

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
«Федеральный исследовательский центр «Институт катализа
им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук»

На правах рукописи

Болтенков Вадим Владимирович

*Селективное окисление метана пероксидом водорода на
модифицированных переходными металлами цеолитах со
структурой MFI*

1.4.14. Кинетика и катализ

Диссертация на соискание ученой степени кандидата
химических наук

Научный руководитель
доктор химических наук, профессор
Таран Оксана Павловна

Новосибирск – 2025

Оглавление

Введение.....	4
Глава 1. Литературный обзор.....	10
1.1. Современные подходы к функционализации метана	10
1.1.1 Существующие промышленные методы функционализации метана	10
1.1.2. Функционализация метана в природе.....	12
1.2 Моделирование метанмонооксигеназ.....	20
1.2.1 Комплексы железа, как функциональные модели метанмонооксигеназ	20
1.2.2 Комплексы меди, как функциональные модели природных метанмонооксигеназ	24
1.3 Катализаторы на основе цеолитов для процесса селективного окисления метана	25
1.3.1 Газофазное окисление метана в присутствии катализаторов на основе цеолитов .	25
1.3.2 Пероксидное окисление метана и других легких алканов в присутствии катализаторов на основе цеолитов	30
1.4 Заключение по литературному обзору	45
Глава 2. Экспериментальная часть	47
2.1 Реактивы и материалы	47
2.2. Приготовление Fe- и Cu(Fe)-содержащих катализаторов со структурой MFI	47
2.2.1. Приготовление Fe-содержащих силикалитов	47
2.2.2. Активация Fe-содержащих катализаторов щавелевой кислотой.....	48
2.2.3. Приготовление Cu(Fe)-содержащих цеолитов.....	48
2.3. Физико-химические методы исследования катализаторов	50
2.4. Аналитические методы	51
2.5. Методики проведения катализических испытаний	52
2.5.1. Каталитическое разложение пероксида водорода	52
2.5.2. Каталитическое окисление метана пероксидом водорода.....	52
2.5.3. Каталитическое окисление интермедиатов пероксидом водорода.....	54
Глава 3. Окисление метана в присутствии Fe-содержащих катализаторов со структурой MFI	55
3.1. Исследование физико-химических характеристик Fe-содержащих силикалитов и цеолита H-ZSM-5	56
3.2. Разложение пероксида водорода в присутствии Fe–содержащих силикалитов и цеолита H-ZSM-5	64
3.3. Пероксидное окисление метана в присутствии Fe-содержащих силикалитов и цеолита H-ZSM-5	67

3.4 Пероксидное окисление метанола и муравьиной кислоты в присутствии Fe-содержащих цеолитов H-ZSM-5	76
3.5. Заключение по главе	81
Глава 4. Окисление метана в присутствии Cu(Fe)-содержащих катализаторов со структурой MFI	82
4.1. Исследование физико-химических характеристик Cu(Fe)-содержащих цеолитов H-ZSM-5	82
4.2. Разложение пероксида водорода в присутствии Cu(Fe)-содержащих цеолитов H-ZSM-5	91
4.3. Пероксидное окисление метана в присутствии Cu(Fe)-содержащих цеолитов H-ZSM-5	98
4.4. Изучение реакционных маршрутов пероксидного окисления метана на Cu(Fe)- и Fe-содержащих цеолитах	104
4.5. Кинетическое моделирование процесса пероксидного окисления метана в присутствии Fe- и Cu(Fe)-содержащих цеолитов со структурой ZSM-5	109
4.5.1. Уточнение кинетической схемы пероксидного окисления метана	109
4.5.2. Система дифференциальных уравнений, значения констант скоростей и граничные условия	110
4.5.3. Оценка кинетических параметров процесса	111
4.5.4. Расчет скорости растворения метана	112
4.5.5. Оптимизация значений кинетических параметров процесса и его граничных условий	113
4.6. Заключение по главе	116
Выводы	118
Список сокращений и условных обозначений	120
Список работ, опубликованных по теме диссертации	122
Литература	123
Приложение 1	140

Введение

Актуальность темы исследования. Поиск путей создания экологически чистых технологий, позволяющих наиболее эффективно использовать имеющиеся источники ископаемых углеводородов, является одной из самых важных задач современных фундаментальных исследований. Подход к переработке природного сырья, основанный на принципах ресурсосбережения, позволит заложить основы устойчивого развития промышленности и энергетики. Наиболее распространенным углеводородом на нашей планете является метан [1]. Объемы его воспроизводства в глобальном круговороте углерода составляют $\sim 10^9$ т в год [2]. Однако метан практически не используется как сырье для химической промышленности. Неэффективность вовлечения метана в производство других продуктов связано с проблемами его транспортировки и переработки [3]. Вместе с тем, метан, содержащийся в природном и попутных газах, является перспективным сырьем химической промышленности для получения ценных продуктов.

В настоящее время метан, составляющий основную часть природного газа, в основном используется в качестве топлива, в электроэнергетике, а также вовлекается в переработку путем его каталитической паровой конверсии в синтез-газ [1]. Главным препятствием на пути создания перспективных процессов переработки (функционализации) метана в химические соединения остается высокая энергоемкость такого метода его превращения [4]. Молекула CH_4 весьма инертна, энергия диссоциации связи C-H равна 440 кДж/моль [5]. Следовательно, процессы паровой конверсии метана протекают при высоких температурах и давлениях [6], что приводит к огромным затратам энергии. Вместе с тем, в природе существует пример успешной реализации процесса функционализации метана в мягких условиях. Бактерии-метанотрофы способны окислять метан кислородом воздуха с помощью ферментов метанмонооксигеназ (ММО), вводя его, таким образом, в цепочку своего метаболизма. Применение биомиметического (т.е. природоподобного) подхода к реализации процесса функционализации метана представляется наиболее перспективным способом решения многих проблем, связанных с высокой энергозатратностью химической трансформации молекулы CH_4 .

Поскольку именно ферментативный подход успешно реализован в природе, исследования в области поиска и создания эффективных катализаторов, содержащих природоподобные активные центры прямой активации метана в мягких условиях для его превращения в ценные продукты являются весьма актуальными [7-9].

Таким образом, исследование особенностей прямой функционализации метана путем окисления пероксидом водорода в мягких условиях с получением ценных органических

соединений в присутствии катализаторов на основе медь- и железосодержащих цеолитов является перспективным направлением исследований. Анализ современной литературы, посвященной прямой каталитической активации метана, выявил большой ряд нерешенных фундаментальных проблем. К числу наиболее острых задач относится необходимость выявления взаимосвязи между строением активного центра металлсодержащего цеолитного катализатора и его активностью в обсуждаемом процессе, а также выявление детального механизма реакции.

Степень разработанности темы исследования.

В настоящее время все большее внимание исследователей, работающих в области поиска путей функционализации метана привлекают каталитические системы на основе цеолитов, содержащих переходные металлы (железо, медь). Ранее в литературе была показана высокая перспективность таких каталитических систем для газофазной переработки метана с оксидом азота (I) в качестве окислителя [1, 10]. Вместе с тем применение медь- и железосодержащих цеолитов сделало возможным пероксидное окисление различных органических субстратов (фенолов, муравьиной кислоты и др.) в мягких условиях [11, 12]. Первое системное исследование пероксидного окисления метана на цеолитах, содержащих железо и медь, было выполнено около десяти лет назад английскими учеными (Hutchings и соавт.) [13], хотя сообщения о наличии активности железо- и медьсодержащих цеолитов и гидроксидных систем в пероксидном окислении метана появлялись и ранее [14-16]. Авторами работы [13] на основании данных ИК-спектроскопии, ЭСДО, EXAFS, XANES и квантово-химических расчетов методами функционала плотности, предложена модель биядерного железосодержащего центра, активного в реакции пероксидного окисления метана. Однако в данной модели, меди отведена роль ловушки радикалов, которая препятствует окислению жидких продуктов реакции. Этой же группой авторов была предложена схема превращения, включающая последовательное окисление метана через метилгидропероксид, метанол, муравьиную кислоту до углекислого газа. Однако данная схема не учитывает ряд известных из экспериментов продуктов реакции окисления метана, а также возможность параллельных маршрутов процесса.

Цель и задачи. Целью данной работы является функциональное моделирование ферментов типа метанмонооксигеназы в реакциях селективного пероксидного окисления метана, протекающих в водной среде, с использованием наноразмерных кластеров гидроксидов переходных металлов (Fe, Cu), закрепленных в алюмосиликатных (цеолитных) матрицах. Для достижения данной цели в рамках настоящей работы были поставлены следующие задачи.

Для достижения поставленной цели в настоящем исследовании решались следующие задачи.

1. Получение Fe-содержащих цеолитных катализаторов, перспективных для функционализации метана H_2O_2 , различающихся морфологией, составом и строением активного центра, исследование их физико-химических характеристик набором методов (ПЭМ, РФА, адсорбция N_2 , ЭСДО, ТПД NH_3).
2. Изучение особенностей протекания пероксидного окисления метана и параллельного процесса разложения H_2O_2 в присутствии Fe-содержащих катализаторов, с целью выявления взаимосвязей между составом и строением катализаторов, строением активного центра и катализической активностью.
3. Изучение особенностей протекания пероксидного окисления интермедиатов процесса окисления метана в присутствии Fe-содержащих катализаторов, с целью выявления маршрутов протекания реакции на различных Fe-центрах.
4. Получение Cu(Fe)-замещенных цеолитов типа ZSM-5, содержащих Cu-структуры различного строения, путем варьирования условий введения активного компонента, исследование их физико-химических характеристик набором методов (адсорбция N_2 , ЭСДО, ЭПР, ТПД NH_3), а также способности к образованию пероксокомплексов.
5. Изучение особенностей протекания в присутствии Cu(Fe)-содержащих катализаторов процесса пероксидного окисления CH_4 , для выявления взаимосвязей между составом и строением и активностью катализаторов.
6. Исследование реакционных маршрутов селективного пероксидного окисления CH_4 в присутствии Fe- и Cu(Fe)-содержащих цеолитов.

Научная новизна. Впервые показано, что кислотная активация железосодержащих цеолитов типа ZSM-5 приводит к увеличению каталитической активности в реакции пероксидного окисления CH_4 за счет образования наноразмерных активных центров Fe_xO_y . Активация щавелевой кислотой коммерческого ZSM-5-30 позволяет достичь удельной активности 340 ч^{-1} , превышающей большинство опубликованных к настоящему времени результатов более чем в 3,5 раза [13, 17-20].

Впервые детально изучены процессы окисления интермедиатов (CH_3OH и $HCOOH$) реакции пероксидного окисления CH_4 в инертной среде и в атмосфере субстрата. Предложены пути окисления CH_4 на различных Fe-содержащих активных центрах.

Впервые проведено исследование влияния строения Cu-содержащих центров, введенных в цеолит типа ZSM-5, на пероксидное окисление CH_4 . Установлено, что наибольшую активность в исследуемом процессе проявляют биядерные центры $[Cu_2(OH)_2]^{2+}$ с внекаркасным кислородом.

Показано, что основными интермедиатами реакции пероксидного окисления метана на Fe- и Cu-содержащих цеолитах типа ZSM-5 являются CH_3OOH , CH_3OH , $\text{CH}_2(\text{OH})_2$ и HCOOH . С использованием методов ^1H и ^{13}C ЯМР впервые, для данных систем, удалось зафиксировать образование надмуравьиой кислоты и метилформиата.

На основании полученных в работе и литературных данных предложена схема окисления метана H_2O_2 в присутствии Fe- и Cu-содержащих цеолитов типа ZSM-5. Установлено, что CH_3OOH является основным первичным продуктом окисления CH_4 . Установлено, что образование CH_3OH и HCOOH из CH_3OOH происходит по параллельным маршрутам.

Теоритическая и практическая значимость работы. Продемонстрирована возможность получения практически важных химических продуктов - CH_3OH и HCOOH - из CH_4 в мягких условиях (50°C). Это позволит существенно снизить эксплуатационные, энергетические и конструкционные затраты при функционализации CH_4 , традиционно проводимой при $\sim 1000^\circ\text{C}$. Разработанные катализаторы на основе Fe-содержащего цеолита ZSM-5 обеспечивают высокую селективность по муравьиной кислоте (до 84 мол.%) при высокой (до 75%) эффективности в использовании окислителя (пероксида водорода). Использование в работе промышленного цеолита ZSM-5 демонстрирует новые области его применения и решает задачу производства катализаторов для нового процесса.

Методология и методы исследования. Данная работа выполнена с использованием идей биомиметического подхода. Значительная часть исследования посвящена исследованию физико-химических свойств цеолитных катализаторов и их влиянию на процессы, протекающие в реакционном растворе. Для подтверждения химического и фазового состава, структуры активных центров, определения текстурных и кислотных характеристик были использованы РФА, ОЭС-ИСЭ, СЭМ, ПЭМ, ЭСДО и ЭПР, адсорбции N_2 и ТПД- NH_3 . Каталитические свойства катализаторов исследовались в статичном стеклянном реакторе и автоклаве с использованием методов ГХ, ВЭЖХ, ЯМР и УФ-вид спектроскопии.

Положения, выносимые на защиту.

1. Взаимосвязь каталитических свойств Fe- и Cu-содержащих цеолитов со структурой MFI в пероксидном окислении метана с составом и строением катализатора, а также строением активных Fe-содержащих центров.
2. Взаимосвязь активности и селективности Cu(Fe)-содержащих цеолитных катализаторов в пероксидном окислении CH_4 со структурой центров.
3. Схема реакционных путей пероксидного окисления метана в мягких условиях в присутствии Fe- и Cu(Fe)-содержащих цеолитов типа ZSM-5.

Личный вклад автора. Автор принимал непосредственное участие в постановке задач и разработке плана исследований, а также осуществил поиск и анализ литературных данных по теме диссертации. Автором были выполнены катализитические испытания Fe- и Cu- содержащих цеолитных катализаторов в реакциях разложения пероксида водорода, пероксидного окисления метана и пероксидного окисления интермедиатов процесса. Для исследования полученных газовых и жидкостных реакционных смесей, полученных в ходе катализитических испытаний, автором применялись такие аналитические методики как ГХ, ВЭЖХ и спектроскопия. Кроме того, автором было проведено математическое моделирование процесса пероксидного окисления метана с помощью программного пакета Mathcad. Автором была выполнена обработка и обобщение научных данных, полученных в ходе физико-химических исследований катализаторов и их катализитических испытаний, интерпретация и анализ полученной информации. Автор также принимал активное участие в обсуждении полученных результатов, их представлении на всероссийских и международных конференциях, а также в подготовке их к публикации.

Степень достоверности и апробация результатов. Достоверность результатов проведенных исследований основывается на применении современных физико-химических методов, воспроизводимости и согласованности экспериментальных данных. Результаты работы опубликованы в рецензируемых отечественных и зарубежных журналах, представлены на всероссийских и международных конференциях, свидетельствуя о достоверности в ходе научной экспертизы. Основные результаты работы докладывались на российских и международных конференциях, в числе которых III Всероссийская молодежная конференция «Успехи химической физики» 03-07 июля 2016, Черноголовка, Россия, Международный симпозиум по каталитическому преобразованию энергии и ресурсов 30 июня - 2 июля 2016, Сеул, Южная Корея, Научная конференция грантодержателей РНФ «Фундаментальные химические исследования XXI-го века» 20-24 ноября 2016, Москва, Россия, 8-ая Всероссийская цеолитная конференция «Цеолиты и мезопористые материалы: достижения и перспективы» 18-20 июня 2018, Уфа, Россия, 8-я Токийская конференция по передовой каталитической науке и технологии 05-10 августа 2018, Токио, Япония, III Российский конгресс по катализу «Роскатализ-2017» 22-26 мая 2017, Нижний Новгород, Россия, I школа молодых ученых «Новые каталитические процессы глубокой переработки углеводородного сырья и биомассы», 13-15 ноября 2017, Новосибирск, Россия, V международная школа-конференция молодых ученых «Катализ: от науки к промышленности» 25-29 сентября 2018, Томск, Россия, 4-й Международный симпозиум по катализу чистой энергии и устойчивой химии, 09-11 июля 2018, Бильбао, Испания, VII Международная научно-техническая конференция «Альтернативные источники сырья и

топлива» 28-30 мая 2019, Минск, Беларусь, 14-й Европейский конгресс по катализу «Катализ без границ» 18-23 августа 2019, Ахен, Германия, III школа молодых Новые каталитические процессы глубокой переработки углеводородного сырья и биомассы», 1-4 октября 2019, Красноярск, Россия, XI Международная конференция «Механизмы каталитических реакций» 07-11 октября 2019, Сочи, Россия, IV Российский конгресс по катализу «РОСКАТАЛИЗ», 20-25 сентября 2021, Казань, Россия, IV школа молодых Новые каталитические процессы глубокой переработки углеводородного сырья и биомассы», 29 сентября-2 октября 2021, Красноярск, Россия.

