительных условиях. Данная технология получила название gas-to-liquids (GTL). GTL процесс включает следующие этапы:

- 1) подготовку воздуха и углеводородного газа (осушку, очистку от серы);
- 2) производство синтез-газа (CO + H₂) из CH₄;
- 3) превращение синтез-газа в синтетическую нефть (синтез Фишера – Тропша), метанол или диметилэфир;
- 4) облагораживание продукции (дизельное топливо, нефть, керосин, смазочное масло) связано, например, с такими процессами, как гидрокрекинг и гидроизомеризация.

Наиболее капиталоемкая стадия, стоимость которой составляет около 60-70 % всех затрат на строительство завода GTL - производство синтез-газа. Однако, стоит отметить, что, не смотря на значительные успехи (конверсия CO не менее 80 %, селективность по C₅₊ углеводородам не менее 50 %), в России реализованного в промышленном масштабе современного производства синтетических моторных топлив по технологии GTL не существует [9, 10].

Превращение метана на цеолитных катализаторах

Неокислительное превращение CH₄ изучается с 90-х годов 20 века. К основным продуктам, получаемым из метана в бескислородных условиях, относятся ароматические углеводороды (одностадийная) и парафиновые углеводороды C₂-C₅ (двухстадийная конверсия метана).

По сей день значительное внимание уделяется неокислительной конверсии метана в ароматические углеводороды. Отмечено, что термодинамически более выгодно превращать CH₄ в арены, а не в олефины [11]. В 1993 году Wang с соавторами впервые сообщили о дегидроароматизации (ДГА) метана в проточном реакторе в присутствии цеолитного катализатора [12].

Цеолиты – это пористые кристаллические твёрдые вещества с чётко определённой структурой, состоящие из кремния, алюминия, кислорода, а также нейтрализующего катиона [13, 14]. Широкое применение цеолита для конверсии метана связано с его высокой степенью кристалличности, наличием слабых и сильных кислотных центров, термической стабильностью и развитой площадью поверхности [15].

На данный момент на активность и стабильность катализатора рассмотрено влияние типа носителя и его структуры [16–20], природы нанесённого металла и его количества [21], введения второго и более металлов в качестве промотора [22], а также условий проведения процесса (температура, давление, объёмная скорость подачи сырья) [23, 24].

Обзор о влиянии природы носителя на конверсию метана и селективность по целевым продуктам представлен в таблице 1. Установлено, что цеолиты в качестве носителя для катализатора дегидроароматизации метана наиболее эффективны, особенно такие типы как H-ZSM-5, H-MCM-49, TNU-9, IM-5, обладающие двухмерной пористой структурой и диаметром пор, близким к кинетическому диаметру молекулы бензола ($\approx 6 \text{ \AA}$).

Образование углеводородов C_{2+} не обнаружено в присутствии катализаторов Mo/HSAPO-5 и Mo/HSAPO-11 [25]. Сравнение каталитических харак-

теристик Mo/HZSM-5 с разными силикатными модулями ($n=Si/Al$) показало, что оптимальное соотношение Si/Al близко к 40 при конверсии метана 10,2 %, селективности по бензолу 37,4 %, нафталину 20,9 % и коксу 35,3 %.

Эффективным способом увеличения стабильности катализатора в реакции дегидроциклизации метана является деалюминирование цеолита. D. Ma с коллегами [26] проводили термическую обработку водяным паром при температурах 773–823 К, парциальном давлении 38–70 кПа, продолжительностью 6 часов. При этом наблюдали рост конверсии метана, увеличение выхода бензола и срока службы катализатора по сравнению со стандартным HZSM-5. Заметное улучшение каталитических характеристик авторы объяснили удалением части каркасного алюминия из цеолитной решётки, что привело к снижению как количества, так и силы Бренстедовских кислотных центров (БКЦ). Для протекания реакции дегидроциклизации достаточно небольшого количества БКЦ, дополнительные центры лишь ускоряют образование полиароматических углеродных отложений. Таким образом, удаление избыточных Бренстедовских кислотных центров методом паровой обработки при оптимальных условиях значительно подавляет коксообразование. Ещё один способ улучшения каталитических характеристик катализато-

Таблица 1

Сравнение цеолитных носителей с нанесённым Mo в реакции дегидроароматизации метана

Катализатор	Отношение Si/Al	Условия реакции		Конверсия метана, %	Селективность, %		
		Температура, К	Скорость подачи сырья, мл·г ⁻¹ ·ч ⁻¹		C ₆ H ₆	C ₁₀ H ₈	кокс
3% Mo/SiO ₂	–		1520	5,3	8,7	0,3	86,6
3% Mo/Al ₂ O ₃	–		1520	7,4	4	0,0	88,9
3%Mo/Mordenite	44		1520	7,3	4,1	0,0	83,1
3% Mo/FSM-16	15		1520	5,9	5,8	0,0	87,5
3% Mo/FSM-16	20		1520	6,6	6,4	0,0	89,0
4% TNU-9	50		1500	10,3	38,8	Нет данных	48,5
4% IM-5	50	973	1500	10,2	36,2	13,7	49
3% ITQ-2	25		1500	7,1	35,2	15,5	49,3
3%Mo/USY	Нет данных		1500	6,4	12,5	0,0	84,3
4% HMCM-49	12,5		1500	9,0	77,8	5,0	Нет данных
3% Mo/HZSM-5	26		1500	8,0	36,3	12,7	43,6
3% Mo/HZSM-5	39,5		1500	10,2	37,4	20,9	35,3
3% Mo/HZSM-5	53		1500	7,2	30,3	12,6	47,3
3% Mo/HZSM-5	79		1520	9,4	41,0	16,9	36,1

ра связан с силанизацией цеолита. W. Ding с коллегами [27] модифицировали HZSM-5 путём погружения в раствор этанола, содержащий 3-аминопропилтриэтоксилсилан с последующим выпариванием растворителя при 333–393 К. Для разложения органосилановых предшественников образец прокаливали в потоке воздуха при 823 К в течение 16 часов. Обработка HZSM-5 таким способом ведёт к уменьшению числа поверхностных БКЦ, а также способствует диффузии MoO_x в каналы цеолита, тем самым увеличивая активность, селективность и стабильность катализатора. Wang с коллегами [28] обнаружили, что в результате силанизации кроме выше перечисленного происходит dealюминирование цеолита HZSM-5. Гидротермальная обработка HZSM-5 водным раствором NaOH или $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ приводит к увеличению стабильности катализатора [29, 30].

Крайне важным является влияние природы металла и способов его введения в цеолит HZSM-5. Нанесение активного компонента на носитель можно осуществлять как из жидкой фазы, так и из газовой: пропитка по влагеёмкости, где заданное количество металла фиксируется в объёме пор цеолита [31], традиционная пропитка в избытке раствора предшественника, который затем удаляют выпариванием [32], механическое смешение [33], ионный обмен [34, 35], осаждение из паровой фазы [36]. После введения металла катализаторы подвергаются термической обработке для получения активной фазы в окончательной форме и с наибольшей дисперсностью. Решающую роль играют такие параметры, как температура и продолжительность прокалики. На данный момент большинство авторов осуществляют прокалику при 773 К в течение

4–6 ч. Однако, по данным работы [37] этого недостаточно для полной миграции активного компонента в каналы цеолита и его фиксации на Бренстедовских кислотных центрах.

Из результатов, представленных в таблице 2, видно, что конверсия метана и селективность по целевым продуктам зависит от природы используемого металла [38–40]. Значительную активность проявляют катализаторы, где присутствуют марганец, вольфрам и рений. Однако, наиболее перспективным образцом является Mo/HZSM-5, полученный методом пропитки раствором парамолибдата (гептамолибдата) аммония в качестве предшественника металла.

Оптимальное количество нанесённого молибдена в катализаторе, по мнению авторов [15, 44], составляет 4 %.

Для улучшения каталитических свойств Mo/HZSM-5 в реакции дегидроароматизации метана исследованы разные металлы в качестве промоторов: Fe [45], Co [46], Ni [47, 48], Cu [49], Zn [50], Ga [51], Cr [52], Ag [22], In [53], Pd [54], Ir [54], Zr [55], W [56], P [57], Li [23], V [58], B [59], Pt [60], Rh [61], Mg [62], Ce [28], La [28], Re [28], Ru [63]. Однако, только правильно введённые и в оптимальном количестве Ni, Zn, Cu, Zr, Fe, W, Zn, Ga, Cr, In, Ag способны улучшить активность, селективность, и/или стабильность Mo/HZSM-5 катализатора.

Реакция дегидроароматизации является эндотермической, а значительная конверсия CH_4 наблюдается при 973 К и выше. Однако, увеличение температуры приводит к росту отложения кокса на катализаторе и, как следствие, к его дезактивации. Кроме того, высокие температуры процесса делают его экономически малоэффективным. Таким

Таблица 2

Сравнение катализаторов на основе HZSM-5 с различными металлами в реакции дегидроароматизации метана

Нанесённый металл	Условия реакции		Конверсия метана, %	Селективность, %	
	Температура, К	Скорость потока, $\text{мл}\cdot\text{г}^{-1}\cdot\text{ч}^{-1}$		бензол	нафталин
3% Zn	973	1500	1,0	69,9	Нет данных
2% Cr	1023	800	1,1	72,0	3,7
2% V	1023	800	3,2	31,6	6,3
2% Fe	1023	800	4,1	73,4	16,1
2% Mn	1123	1620	5,6	53,7	7,9
5% Re	1023	1440	9,3	42,0	10,0
4% W	1023	1500	6,0	2,7	1,5
3% Mo	1023	1440	10,5	44,0	24,0
6% Mo	1003	1500	16,7	60,4	8,1

образом, авторы [15] пришли к выводу, что оптимальная конверсия метана лежит в диапазоне температур 973–1073 К.

По принципу Ле Шателье-Брауна снижение давления в реакторе должно увеличить выход ароматических углеводородов, так как реакция протекает с ростом числа молей. Однако установлено [24, 64], что при давлениях ниже 0,1 МПа наблюдается резкая потеря скорости образования бензола по времени проведения реакции. При давлении 0,2 МПа скорость образования бензола в течение 400 минут практически не изменялась. При 0,5 МПа наблюдали стабильную работу катализатора, но с меньшей скоростью образования бензола. Таким образом, оптимальное давление лежит в диапазоне 0,1–0,3 МПа.

Изучение влияния объёмной скорости (ОСПС) метана [22] показало, что снижение ОСПС увеличивает не только выход ароматических углеводородов, но и продолжительность «индукционного» периода при температурах 873–998 К. Однако, увеличение объёмной скорости приводит к более быстрой дезактивации катализатора.