Публикации

Результаты опубликованы в 4 статьях в рецензируемых российских и зарубежных журналах, 1 главе монографии и 19 тезисах докладов.

Структура и объем работы

Работа изложена на 142 страницах, состоит из 4 глав и содержит 43 рисунка, 13 таблиц и содержит 198 библиографических ссылок.

Глава 1. Литературный обзор

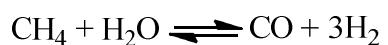
1.1. Современные подходы к функционализации метана

1.1.1 Существующие промышленные методы функционализации метана

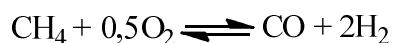
Промышленная переработка метана в полезные химические продукты затруднена высокой стабильностью этого соединения. Молекула метана симметрична, не имеет дипольного момента и функциональных групп, что обуславливает её химическую инертность. Активация связи С-Н метана в газовой фазе происходит при высокой температуре, поэтому прямое превращение метана протекает по радикальным реакциям, характеризующимся низкой селективностью по целевым продуктам [21, 22]. В связи с этим, в настоящее время, промышленные технологии переработки метана в полезные химические вещества и жидкое топливо являются многостадийными [8]. На первой стадии метан превращают в его галогенпроизводные [10] или синтез-газ [23]. Синтез-газ, состоящий из смеси молекулярного водорода и монооксида углерода, перерабатывают в метanol [24] или в углеводороды в процессе Фишера-Тропша, при температурах 423-623 К и давлениях 10-100 бар [25]. Синтез-газ является также сырьем для оксо-процесса, применяемого для получения длинноцепочечных альдегидов и спиртов [26] и процесса Габера-Боша, используемого для производства аммиака в качестве источника водорода [23].

Технология получения синтез-газа разрабатывается и совершенствуется на протяжении многих десятилетий и к настоящему моменту уже является оптимизированной, особенно для многотоннажных производств. Можно выделить три основных варианта процесса получения синтез-газа:

1. Паровой риформинг (1050-1250 К, 20-30 бар) [23, 27]:



2. Окси-риформинг (>1000 К) [28, 29]:



3. Углекислотный (сухой) риформинг (>1000 К, 1 бар) [30]:



Первые два процесса нашли широкое применение в промышленности. Сухой риформинг метана представляется весьма привлекательным с точки зрения экологии, благодаря превращению двух основных парниковых газов [30], но эффективность этой технологии пока недостаточно высока для промышленного применения.

Одним из наиболее известных промышленных процессов переработки синтез-газа является процесс MTG (methanol-to-gasoline – метанол-в-бензин), разработанный компанией ExxonMobil [1]. Синтез-газ, полученный из природного газа, превращается в метанол с последующей его селективной переработкой в смесь ароматических продуктов, кипящих в температурном диапазоне бензина. Существует еще несколько примеров промышленных процессов, основанных на переработке синтез-газа и получивших коммерческое развитие, в том числе, следующие.

1. Процесс TIGAS компании Haldor Tørsøe, основанный на совмещении синтеза метанола и его превращении в C_{5+} углеводороды (бензин) за один проход без выделения метанола в качестве промежуточного продукта.
2. Технология MOGD компании Mobil Oil, обеспечивающая получение углеводородов бензиновой и дизельной фракции из метанола.
3. Процесс MTP компании Lurgi, позволяющий перерабатывать метанол в пропилен [31].
4. В технологии МТО (methanol to olefins), разработанной компаниями UOP и Norsk Hydro, получаются в основном этилен и пропилен, используемые в качестве сырья для производства полимеров [32].
5. Процесс синтеза срединного дистиллята SMDS (Shell middle distillate synthesis) из синтез-газа, созданного компанией Shell [33]. В этом процессе синтез-газ, полученный из природного газа, подвергается двум последовательным этапам каталитической переработки: 1) посредством синтеза Фишера-Тропша до высокомолекулярных парафинов, 2) до 85% парафинов посредством гидрокрекинга перерабатывают в бензин и керосин (средний дистиллят).

За последнее десятилетие были открыты несколько коммерческих предприятий основанных на процессе SMDS, например, проекты Shell Pearl GTL и Sasol Oryx GTL в Катаре, проект Sasol Chevron Escravos GTL в Нигерии [6]. Данные предприятия используют отдаленные месторождения природного газа в качестве сырья для стадии риформинга. В 2010 году общий объем производства синтез-газа составил $5,2 \cdot 10^8 \text{ м}^3$ в сутки, из которых более 1/5 объема производилось из природного газа [10]. Анализ экономики подобных технологий показывает, что большая часть капиталовложений связана с получением синтез-газа [6]. Это ограничивает коммерческое использование процессов получения синтез-газа с использованием отдаленных и небольших источников метана, например, попутных нефтяных газов, транспортировка которых становится экономически неэффективной. В связи с этим, попутные газы сжигают, что оказывает крайне негативное воздействие на окружающую среду. Отмеченные недостатки традиционных технологий, связанные с низкой

энергоэффективностью и невозможность активного вовлечения небольших источников метана в крупнотоннажные процессы, делают поиск новых способов переработки метана, в том числе технологий его прямой функционализации (активации) в химическое сырье без стадии получения синтез-газа перспективным направлением исследований.

1.1.2. Функционализация метана в природе

Как уже отмечалось выше, метан является одним из основных соединений в мировом круговороте углерода с объемами воспроизводства $\sim 10^9$ т в год [2]. Метановый цикл включает в себя как метановыделяющие бактерии (метаногены), так и метанпоглощающие (метанотрофы) [34, 35]. Метан может фиксироваться различными видами бактерий как в анаэробных, так и в аэробных условиях. Анаэробное окисление метана микроорганизмами остается малоизученным. Несмотря на то, что первые свидетельства о его существовании были обнаружены еще в середине 60-х годов XX века, первые убедительные доказательства появились лишь в последние десятилетия [35]. Исследователями были обнаружены микроорганизмы, которые способны окислять метан в анаэробных условиях с использованием сульфат-, нитрат- и нитрит-анионов в качестве терминальных акцепторов электронов. [34, 36]. Наиболее распространенным и изученным является процесс с сульфатами в качестве окислителя, что объясняется доступностью данного аниона, однако следует отметить, что с термодинамической точки зрения он не является самым выгодным (изменение стандартной энергии Гиббса $\Delta G^\circ = -21$ кДж/моль)[37]:



Исследователи предполагают существование двух возможных ферментативных механизмов анаэробного окисления метана. В первом случае, реакция протекает на никельсодержащей метаногеназе - метилкоферменте M-редуктазе (MCR) [38]. Вторым ферментом, окисляющим метан в анаэробных условиях, является медьсодержащая метанмооксигеназа, которая обеспечивает жизнедеятельность N_2 -образующих метанотрофов [39].

Аэробные метанотрофные бактерии, которые окисляют метан с участием ферментов – метанмооксигеназ изучены гораздо более детально. Данные бактерии окисляют метан до метанола на первой стадии своего метаболизма (рисунок 1) [40]. Известны два вида метанмооксигеназ – растворимая или цитоплазматическая железосодержащая (sMMO) и нерастворимая или мембранные связанные медьсодержащая ММО (pMMO) [41]. sMMO, в отличии от pMMO, синтезируется лишь у нескольких видов метанотрофов и только в случае недостатка меди [42].

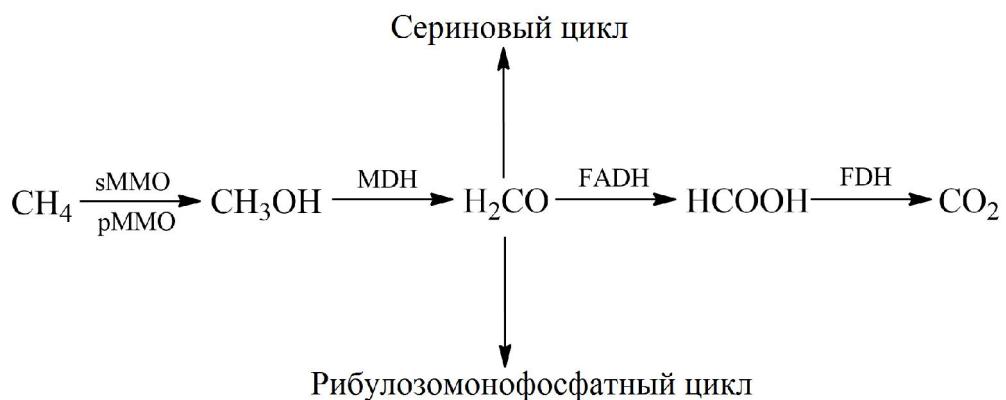


Рисунок 1. Полная схема метаболизма метанотрофов. sMMO – растворимая метанмонооксигеназа, pMMO – мембраносвязанная метанмонооксигеназа, MDH – метанолдегидрогеназа, FADH – формальдегиддегидрогеназа, FDH – формиатдегидрогеназа [40].

1.1.2.1. Растворимая метанмонооксигеназа

Железосодержащая sMMO, в отличие от pMMO, является относительно хорошо изученным ферментом, благодаря легкости его выделения и стабильности вне живого микроорганизма. sMMO обладает очень широкой субстратной специфичностью и способна окислять более 50 органических соединений (ароматические и циклические углеводороды, линейные алканы, алкены и др.). При этом следует отметить, что растворимая железосодержащая метанмонооксигеназа гораздо активнее реагирует с небольшой молекулой метана, чем с высшими углеводородами, а в случае разветвленных алканов реакция идет по концевым группам, что может свидетельствовать о ключевом влиянии стерических ограничений, а не прочности связи C-H, на скорость реакций с участием sMMO, [4].

sMMO представляет собой многокомпонентный фермент, состоящий из: 1) гидроксилазы (methane monooxygenase hydroxylase, ММОН), выполняющей функции окисляющего субстрата; 2) редуктазы (methane monooxygenase reductase, MMOR), обеспечивающей доставку электронов к активному центру фермента; и 3) регуляторного белка (component B of methane monooxygenase, ММОВ) [43, 44]. Установлено, что ММОН является гомодимером ($\alpha\beta\gamma$)₂, состоящим из трех субъединиц α , β и γ , из которых только в субъединице α находится биядерный активный центр железа [45, 46]. MMOR состоит из кофермента FAD и ферредоксина, которые обеспечивают перенос двух электронов с NADH на активный центр ММОН [47, 48]. В свою очередь перенос электронов между MMOR и ММОН обеспечивает регуляторный белок ММОВ за счет своей деформации в присутствии

субстрата. Этот же механизм обеспечивает доступ субстрата к активному центру фермента, в неактивированном состоянии закрытому регуляторным белком [49-51].

Как уже отмечалось выше, кофактор растворимой метанмонооксигеназы представляет собой биядерный железный комплекс [45, 46, 52]. Активный железный центр фермента стабилизируется остатками аминокислот – двумя остатками гистидина и четырьмя остатками глутаминовой кислоты. Мостик между атомами железа, который сохраняется на протяжении всего катализитического цикла, образуется карбоксилатной группой одного из остатков глутаминовой кислоты. Помимо карбоксилатной группы, катионы железа могут образовывать до двух мостиков, связываясь с экзогенными гидроксо- или аква-группами. Железосодержащий кофактор растворимой метанмонооксигеназы имеет четыре внутренних координационных места, которые в спокойном (ферри-) состоянии заняты НО-группами и с помощью которых образуются активные кислородсодержащие интермедиаты [44, 53].

Катализитический цикл sMMO имеет некоторое сходство с катализитическим циклом цитохрома P450 (рисунок 2) [40, 43, 54].

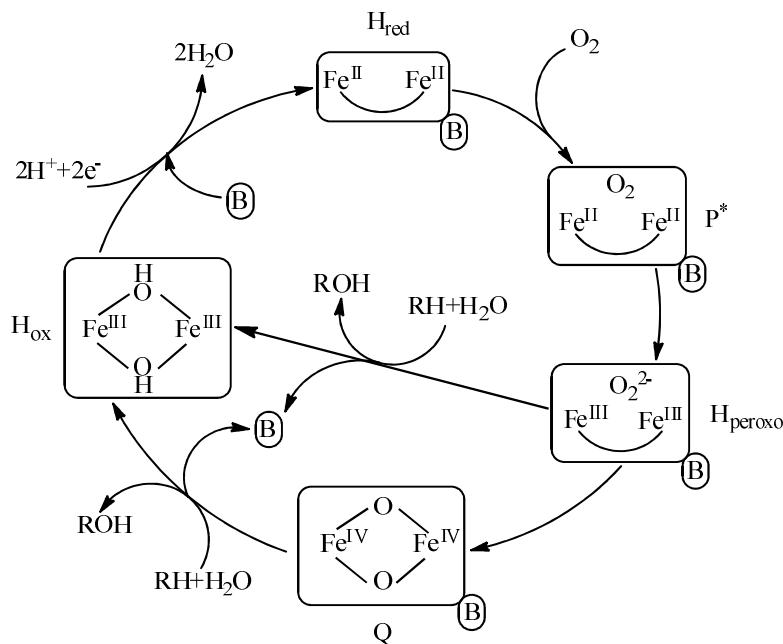


Рисунок 2. Катализитический цикл растворимой метанмонооксигеназы и регуляторного белка ММОВ (B) [54].

В начале цикла происходит передача пары электронов с NADH с помощью MMOR на окисленный биядерный центр $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-}\text{Fe}^{\text{III}}$ (H_{ox}), в результате чего катионы Fe^{III} в активном центре восстанавливаются до Fe^{II} . Для переноса электронов редуктаза связывается с центром гидроксилазы, именуемым «каньон» [46]. Однако в дальнейшем данный перенос электронов нежелателен и его останавливает регуляторный белок ММОВ. Контроль происходит за счет

конкурентного связывания ММОВ с центрами «каньона» и покрытием данным белком электрон-транспортных пор [55]. Далее активный центр $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{II}}$ (H_{red}) активируется молекулярным кислородом [56]. O_2 и CH_4 транспортируются к активному центру через гидрофобную полость фермента [57]. Открытие полости облегчается связыванием с регуляторным белком за счет комплексообразования ММОН-ММОВ, которое в свою очередь контролируется восстановлением $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-Fe}^{\text{III}}$ активного центра до $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{II}}$, инициирующим аллостерические изменения [58]. После реакции с кислородом биядерный железный центр образует цис- и транс- μ -(1,2)-пероксо интермедиаты, обозначенные P^* и H_{peroxo} соответственно на рисунке 2. Данные интермедиаты являются очень нестабильными, в связи с чем их структура, до сих пор, до конца не установлена [59-61].

Предполагается, что соединение H_{peroxo} самопроизвольно преобразуется в интермедиат Q посредством распада связи O–O. Интермедиат Q является ключевым интермедиатом каталитического цикла sMMO, его структура приведена на Рисунке 3.

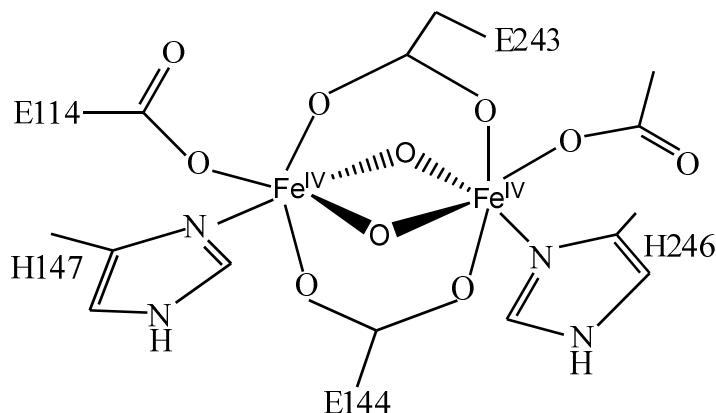


Рисунок 3. Структура интермедиата Q, содержащая два атома Fe^{IV} соединенные двумя мостиковыми атомами кислорода. E114, E144, E243 – остатки глутаминовой кислоты, H147, H246 – остатки гистидина [62].

В литературе обсуждаются два возможных механизма превращения H_{peroxo} в Q. Выделяют либо гомолитический [63, 64], либо гетеролитический [65, 66] разрыв связи O–O в H_{peroxo} . В случае, когда акцептором O_2 являются ионы железа, а активация молекулы кислорода протекает без участия протонов, реализуется гомолитический механизм. Активный центр при гетеролитическом механизме образуется при передаче двух протонов мостиковому пероксидному лиганду [4], в результате чего образуется молекула воды [40]. Учитывая предложенные варианты механизма, авторы обзора [4] предположили, что наиболее вероятен гомолитический разрыв O–O связи при образовании интермедиата Q, с равным распределением двух электронов между атомами кислорода в O–O связи пероксо-

интермедиата $H_{\text{перох}}^{\cdot}$. Однако, авторы обзора [67] не исключают возможность последующего перераспределения электронной плотности между центрами интермедиата Q, приводящего к образованию более реакционноспособного активного центра Fe(V)/Fe(III). Кинетические исследования интермедиата Q показали, что скорость его образования не зависит от присутствия метана в системе, однако скорость его расходования, в свою очередь, прямо пропорциональна концентрации субстрата. Данные наблюдения могут свидетельствовать о взаимодействии именно интермедиата Q с метаном, и его роли, как ключевого интермедиата активации связи C-H [4].

1.1.2.2. Мембраносвязанная метанмонооксигеназа

В отличие от растворимой железосодержащей sMMO, мембраносвязанная (нерасторимая) медьсодержащая pMMO остается недостаточно изученной, что обусловлено сложностью ее выделения и нестабильностью вне живых клеток. К особенностям pMMO можно отнести высокую субстратную специфичность, регио- и стереоселективность [68].

Доказано, что pMMO состоит из трех субъединиц α , β и γ , сгруппированных в тримерный комплекс $(\alpha\beta\gamma)_3$. Субъединица α (pmoB) характеризуется молекулярной массой 47 кДа, β (pmoA) - 24 кДа, γ (pmoC) - 22 кДа [68, 69] (рисунок 4).

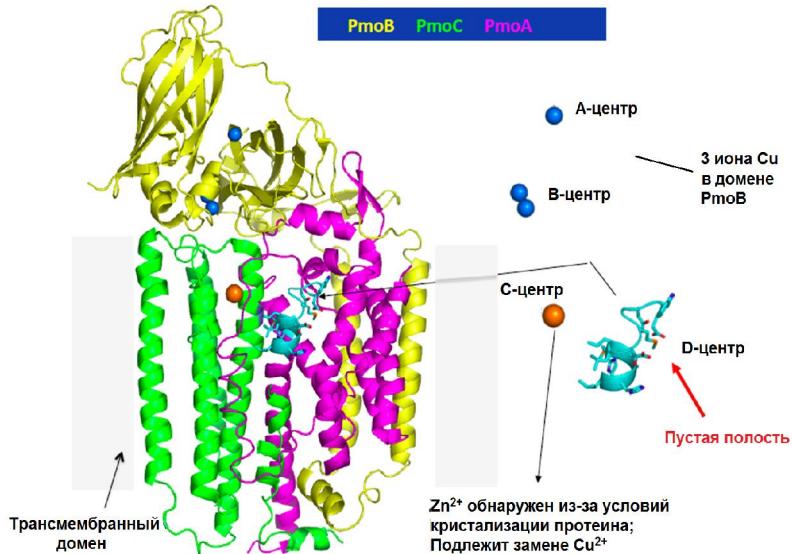


Рисунок 4. Структура мембраносвязанной метанмонооксигеназы pMMO [68].

Роль и структура кофакторов pMMO изучены недостаточно и обсуждаются в литературе [70]. Согласно данным работы [40], для функционирования данного фермента необходимо присутствие ионов меди. Однако в некоторых исследованиях утверждается [71, 72], что в ходе активации молекулярным кислородом только железосодержащий кофактор способен образовывать металлоксено комплексы, необходимые для разрыва прочной связи C-

Н в молекуле метана и его функционализации [40]. Достоверно установлено, что в составе каждого протомера $\alpha\beta\gamma$ содержатся три металлических центра А, В и С, химическая структура которых схематично приведена на рисунке 5.

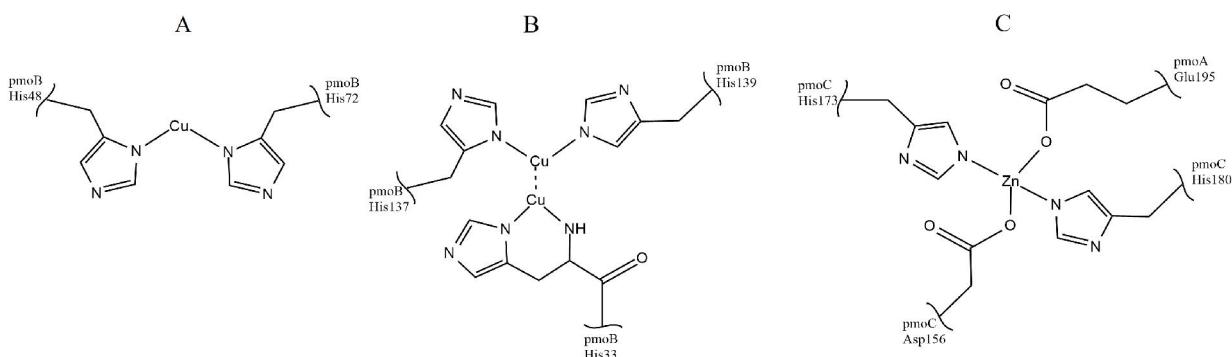


Рисунок 5. Металлсодержащие кофакторы А, В и С мембраносвязанной метанмонооксигеназы [4].

Центры А и В находятся в растворимой области рмоБ, центр С находится в мембране рмоС [4]. Моноядерный центр А представляет собой комплекс катиона меди(II) с двумя гистидиновыми лигандами His48 и His72. Биядерный медьсодержащий центр В координирован тремя молекулами гистидина; причем две молекулы гистидина (His137 и His139) через терминальную азотную группу остатка имидазола образуют координационную связь с одним из катионов меди, а третья молекула гистидина (His33) через аминогруппу и азот остатка имидазола координируют второй катион меди. Данные о структуре центра С достаточно противоречивы. Так, в работах [40, 68] высказано предположение о том, что центр С состоит из катиона цинка, скоординированного двумя молекулами гистидина и двумя карбоксилатными группами глутаминовой и аспаргиновой кислот. Однако такой моноядерный центр был обнаружен только в кристаллических структурах рММО [73]. Авторы работы [63] предположили, что катион цинка входит в рММО, заменяя нативные металлические катионы, из цинксодержащего буфера, в котором проводят монокристаллический рост рММО, выделенной из метанотрофов [73]. Авторы показали, что добавление ионов цинка к мембранны-связанной или очищенной рММО приводит к замене ионов меди и ингибированию фермента из-за блокировки протонной транслокации [73] или переноса электронов [74].

В литературе также имеется гипотеза о существовании еще одного, трехядерного, центра меди. В выделенной рММО существует «пустая» гидрофильная полость (центр D), состоящая из остатков аминокислот His38, Met42, Asp47, Asp49, Glu100 субъединицы β и Glu154 субъединицы γ [75, 76]. В составе выделенной кристаллической рММО ионов

металлов в центре D обнаружено не было. Однако для рММО, связанной с клеточной мембраной и содержащей полный набор из ~15 ионов меди, на месте «пустой» полости был идентифицирован трехъядерный медный центр [77, 78]. В работах [68, 79] предложена компьютерная модель центра D, содержащего три атома меди (рисунок 6).

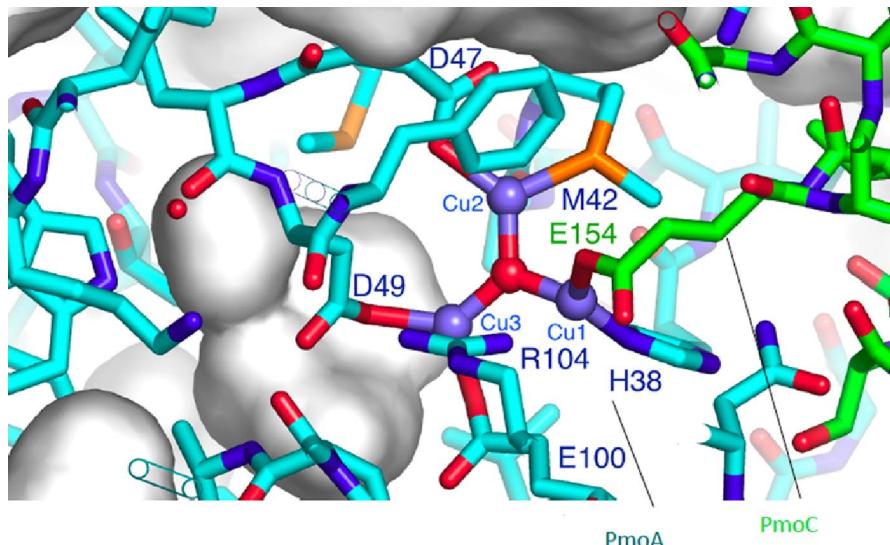


Рисунок 6. Модель трехъядерного кластера меди в центре D [79].

Помимо ионов меди, расположенных в центрах A-D, в рММО содержится еще 6-7 ионов меди в восстановленной форме, расположенных в С-концевом домене субъединицы α (Е-кластер). Данные ионы обладают очень высоким окислительно-восстановительным потенциалом. Несмотря на то, что катионы меди Е-кластера не участвуют в активации кислорода, они способны передавать восстановительный эквивалент биядерному медьсодержащему центру В при образовании H_2O_2 из O_2 [40]. В связи с этим было выдвинуто предположение, что данные ионы меди служат резервуаром восстановительных эквивалентов для поддержания каталитического цикла рММО [79, 80].

Отсутствие ясного понимания структуры мембраннысвязанной метанмонооксигеназы существенно ограничивает экспериментальные исследования механизмов и кинетики каталитического цикла рММО. Однако на основе современных представлений о структуре металлических центров и биомиметике трехъядерного кластера меди в D-центре в работе [40] был предложен гипотетический механизм каталитического цикла мембраннысвязанной метанмонооксигеназы (рисунок 7).

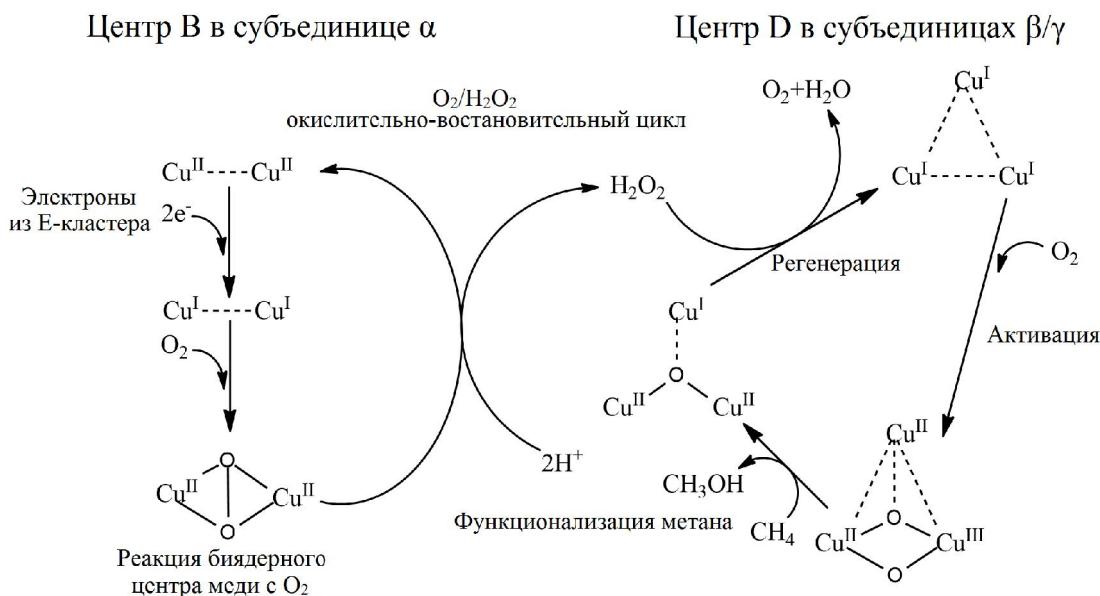


Рисунок 7. Предполагаемый катализитический цикл рММО [40].

В начальный момент времени, рММО содержит семь восстановленных ионов меди, занимающих А-Д-центры и семь дополнительных ионов Cu(I) в Е-клusterе. Трехъядерный D-центр непосредственно отвечает за функционализацию метана. После активации Cu(I)Cu(I)Cu(I) центра молекулярным кислородом и переноса кислорода в молекулу метана, «отработанный» катализитический центр регенерируется молекулой H₂O₂. Пероксид водорода образуется на восстановленном биядерном комплексе меди центра В в результате его взаимодействии с O₂. Молекула кислорода, полученная после регенерации D-центра в дальнейшем может вновь вовлекаться в образование H₂O₂. В свою очередь ионы меди в Е-клusterе являются донорами восстановительных эквивалентов для цикла образования пероксида водорода [40]. Общую реакцию окисления метана на рММО можно записать как:

$CH_4 + O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow CH_3OH + H_2O$. Таким образом, природные ферменты класса метанмонооксигеназ являются высокоорганизованными, высокоэффективными и селективными катализитическими системами. Функциональное моделирование природных метанмонооксигеназ с помощью простых искусственно синтезированных систем, несомненно, является фундаментальной научной задачей и одновременно имеет большую практическую значимость.

1.2 Моделирование метанмонооксигеназ

1.2.1 Комплексы железа, как функциональные модели метанмонооксигеназ

Создание эффективных функциональных моделей sMMO до сих пор является сложной нетривиальной задачей. Одной из главных целей данного направления исследований является создание высоковалентного биядерного бис(μ-оксо)Fe(IV) комплекса, который способен контролируемо гидроксилировать метан, не затрагивая при этом органические лиганды из собственной координационной сферы. Нерешенной является также проблема регенерации биядерных комплексов Fe(II) после окисления субстрата. Как правило, после переноса атома кислорода из комплекса бис(μ-оксо)Fe(IV) образуется биядерный комплекс Fe(III). Для создания эффективного каталитического цикла необходимо добавление подходящего восстанавливающего агента, однако это уменьшит активность биядерного комплекса Fe(IV) [40].

До настоящего времени в большинстве работ использовались биядерные комплексы железа как структурные и спектральные модели sMMO. Однако существуют единичные исследования, в которых воспроизводятся функциональные модели для окисления метана. Еще до того как была идентифицирована структура активного центра sMMO, в работе [81] метан удалось окислить молекулярным кислородом на силикагеле, модифицированном путем самосборки имидазольными группами с комплексами железа. Данная система продемонстрировала невысокую эффективность. Поэтому авторы синтезировали комплекс $[Fe_2O(2,2'-bipy)_2(OBz)_2(H_2O)_2](ClO_4)_2$ (біру-бипиридин), содержащий лабильные координационные места в координационной сфере железа [82]. Исследования показали, что данный комплекс способен активировать молекулу метана при комнатной температуре в присутствии H_2O_2 и предположили, что активный феррильный интермедиат в данном комплексе образуется за счет гетеролитического распада координированного пероксида водорода [83]. Созданные позже простейшие биядерные комплексы железа с общей формулой $[Fe_2OL_4(H_2O)_2](ClO_4)_4$, и лигандами L (2,2'-бипиридин, 5-нитро-1,10-фенантролин, 4,4'-ди-(хлорметил)-2,2'-бипиридин, 1,10-фенантролин, 4,4'-диметил-2,2'-бипиридин) позволили подтвердить данный вывод об активности биядерного комплекса железа [84]. Протекание реакции по двухэлектронному феррильному механизму подтверждалось зависимостью каталитической активности комплекса от природы лиганда, сохранением конфигурации активного центра при окислении геометрических изомеров диметилциклогексана, а также образованием эпоксидов при окислении алканов [85].