На данный момент сформировано общее представление о механизме дегидроароматизации метана, а катализатор на основе цеолита принято считать бифункциональным. Установлено существование «индукционного» периода, в течение которого отсутствует образование ароматических углеводородов. Данная стадия характеризуется восстановлением Mo^{6+} с одновременным образованием Mo_2C и/или MoO_xC_y , H_2 , H_2O , CO и CO_2 . Далее метан димеризуется на карбидных кластерах молибдена, расположенных преимущественно в полостях цеолита с образованием этилена, который затем полимеризуется на Бренстедовских кислотных центрах с образованием ароматических углеводородов (бензол, толуол, нафталин). Стоит отметить, что результаты наблюдений разных авторов отличаются составом интермедиатов, образующихся на промежуточных стадиях.

Так, например, Shu Y. с сотрудниками [65] предположили, что одна из С-Н-связей метана поляризуется при взаимодействии с MoO_3 с образованием CH_3^+ , димеризация которых приводит к синтезу этилена. А получение ароматических соединений связано с олигомеризацией и циклизацией этилена на цеолите.

Chen L. с сотрудниками [23] предложили свободный радикальный механизм протекания реакции, где активация метана под действием MoO_x и кислотных центров Бренстеда приводит к образованию радикалов CH_3^{\cdot} , димеризующихся до этилена, с последующей ароматизацией до бензола на кислотных центрах.

Iglesia E. и коллеги [66] заявили, что CH_4 реагирует с $[\text{Mo}_2\text{O}_5^{2+}]$, формирующимся на этапе взаимодействия между MoO_x и HZSM-5 при прокаливании, с получением небольших (0,6–1,0 нм) кластеров MoC_x . Последующее взаимодействие метана с MoC_x приводит к активации С-Н и возникновению новой С-С-связи, а кислотные центры цеолита необходимы для олигомеризации и циклизации C_{2+} углеводородов с образованием ароматических соединений.

Двухстадийное превращение метана

Другим направлением исследований является изучение возможности активации и превращения метана на металлоксидных катализаторах. Большинство статей описывающих данные превращения посвящены двухстадийной неокислительной гомологизации метана [67–72].

Изучая термодинамическую вероятность протекания реакции можно отметить, что реакция прямого превращения метана в этан термодинамически невозможна. Образование этилена возможно только при температурах более 1573 К. Соответственно реакция гомологизации при умеренных температурах протекает не на прямую, а через промежуточные стадии. Из тех же термодинамических расчетов следует, что реакция разложения метана на углерод и водород протекает при температурах более 873 К. В то время как образование этана из двух молекул, образованного углерода и трех молекул водорода легко протекает при температурах до 473 К [73]. Представленные термодинамические расчеты позволяют легко объяснить, почему гомологизация метана является двухстадийной.

В работе [73] приведены равновесные степени неокислительного превращения метана, из которых следует, что образование углерода и водорода в результате разложения является также более благоприятной реакцией, чем образование этана. Так при 773 К количество метана, которое может прореагировать с получением в качестве продуктов реакции углерода и водорода составляет около 60 %, в то время как с образованием этана не более 0,6 %, а этилена 1 %.

Говоря об условиях двухстадийной гомологизации метана, можно отметить, что в большинстве случаев они довольно схожие. На первой стадии при температурах до 773 К метан хемосорбируется на поверхности нанесенного металла с разрывом С-Н связи и образованием молекулярного водорода. Если из системы удалять образующийся водород, то через некоторое время на катализаторе появляются Н-дефицитные CH_x ($X < 3$) фрагменты, и между соседними фрагментами могут образовыв-

ваться С–С связи. Однако, образующиеся предшественники C_2 -углеводородов довольно прочно связаны с поверхностью катализатора и самостоятельно не десорбируются. Для того чтобы их удалить с поверхности в газовую фазу, необходима выдержка в токе водорода, чаще всего при более низкой температуре – вторая стадия.

Степень дегидрирования адсорбированной молекулы необходимо контролировать, так как неконтролируемое превращение может привести к образованию не новых С – С связей и C_{2+} -углеводородов, а коксовых отложений и, как следствие, дезактивации активного центра. При этом в литературе различают три типа углеродных отложений. К первому типу относится очень реакционноспособный углерод (C_α), способный гидрироваться при температурах около 323 К и ниже, C_β – менее реакционный поверхностный аморфный углерод, и третий тип углерода (C_γ) – графитизированный, не проявляющий активность [70, 74].

Изменяя состав нанесенных металлов, свойства носителя, а также условия проведения реакции можно воздействовать на степень диссоциации молекулы метана, тем самым смещая реакцию в нужном направлении. К настоящему времени в литературе рассмотрен довольно широкий спектр нанесенных металлов (Ru, Pt, Rh, Pd и др.) на различных носителях (Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2) [75]. Кроме того, изучены отдельные добавки. Так, в работе [75] показано, что при смешивании MoO_3 с Pt/ Al_2O_3 и Pt/ SiO_2 увеличивается подвижность адсорбированных углеводородных фрагментов, способствуя образованию новых С–С связей. Природа каталитического действия оксида молибдена заключается в ингибировании реакции графитизации адсорбированного метана. Кроме того, показано, что при нанесении металлов на некоторые оксиды (TiO_2 , Nb_2O_5 и La_2O_3), в результате эффектов сильного взаимодействия металл-носитель, оказывается существенное влияние на природу каталитического действия активных центров [76]. Установлено, платина, нанесенная на оксид кремния и оксид церия проявляет различную активность в диссоциации метана [77]. Это связано с возможностью платиновых центров благодаря спилловеру водорода перемещать образующиеся углеродные фрагменты на носитель (оксид церия), тем самым освобождая центры адсорбции для новых молекул. Кроме того, адсорбированные углеводородные фрагменты на катализаторе Pt/ CeO_2 при температурах 673–723 К слабо взаимодействуют с активными центрами, что связано с большей дисперсностью и меньшим размером нанесенного металла [78]. Это впоследствии может обуславливать образование новых С–С связей, а не графитизированного углеро-

да. В работе [79] было исследовано влияние размера частиц палладия на адсорбцию метана. Показано, что при снижении содержания палладия происходит уменьшение размера кластеров с 3,5 нм до 1,9 нм. При этом уменьшение размера кластеров нанесенного металла приводит к росту количества адсорбированного метана. Однако, количество образующегося неактивного С γ -углерода также увеличивается.

Рассматривая возможный механизм активации метана на переходных металлах, большинство исследователей склоняются к тому, что диссоциация является определяющим шагом [80, 81–83]. В работах [83, 84] показано, что после диссоциации метана на поверхности монокристаллов металла могут образовываться промежуточные соединения с одним или двумя атомами углерода, такие как CCN_2 , CCN_3 , а также графитизированный углерод [85]. В исследованиях Lee и др. наблюдали на поверхности никеля образование СН фрагментов при температуре 230 К, которые превращались в C_2H_2 и десорбировались с выделением водорода при 395 К. Нагрев способствовал тримеризации C_2H_2 [83].

Отдельно можно отметить работы, направленные на исследование активации метана, но носящие в настоящее время лишь теоретический характер. Так, с использованием расчётов изучена возможность адсорбции и активации метана на атомах меди, цинка, железа, димерах железа (Fe_2), платины (Pt_2), соединениях PtNi и кластерах никеля [86–89]. Изучены адсорбционные свойства графенов, а также кластеров платины и палладия нанесенных на графены и углеродные нанотрубки [90, 91]. Рассмотрены вопросы активации метана на гранях (100), (111), (553) никеля [92].

В своих работах, посвященных неокислительному превращению метана на металлоксидных катализаторах, мы попытались развивать свое направление исследований. Это, прежде всего, связано с тем, что реакцию необходимо проводить при умеренных температурах до 823 К, при двухстадийной гомологизации на данной температуре в виду термодинамических ограничений существенных выходов этана из метана получить невозможно. Кроме того, этан является не самым ценным сырьем для нефтехимии. Из представленных литературных данных следует, что к настоящему времени довольно хорошо изучены катализаторы для гомологизации метана, добавки увеличивающие селективность протекания реакции образования новой С – С связи, а не графитизированного углерода, а также механизмы протекания данных реакций. В связи с чем интерес к данной тематике в последние годы начал снижаться.

В нашей работе на первой стадии мы проводили адсорбцию метана при температурах до 823 К. Затем в систему вводился *n*-пентан. Проведенные термодинамические расчеты показали, что в данном случае в результате прямого взаимодействия метана и *n*-пентана возможно образование бензола при температуре около 800 К, толуола при $T > 830$ К. Кроме того, образование *n*-парафинов в диапазоне исследуемых температур термодинамически невозможно. Рассуждать о глубине протекания реакции можно рассчитав равновесную степень превращения. Из полученных данных следует, что при температуре 823 К равновесная степень превращения метана в образовании бензола с *n*-пентаном составляет около 17 % [93]. Для реакции образования толуола из двух молекул метана и *n*-пентана при данной температуре значение составляет около 1 %.

Таким образом, в нашем случае можно увеличить теоретический выход целевого продукта (ароматические углеводороды), представляющего большую химическую ценность.

При этом, как и для двухстадийной гомологизации на первой стадии при адсорбции метана, необходимо контролировать степень диссоциации, чтобы в момент подачи *n*-пентана, активированная молекула проявляла наибольшую каталитическую активность, а при протекании дальнейших превращений и высокую селективность в образовании ароматических углеводородов. Добиться этого можно путем продуманного дизайна катализаторов, а также пониманием путей реакции на каждой стадии превращения. Здесь важной задачей является оптимизация свойств носителя, состава нанесенных наночастиц, а также условий проведения реакции.

Влияние природы металла и типа носителя

Исследованы катализаторы, приготовленные на основе γ - Al_2O_3 ($S_{\text{уд.}} = 250,4 \text{ м}^2/\text{г}$, $V_{\text{пор}} = 0,51 \text{ см}^3/\text{г}$, $d_{\text{ср.}} = 81 \text{ \AA}$) и SiO_2 ($S_{\text{уд.}} = 320 \text{ м}^2/\text{г}$, $V_{\text{пор}} = 0,98 \text{ см}^3/\text{г}$, $d_{\text{ср.}} = 122 \text{ \AA}$). Металлы наносились пропиткой из растворов предшественников HReO_4 , H_2IrCl_6 , H_2PdCl_4 , H_2PtCl_6 . Высушенные ($T = 393 \text{ К}$) образцы прокаливали в токе воздуха при $T = 773 \text{ К}$, а затем восстанавливали в атмосфере водорода (H_2).

Изучение хемосорбции метана проводилось в диапазоне температур 293–823 К в реакторе идеального смешения. Загруженный катализатор предварительно восстанавливали в токе осушенного водорода при $T = 773 \text{ К}$ в течение 1 часа. Не снижая температуры, для удаления с поверхности катализатора слабосвязанного H_2 , систему про-

дували аргоном (о.с.ч.) в течение 2 часов с последующим охлаждением до комнатной температуры. Затем в реактор подавалась смесь метан / аргон в соотношении 50/50 % об. Аргон использовали в качестве внутреннего стандарта. Результаты, представленные в работе [94], позволили установить, что величина хемосорбции метана на алюмоплатиновом катализаторе зависит от соотношения метан/платина. Количественные оценки степени дегидрирования CH_4 на поверхности $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ свидетельствуют о более полном разложении метана на углерод и водород при 823 К и соотношении $\text{CH}_4/\text{Pt} < 8$ моль/моль ($\text{H}/\text{C} = 0,3 \text{ ат./ат.}$ (отношение атома водорода к атому углерода углеводородных фрагментов, образованных после хемосорбции метана)). Наиболее оптимальным было выбрано отношение метан/платина = 10/1 моль/моль, при котором покрытие поверхности близко к монослойному ($\text{CH}_4/\text{Pt} = 1,2$ моль/моль), а CH_x -фрагменты менее дегидрированы ($\text{H}/\text{C} = 1,3 \text{ ат./ат.}$).

После изучения хемосорбции метана в реакционную среду подавали *n*-пентан (чистота 98 % масс., “AppliChem”, Германия) в соотношении $\text{C}_5\text{H}_{12}/\text{Pt} = 1/1$ моль/моль. Время контакта составляло 1 минуту. Выбор *n*-пентана в качестве модельного углеводорода связан с отсутствием возможности прямой ароматизации, а образующиеся в реакционной среде арены могут быть получены за счет совместного превращения активированного CH_4 с *n*- C_5H_{12} .

На основании данных полученных методом просвечивающей электронной микроскопии [95] было установлено, что на поверхности Al_2O_3 присутствуют высокодисперсные однородные частицы округлой формы. На SiO_2 металлы представлены конгломератами значительно большего диаметра. В таблице 3 приведены размеры частиц и их дисперсность для образцов Me/SiO_2 и $\text{Me}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Большой размер частиц на SiO_2 , вероятно, связан с нанесением металлов обычной пропиткой и отсутствием химического взаимодействия с носителем, в то время как, для Al_2O_3 характерно протекание реакции лигандного обмена и/или замещения предшественников с поверхностными функциональными группами носителя [96].

Закономерности восстановления нанесенных металлов были изучены с помощью температурно-программированного восстановления (ТПВ) [97]. На образцах $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и Pd/SiO_2 поглощение водорода происходит в одной области температур с максимумом 368–370 К [98, 99]. Однако, интенсивность пика и его протяжённость в высокотемпературной области более выражены для $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Также необходимо отметить отсутствие отрицательного пика, соответствующего десорбции водорода при разло-

Таблица 3

Содержание нанесённого металла, размеры его частиц и дисперсность на образцах Me/SiO₂ и Me/Al₂O₃

Состав образцов			Результаты просвечивающей электронной микроскопии	
Содержание металла, %	Нанесённый металл	Носитель	Дисперсность, %	Средний объёмно-поверхностный размер частиц, нм
1,5	Re	SiO ₂	5,3	26,0
1,0	Ir		3,8	29,0
1,3	Pd		41,0	2,7
1,1	Pt		39,0	2,9
0,7	Re	Al ₂ O ₃	≈100	1,2
1,5	Ir		≈100	1,0
0,8	Pd		≈100	1,0
1,0	Pt		≈100	1,1

жении гидридов палладия. Для Pd/Al₂O₃ общее поглощение водорода соответствует восстановлению Pd (II) до металлического Pd (табл. 4). На SiO₂ палладий восстанавливается от Pd (I) до Pd (0). Рений, нанесённый на оксид кремния, восстанавливается в диапазоне 423-673 К и имеет температурные максимумы при 463, 533, 560 К. Для Re/Al₂O₃ восстановление начинается при 573 К и заканчивается на 973 К. Температурные максимумы поглощения водорода при этом соответствует 692 и 823 К. Присутствие нескольких максимумов в обоих случаях можно объяснить восстановлением различных типов оксида рения до Re (0) [100]. Характер восстановления Pt/Al₂O₃ с максимум поглощения водорода при 495 К и плечом в более высокотемпературной области до 648 К, может свидетельствовать как о наличии частиц слабо взаимодействующих с носителем, так и о присутствии высокодисперсных оксихлороплатиновых комплексов PtO_xCl_y с более сильным взаимодействием с носителем. Общее поглощение водорода соответствует восстановлению Pt (IV) до Pt (0). Для Pt/SiO₂ максимум поглощения водорода смещён в более низкотемпературную область и составляет 360 К. На ТПВ профиле Ir/SiO₂ присутствует пик поглощения водорода в диапазоне от 333 до 573 К с максимумом при 481 К. В то время, как для Ir/Al₂O₃ восстановление происходит в более высокотемпературной области с максимумом поглощения при 467 К и плечом в диапазоне температур 493–673 К. В обоих случаях поглощение водорода соответствует восстановлению Ir (IV) до Ir (0) [101, 102].

Данные ТПВ свидетельствуют о смещении максимумов поглощения для образцов Me/Al₂O₃ в область высоких температур по сравнению с Me/SiO₂, что указывает на более сильное взаи-

Таблица 4

Результаты температурно-программированного восстановления для образцов

Образец	T _{max} пиков, К	Суммарное поглощение H ₂ , мкмоль/г	H ₂ /Me, моль/моль		
Pd	368	51,7	0,4		
Re	463, 533, 560	257,6	3,2		
Pt				360	0,8
Ir				481	2,2
Pd	370	78,7	1,1		
Re	692, 823	145,9	3,8		
Pt				495	2,1
Ir				467, 506	188,0

модействие металл-носитель для катализаторов на основе оксида алюминия.

Количество хемосорбированного метана на поверхности катализаторов Me/SiO₂ при температурах 293-823 К представлено на рисунке 1а. На образце Pd/SiO₂ превращение начинается при 748 К и составляет 0,1 моль CH₄/моль Pd. С ростом температуры до 823 К количество хемосорбированного метана увеличивается до 0,3 моль CH₄/моль Pd. Протекание поверхностной реакции сопровождается выделением водорода в реакционный объем. Содержание H₂ изменяется от 0,02 (T=748 К) до 0,3 моль H₂/моль Pd при T=823 К. Хемосорбция метана на Re/SiO₂ наблюдается при 773 К и равна 0,3 моль CH₄/моль Re. С ростом температуры до 823 К количество хемосорбированного метана увеличивается и составляет 0,8 моль CH₄/моль Re. Рассчитанное количество выделяющегося при хемосорбции водорода для Re/SiO₂ при 773 К равно 0,2 моль H₂/моль Re, а при 823 К достигает 1,2 моль

H_2 /моль Re. На Pt/SiO₂ превращение метана начинается с 748 К и составляет 0,1 моль CH₄/моль Pt. С ростом температуры до 823 К количество хемосорбированного метана увеличивается до 0,8 моль CH₄/моль Pt. Для Pt/SiO₂ содержание водорода в реакционной среде изменяется от 0,04 до 1,1 моль H₂/моль Pt. Хемосорбция метана на катализаторе Ir/SiO₂ наблюдается при 773 К (0,1 моль CH₄/моль Ir). С ростом температуры количество хемосорбированного метана увеличивается, и на 823 К составляет 1,2 моль CH₄/моль Ir. Для Ir/SiO₂ содержание водорода в реакционной среде изменяется с 0,1 при 773 К до 1,2 моль H₂/моль Ir при 823 К.

На рисунке 1б представлены значения величины хемосорбции метана на поверхности Me/Al₂O₃ при температурах 293-823 К. На катализаторе Pd/Al₂O₃ хемосорбция начинается при 748 К (0,1 моль CH₄/моль Pd). С ростом температуры до 823 К количество хемосорбированного метана увеличивается и составляет 0,7 моль CH₄/моль Pd. При 748 К выделяется 0,1 моль H₂/моль Pd, а при 823 К значение увеличивается до 1,1 моль H₂/моль Pd. На Re/Al₂O₃ хемосорбция начинается с 773 К (0,1 моль CH₄/моль Re). С ростом температуры до 823 К наблюдается увеличение количества хемосорбированного метана до 0,6 моль CH₄/моль Re. При этом количество водорода увеличивается с 0,1 моль H₂/моль Re до 0,8 моль H₂/моль Re. Для образца Pt/Al₂O₃ хемосорбция начинается при 748 К и равна 0,4 моль CH₄/моль Pt. С ростом температуры до 823 К количество хемосорбированного метана увеличивается и составляет 1,2 моль CH₄/моль Pt. Содержание водорода в реакционной среде изменяется от 0,3 до 1,5 моль H₂/моль Pt. На катализаторе Ir/Al₂O₃ хемосорбция метана начинается раньше, чем на остальных образцах и увеличивается с 0,2 моль CH₄/моль Ir (723 К) до 1,3 моль CH₄/моль Ir (823 К). Для Ir/Al₂O₃ содержание водорода в реакционной среде изменяется от 0,1 до 2,0 моль H₂/моль Ir.

На основании полученных зависимостей о количестве хемосорбированного метана и выделившегося водорода рассчитано среднее отношение H/C образующихся CH_x-частиц на поверхности Me/Al₂O₃ и Me/SiO₂ катализаторов. Так, для Pd/SiO₂ соотношение H/C при 748 К составляет 3,6 ат./ат., а при температуре 823 К достигает 2,1 ат./ат. На поверхности Re/SiO₂ степень дегидрирования метана с ростом температуры увеличивается, а соотношение H/C снижается с 2,7 ат./ат. до 0,9 ат./ат. В присутствии Pt/SiO₂ значение H/C на 748 К составляет 3,1 ат./ат., а при 823 К 1,4 ат./ат. Для Ir/SiO₂ данное соотношение при 773 К равно 2,7 ат./ат., а при температуре 823 К 1,9 ат./ат.

Отношение H/C у образующихся частиц на поверхности Pd/Al₂O₃ при 748 К составляет 2,0 ат./ат.