Авторы работы [86] проводили исследование биядерного μ -оксокомплекса железа. В качестве лиганда в данном комплексе использовали 1-карбоксиметил-4,7-диметил-1,4,7-триазациклононан (рисунок 8).

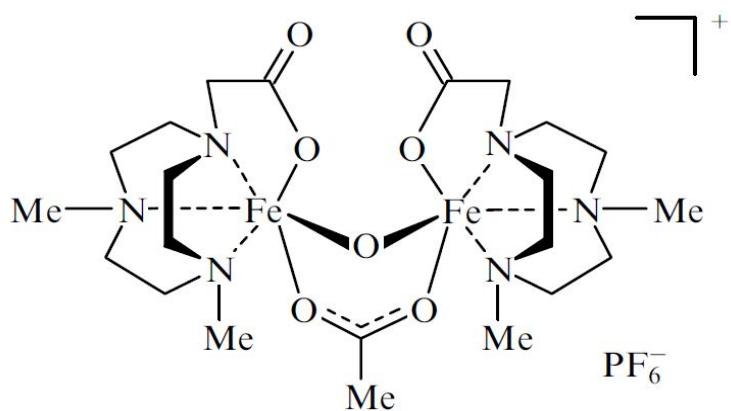


Рисунок 8. Структура биядерного μ -оксокомплекса железа с 1-карбоксиметил-4,7-диметил-1,4,7-триазациклононаном в качестве лиганда [86].

Авторы установили, что данный биядерный железный μ -оксокомплекс способен активировать и окислять молекулу метана пероксидом водорода в водной среде при температурах 50–80°C. В качестве продуктов в ходе реакции были обнаружены метилгидропероксид и метanol. Авторы пришли к выводу о существовании реакции металлокислородных интермедиатов, участвующих в реакции окисления алканов пероксидом водорода в растворе ацетонитрила, который был сделан на основании экспериментальных данных о селективности и стереоспецифичности данной катализитической системы.

В литературе указывают, что нестабильность Fe-содержащих μ -оксомостиковых комплексов в водной среде является их существенным недостатком. [87]. Для решения данной проблемы Trukhan и соавт. [88] использовали полидетантный динуклеирующий каркасный лиганд для стабилизации биядерного μ -оксокомплекса железа (рисунок 9).

Авторы показали методом массспектрометрии с ионизацией распылением в электрическом поле, что при окислении метана пероксидом водорода, комплекс сохраняет свою биядерную структуру. Проведение экспериментов в среде H_2O^{18} показало включение изотопа кислорода в продукты окисления, что может свидетельствовать о реализации механизма, характерного для действия метанмонооксигеназ. Однако, создать активный комплекс в восстановленной форме, по аналогии с sMMO, не удалось, так как подобный комплекс оказался неактивным из-за искажения своей структуры.

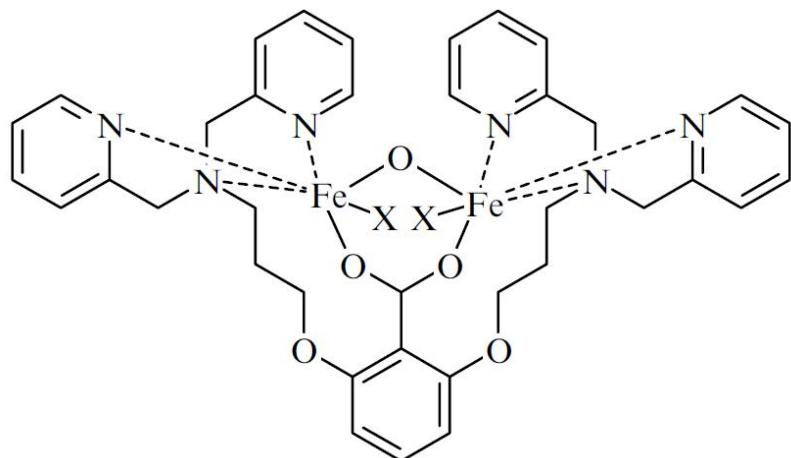


Рисунок 9. Структура биядерного μ -оксокомплекса железа $[Fe_2O(5)X_2](ClO_4)_2$ (X -лабильный лиганд (H_2O или $1/2$ карбоксилата)) [88].

Существуют другие подходы к созданию активных биядерных комплексов железа, активных в окислении метана. Так, Sorokin и соавторы [89] при синтезе N-мостикового комплекса совместили биядерность sMMO и порфириновое окружение моноядерного фермента цитохрома P450 (рисунок 10).

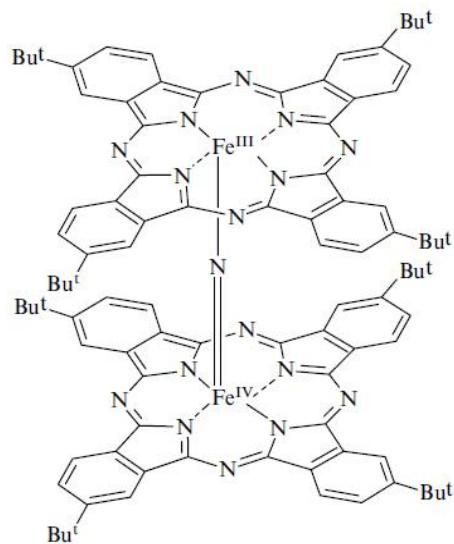


Рисунок 10. Строение биядерного N-мостикового тетра-(трет-бутил)фталоцианинового комплекса железа [89].

Синтезированные комплексы продемонстрировали способность окислять метан пероксидом водорода при температурах 25-60°C. В качестве продуктов реакции были обнаружены метanol, формальдегид и муравьиная кислота с общим выходом 30-50% в расчете на количество окислителя (H_2O_2). Авторами, с помощью спектральных и изотопных методов исследования, были обнаружены два активных интермедиата активного центра

комплекса (пероксидный $[\text{HOO}-\text{Fe}^{\text{III}}(\text{PcBu}_4^t)-\text{N}=\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{PcBu}_4^t)]$ и феррильный $[\text{O}=\text{Fe}^{\text{V}}(\text{PcBu}_4^t)-\text{N}=\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{PcBu}_4^t)] \leftrightarrow [\text{O}=\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{PcBu}_4^t)^+-\text{N}=\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{PcBu}_4^t)]$), которые аналогичны активным интермедиатам в катализитическом цикле растворимой метанмонооксигеназы [90]. Авторы отмечают, что взаимодействие пероксидов с комплексами железа до сих пор является предметом дискуссий в литературе. Железные моноядерные комплексы могут инициировать образование свободных радикалов путем гомолитического расщепления пероксидной связи O-O, что приводит к неселективному свободнорадикальному окислению. В случае гетеролитического расщепления связи O-O образуются высоковалентные оксиды железа, такие как, $\text{LFe}^{\text{IV}}=\text{O}$ и $\text{L}^+\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ (L - лиганд). При этом для моноядерных порфириновых комплексов железа характерен именно гомолитический механизм с образованием более мягкого окислителя $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ и радикала [91]. В тоже время, активация пероксидов биядерными порфириноподобными комплексами еще недостаточно изучена. Возможные пути реакции в системе $(\text{FePc}^t\text{Bu}_4)_2\text{N}-\text{H}_2\text{O}_2$ приведены на рисунке 11.

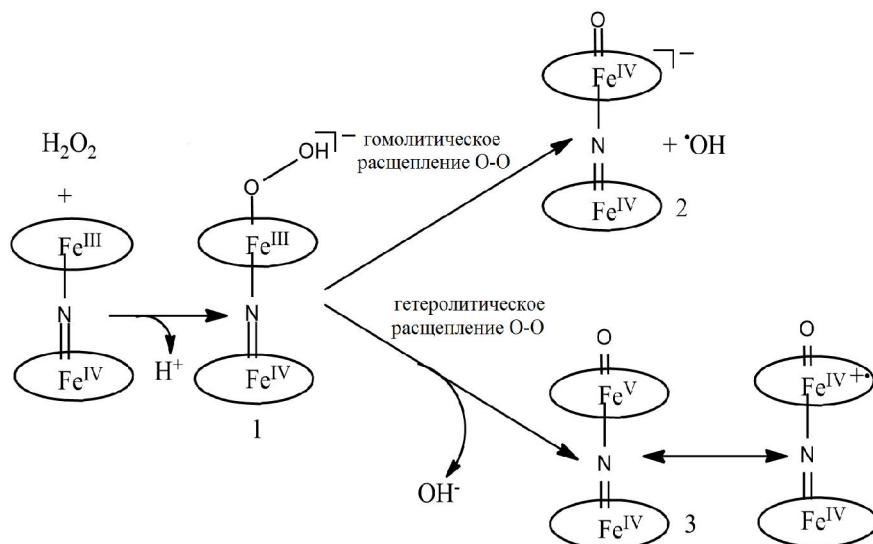


Рисунок 11. Предполагаемый механизм активации H_2O_2 биядерным комплексом $(\text{FePc}^t\text{Bu}_4)_2\text{N}$ [89].

Согласно рисунку 11, гидропероксо-комплекс 1, образующийся при взаимодействии $(\text{FePc}^t\text{Bu}_4)_2\text{N}$ и H_2O_2 , может подвергаться гомолитическому или гетеролитическому расщеплению O-O с образованием комплекса 2 и гидроксильного радикала или комплекса 3, соответственно. Комплекс 1 отрицательно заряжен, что должно способствовать образованию комплекса 3 с высвобождением OH^- . Реализация данного маршрута и отсутствие радикалов в системе подтверждается авторами высокой стабильностью фталоцианиновых лигандов, реакциями с изотопом ^{18}O и анализом кинетических кривых [92].

1.2.2 Комплексы меди, как функциональные модели природных метанмооксигеназ

В отличие от биядерных железных комплексов, с помощью которых, хоть и со многими оговорками, но частично удалось сконструировать функциональные модели сММО, создание подобных комплексов меди по-прежнему является сложнейшей задачей. Одним из основных препятствий для этого является нестабильность Cu–O₂ интермедиатов в условиях окружающей среды. В природных оксигеназах активные центры защищены белковой гидрофобной полостью, которая не дает разрушаться активному центру. Как следствие, большинство биомиметических медных систем способны завершить только один оборот окисления субстрата [40]. Относительно недавно, авторам работы [93] удалось стабилизировать Cu–O₂ интермедиаты в каркасе из пористого оксида кремния без разрушения лигандов медного комплекса в присутствии окислителя, но данная система оказалась неактивной в процессах окисления.

Liu и соавторы иммобилизовали бис-(μ -оксо) комплекс $[\{\text{Cu(III)}\text{Imph}\}_2(\mu\text{-O})_2]^{2+}$, где Imph – гистидиноподобный лиганд бис-(4-имидаэтилметил)-бензиламин), на наночастицах мезопористого оксида кремния и протестировали его в каталитическом превращении толуола в бензиловый спирт и бензальдегид. Иммобилизованный комплекс Cu(II)Иmph активировали восстановлением Cu(II) до Cu(I), после чего окисляли молекулярным кислородом, приводя к виду $[\{\text{Cu(III)}\text{Imph}\}_2(\mu\text{-O})_2]^{2+}$. Авторы показали, что данные комплексы способны катализировать аэробное окисление алифатической связи C–H толуола с получением бензилового спирта и, в дальнейшем, бензальдегида. Следует отметить, что переокисление продуктов до бензойной кислоты не наблюдалось. Авторы предполагают [94], что пространственные и геометрические ограничения в каналах носителя защищают двуядерный медный комплекс от диссоциации после переноса кислорода. Более того, данный комплекс регенерируется молекулой кислорода. Предложенная каталитическая система оказалась способна проводить окисление органического субстрата при комнатной температуре без добавления восстановительных агентов, за исключением небольших количеств инициатора, восстанавливавшего Cu(II) до Cu (I) в начале реакции. Катализатор продемонстрировал заметную активность в нескольких циклах реакции.

Функциональное моделирование природный медьсодержащих метанмооксигеназ, в данный момент сдерживается сложностями с изучением активного центра и каталитического цикла ферментов. В связи с этим на данный момент создание действующих моделей фермента ограничивается единичными случаями и требует значительных усилий научного сообщества в этом направлении в дальнейшем.

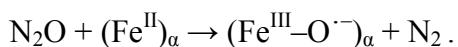
1.3 Катализаторы на основе цеолитов для процесса селективного окисления метана

Цеолиты находят широкое применение в промышленности. Это связано с их уникальными свойствами, обусловленными наличием на их поверхности множества бренстедовских и льюисовских кислотных центров. Данные центры могут выступать как в роли активных центров в кислотно-основных каталитических реакциях, так и закреплять металлы в цеолитной матрице, взаимодействуя с катионами переходных металлов. Особую роль играют размеры пор цеолитов. Они соизмеримы с размером органических молекул, благодаря чему цеолиты могут выступать в роли селективных сорбентов. Размер пор и каналов и структура цеолитов могут изменяться как в зависимости от условий приготовления, так и в зависимости от макроскопических свойств материала, что позволяет широко варьировать свойства данного материала для конкретной реакции. Благодаря высокой устойчивости структуры цеолита и закрепленных на нем комплексов, катализаторы на основе цеолитов могут использоваться в агрессивных средах, в том числе и водных.

1.3.1 Газофазное окисление метана в присутствии катализаторов на основе цеолитов

1.3.1.1 Fe-содержащие катализаторы

Отдельным интересным и перспективным направлением исследований, представляют системы построенные на основе так называемых α -центров на поверхности железосодержащих цеолитов ZSM-5 [95]. Во время активации Fe-ZSM-5 при высокой температуре происходит восстановление Fe^{III} до Fe^{II} с образованием поверхностных комплексов $(\text{Fe}^{\text{II}})_{\alpha}$, (α -центры) стабилизированных цеолитной матрицей [96]. α -Центры способны взаимодействовать с оксидом азота (I) с образованием α -кислорода, который в свою очередь способен активировать связь C-H в молекуле метана и окислять его до метанола [97]:



Панов Г.И. с соавторами обнаружили, что активные α -центры кислорода обладают широкой субстратной специфичностью и способны окислять как метан, так и другие насыщенные углеводороды, бензол, монооксид углерода, водород. При этом в процессе окисления субстрата α -центры способны легко регенирироваться и, практически в полностью, возвращаются в свое исходное состояние $(\text{Fe}^{\text{II}})_{\alpha}$. Одним из ограничений α -центров является то, что данный тип центров не может образовываться под воздействием кислорода. Энергия диссоциации связи O–O в молекуле кислорода практически в два раза ниже энергии связи α -O–Fe α -центра, которая достигает 251 кДж/моль [4]. Благодаря тому, что при образовании поверхностных комплексов α -кислорода и при его взаимодействии с субстратами происходит обмен двумя электронами, можно провести параллель с процессами

протекающими на растворимых железосодержащих метанмонооксигеназах, в ходе которых происходит образование феррильных интермедиатов, которые, в свою очередь взаимодействуют с алканами. Механизм образования поверхностных комплексов, их способность активировать метан при комнатной температуре с образованием метанола, а также кинетические характеристики процесса окисления, протекающего на центрах α -кислорода, позволили авторам [98] рассматривать систему $(Fe^{II})_\alpha$ на поверхности цеолита как биомиметический аналог железосодержащей ММО.