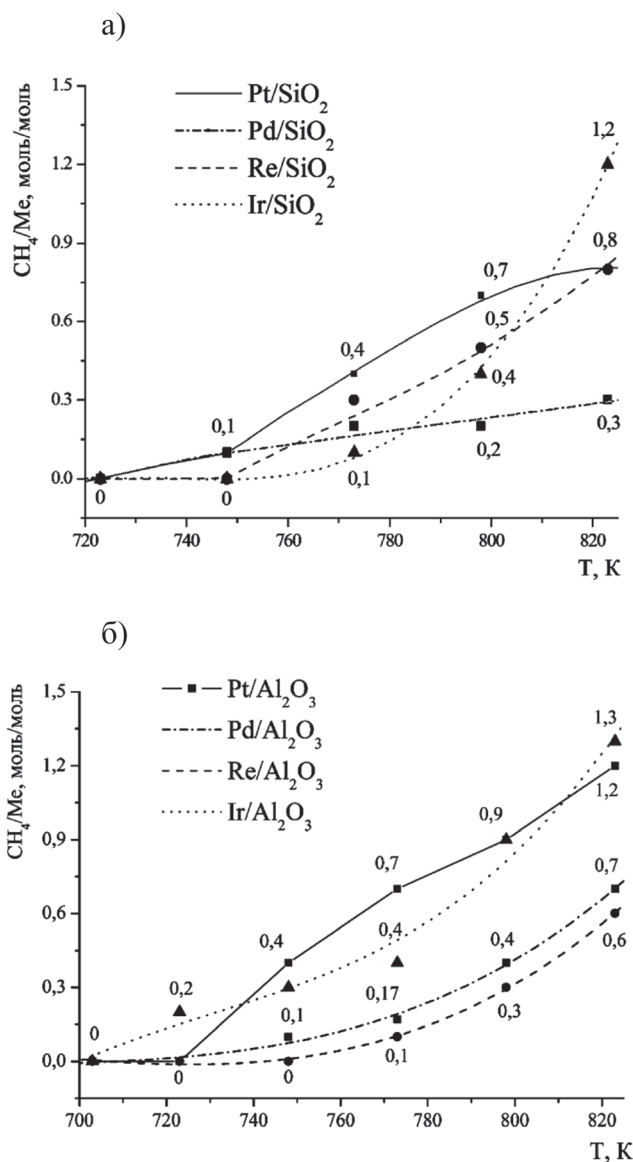


Рис. 1. Зависимость количества хемосорбированного метана от температуры
а) Me/SiO₂, б) Me/Al₂O₃

С ростом температуры степень дегидрирования увеличивается и при 823 К составляет 0,9 ат./ат. На образце Re/Al₂O₃ наблюдается рост степени дегидрирования метана с 2,2 ат./ат. до 1,2 ат./ат. Соотношение H/C на Pt/Al₂O₃ при 748 К равно 2,5 ат./ат. Рост температуры интенсифицирует поверхностную реакцию и при 823 К H/C составляет 1,3 ат./ат. Степень дегидрирования метана на Ir/Al₂O₃ при 823 К достигает 1,0 ат. H/ат. С.

Таким образом, видно, что природа нанесённого металла и размер его частиц влияют на величину хемосорбции метана и состав образующихся CH_x углеводородных фрагментов. В обеих сериях наиболее активным в отношении поверхностной реакции является катализатор с нанесённым ири-

дием. Практически на всех образцах наблюдается уменьшение количества хемосорбированного метана при снижении дисперсности металла.

Для исследования реакционной способности хемосорбированных на поверхности исследуемых катализаторов углеводородных фрагментов, образованных из метана, при температуре 823 К в реактор подавался *n*-пентан.

Изначально реакция совместного превращения CH_4 - C_5H_{12} была изучена в присутствии носителя Al_2O_3 (хемосорбция метана в диапазоне температур 293-823 К не наблюдалась). При подаче *n*-пентана зарегистрировано образование следующих углеводородов: метан, этан, пропан, изо-бутан, *n*-бутан, изо-пентан, *n*-пентан, бензол и толуол, а также водород. При этом конверсия *n*- C_5H_{12} составила 39,8 %. Выход углеводородного газа ($\sum \text{C}_1\text{-C}_4$) равен 19,6 % масс., ароматических угле-

водородов ($\sum \text{C}_6\text{H}_6\text{-C}_7\text{H}_8$) – 4,7 % масс., кокса 11,7 % масс. (рис. 2).

В присутствии $\text{Re}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и Re/SiO_2 конверсия *n*- C_5H_{12} составила 43,3 и 23,5 % соответственно. Выход углеводородных газов равен 15,5 и 4,2 % масс., ароматических углеводородов – 4,6 % масс. и 0,9 % масс., кокса – 19,4 и 15,8 % масс. Селективность составила 10,6 и 3,8 %.

Для образцов $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и Pd/SiO_2 конверсия *n*-пентана равна 50,0 и 33,7 % соответственно. Выход углеводородных газов составил 12,6 и 6,9 % масс., аренов – 6,5 % масс. и 4,1 % масс., а количество кокса 26,7 и 19,6 % масс. Селективность по целевым продуктам 13,0 и 12,2 %.

В присутствии $\text{Ir}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и Ir/SiO_2 конверсия *n*- C_5H_{12} составляет 55,5 и 40,8 %. Выход углеводородных газов (представленных в основном метаном) – 22,5 и 8,1 % масс., бензола 2,0 и 1,1 % масс., толуола 1,4 и 0,3 % масс. соответственно. Количество кокса составляет 28,7 и 29,0 % масс. Селективность по аренам – 6,1 и 3,4 %.

В присутствии $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и Pt/SiO_2 конверсия *n*-пентана составляет 61,8 и 44,1 %. Выход углеводородных газов равен 19,3 и 6,8 % масс., ароматических углеводородов – 14,3 % масс. и 5,9 % масс., кокса – 24,8 и 28,5 % масс. Селективность по целевым продуктам (арены) составляет 23,1 и 13,4 %.

Для катализатора ($\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$), обладающего максимальной селективностью ароматизации было изучено индивидуальное превращение *n*- C_5H_{12} . Для этого при температуре 823 К в реактор был подан *n*-пентан в соотношении 1/1 моль/моль Pt (табл. 5). Показано, что конверсия *n*-пентана составляет

Таблица 5

Выход углеводородов при превращении *n*-пентана и метана с *n*-пентаном в присутствии катализатора $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ при температуре 823 К

Продукты реакции, % масс.	Сырье	
	<i>n</i> -пентан	метан-пентан
водород	1,9	2,8
метан	42,3	13,7
этан	2,7	2,4
пропан	1,6	2,6
бутаны	0,0	0,6
и-пентан	0,7	0,5
<i>n</i> -пентан	31,8	38,2
бензол	1,8	13,2
толуол	0,4	1,1
кокс	16,8	24,8
сумма	100,0	100,0

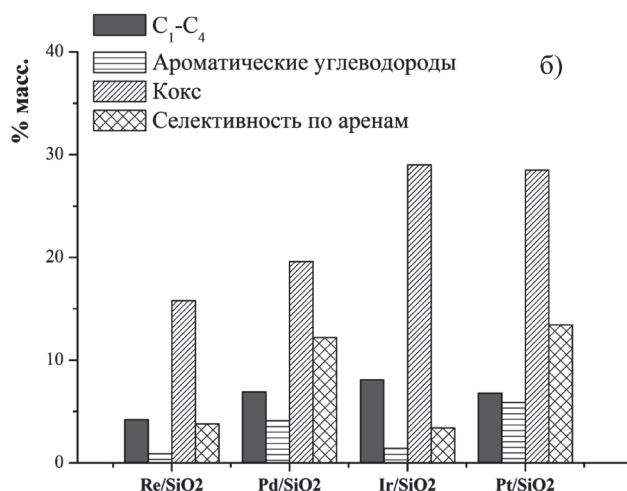
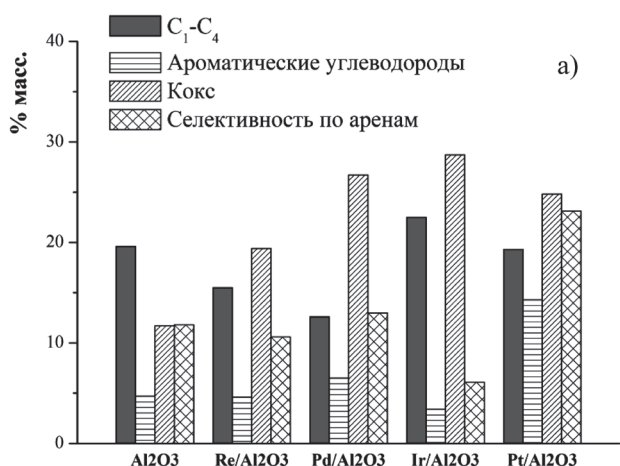


Рис. 2. Выход углеводородов при превращении метана и *n*-пентана при температуре 823 К

а) $\text{Me}/\text{Al}_2\text{O}_3$; б) Me/SiO_2

68,2 %. Количество образующегося водорода соответствует 1,9 % масс., выход углеводородных газов равен 46,6 % масс. Содержание ароматических углеводородов составляет 2,2 % масс. Селективность по целевым продуктам равна 3,2 %.

При подаче *n*-пентана к хемосорбированному метану конверсия *n*-C₅H₁₂, как написано ранее, снижается до 61,8 %. Количество водорода в реакционной среде составляет 2,8 % масс., а ароматических углеводородов существенно увеличивается: бензол – 13,2 % масс., толуол – 1,1 % масс. Таким образом, качественно состав продуктов реакции не меняется, наблюдаются количественные отличия. Прежде всего, это связано со снижением выхода углеводородных газов, образующихся при совместном превращении метана и *n*-пентана в сравнении с индивидуальной конверсией *n*-C₅H₁₂. Основное преимущество совместной конверсии – рост выхода ароматических углеводородов в 6,5 раз.

Количество углеводородных фрагментов, участвующих в образовании аренов с *n*-пентаном, изучено методом масс-спектрометрии изотопных отношений с использованием ¹³CH₄ [93].

Установлено, что в присутствии Pt/Al₂O₃ 11,1 мкмоль бензола и 0,23 мкмоль толуола содержат углерод ¹³C (рис. 3). Общая степень обогащения

ароматических углеводородов составляет 41,8 %. Исходя из анализа данных по количеству хемосорбированного метана при 823 К на катализаторе Pt/Al₂O₃ (1,2 моль/моль Pt) можно рассчитать, что в образовании ароматических углеводородов участвует 4,7 % хемосорбированных ¹³CH₄. Остальные бензол (14,2 мкмоль) и толуол (1,5 мкмоль) образуются без участия ¹³CH₄, но вероятнее всего, с участием углеводородных газов полученных в результате крекинга *n*-пентана. Из представленных расчетов следует, что прирост выхода ароматических углеводородов при совместном превращении ¹³CH₄ + C₅H₁₂ по сравнению с превращением *n*-пентана не соответствует количеству прореагировавшего метана с образованием аренов. Вероятно, метан, находящийся в реакционной среде с *n*-пентаном, также смещает направление реакции в сторону ароматизации, а не крекинга с образованием газов.

Ранее упоминалось, что в присутствии носителя (Al₂O₃(Cl)) хемосорбцию метана хроматографически зарегистрировать не удалось, однако при введении *n*-пентана в продуктах реакции присутствовали арены. Расчёт показал, что в их образовании участвовало 0,05 % ¹³CH₄. Это указывает на возможность частичной активации метана на кислотных центрах носителя.

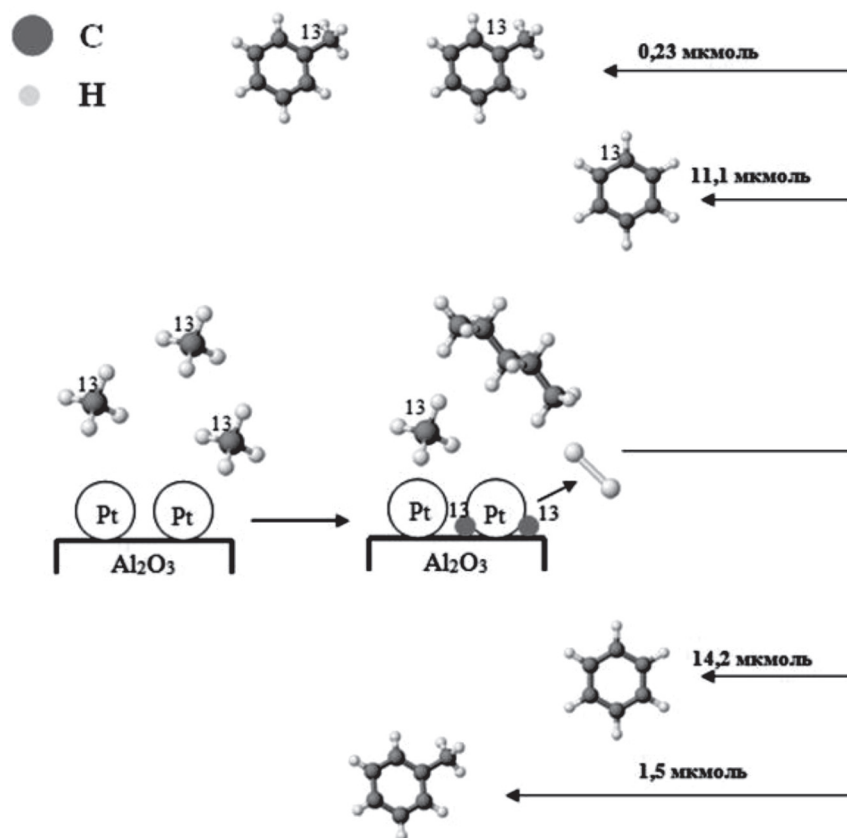


Рис. 3. Изотопный состав углерода ароматических углеводородов, образующихся в присутствии катализатора 1,0%Pt/Al₂O₃

На поверхности катализатора Pt/Al₂O₃ после опыта по совместному превращению ¹³СН₄ и *n*-С₅Н₁₂ было обнаружено 0,17 % масс. коксовых отложений. Структура этих отложений изучена методом ЯМР на ядрах ¹³С. На рис. 4 виден довольно интенсивный максимум в области поглощения *sp*²-гибридизованного углерода с химическим сдвигом 120–130 ppm. Данный максимум указывает на наличие на поверхности катализатора кокса в виде наноразмерных кластеров графенов. Обнаруженные графеновые структуры могли сформироваться как из адсорбированного метана, так и в результате конденсации предшественников ароматических углеводородов, образовавшихся при взаимодействии метана и *n*-пентана.

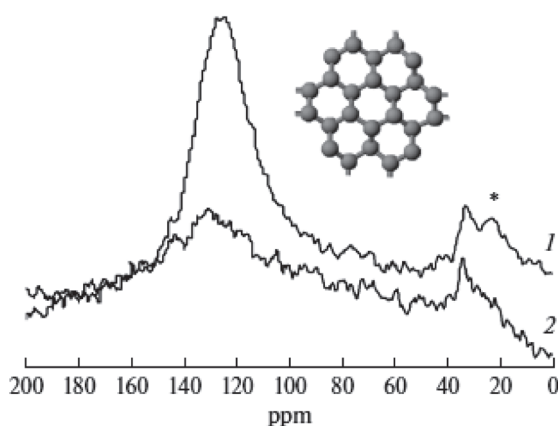


Рис. 4. ЯМР ¹³С катализатора 1,0 %Pt/Al₂O₃ после опыта по совместному превращению ¹³СН₄ + С₅Н₁₂ (1) и ¹²СН₄ + С₅Н₁₂ (2)

Для сравнения на рис. 4 представлен спектр ЯМР ¹³С образца Pt/Al₂O₃ после опыта по совместному превращению метана ¹²С и *n*-пентана. Видно, что интенсивность сигнала в области 120–130 ppm значительно ниже, чем для предыдущего катализатора при одинаковых условиях эксперимента. Это указывает на присутствие углерода ¹³С в структуре кластеров графенов. Наблюдаемый менее интенсивный и более узкий сигнал с химическим сдвигом в области 30 ppm свидетельствует о наличии на поверхности катализаторов *n*-алканов. Вероятнее всего это следы непрореагировавшего *n*-пентана. Сателлиты от вращения под магическим углом отмечены на спектрах символом*.

Исходя из полученных данных, можно сделать вывод о наличии на поверхности катализатора углеводородных фрагментов, образованных из метана и проявляющих активность в реакции совместного превращения с *n*-пентаном при умеренных температурах (823 К). Однако, количество ме-

тана, участвующего в образовании ароматических углеводородов сравнительно низкое (4,7 %). Это, по-видимому, связано с тем, что в момент введения *n*-пентана в реакционную среду углеводородные фрагменты сильно дегидрированы (соотношение Н/С=1,3 ат./ат.), из-за чего проявляют низкую каталитическую активность.

Влияние водорода

Для возможного снижения степени дегидрирования хемосорбированного метана была проведена серия экспериментов с добавлением водорода в диапазоне соотношений Н₂/Pt 2-14/1 моль/моль на катализаторе Pt/Al₂O₃. Полученные результаты показывают, что добавление водорода в количестве Н₂/Pt 2/1 моль/моль смещает начало хемосорбции метана на 798 К. При этом с ростом соотношения Н₂/Pt до 7/1 моль/моль наблюдается тенденция к снижению количества хемосорбированного метана с 0,4 до 0,2 моль/моль Pt. С ростом температуры до 823 К доля превращенного метана увеличивается до 0,9 моль/моль Pt (Н₂/Pt 2/1 моль/моль). Однако, дальнейшее увеличение концентрации водорода способствует снижению количества хемосорбированного метана на данной температуре до 0,4 моль/моль Pt. При соотношениях Н₂/Pt ≥ 9/1 моль/моль в исследуемом диапазоне температур превращения метана не наблюдалось. Добавление в систему водорода также приводит и к снижению степени дегидрирования метана. Так, при температуре 823 К соотношение Н/С при содержании водорода 7/1 моль/моль Pt увеличивается по сравнению с опытами без водорода (Н/С=1,3 ат./ат.) и составляет 2,9 ат./ат.

При введении *n*-пентана (Т=823 К) показано, что с увеличением соотношения Н₂/Pt наблюдается рост конверсии *n*-пентана с 61,8 до 73,2 %, выхода углеводородных газов от 19,3 до 68,3 % масс. Происходит снижение выхода ароматических углеводородов от 14,3 до 2,1 % масс., а также селективности с 23,1 до 2,9 %. Содержание кокса на поверхности катализатора уменьшается с 24,8 до 2,3 % масс.

Таким образом, увеличение содержания водорода в реакционной среде снижает количество хемосорбированного метана. Кроме того, присутствующий водород тормозит реакции с его образованием, такие как дегидрирование хемосорбированного метана, а при введении *n*-пентана, образование аренов. В то время, как реакции с поглощением водорода (крекинг) ускоряются.

Влияние содержания платины

Дальнейшие исследования были направлены на изучение влияния содержания платины в ка-

тализаторе, её состояние, изменение силы и количества кислотных центров Льюиса носителя. Для этого на оксид алюминия пропиткой наносилась Pt в заданной концентрации (0,6; 1,0; 1,9 % масс.)

На основании данных, полученных методом просвечивающей электронной микроскопии, было установлено, что во всех образцах (независимо от количества нанесённого металла) платина присутствует в высокодисперсном состоянии с узким распределением и преобладающим размером частиц 0,7-1,2 нм. Средний объёмно-поверхностный диаметр частиц в образцах равен ≈ 1 нм. Таким образом, нанокластеры платины состоят всего из нескольких атомов, а дисперсность близка к 100 %.

Кислотные свойства исследуемых катализаторов оценивали методом ИК спектроскопии адсорбированного CO [103]. На носителе SiO₂ льюисовских кислотных центров (ЛКЦ) не обнаружено. На поверхности Al₂O₃ для всех образцов характерно наличие четырех типов ЛКЦ, которые характеризуются полосами поглощения (п.п.) 2178-2182 см⁻¹, 2185-2195 см⁻¹, 2196-2205 см⁻¹ и 2233-2235 см⁻¹. Первые три относят к структурному типу Al₆ (октаэдрический алюминий), а различия обусловлены составом второй координационной сферы алюминия. Полоса 2233-2235 см⁻¹, вероятно, соответствует центру типа Al₄ (тетраэдрический алюминий). Также в спектрах присутствуют полосы с максимумами при 2152 и 2165 см⁻¹, которые относят к CO адсорбированному на слабокислых OH- группах оксида алюминия [104].