Однако необходимо подчеркнуть, что структура активных центров $(Fe^{II})_\alpha$ и $(FeO)_\alpha$, а также механизм оксигенирования метана остаются недостаточно изученными [99]. Основные трудности в исследовании этих активных центров заключаются в сложности их изучения спектроскопическими методами из-за большого вклада неактивного железа и наличия большого разнообразия его форм. Выдвигались предположения о биядерной [98] и моноядерной [100] структуре α -центров. На основании данных, полученных методом мессбауэровской спектроскопии, в работах [98, 101] обнаружено, что спектральные параметры гидратированных центров $(Fe^{III})_\alpha$ и $(Fe^{II})_\alpha$ на поверхности цеолита сходны с соответствующими параметрами окисленной и восстановленной форм железосодержащей метанмонооксигеназы. Продолжая эту аналогию, авторы предположили, что железные α -центры имеют биадерную структуру, по аналогии с растворимой ММО. Обнаруженные методом мессбауэровской спектроскопии долгоживущие интермедиаты $(FeO)_\alpha$ были интерпретированы как аналоги интермедиатов Р и Q растворимой ММО [102]. Один из них, аналог интермедиата Р, с изомерным сдвигом $\delta = 0,58$ мм/с предположительно имеет структуру пероксида, тогда как аналог интермедиата Q, согласно спектральному сдвигу $\delta = 0,38$ мм/с, должен иметь структуру $Fe^{III}-O^\cdot$ (формально являющуюся феррильным комплексом $Fe^{IV}=O$). С помощью метода центр-селективной спектроскопии, широко применяемого в биоорганической химии, была продемонстрирована моноядерная структура α -центров [99]. Установленный магнитный круговой дихроизм частиц $(Fe^{II})_\alpha$ показал, что они представляют собой моноядерные, высокоспиновые центры $Fe(II)$ в квадратном окружении. В свою очередь, реакционноспособный интермедиат $\alpha-O$ представляет собой моноядерный центр $Fe^{IV}=O$, исключительная реакционная способность которого обусловлена ограничениями координационной геометрии, накладываемой решеткой цеолита [99].

Дальнейшее детальное изучение Fe-содержащих цеолитных систем спектральными методами и методами расчета функциональной плотности позволило определить активность оксильного радикала $Fe^{III}-O^\cdot$, изомера $Fe^{IV}=O$, в окислении связи C–H [103, 104]. Однако авторами работ [105, 106] методом мессбауэровской спектроскопии было обнаружено, что на поверхности железосодержащих цеолитов присутствуют два типа центров $(Fe^{II})_\alpha$, которые,

после взаимодействия с N_2O , образуют два типа интермедиатов, которые исчезают при добавлении метана [105, 106]. Однако авторы отмечают, что оба промежуточных активных интермедиата $(\text{FeO})_\alpha$ либо обрадают сопоставимой реакционной способностью, либо быстро взаимопревращаются, что было установлено в ходе кинетических испытаний. Авторы работы [107], на основе исследований методами электронной спектроскопии диффузного отражения и спектроскопии комбинационного рассеивания, выдвинули предположение, что одному из предполагаемых интермедиатов $(\text{FeO})_\alpha$ принадлежит полоса при 867 cm^{-1} , которая соответствующая колебаниям $\nu(\text{O}-\text{O})$ в биядерном пероксиде.

Авторы работы [95] предложили механизм как квазикаталитического, так и катализитического окисления метана на α -центрах (рисунок 12).

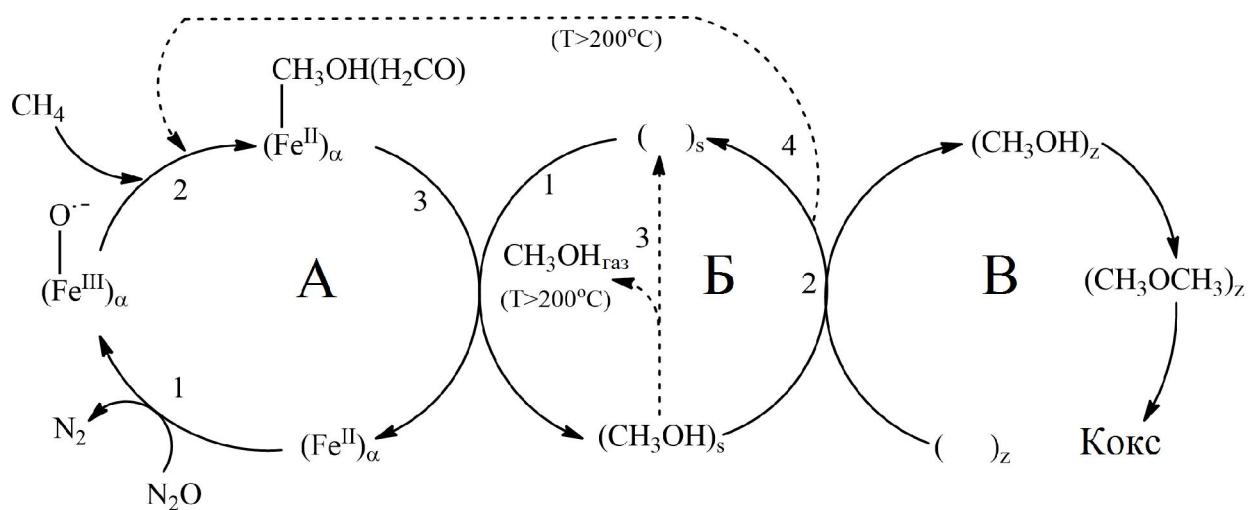


Рисунок 12. Механическая схема квазикаталитического и катализитического окисления

метана. Сплошные линии указывают пути, которые присутствуют как в квазикаталитическом, так и в катализитическом режимах реакции. Пунктирные линии отображают шаги, которые присутствуют только в катализитическом режиме. $(\text{Fe}^{\text{II}})_\alpha$ – α -центр железа, $(\)_S$ – сорбционные центры цеолита, $(\)_Z$ – кислотные центры цеолита [95].

Схема включает два замкнутых цикла А и Б и открытый цикл В. Цикл А отвечает за окисление метана до метанола. Он включает в себя генерацию центров α -кислорода из N_2O (стадия А₁), окисление метана (стадия А₂) и перенос метанола с α -центров на соседние центры S (этап А₃). Цикл Б обеспечивает накопление метанола на участках S и его миграцию на кислотные центры Z зоны В, которые образуются на стадии А₁ из цеолитной решетки и, возможно, с помощью неактивных форм Fe. Предполагается, что эти кислотные центры катализируют образование кокса из метанола. Основным отличием катализитической реакции от ее квазикаталитического аналога является наличие стадии, в ходе которой продукты десорбируются в газовую фазу (стадия Б₃). Авторы отмечают, что вклад этой стадии

незначителен. Это делает возможным миграцию метанола и его накопление на поверхности Fe-ZSM-5, что способствует коксообразованию.

1.3.1.2 Cu-содержащие катализаторы

В структуре медьсодержащих цеолитов типа ZSM-5 были обнаружены центры, подобные α -центрам железосодержащих цеолитов [108]. При высокотемпературной обработке в инертной атмосфере медьсодержащего цеолита типа ZSM-5 образуются центры $(\text{Cu}^{\text{I}})_\alpha$, которые способны взаимодействовать с N_2O с образованием α -кислородных центров ($\alpha\text{-O}_{\text{Cu}}$). Центры $\alpha\text{-O}_{\text{Cu}}$ способны селективно окислять метан до метанола в мягких условиях, аналогично $(\text{FeO})_\alpha$ [97]. В отличие от железосодержащих α -центров, центры типа $\alpha\text{-O}_{\text{Cu}}$ способны образовываться не только в результате взаимодействия с N_2O , но и с молекулярным O_2 [109]. Отличительная особенность медьсодержащих центров заключается в их способности окислять метан лишь при температурах выше 100°C , в то время как центры $(\text{FeO})_\alpha$ катализируют упомянутый процесс даже при отрицательных температурах [97].

По результатам спектральных исследований, Schoonheydt с соавторами выдвинули предположение, что активным центром в Cu-ZSM-5 является бис(μ-оксо)комплекс меди, который характеризуется полосой поглощения при 22700 cm^{-1} в ЭСДО [109]. Расчеты модели активного комплекса в Cu-ZSM-5 методом теории функционала плотности предсказывали существование центров другой структуры, таких как $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ -пероксо-комплексы меди [110]. Посредством исследования методами спектроскопии резонансного комбинационного рассеивания, абсорбционной спектроскопии и в сочетании с теоретическими квантовыми расчетами позволили однозначно определить природу ($\alpha\text{-O}_{\text{Cu}}$), как биядерного комплекса $[\text{Cu}-\text{O}-\text{Cu}]^{2+}$ с изогнутой геометрией (рисунок 13) [111].

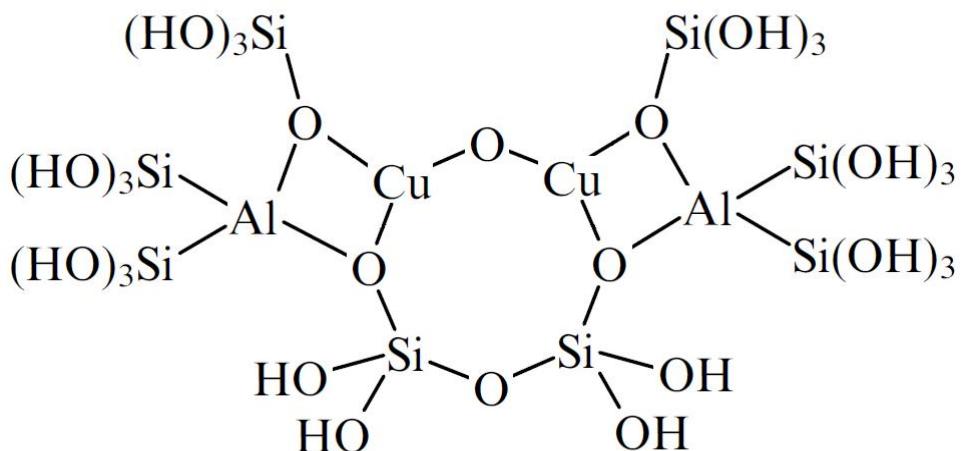


Рисунок 13. Строение активного центра ($\alpha\text{-O}_{\text{Cu}}$) на медьсодержащем ZSM-5 [111].

Предложенное строение активного центра задается структурой цеолитной матрицы. При использовании в качестве носителя цеолита типа морденита значительно увеличивается активность катализатора и выход метанола. В медьсодержащих катализаторах на основе морденита также была обнаружена полоса поглощения при 22700 см^{-1} , характерная для двухядерных Cu-оксо-кластеров Cu-ZSM-5, но точная структура активных центров в Cu-MOR детально не исследовалась [112]. Исследования проводили и с цеолитами других структурных типов. Авторы работы [113] показали, что медьсодержащие цеолиты типов бета и феррьеит являются активными в селективном окислении метана. Следует отметить, что для данных цеолитов не было обнаружено спектральной полосы поглощения, характерной для бис(μ-оксо)комплексов меди, из чего можно сделать вывод о существовании других медных активных центров, активных в окислении метана. В работе [114] авторы сообщили о высокой активности медьсодержащих цеолитов и цеолитоподобных структур, а именно Cu-SSZ-13, Cu-SSZ-16, Cu-SSZ-39 и SAPO-34, медь в которых стабилизируется в имеющихся 8-членных кольцах цеолита. Эти результаты подчеркивают важность структуры носителя для стабилизации Cu-содержащих активных центров, эффективных в окислении метана.

Как предположили авторы работы [115], высокоактивным комплексом, участвующим в реакции газофазного окисления метана до метанола, является бис(μ-оксо)комплекс меди, предшественником которого, в свою очередь, является $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-пероксо-}\text{Cu}_2^{\text{II}}$ комплекс с полосой поглощения при 29000 см^{-1} в ЭСДО. По мере протекания реакции при движении к переходному состоянию, структура комплекса становится все более ассиметричной, что приводит к образованию оксильного интермедиата $\text{Cu}^{\text{III}}\text{O}^\cdot$, реакционная способность которого сопоставима с кислородными радикалами [4]. Два электрона, участвующие в разрыве пероксидной связи, поставляются окружающими ионами меди, не участвующими в формировании α-центров (рисунок 14).

В настоящее время проводятся исследования, нацеленные на создание цеолитных катализаторов, содержащих трехъядерные кластеры меди, по аналогии с предполагаемыми трехъядерными кластерами медьсодержащей метанмонооксигеназы. Авторы работы [116] предположили, что в катализаторе на основе цеолита типа морденит активные центры представляют собой трехъядерные Cu-оксо-кластеры, закрепленные на двух каркасных катионах алюминия. Природа трехъядерных Cu-оксо-кластеров была подтверждена методом рентгеновской абсорбционной спектроскопии и расчетами методом теории функционала плотности. Примечательно, что данная система дает на порядок больший выход метанола, чем системы, содержащие бис(μ-оксо)комpleксы меди, что делает её весьма перспективной.

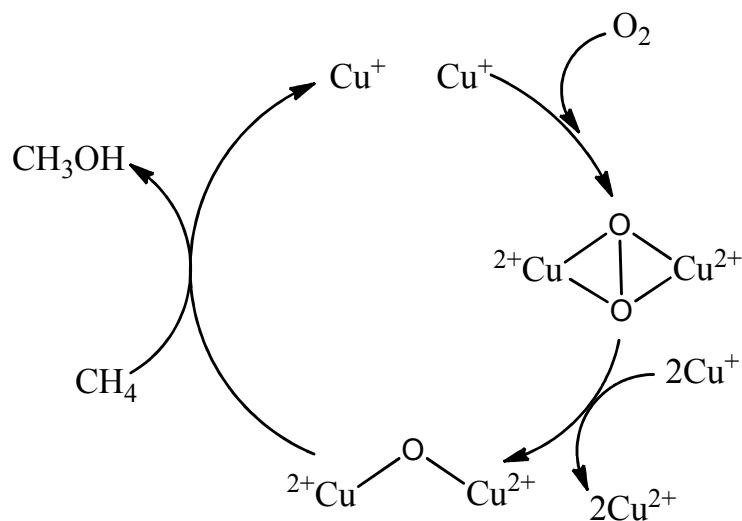


Рисунок 14. Механизм окисления метана на (α - O_{Cu}) Cu-ZSM-5 [4].

Таким образом, газофазное окисление метана до оксигенатов молекулярным кислородом или кислородом, входящим в состав активного центра при окислительной активации, изучено для Fe- и/или Cu-содержащих катализаторов на основе цеолитов и цеолитоподобных структур. Для них предложены как моноядерные, так и би- и триядерные активные центры катионов Fe и Cu, в качестве возможных моделей центров, ответственных за активацию и превращение метана метанмонооксигеназами. Несмотря на то, что жизнедеятельность большинства метанотрофов протекает в водных средах или при высокой влажности, селективное окисление метана в водной среде практически не исследуется. Газофазное окисление требует дополнительных стадий, таких как активация катализатора (которая зачастую проходит при относительно высокой температуре) и удаление продуктов с поверхности катализатора, что значительно усложняет процесс и не позволяет его реализовать на практике.

1.3.2 Пероксидное окисление метана и других легких алканов в присутствии катализаторов на основе цеолитов

1.3.2.1 Механизмы и кинетика пероксидного окисления органических субстратов

Последние четыре десятилетия ведутся интенсивные исследования механизмов жидкофазных реакций окисления пероксидом водорода в мягких условиях [117-119]. Пероксид водорода это идеальный в экологическом отношении окислитель, не генерирующий при использовании токсичные отходы, малотоксичный и легко транспортируемый [120]. При взаимодействии молекулы пероксида водорода с ионами переходных металлов, например, с железом или медью, происходит процесс восстановления и генерируются крайне реакционноспособные супероксидные и гидроксильные радикалы.

Данный процесс является ключевым в реакциях глубокого окисления органических субстратов. Однако образование радикалов, имеющих высокую реакционную способность, ограничивает возможности использования пероксида водорода для селективного окисления органических субстратов.

Разложение пероксида водорода протекает параллельно с реакциями окисления органических субстратов, в том числе и метана, что может влиять на селективность и эффективность процесса, поэтому целесообразно детально рассмотреть механизмы реакции, кинетику процесса и состав частиц в гомогенных системах с пероксидом водорода. Гомогенные системы на основе железа являются наиболее полно изученными и, в значительной степени, модельными для понимания основных процессов пероксидного окисления, протекающих в водной среде в присутствии как гомогенных, так и гетерогенных катализаторов.