В таблице 6 приведены концентрации ЛКЦ для образцов. Обнаружено, что изменение количества нанесённой платины от 0,6 % до 1,9 % приводит к снижению концентрации ЛКЦ 3-ого типа с 15 до 6 мкмоль/г, а также к увеличению силы кислотных центров, о чем свидетельствует смещение п.п. в более высокочастотную область (от 2196 до 2198 см⁻¹). Также с ростом содержания Pt снижается количество ЛКЦ 2 от 482 до 387 мкмоль/г. Доля наиболее слабых ЛКЦ 1-ого типа изменяется от 92 мкмоль/г для 0,6%Pt/Al₂O₃ до 78 мкмоль/г для 1,9%Pt/Al₂O₃. Отмечено, что увеличение концентрации платины в катализаторе не оказывает существенного влия-

ния на количество наиболее сильных центров носителя с п.п. 2235 см⁻¹. Таким образом, рост содержания нанесённой Pt приводит к общему снижению льюисовской кислотности оксида алюминия и свидетельствует о взаимодействии металл-кислотный центр носителя, а также влияет на перераспределение количества центров между типами ЛКЦ разной силы.

Состояние платины в алюмоплатиновых системах было изучено методом ИК-спектроскопии диффузного отражения с использованием CO в качестве зонда (рис. 5) [103].

После адсорбции CO на восстановленных в токе водорода при 773 К алюмоплатиновых катализаторах в спектрах наблюдали п. п. с максимумами при 1850 см⁻¹, 2070-2081 см⁻¹, 2131-2133 см⁻¹, 2149 см⁻¹, 2155 см⁻¹. Полоса поглощения 1850 см⁻¹ соответствует мостиковым комплексам CO на центрах металлической платины, а максимумы п.п. 2070 и 2081 см⁻¹ - линейным комплексам CO с Pt⁰. Присутствие в ИК-спектрах п.п. 2132, 2149, 2155 см⁻¹ свидетельствует об отсутствии полного восстановления нанесённой на оксид алюминия платины даже при температуре 773 К. Полоса 2155 см⁻¹ (образец 0,6%Pt/Al₂O₃) может быть отнесена к линейным комплексам CO с ионами Pt⁺, которые, вероятно, входят в состав комплексов (Cl-Pt)-CO. Полоса поглощения 2132 см⁻¹ (образец 1,9%Pt/Al₂O₃) соответствует колебанию CO, адсорбированного в линейной форме на частицах Pt^{δ+} [105, 106]. Обнаружено, что с ростом содержания платины в образце степень электронодефицитности платины снижается с Pt⁺ до Pt^{δ+}.

На рисунке 6 представлены результаты изучения хемосорбции метана на катализаторах и степень дегидрирования метана при температуре 823 К. Установлено, что снижение количества нанесённой платины увеличивает хемосорбцию метана относительно Pt. Так, при 823 К величина хемосорбции растёт с 1,1 моль CH₄/моль Pt для 1,9%Pt/Al₂O₃ до 1,6 моль CH₄/моль Pt для 0,6%Pt/Al₂O₃. Наблюдаемый эффект может быть связан с различным зарядовым состоянием Pt, а также, вероятно, с увеличением концентрации более элек-

Таблица 6

Положения полос поглощения и концентрация ЛКЦ (мкмоль/г) по данным ИК-спектроскопии адсорбированного CO

Образец	ЛКЦ-1, мкмоль/г(см ⁻¹)	ЛКЦ-2, мкмоль/г(см ⁻¹)	ЛКЦ-3, мкмоль/г(см ⁻¹)	ЛКЦ-4, мкмоль/г(см ⁻¹)	∑ ЛКЦ, мкмоль/г
0,6%Pt/Al ₂ O ₃	92 (2180)	482 (2191)	15 (2196)	0,9 (2235)	589,9
1,0%Pt/Al ₂ O ₃	82 (2179)	403 (2191)	12 (2197)	0,8 (2235)	497,8
1,9%Pt/Al ₂ O ₃	78 (2179)	387 (2191)	6 (2198)	1,0 (2235)	472,0

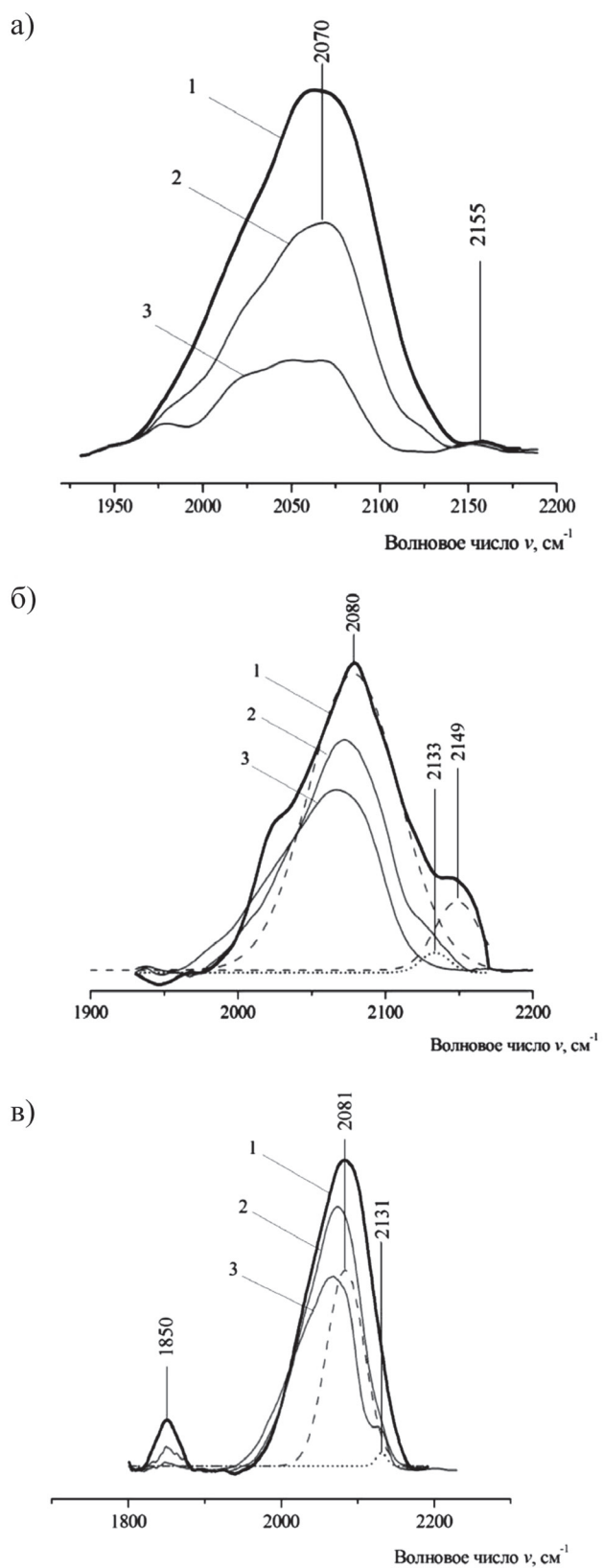


Рис. 5. ИК-спектры диффузного отражения адсорбированного СО для а) – 0,6%Pt/Al₂O₃, б) – 1%Pt/Al₂O₃, в) – 1,9%Pt/Al₂O₃

Цифрами обозначены спектры: после адсорбции СО при давлении 10 торр (1333,3 Па) при 298 К (1); после адсорбции СО и вакуумирования при 298 К (2); после адсорбции СО и вакуумирования при 373 К (3)

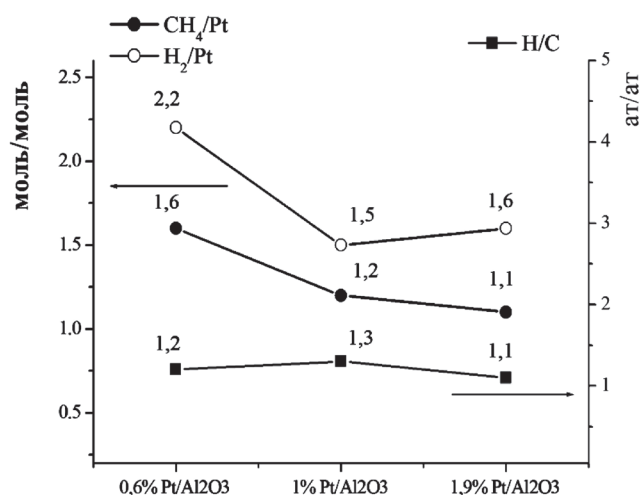


Рис. 6. Количество хемосорбированного метана и степень его дегидрирования на поверхности алюмоплатиновых катализаторов при 823 К

тронодефицитной платины на поверхности катализатора.

Также на рисунке 6 для всех образцов приведено количество водорода, образующегося во время протекания реакции. Видно, что при 823 К данная величина составляет 1,6 моль H₂/моль Pt для образца 1,9%Pt/Al₂O₃ и 2,2 моль H₂/моль Pt для 0,6%Pt/Al₂O₃. На основании полученных зависимостей о величине хемосорбции метана и количестве выделившегося водорода было рассчитано отношение H/C у образующихся на образцах углеводородных фрагментов. Состав CH_x-частиц на поверхности всех катализаторов близок (H/C составляет 1,1-1,3 ат./ат.), что указывает на отсутствие влияния изменения количества металла на поверхности носителя на степень дегидрирования CH₄.

Для исследования реакционной способности хемосорбированных на поверхности исследуемых катализаторов углеводородных фрагментов CH_x, образованных из метана, при температуре 823 К в реактор был подан *n*-пентан. Установлено, что при совместном превращении метана и *n*-пентана с увеличением содержания платины от 0,6 до 1,9 % масс. происходит рост конверсии *n*-пентана с 58,4 до 66,7 %, изменение выхода углеводородных газов с 21,2 до 27,5 % масс., а также наблюдается значительное снижение выхода ароматических углеводородов с 17,0 до 11,0 % масс. (рис. 7). Вероятно, высокий выход аренов, который наблюдается для 0,6%Pt/Al₂O₃, связан с присутствием как более электронодефицитной платины на поверхности (Pt⁺), так и, возможно, с более оптимальным составом льюисовских кислотных центров носителя.