Сычев и Исаак в обзоре [119] обобщили обширный экспериментальный материал, полученный разными авторами по системе Fe-H₂O₂. Они провели детальный анализ механизма систем Fe²⁺-H₂O₂ (реагент Фентона) и Fe²⁺-H₂O₂-субстрат, кинетических закономерностей разложения H₂O₂ аква-ионами Fe³⁺. В результате авторами были предложены различные реакционные схемы разложения H₂O₂ на аква-ионах железа (II), выделены элементарные стадии, их последовательность и зависимость от различных условий проведения реакции. Важная роль в системе Fe²⁺-H₂O₂ отводится способу генерирования OH•-радикалов. В таблице 1 приведены реакции, которые протекают в системе Фентона.

Для системы Fe²⁺-H₂O₂ в диапазоне pH > 2 и соотношении пероксида водорода и катализатора 0,5 < [H₂O₂]/[Fe²⁺] < 200 предполагается совокупность последовательных реакций: 1, 10, 17, 15, 16, 11. При соотношении [H₂O₂]/[Fe²⁺] от 0,5 до 3*10⁶ наблюдается равенство скоростей стадий инициирования и продолжения цепи и разложение пероксида водорода идет по циклическому ион-радикальному механизму. В случае когда [H₂O₂]/[Fe²⁺] > 3*10⁶ реализуется радикально-цепной механизм со стадиями инициирования (1), продолжения (17, 18) и обрыва цепи (15 и/или 16)).

Механизм разложения пероксида водорода отличается при протекании реакции на аква-ионах Fe³⁺ в кислой среде (система Раффа). В данном случае реализуется радикально-цепной механизм, что подтверждается ингибирующим действием различных органических веществ, обнаружением в системе Fe³⁺-H₂O₂ OH-радикалов и существованием стадий одноэлектронного переноса, которые включают окислительно-восстановительный цикл $Fe^{3+} \xrightleftharpoons[-e]{e} Fe^{2+}$ [119]. Из всех возможных стадий процесса для систем с аква-ионами Fe³⁺, подобных системе Раффа в действительности реализуется лишь небольшая последовательность реакций (таблица 2).

Таблица 1. Реакции в системе Fe^{2+} - H_2O_2 .

№	Реакция	№	Реакция
Процессы с участием Fe^{2+}		Процессы с участием $\cdot\text{OH}$, HO_2^\cdot	
1	$\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \cdot\text{OH} + \text{OH}^-$	17	$\cdot\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2^\cdot + \text{H}_2\text{O}$
2	$\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{FeO}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	18	$\text{HO}_2^\cdot + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + \cdot\text{OH}$
3	$\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{4+} + 2\text{OH}^-$	Процессы с участием Fe^{4+}	
4	$\text{FeOH}^+ + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \cdot\text{OH} + 2\text{OH}^-$	19	$\text{FeO}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$
5	$\text{FeOH}^+ + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{FeO}^{2+} + \text{H}_2\text{O} + \text{OH}^-$	20	$\text{Fe}^{4+} + \text{OOH}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{O}_2 + \text{H}^+$
6	$(\text{H}_2\text{O})_5\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons (\text{H}_2\text{O})_5\text{Fe}(\text{H}_2\text{O}_2)^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	21	$\text{Fe}^{4+} + \text{HO}_2^- \rightleftharpoons \text{FeOOH}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{HO}_2^\cdot$
7	$(\text{H}_2\text{O})_5\text{Fe}(\text{H}_2\text{O}_2)^{2+} \rightarrow (\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH}^-)\text{FeO}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	22	$(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH}^-)\text{Fe}^{2+} \text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH}^-)_2\text{Fe}^{3+} + \cdot\text{OH}$
8	$(\text{H}_2\text{O})_5\text{Fe}(\text{H}_2\text{O}_2)^{2+} \rightarrow (\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH}^-)\text{Fe}^{3+} + \cdot\text{OH}$	23	$(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH}^-)\text{Fe}^{2+} \text{O} + \text{Fe}^{2+} \rightarrow 2\text{Fe}^{3+}(\text{OH}^-)(\text{H}_2\text{O})_5$
9	$(\text{H}_2\text{O})_5\text{Fe}(\text{H}_2\text{O}_2)^{2+} + \text{Fe}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_6 \rightarrow 2(\text{H}_2\text{O})_5\text{Fe}^{3+}(\text{O}^-) + \text{H}_2\text{O}$	24	$\text{Fe}^{4+} + \text{Fe}^{2+} \rightarrow 2\text{Fe}^{3+}$
10	$\text{Fe}^{2+} + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^-$	25	$\text{FeO}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2^\cdot + \text{OH}^- + \text{Fe}^{3+}$
11	$\text{Fe}^{2+} + \text{HO}_2^\cdot \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{HO}_2^-$	Кислотно-основные равновесия	
12	$\text{Fe}^{2+}(\text{H}_2\text{O}_2)(\text{HO}_2^\cdot) \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}(\text{HO}_2^\cdot)(\text{HO}^+) + \text{OH}^-$	26	$\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{FeOH}^+ + \text{H}^+$
13	$\text{Fe}^{2+}(\text{HO}_2^\cdot)(\text{HO}^+) \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+}(\text{HO}_2^\cdot)(\text{HO}^-)$	27	$2\text{Fe}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}_2(\text{OH}^+)_2^{2+} + 2\text{H}^+$
14	$[\text{Fe}_2(\text{OH})_2]^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow [\text{Fe}_2(\text{OH})_2]^{4+} + 2\text{OH}^-$	28	$\text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{HO}_2^- + \text{H}^+$
Процессы с участием Fe^{3+}		29	$\text{HO}_2^\cdot \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{O}_2^{\cdot-}$
15	$\text{Fe}^{3+} + \text{HO}_2^\cdot \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{H}^+ + \text{O}_2$	30	$(\text{H}_2\text{O})_5\text{Fe}(\text{H}_2\text{O}_2)^{2+} \rightleftharpoons (\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH}^-)\text{Fe}(\text{H}_2\text{O}_2)^{2+} + \text{H}^+$
16	$\text{Fe}^{3+} + \text{O}_2^{\cdot-} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{O}_2$		

Механизм деструкции органических соединений еще более сложен, чем механизм разложения H_2O_2 . Первая попытка систематизировать результаты многочисленных исследований механизма деструкции органических соединений системой Fe^{2+} - H_2O_2 , была предпринята в 1975 году Walling с соавторами [117]. Однако, в данной работе, не затрагивается вопрос о влиянии природы субстрата, а также участия кислорода воздуха в рассматриваемых процессах, тогда как реальные процессы с участием реагента Фентона и других подобных систем происходят в присутствии кислорода. К примеру в работе [118] для органических субстратов (S), не обладающих восстановительными свойствами, предполагается механизм окисления, включающий следующие реакции (таблица 3).

Константа скорости k_3 на 2-3 порядка меньше чем k_2 [118] в связи с чем при избытке пероксида водорода относительно окисляемого субстрата ($[S]/[\text{H}_2\text{O}_2] > 0,01$) в системе будут

протекать только первые две реакции. В этих условиях если соотношение $[S]/[Fe^{2+}]$ больше единицы, то скорость окисления субстрата будет определяться выражением [118]:

$$W_s = k_1[Fe^{2+}][H_2O_2][S]$$

Таблица 2 Реакции в системе Fe^{3+} - H_2O_2 .

Инициирование	
1	$FeHO_2^{2+} \rightarrow Fe^{2+} + HO_2^{\cdot}$
2	$FeHO_2^{2+} + FeOH^{2+} \rightarrow 2Fe^{2+} + O_2 + H_2O$
Продолжение цепи	
3	$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH^{\cdot} + OH^-$
4	$OH^{\cdot} + H_2O_2 \rightarrow HO_2^{\cdot} + H_2O$
5	$O_2^{\cdot\cdot} + Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+} + O_2$
Обрыв цепи	
6	$Fe^{2+} + HO_2^{\cdot} \rightarrow Fe^{3+} + HO_2^-$
7	$Fe^{2+} + OH^{\cdot} \rightarrow Fe^{3+} + OH^-$
8	$HO_2^{\cdot} + HO_2^{\cdot} \rightarrow O_2 + H_2O_2$
Кислотно-основные равновесия	
9	$H_2O_2 \rightleftharpoons H^+ + HO_2^-$
10	$HO_2^{\cdot} \rightleftharpoons H^+ + O_2^{\cdot\cdot}$
11	$Fe^{3+} + H_2O \leftrightarrow FeOH^{2+} + H^+$
12	$Fe^{3+} + H_2O_2 \leftrightarrow FeHO_2^{2+} + H^+$

Таблица 3. Механизм процесса окисления реагентом Фентона [118].

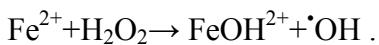
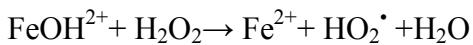
№	Реакция	Константа скорости
1	$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH^{\cdot} + OH^-$	k_1
2	$OH^{\cdot} + S \rightarrow R^{\cdot}$	k_2
3	$OH^{\cdot} + H_2O_2 \rightarrow HO_2^{\cdot} + H_2O$	k_3
4	$Fe^{3+} + HO_2^{\cdot} \rightarrow Fe^{2+} + H^+ + O_2$	k_4
	$Fe^{2+} + HO_2^{\cdot} \rightarrow Fe^{3+} + HO_2^-$	k_5
6	$Fe^{2+} + OH^{\cdot} \rightarrow Fe^{3+} + OH^-$	k_6

В этом случае окисление окисление ионов Fe^{2+} и субстрата S происходит по радикальному механизму, а обрыв радикальной цепи происходит при переходе аква-ионов Fe^{2+} в Fe^{3+} . Реализация этого механизма позволяет повысить эффективность окисления за

счет добавления вещества-востановителя, которое позволит регенерировать исходную форму катализатора с переходом активного компонента с Fe^{3+} до Fe^{2+} [118].

Механизм пероксидного окисления в водных условиях усложняется при использовании гетерогенных каталитических систем. Авторы исследований, посвященных процессам деструкции пероксида водорода и окисления различных органических субстратов редко уделяют внимание исследованиям механизмов реакции и структуры активных центров каталитических систем, по умолчанию предполагая, что в гетерогенной системе протекают те же реакции с образованием радикалов, что и в процессе гомогенной реакции с акваионами металлов.

Так, авторы работы [121] показали, что в процессе полной окислительной деструкции фенола пероксидом водорода на Fe-содержащих глинах реализуется радикальный механизм окисления. Для этой каталитической системы были обнаружены радикалы $\cdot\text{OH}$ и $\cdot\text{HO}_2$, что так же свидетельствует о реализации радикального механизма по нижеприведенным реакциям. Однако авторами отмечалось, что наблюдается различие в скорости образования радикалов для гетерогенных и гомогенных систем [121]:



Авторы работы [122] предлагают реализацию аналогичного радикального механизма для систем на основе Fe-содержащих цеолитов. По полученным ими данным, при деструкции пероксида водорода на железосодержащих цеолитах происходит образование аналогичных активных частиц (радикалов), что и в гомогенных системах типа Фентона. Образование $\cdot\text{HO}_2$ радикала было зарегистрировано экспериментально для системы FeZSM-5/ H_2O_2 с использованием ловушки радикалов – тетранитрометана.

Необходимо отметить, что константы скоростей реакций с участием ионов Fe в составе гетерогенных катализаторов могут отличаться от констант в гомогенной системе, так как железные каталитические центры находятся в составе кислородсодержащих комплексов, закрепленных в структуре цеолита. При $\text{pH}<4$ гетерогенные системы показывают сопоставимые экспериментальные данные по сравнению с гомогенными системами в которых реализуется радикальный механизм. Однако при высоких, щелочных значениях pH, вероятно реализуется молекулярный механизм разложения H_2O_2 [122].

Gonzalez-Olmos и соавторы [123] выдвинули предположение о существовании гетерогенного маршрута окисления органических субстратов на Fe-содержащих цеолитах типа ZSM-5. Своё предположение авторы подтверждают наличием существенного кинетического изотопного эффекта при пероксидном окислении дейтерированного метанола

на гетерогенном катализаторе. При радикальном механизме реакции кинетический изотопный эффект отсутствует.

Как было показано выше, в качестве катализаторов окисления органических субстратов и разложения H_2O_2 могут эффективно применяться катализаторы на основе различных переходных металлов, в том числе, меди. Так, в работе [124] авторы исследовали Cu-MOFs в качестве катализаторов жидкофазного пероксидного окисления фенола в присутствии трет-бутанола, как ловушки радикалов. Показано, что добавление трет-бутанола в реакционный раствор приводит к значительному ингибираванию процесса каталитической деструкции фенола (конверсия $PhOH < 10\%$, конверсия $OOH < 5\%$). На этом основании авторы сделали вывод о радикальном механизме пероксидного окисления фенола в присутствии Cu-MOF.

Исследование медьсодержащих систем на основе мезопористого оксида кремния марки SBA-15 в окислении пиридина пероксидом водорода обсуждается в работе [125]. На основании экспериментальных результатов, авторами сделан вывод о радикальном механизме окисления пиридина, включающем образование активных окислительных частиц в ходе первоначального взаимодействия $Cu^{2+}/SBA-15$ и пероксида водорода, последующее образование Cu^+ и активных радикалов $\cdot OH$ и $\cdot HO_2$. Предложенный механизм подобен радикальному механизму Раффа, реализующемуся в гомогенных системах $Fe-H_2O_2$, только вместо пары Fe^{3+}/Fe^{2+} выступает пара Cu^{2+}/Cu^+ .

Научным коллективом под руководством академика В.Н. Пармона [126] исследовались системы на основе коллоидного и нанесенного на силикагель $Cu(OH)_2$ и механизм деструкции пероксида водорода на данных системах в слабощелочной среде. Авторы предположили, что реализуется молекулярный механизм, который представлен на схеме 1. На первой стадии происходит образование пероксокомплекса на поверхности гидроксида меди, сопровождающееся отщеплением протона. Данный вывод основан на наблюдении подкисления реакционной смеси после добавления H_2O_2 , увеличении интенсивности полос поглощения пероксокомплексов в УФ-спектрах с увеличением концентрации H_2O_2 в системе и характере зависимости скорости реакции от концентрации H_2O_2 .

Авторы отмечают, что возможна реализация координации молекулы H_2O_2 – в экваториальном положении к катиону меди через замещение мостикового гидроксила, например, путем внутримолекулярной перегруппировки структуры (1). Скорость перехода в мостиковый пероксокомплекс (2) при низкой концентрации H_2O_2 , довольно низкая, однако при более высоких концентрациях пероксида водорода вероятна реализация прямого замещения мостикового гидроксила на OOH^- (Схема 1, уравнение 3). По мнению авторов,

комплекс (1) гораздо менее устойчив, по сравнению с пероксокомплексом (2), в котором пероксогруппа координирована в экваториальном положении, что может объяснять меньшую активность экваториального пероксокомплекса (2).

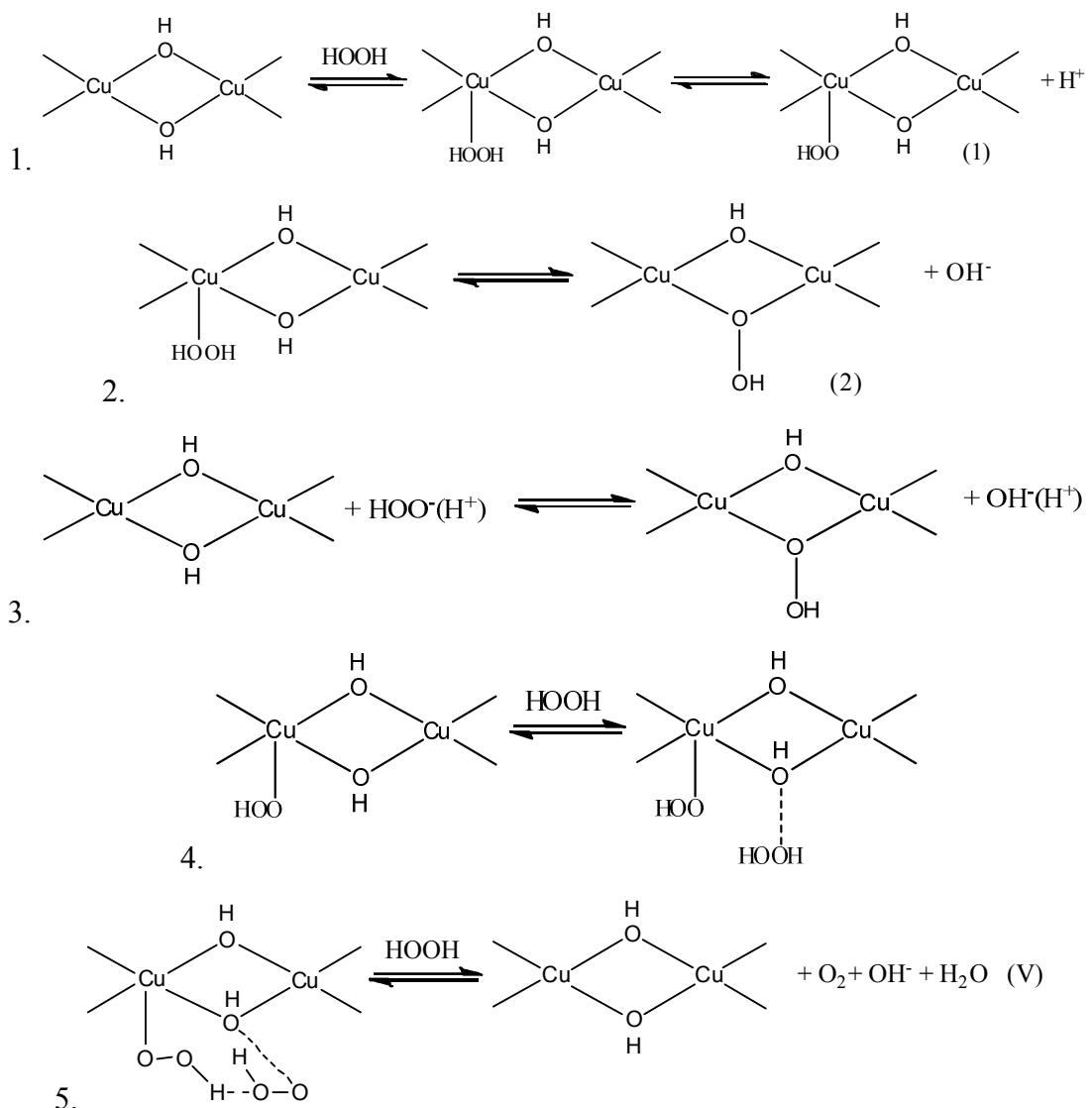


Схема 1. Механизма катализитического разложения пероксида водорода на коллоидном и нанесенном на силикагель $\text{Cu}(\text{OH})_2$ катализаторе в слабощелочной среде.

Образование молекулы O_2 происходит за счет взаимодействия двух молекул H_2O_2 , координированных с одним реакционным центром. Авторы полагают, что, вероятнее всего, вторая молекула H_2O_2 находится во второй координационной сфере биядерного центра меди, и за счет водородных связей образует внешнесферный комплекс с мостиковым гидроксильным лигандом (Схема 1, уравнение 4). Затем происходит с выделение O_2 и OH^- (что наблюдается в виде дополнительного подщелачивания реакционной среды) за счет переноса двух электронов между двумя по-разному координированными пероксидными

частицами (Схема 1, уравнение 5). При этом данная реакция в слабощелочной среде протекает без образования свободных радикалов. Таким образом, авторы работы [126] продемонстрировали, что, преимущественно, за каталитическую активность в процессе разложения H_2O_2 отвечают терминальные пероксокомплексы, в отличии от мостиковых пероксокомплексов, которые проявляют слабую активность.

В последующем молекулярный механизм разложения пероксида водорода обсуждался и другими авторами. Так, Caudo и соавторы [127], исследовали окисление кумаровой кислоты пероксидом водорода на Cu-содержащих глинах. Авторы предложили реализацию двух механизмов образования активных частиц в данной системе. В первом случае, реализуется радикальный механизм, подобный системе $\text{Fe}-\text{H}_2\text{O}_2$, только на основе пары $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$. Альтернативный механизм, предложенный авторами, подразумевает образование промежуточного пероксокомплекса $[\text{CuOOH}]^{2+}$ и H^+ , который затем переходит в ион $[\text{Cu}^{\text{III}}\text{O}]^{2+}$ с образованием гидроксильного радикала $\cdot\text{OH}$.

С точки зрения промышленной реализации процессов окисления органических субстратов, кроме информации о механизмах реакций, необходимы экспериментальные данные о факторах, влияющих на кинетику процессов, например, температура, концентрации субстрата и реагента, загрузка катализатора и других. В работах [121, 128-131] были предложены кинетические модели пероксидного окисления органических субстратов пероксидом водорода. Авторы этих работ, как правило, исследовали влияние параметров реакции на реальную кинетику процесса. Так, в работе [128] авторы, испытывая катализаторы Cu-ZSM-5 в реакции жидкофазного окисления фенола, показали, что при скорости перемешивания реакционной смеси более чем 150 об/мин влияние массопереноса как внешнего, так и внутреннего является незначительным. Для кинетической области протекания реакции, авторы показали, что разложение фенола зависит от концентрации как фенола, так и пероксида, а пероксид водорода расходует по двум маршрутам: разложения и окисления фенола. Кинетикой первого порядка описывалось окисление фенола на глинистом катализаторе Al-Fe [121] и на Fe-содержащем катализаторе [129]. В работе [121] использовали изотермический, непрерывно работающий проточный реактор с перистальтическим насосом для исключения ограничений внешнего массопереноса.

Более подробное исследование кинетики процесса глубокого жидкофазного окисления органических субстратов пероксидом водорода было проведено коллективом авторов под руководством академика В.Н. Пармона [12, 132]. На основании экспериментальных данных авторами были разработаны кинетические модели для систем на основе гетерогенных цеолитных катализаторов Fe-ZSM-5 и Cu-ZSM-5 с описанием кинетики пероксидного окисления фенола и муравьиной кислоты. Эксперименты были проведены в

стационарном реакторе при варьировании температуры и концентраций реагентов. Авторами были определены порядки реакции по всем компонентам и энергии активации. На основании полученных экспериментальных данных был разработан алгоритм поиска оптимальных значений кинетических параметров и создано соответствующее программное обеспечение. Наилучшее описание процесса окисления муравьиной кислоты на цеолитных катализаторах было получено при использовании кинетического уравнения следующего вида:

$$W = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \frac{CC_{cat}}{1 + k_2 \frac{C}{C_{H_2O_2}}} \quad (1)$$

По мнению авторов, такое уравнение может объяснить, как низкий порядок скорости реакции по субстрату, так и порядок скорости по перекиси водорода меньше единицы. С точки зрения кинетической схемы реакции это уравнение может соответствовать как радикальному варианту (с зарождением активных пероксидных радикалов на поверхности катализатора и их последующее взаимодействие с муравьиной кислотой в растворе), так и окислительно-восстановительной гетерогенной каталитической схеме (с окислением катализатора перекисью водорода и последующим взаимодействием муравьиной кислоты с хемосорбированным кислородом на поверхности катализатора). В случае фенола, как показали расчеты для различных вариантов кинетических выражений, наиболее подходит для описания процесса уравнение:

$$W = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \frac{CC_{cat}}{1 + k_2 \frac{C}{C_{H_2O_2}} + k_3 C^2} \quad (2)$$

Это уравнение близко уравнению (1), однако, в нем присутствует дополнительный член торможения реакции $k_3 C^2$, который может быть связан или с поглощением активных пероксидных радикалов молекулами фенола в растворе (в рамках радикальной кинетической гипотезы) или с адсорбцией фенола на поверхности катализатора (в рамках гетерогенно-кatalитической кинетической схемы).

В дальнейшем эта же группа авторов продолжила исследования кинетики пероксидного окисления органических субстратов в присутствии цеолитных катализаторов [12]. На основании полученных экспериментальных данных была предложена кинетическая модель окисления фенола, учитывающая образования ароматических полупродуктов. На основании расчетов предложены кинетические выражения скоростей реакций окисления фенола с образованием полупродуктов (пирокатехин+гидрохинон) и окисления этих полупродуктов в продукты глубокого окисления:

$$W_{Ph} = k_1 \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) \frac{C_{Ph} C_{cat} C_{H_2O_2}}{1 + k_2 C_{H_2O_2} + k_3 (C_{Ph} + C_{PP})^2} \quad (3),$$

$$W_{PP} = k_4 \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right) \frac{C_{PP} C_{cat} C_{H_2O_2}}{1 + k_5 C_{H_2O_2} + k_6 (C_{Ph} + C_{PP})^2} \quad (4),$$

где C_{Ph} , C_{PP} – концентрация фенола и полупродуктов (пирокатехин и гидрохинон), соответственно (ммоль/л).

Вид уравнений соответствует типичной записи в рамках закона действующих масс с торможением, причем торможение реакции осуществляется не только фенолом, но и гидрохиноном и пирокатехином, интермедиатами реакции окисления, и непосредственно самим окислителем – пероксидом водорода.

В связи с представленной информацией именно обнаруженная возможность изменения маршрута разложения пероксида водорода с радикального на молекулярный путем целенаправленно выбора условий реакции, в частности pH и концентрации реагентов, дает перспективы от функционализации легких алканов путем из пероксидного окисления на цеолитных материалах.

1.3.2.2 Пероксидное окисление метана и других легких алканов

Последние пять десятилетий проводилось большое количество исследований механизмов реакций глубокого окисления органических соединений пероксидом водорода на катализаторах, содержащих ионы таких переходных металлов как железо и медь [117-119]. Селективное окисление органических субстратов рассмотрено лишь в единичных работах. Однако, образование в процессах пероксидного окисления радикалов, имеющих высокую реакционную способность, по-видимому, может ограничивать возможности использования пероксида водорода для селективного окисления органических субстратов.

Наиболее сложной и труднодостижимой целью, является селективное пероксидное окисление легких алканов, в частности, метана. В отличии от газофазного окисления метана на α -центрах, пероксидное жидкофазное окисление метана на железо- и медьсодержащих цеолитах типа ZSM-5 мало изучено. На данный момент ключевой работой в этом направлении можно считать статью группы Hammond, Hutchings и соавт. [13], хотя сообщения об активности железо- и медьсодержащих цеолитов и гидроксидных систем в пероксидном окислении метана появлялись и ранее [14-16]. На основании данных ИК-спектроскопии, ЭСДО, EXAFS, XANES и расчетов методами теории функционала плотности, авторы работы [13] предложили модель центра, активного в реакции пероксидного окисления метана. По мнению авторов, это - двухядерные комплексы Fe, содержащие Fe^{3+} в октаэдрическом окружении (рисунок 15). Они формируются в ходе

термической обработки свежесинтезированного цеолита в результате миграции частиц железа во внекаркасные позиции, что подтверждается авторами методом XANES. К аналогичным выводам, об активности внекаркасных олигомерных частиц железа пришли Kim и соавт., исследовав влияние метода нанесения железа [133] и предшественника активного компонента [134].

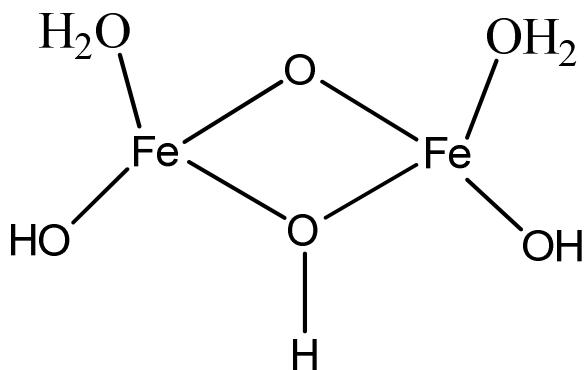


Рисунок 15. Строение активного центра Fe-ZSM-5. Ионы Fe³⁺ расположены в октаэдрическом окружении и координированы молекулами воды в аксиальной плоскости [13].

Исследовав эффекты введения Al³⁺ и Ga³⁺ в структуру цеолита, авторы установили, что присутствие трехвалентных ионов в решетке цеолита облегчает выведение ионов Fe³⁺ в октаэдрическое положение и стабилизирует активные частицы в канале цеолита [18]. Другим фактором, увеличивающим активность цеолитных катализаторов при введении в его структуру алюминия, является бренстедовская кислотность катализатора, которая также способствует стабилизации железных активных центров [19]. К похожим выводам пришли авторы работы [135], которые отметили, что бренстедовская кислотность катализатора способствует активации пероксида водорода и смещению селективности процесса окисления метана в сторону муравьиной кислоты.

На основании данных о строении активного центра и экспериментальных данных авторы [13] предложили схему катализического цикла реакции (рисунок 16).

На первом этапе происходит обмен между пероксидом водорода и аквалигандом одного из ионов железа и после передачи H⁺ образуется формальный димер Fe⁴⁺/Fe²⁺. После взаимодействия с еще одной молекулой H₂O₂ образуется активная частица, содержащая пероксо- и оксо-группы возле разных ионов железа. Метан, в свою очередь, реагирует с группой Fe—OOH, и после взаимодействия с еще одной молекулой H₂O₂ десорбируетсяся ключевой продукт реакции – метилгидропероксид. В дальнейшем авторы подтвердили свои

догадки, идентифицировав основной реакционный интермедиат Fe–OOH методом резонансно-усиленной спектроскопией комбинационного рассеяния [136].

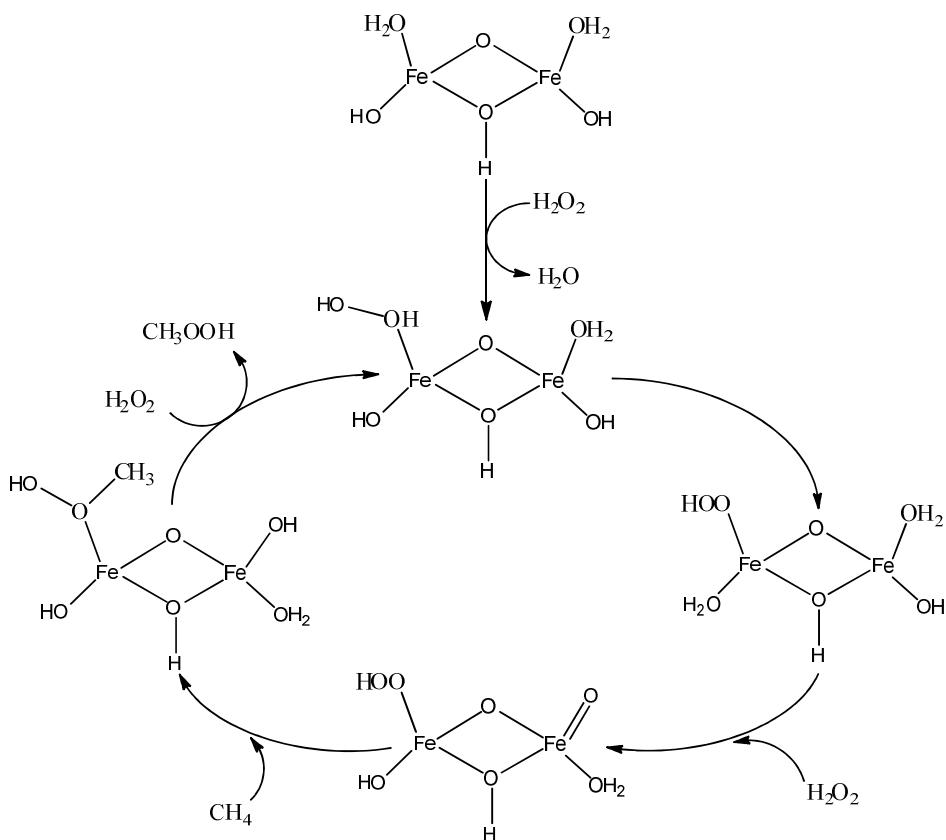


Рисунок 16. Катализитический цикл окисления метана до метилгидропероксида на биядерных активных центрах Fe-ZSM-5 [13].