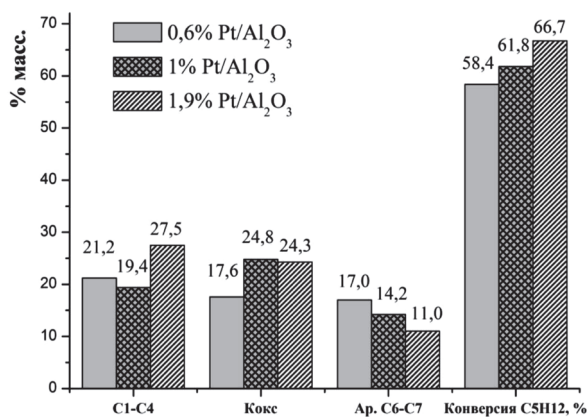


Рис. 7. Выход углеводородов при превращении метана и *n*-пентана в присутствии алюмоплатиновых катализаторов при температуре 823 К

Для катализатора 0,6%Pt/Al₂O₃ исследованы особенности превращения метана и *n*-пентана в диапазоне температур 763–803 К (рис. 8). Также для сравнения приведены каталитические данные, описанные ранее, для T=823 К. Установлено, что при увеличении температуры с 763 до 803 К происходит рост конверсии *n*-пентана с 37,8 до 52,1 %, выхода углеводородных газов с 12,0 до 17,5 % масс., кокса с 14,9 до 17,0 % масс., а также, наблюдается значительное увеличение выхода ароматических углеводородов с 8,8 до 15,5 % масс.

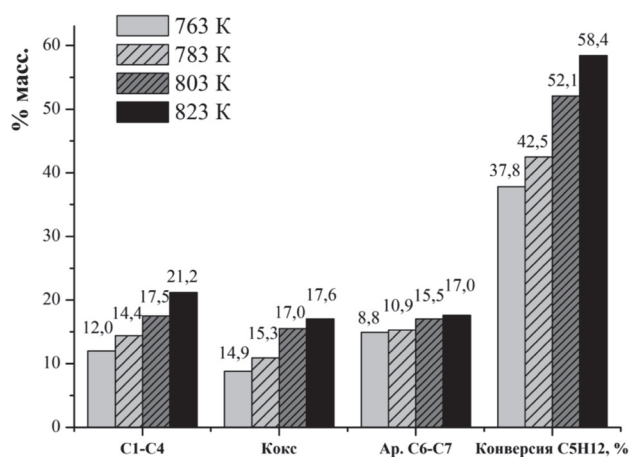


Рис. 8. Выход углеводородов при превращении метана и *n*-пентана в присутствии катализатора 0,6% Pt/Al₂O₃

Методом изотопной масс-спектрометрии получены данные по содержанию ¹³C в бензоле при температурах 783 К (Н/С=1,8 ат./ат.) и 823 К

(Н/С=1,2 ат./ат.). Изотопный состав показывает, что при 783 К 57 % C₆H₆ содержит 1 атом углерода ¹³C, а количество встроенных с поверхности катализатора ¹³CH_x углеводородных фрагментов составляет 6,0 %. В то время как при 823 К только 48 % образующегося бензола содержит 1 атом углерода ¹³C, а количество хемосорбированных ¹³CH_x углеводородных фрагментов, участвующих в его образовании, снижается до 3,8 %.

Заключение

Таким образом, в представленных исследованиях показано, что СН_x углеводородные фрагменты, образованные из метана проявляют реакционную способность в образовании ароматических углеводородов с *n*-пентаном на алюмоплатиновых катализаторах. При этом, чем выше отношение Н/С, тем большее количество фрагментов участвует в реакции. Также стоит отметить, что в опыте при 783 К количество прореагировавшего метана с *n*-пентаном составило 6,0 %, что близко к термодинамическому равновесию.

В тоже время, часть хемосорбированного метана образует неактивные углеродные формы, находящиеся на поверхности катализатора и представляющие собой графеновые структуры, которые получают не только из метана, но и в результате конденсации предшественников ароматических углеводородов, образовавшихся при взаимодействии с *n*-пентаном и недесорбированных в газовую среду. Однако, количество коксовых отложений на алюмоплатиновом катализаторе преимущественно ниже по сравнению с цеолитными системами.

Физико-химические исследования проведены на базе Омского регионального Центра коллективного пользования СО РАН (ОмЦКП СО РАН).

Работа выполнена при финансовой поддержке ФАНО России в соответствии с Программой фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013–2020 годы по направлению V.46, проект № V.46.2.4, этап 1 (Номер госрегистрации в системе ЕГИСУ НИОКТР АААА-А17-117021450095-1).

Литература

1. Лыков О.П., Шлихтер Э.Б. Газохимия. 2010. № 6 (16). с. 32–38.
2. Сторонский Н.М., Хрюкин В.Т., Митронов Д.В., Швачко Е.В. Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева. 2008. т. LII. № 6. с. 63.

3. Кирюшин П.А., Книжников А.Ю., Кочи К.В., Пузанова Т.А., Уваров С.А. Попутный нефтяной газ в России: сжигать нельзя, перерабатывать. М.: Всемирный фонд дикой природы (WWF). 2013. 88 с.
4. Mastalerz M. Future Energy (Second Edition). 2014. p. 145.
5. Boswell R., Yamamoto K., Lee S., Collett T., Kumar P., Dallimore S. Future Energy (Second Edition) Improved, Sustainable and Clean Options for our Planet. 2014. p. 159.
6. Новиков Ю.Н. Нефтегазовая геология. Теория и практика. 2013. т. 8. № 1.
7. Анишиц А.Г., Воскресенская Е.Н. Соросовский образовательный журнал. 1999. № 9. с. 38–43.
8. Arutyunov V.S., Strekova L.N. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 2017. v. 426. p. 326–342.
9. Мордкович В.З., Синева Л.В., Кульчаковская Е.В., Асалиева Е.Ю. Катализ в нефтеперерабатывающей промышленности. 2015. т. 15. № 5. с. 23–45.
10. Хасин А.А. Газохимия. 2008. № 2. с. 28–36.
11. Yide X., Xinhe B., Liwu L. Journal of Catalysis. 2003. v. 216. p. 386.
12. Wang L., Tao L., Xie M., Xu G. Catalysis Letters. 1993. v. 21. p. 35–41.
13. Брек Д.В. Цеолитные молекулярные сита. М.: Мир. 1976. 141 с.
14. Busca G. Microporous and Mesoporous Materials. 2017. v. 254. p. 3–16.
15. Majhi S., Mohanty Pr., Wang H., Pant K.K. Journal of Energy Chemistry. 2013. v. 22. p. 543–554.
16. Liu S., Wang L., Ohnishi R., Ichikawa M. Journal of Catalysis. 1999. v. 181. p. 175–188.
17. Wang D.Y., Kan Q.B., Xu N., Wu P., Wu T.H. Catalysis Today. 2004. v. 93–95. p. 75–80.
18. Marti'nez A., Peris E., Sastre G. Catalysis Today. 2005. v. 107–108. p. 676–684.
19. Liu H., Yang S., Wu S., Shang F., Yu X., Xu C., Guan J., Kan Q. Energy. 2011. v. 36. p. 1582–1589.
20. Liu H., Wu S., Guo Y., Shang F., Yu X., Ma Y., Xu C., Guan J., Kan Q. Fuel. 2011. v. 90. p. 1515–1521.
21. Mamonov N.A., Grigoriev D.A., Mikhailov M.N., Alkhitov S.A., Fadeeva E.V., Kustov L.M. Russian Chemical Reviews. 2013. т. 82. № 6. с. 567–585.
22. Vosmerikov A.V., Korobitsyna L.L., Kozlov V.V., Arbutzova N.V., Zaikovskii V.I., Zhuravkov S.P. Kinetics and Catalysis. 2011. т. 52. № 3. с. 427–433.
23. Chen L.Y., Lin L.W., Xu Z.S., Li X.S., Zhang T. Journal of Catalysis. 1995. v. 157. iss. 1. p. 190–200.
24. Shu Y., Ohnishi R., Ichikawa M. Journal of Catalysis. 2002. v. 206. iss. 1. p. 134–142.
25. Zang C.-L., Li S., Yuan Y., Zhang W.-X., Wu T.-H., Lin L.-W. Catal. Lett. 1998. v. 56. p. 207–213.
26. Ma D., Lu Y., Su L., Xu Z., Tian Z., Xu Y., Lin L., Bao X. J. Phys. Chem. 2002. v. 106. p. 8524–8530.
27. Ding W., Meitzner G.D., Iglesia E. Journal of Catalysis. 2002. v. 206. iss. 1. p. 14–22.
28. Ma S., Guo X., Zhao L., Scott S., Bao X. Journal of Energy Chemistry. 2013. v. 22. p. 1–20.
29. Song Y., Sun C., Shen W., Lin L. Catalysis Letters. 2006. v. 109. iss. 1–2. p. 21–24.
30. Song Y., Sun C., Shen W., Lin L. Applied Catalysis A: General. 2007. v. 317. iss. 2. p. 266–274.
31. Solymosi F., Csereny A., Szoke A., Bansagi T., Oszko A. J. Catal. 1997. v. 165. iss. 2. p. 150–161.
32. Luo W., Buijninx P.C.A., Weckhuysen B.M. Journal of Catalysis. 2014. v. 320. p. 33–41.
33. Козлов В.В., Коробицына Л.Л., Восмериков А.В., Зайковский В.И. Химия в интересах устойчивого развития. 2014. т. 22. № 6. с. 619–624.
34. Sayari A., Wang H.T., Goodwin Jr. J.G. Journal of Catalysis. 1985. v. 93. iss. 2. p. 209–476.
35. Hassan A., Sayari A. Applied Catalysis A: General. 2006. v. 297. p. 159–164.
36. Malinowski A., Ohnishi R., Ichikawa M. Catalysis Letters. 2004. v. 96. iss. 3–4. p. 141–146.
37. Liu H., Shen W., Bao X., Xu Y. Applied Catalysis A: General. 2005. v. 295. p. 79–88.
38. Su L., Liu L., Zhuang J., Wang H., Li Y., Shen W., Xu Y., Bao X. Catalysis Letters. 2003. v. 91. iss. 3–4. p. 155–167.
39. Tshabalala T.E., Coville N.J., Scurrrell M.S. Catalysis Communications. 2016. v. 78. p. 37–43.
40. Ohnishi R., Issoh K., Wang L., Ichikawa M. Studies in Surface Science and Catalysis. 2000. v. 130. p. 3603–3608.
41. Weckhuysen B.M., Wang D., Rosynek M. P., Lunsford J.H. Journal of Catalysis. 1998. v. 175. p. 338–346.
42. Vosmerikova A.V., Echevskii G.V., Korobitsyna L.L., Arbutzova N.V., Kodenev E.G., Velichkina L.M., Zhuravkov C.P. Kinetics and Catalysis. 2007. v. 48. iss. 3. p. 409–413.
43. Abdelsayed V., Smith M.W., Shekhawat D. Applied Catalysis A: General. 2015. v. 505. p. 365–374.
44. Vosmerikov A.V., Zaikovskii V.I., Korobitsyna L.L., Kodenev E.G., Kozlov V.V., Echevskii G.V. Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts. 2006. v. 162. p. 913–920.
45. Степанов А.А., Арбузова Н.В., Козлов В.В. Проблемы геологии и освоения недр. 2013. p. 78–80.
46. Fila V., Bernauer M., Bernauer B., Sobalik Z. Catalysis Today. 2015. v. 256. p. 269–275.
47. Козлов В.В., Коробицына Л.Л. Проблемы геологии и освоения недр. 2013. p. 59–60.
48. Vosmerikov A.V., Korobitsyna L.L., Kozlov V.V., Barbashin Y.E., Zaikovskii V.I., Echevskii G.V., Zhuravkov S.P. Kinetics and Catalysis. 2009. т. 50. № 5. с. 725–733.
49. Aboul-Gheit A.K., Awadallah A.E., Aboul-Enein A.A., Mahmoud A.H. Fuel. 2011. v. 90. iss. 10. p. 3040–3046.
50. Tian M., Zhao T.Q., Chin P.L., Liu B.S., Cheung A.S.-C. Chemical Physics Letters. 2014. v. 592. p. 36–40.
51. Liu B., Yang Y., Sayari A. Applied Catalysis A: General. 2001. v. 214. iss. 1. p. 95–102.
52. Zhang Y., Wang D., Fei J., Zheng X. Australian Journal of Chemistry. 2002. v. 55. I. 8. p. 531–534.
53. Kubota T., Oshima N., Nakahara Y., Yanagimoto M., Okamoto Y. Journal of the Japan Petroleum Institute. 2006. v. 49. iss. 3. p. 127–133.
54. Aboul-Gheit A.K., Awadallah A.E., El-Kossy S.M., Mahmoud A.H. Journal of Natural Gas Chemistry. 2008. v. 17. p. 337–343.
55. Vosmerikova L.N., Vosmerikov A.V., Barbashin Ya.E., Kozlov V.V., Zaikovskii V.I. Petroleum Chemistry. 2009. т. 49. № 1. с. 47–52.
56. Aboul-Gheit A.K., Awadallah A.E. Journal of Natural Gas Chemistry. 2009. v. 18. p. 71–77.

57. Burns S., Hargreaves J.S.J., Pal P., Parida K.M., Parija S. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2006. v. 245. p. 141–146.
58. Wang L.S., Xu Y.D., Wong S.-T., Cui W., Guo X. *Applied Catalysis A: General*. 1997. v. 152. p. 173–182.
59. Ngobeni M.W., Carley A.F., Scurrell M.S., Nicolaidis C.P. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2009. v. 305. p. 40–46.
60. Tshabalala T.E., Coville N.J., Scurrell M.S. *Applied Catalysis A: General*. 2014. v. 485. p. 238–244.
61. Kojima R., Kikuchi S., Ma H., Bai J., Ichikawa M. *Catalysis Letters*. 2006. v. 110. I. 1–2. p. 15–21.
62. Cheng X., Yan P., Zhang X., Yang F., Dai C., Li D., Ma X.-X. *Molecular Catalysis*. 2017. v. 437. p. 114–120.
63. Larachi F., Oudghiri-Hassani H., Iliuta M.C., Grandjean B.P.A., McBreen P.H. *Catalysis Letters*. 2002. v. 84. I. 3–4. p. 183–192.
64. Xie M.-s., Yang X., Chen W.-h., Tao L.-x., Wang X.-l., Xu G.-f., Wang L.-s., Xu Yi-de, Liu S.-t., Guo X.-x. *Studies in Surface Science and Catalysis*. 1997. v. 105. p. 869–876.
65. Shu Y., Xu Y., Wong S.-T., Wang L., Guo X. *Journal of Catalysis*. 1997. v. 170. p. 11–19.
66. Li W., Meitzner G.D., Borry III R.W., Iglesia E. *Journal of Catalysis*. 2000. v. 191. p. 373–383.
67. Belgued M., Paréja P., Amariglio A. *Nature*. 1991. v. 352. p. 789–790.
68. Koerts T., Deelen M.J.A., van Santen R.A. *J. Catal.* 1992. v. 138. p. 101–114.
69. Marceau E., Tatibouët J.M., Che M., Saint-Just J. *Natural gas conversion V, Studies in Surface Science and Catalysis*. 1998. v. 119. p. 247–252.
70. Belgued M., Amariglio A., Paréja P., Amariglio H. *J. Catal.* 1996. v. 159. p. 441–449.
71. Paréja P., Molina P., Amariglio A., Amariglio H. *Appl. Catal. A: Gen.* 1998. v. 168. p. 289–305.
72. Belgued M., Amariglio A., Lefort L., Paréja P., Amariglio H. *J. Catal.* 1996. v. 161. p. 282–291.
73. Karakaya C., Kee R.J. *Progress in Energy and Combustion Science*. 2016. v. 55. p. 60–97.
74. Moya S.F., Martins R.L., Schmal M. *Appl. Catal. A: Gen.* 2011. v. 396. p. 159–169.
75. Martins R.L., Baldanza M.A.S., Souza M.M.V.M., Schmal M. *Appl. Catal. A: Gen.* 2007. v. 318. p. 207–212.
76. Barrabés N., Föttinger K., Dafinov A., Medina F., Rupprechter G., Llorca J., Sueiras J.E. *Appl. Catal. B: Environ.* 2009. v. 87. p. 84–91.
77. Odier E., Schuurman Y., Zanthoff H., Millet C., Mirodatos C. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 2001. v. 133. p. 327–332.
78. Mueller V.H., Dudukovi'c M.P., Lo C.S. *Appl. Catal. A: Gen.* 2014. v. 488. p. 138–147.
79. Ota A., Kunkes E.L., Kröhnert J., Schmal M., Behrens M. *Appl. Catal. A: Gen.* 2013. v. 452. p. 203–213.
80. Szanyi J., Goodman D.W. *Rev. Sci. Instrum.* 1993. v. 64. p. 2350–2352.
81. Lee M.B., Yang Q.Y., Ceyer S.T. *J. Chem. Phys.* 1987. v. 87. p. 2724–2741.
82. Valden M., Pere J., Xiang N., Pessa M. *Chem. Phys. Lett.* 1996. v. 257. p. 289–296.
83. Yang Q.Y., Johnson A.D., Maynard K.J., Ceyer S.T. *J. Am. Chem. Soc.* 1989. v. 111. p. 8748–8749.
84. Beebe T.P., Goodman D.W., Kay B.D., Yates J.T. *J. Chem. Phys.* 1987. v. 87. p. 2305–2315.
85. Choudhary T.V., Goodman D.W. *Top. Catal.* 2002. v. 20. p. 35–42.
86. John J. Carey, Michael Nolan. *Applied Catalysis B: Env.* 2016. v. 197. p. 324–336.
87. Qiao Sun, Zhen Li, Aijun Du, Jiuling Chen, Zhonghua Zhu, Sean C. Smith. *Fuel*. 2012. v. 96. p. 291–297.
88. Ruirui Wang, Jingyu Ran, Wenjie Qi, Juntian Niu, Xuesen Du. *Computational and Theoretical Chemistry*. 2015. v. 1073. p. 94–101.
89. Yanyan Xi, Bili Chen, Xufeng Lin, Hui Fu, Chuangye Wang. *Computational and Theoretical Chemistry*. 2016. v. 1076. p. 65–73.
90. Zhu Z.W., Zheng Q.R. *Applied Thermal Engineering*. 2016. v. 108. p. 605–613.
91. John Russell, Peter Zapol, Petr Král, Larry A. Curtiss. *Chemical Physics Letters*. 2012. v. 536. p. 9–13.
92. Jingde Li, Eric Croiset, Luis Ricardez-Sandoval. *Journal of Mol. Catal. A: Chem.* 2012. v. 365. p. 103–114.
93. Голинский Д.В., Виниченко Н.В., Пашков В.В., Удрас И.Е., Кроль О.В., Талзи В.П., Белый А.С. *Кинетика и катализ*. 2016. т. 46. № 5. с 1–7.
94. Виниченко Н.В., Голинский Д.В., Белый А.С., Пашков В.В., Кроль О.В. *Химия в интересах устойчивого развития*. 2015. т. 23. № 6. с. 701–704.
95. Бухтияров В.И., Зайковский В.И., Каушин А.С., Анаников В.П. *Успехи химии*. 2016. т. 85. № 11. с. 1198–1214.
96. Пахомов Н.А. *Научные основы приготовления катализаторов: введение в теорию и практику*. Новосибирск: Изд-во СО РАН. 2011. 262 С.
97. Vinichenko N.V., Golinsky D.V., Pashkov V.V., Zatokina E.V., Dvoyan A.V., Gulyaeva T.I., Trenikhin M.V., Krol O.V., Belyi A.S. *Procedia Engineering*. 2016. v. 152. p. 101–109.
98. Tapin B., Epron F., Especel C., Ly B., Pinel C., Besson M. *Catalysis Today*. 2014. v. 235. p. 127–133.
99. Feio L.S.F., Hori C.E., Damyanova S., Noronha F.B., Cassinelli W.H., Marques C.M.P., Bueno J.M.C. *Applied Catalysis A: General*. 2007. v. 316. I. 1. p. 107–116.
100. Baranowska K., Okal J. *Applied Catalysis A: General*. 2015. v. 499. p. 158–167.
101. Pachatouridou E., Papista E., Pliopoulou E.F., Delimitis A., Goula G., Yentekakis I.V., Marnellos G.E., Konsolakis M. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2015. v. 3. I. 2. p. 815–821.
102. Carnevillier C., Epron F., Marecot P. *Applied Catalysis A: General*. 2004. v. 275. I. 1–2. p. 25–33.
103. Паукитис Е.А. *Оптическая спектроскопия в адсорбции и катализе. Применение ИК спектроскопии*. Новосибирск: Институт катализа СО РАН им. Г.К. Борескова, 2010, 54 С.
104. Паукитис Е.А. *Инфракрасная спектроскопия в гетерогенном кислотно-основном катализе*. Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние. 1992. 255 С.
105. Ivanov A.V., Stakheev A.Yu., Kustov L.M. *Russian Chemical Bulletin*. 1999. v. 48. I. 7. p. 1255–1260.
106. Смоликов М.Д., Шкуренок В.А., Яблокова С.С., Курьянов Д.И., Паукитис Е.А., Леонтьева Н.Н., Белый А.С., Дроздов В.А. *Катализ в промышленности*. 2016. т. 16. № 5. с. 51–59.