Особенностью работы [13] является определение роли катиона меди в каталитической системе Cu-Fe-ZSM-5. Несмотря на то, что ранее была показана активность комплексов меди в активации метана в различных системах (в том числе, и в пероксидном окислении) [4, 16, 40, 116], авторы работы [13] отводят ей роль исключительно ловушки радикалов, не участвующей в активации метана. Исходя из этого, авторы предложили реакционную схему (рисунок 17). Однако недавно Tang и соавт. продемонстрировали активность изолированных одиночных центров Cu₁-O₄ в пероксидном окислении метана [137].

Непосредственно на активных центрах цеолита метан окисляется до метилгидропероксида, который в дальнейшем, или на катализаторе, или в растворе преобразуется до метанола. Авторы [13] считают, что дальнейшее окисление метанола до муравьиной кислоты и углекислого газа происходит за счет гидроксильных радикалов OH•. Введение меди препятствует образованию данных радикалов и увеличивает селективность катализатора по низкоокисленным продуктам. По мнению группы Hutchings, результаты испытания цеолитных катализаторов в проточном реакторе тоже подтверждают реализацию

предложенной схемы окисления метана, и также доказывают устойчивость железо- и медьсодержащих цеолитов ZSM-5 при продолжительных испытаниях [138]. Данную схему поддержали Kalamaras с соавт. [19], отметив однако, что возможны маршруты прямого окисления метана и интермедиатов до продуктов глубокого окисления.

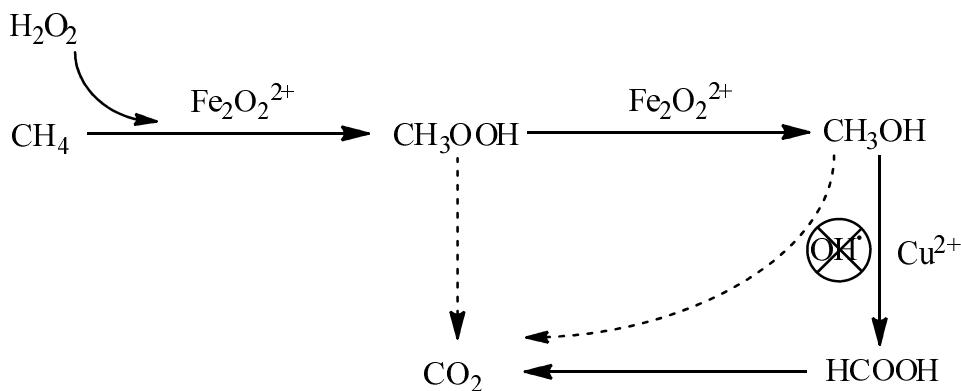


Рисунок 17. Потенциальная реакционная схема окисления метана на Fe- и Cu-содержащих цеолитах ZSM-5 [13].

Расчеты методом функциональной плотности, на основе двухядерного железного центра $[(\text{H}_2\text{O})_2\text{-Fe(III)}-(\mu\text{-O})_2\text{-Fe(III)}-(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ показано, что активация подобного центра пероксидом водорода приводит к образованию множества разнообразных центров Fe(III)- и Fe(IV)-оксокомплексов, потенциально активных в активации метана [139]. Метан на таких центрах может активироваться по гомолитическому, гетеролитическому и фентоноподобному механизму. Согласно авторам, каждый из этих механизмов может приводить к образованию метанола или метилгидропероксида, однако фентоноподобный механизм характеризуется меньшим энергетическим барьером [139].

К недостаткам обсуждаемой реакционной схемы, приведенной на Рисунке 17, можно отнести отсутствие некоторых промежуточных продуктов (таких как формальдегид в виде гидратированной формы - метиленгликоля), а также отказ от рассмотрения возможных параллельных нерадикальных реакций с участием интермедиатов. Авторы работы, в которой изучали кинетические изотопные эффекты, продемонстрировали возможность существования гетерогенного маршрута в реакции пероксидного окисления метанола на цеолитах Fe-ZSM-5 [123]. С другой стороны, авторы работ [20, 140] более детально рассмотрели вопрос образования и превращений формальдегида. Предложенная схема (рисунок 18) предполагает существование параллельного маршрута образования муравьиной кислоты из метилгидропероксида через формальдегид. По аналогии со схемой, предложенной Хаммондом и др. [13], первичным продуктом в данном реакционном маршруте является метилгидропероксид, однако в дальнейшем он может преобразовываться

как в метанол, так и в формальдегид. Далее и метанол, и формальдегид окисляются до муравьиной кислоты, но формальдегид может окисляться по двум параллельным маршрутам. В первом случае одним из продуктов реакции является водород, во втором случае вода. Кроме того, формальдегид может образовывать небольшое количество растворимого полиоксиметилена. Авторы также отмечают [140], что введение соли меди в систему с ZSM-5(50) приводит к снижению конверсии метана при увеличении селективности по метилгидропероксиду и уменьшению по муравьиной кислоте.

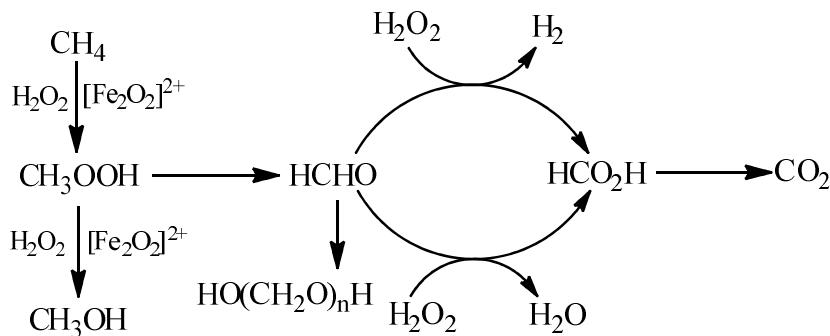


Рисунок 18. Упрощенная реакционная схема окисления метана цеолите ZSM-5. Маршрут окисления метанола до муравьиной кислоты и возможный маршрут прямого окисления метана опущены [20].

Для систем пероксидного окисления метана на цеолитах существуют проблемы, которые ограничивают возможность их реального применения. Одной из таких проблем является малая растворимость метана в воде, которая существенно ограничивает его конверсию. Группа авторов в работе [141] использовала в качестве среды смесь воды и сульфолана. При использовании 50% раствора авторам удалось достичь почти двухкратного увеличения конверсии метана. Однако присутствие воды также важно для реакции окисления метана, поэтому дальнейшее увеличение количества сульфолана вызвало обратный эффект. Другой проблемой является высокая стоимость пероксида водорода. В связи с этим, большие перспективы имеют системы, использующие *in situ* генерированный окислитель. К примеру, авторы работы [142] показали активность катализатора H-ZSM-5-30 с нанесенными на него Au-Pd частицами как в генерировании пероксида водорода, так и в пероксидном окислении метана. Однако авторы еще не исследовали непосредственное окисление метана пероксидом водорода, полученным *in situ*.

Кроме реакции окисления метана, Fe- и Cu-содержащие цеолиты оказались активны и в окислении более тяжелых углеводородов, таких как этан, этилен [17] и пропан [143]. В реакции окисления этана возможно образование большего числа интермедиатов, чем в реакции окисления метана, и возможен значительно больший вклад радикальных процессов. Авторами [17] было обнаружено, что при окислении $^{12}\text{CH}_3\text{ }^{13}\text{CH}_2\text{OH}$ в присутствии Fe- и Cu-

содержащих цеолитов со структурой ZSM-5 наблюдается выход $^{12}\text{CH}_3^{12}\text{CH}_2\text{OH}$, что указывает на значительный вклад радикальных реакций рекомбинации. Помимо этого, в реакционном растворе наряду с радикалами OH^\bullet были обнаружены и метильные радикалы $\cdot\text{CH}_3$, образующиеся, по мнению авторов, за счет разрыва C-C связи в C2 продуктах окисления этана. Кроме того, наличие такого интермедиата, как при окислении и этанола и уксусной кислоты указывает на то, что метилгидропероксидные радикалы $\text{CH}_3\text{OO}^\bullet$ могут быть получены при взаимодействии метильных радикалов с гидропероксогруппой или молекулярным кислородом, образованным *in situ* при разложении пероксида водорода на катализаторах. В отличие от реакции окисления метана [13], где метилгидропероксид, по утверждению авторов, является основным продуктом окисления метана, этилгидропероксид не наблюдается в значительной концентрации даже при очень коротких временах реакции. В то же время, суммарный вклад всех полученных продуктов возрастает со временем реакции аналогично реакции окисления метана. Авторы считают, что выбранные для исследования катализаторы на основе цеолитов проявляют настолько высокую активность в окислении этана, что отсутствие этилгидропероксида может быть артефактом выбранных условий реакции. Однако в дальнейшем при варьировании условий проведения процесса окисления этана авторы пришли к выводу, что этилгидропероксид не является основным первичным интермедиатом реакции, что находится в противоречии с работами по окислению метана [13]. Непрерывные во времени эксперименты продемонстрировали, что образование этилгидропероксида не предшествует формированию других оксигенаторов, в частности, этанола. Следовательно, образование этанола протекает по несколько иному каталитическому маршруту. Отдельно авторы [17] выделяют механизм образования этилена в процессе окисления этана. Было установлено, что образование этилена может происходить как при окислении этана, так и при окислении уксусной кислоты, этанола или разложения этил гидропероксида. Авторы выдвинули два предположительных пути образования этилена. Один путь включает непосредственный отрыв водорода от алкана, а затем радикальный захват железно-гидроксильной группой с получением этанола. Второй путь, основанный на механизме, в котором в качестве активного центра выступает $[\text{Fe}=\text{O}]^+$, имеет несколько маршрутов образования основных продуктов, в том числе этилена. На основании полученных данных авторы предложили схему реакции пероксидного окисления этана (рисунок 19).

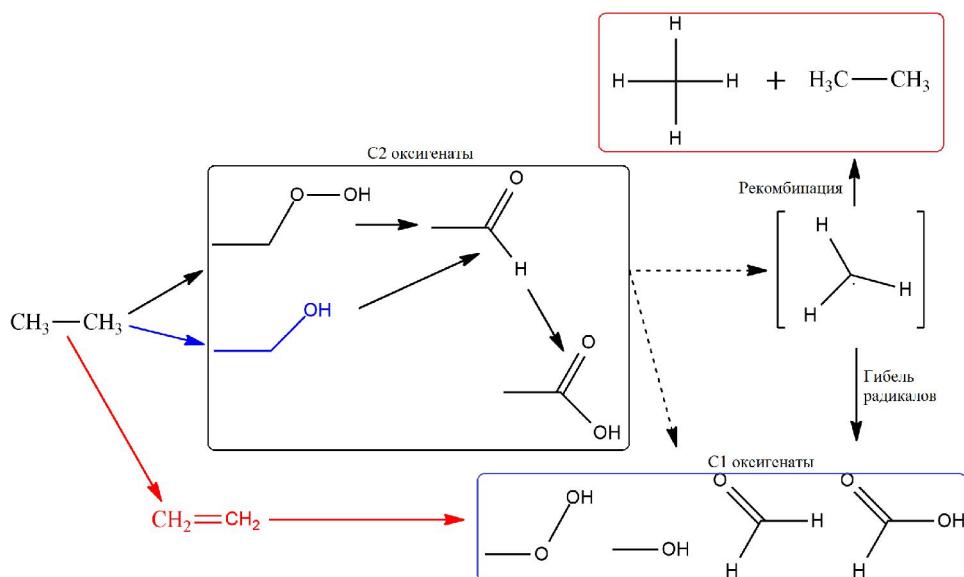


Рисунок 19. Упрощенная реакционная схема окисления этана цеолите ZSM-5. Маршрут окисления метанола до муравьиной кислоты и возможный маршрут прямого окисления метана опущены [17].

Несмотря на большой интерес к процессам пероксидного окисления метана и других легких углеводородов на железо- и медьсодержащих цеолитах ZSM-5 и имеющиеся работы в этой области, для уточнения схемы превращения интермедиатов реакции требуется тщательное исследование.

1.4 Заключение по литературному обзору

Значительное количество научных публикаций, посвященных различным методам переработки метана, исследованию и моделированию природных метанмонооксигеназ, системам пероксидного окисления и применения данных систем для селективного окисления метана, свидетельствует о высокой актуальности тематики диссертационной работы. Существующие промышленные методы функционализации метана являются высокоэнергозатратными, в связи с этим перспектива создания низкотемпературных одностадийных процессов, аналогичных происходящим в живых организмах на особом классе ферментов – метанмонооксигеназах является весьма заманчивой. К настоящему моменту получено достаточно большое количество данных о структуре железосодержащей метанмонооксигеназы, а также о механизме окисления метана на её активном центре. Это позволило создать несколько каталитических систем, на основе биядерных комплексов железа моделирующих функции активного центра фермента, в присутствии которых становится возможным низкотемпературное окисление метана. В то же время, структура и механизмы окисления метана медьсодержащей ММО остается изученной недостаточно. Лишь в последние годы появились успехи в создании активных, в реакциях окисления

органических субстратов, Cu-содержащих катализитических систем, моделирующих действие медьсодержащего фермента. Цеолиты, содержащие железо и медь, известны как эффективные катализаторы пероксидного окисления самых разнообразных органических субстратов. Рядом исследователей показана эффективность железо- и медьсодержащих цеолитов типов ZSM-5 и морденит в газофазном окислении метана. Катализитические системы на основе цеолитов позволяют функционализировать метан при низкой температуре, что делает данные системы весьма перспективными. Необходимо подчеркнуть, что переход к жидкофазному окислению метана пероксидом водорода на железо- и медьсодержащих цеолитах позволил бы решить некоторые проблемы, характерные для газофазных процессов. Однако в настоящий момент в литературе существуют противоречивые данные о механизме протекания реакции в таких условиях, строении активных центров и маршрутах превращения интермедиатов. Это делает исследования в области жидкофазного пероксидного окисления метана на железо- и медьсодержащих цеолитах актуальными и необходимыми для дальнейшего прогресса в изучаемом направлении.

Глава 2. Экспериментальная часть

2.1 Реактивы и материалы

Для приготовления Fe-содержащих катализаторов со структурой ZSM-5 использовали тетрапропиламмония гидроксид (ТРАОН, 25 % водный раствор, Acros), тетрапропиламмония бромид (TPABr, 98 %, Aldrich), тетраэтилортосиликат (TEOS, ≥98%, Ангара-реактив), диоксид кремния (коллоидный, ≥99 %, Aldrich), этанол (95%, Фармация) и $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (≥99%, Merck). Для активации катализаторов использовали щавелевую кислоту ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Реахим).

Кроме того, в работе использовали железосодержащие коммерческие образцы H-ZSM-5 с соотношениями Si/Al (цеолитный модуль) равными 17 и 30 (образцы H-ZSM-5(17) и H-ZSM-5(30), соответственно). Катализатор произведен на Новосибирском заводе химических концентратов (Новосибирск, Россия). Степень кристалличности цеолитов составляет не менее 95 %. Согласно данным ^{27}Al ЯМР, в образцах отсутствуют внорешетчатые ионы Al^{3+} . Начальное содержание Fe в образцах с модулем 17 и 30 составляет 0,09 и 0,65 вес. %, соответственно. Катионы Fe^{3+} стабилизировались преимущественно в виде отдельных ионов в тетраэдрических позициях решетки цеолита (Fe^{3+}Td) [144].

В реакциях разложения пероксида водорода и пероксидного окисления метана, а также для анализа реакционных растворов, были использованы H_2O_2 (30 %, База №1 химреактивов), CH_4 (99.9 %, Московский газоперерабатывающий завод), Ar (ГОСТ 10157-2016), H_2 (ГОСТ Р 51673-2000), $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (ЧДА, ЛенРеактив), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Ч, Реахим), H_2SO_4 (ос.ч., Acros), TiCl_4 (ОСЧ, Реахим) и $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (ХЧ, Реахим), метанол (99,9%, Jt Baker), этанол (95%, Фармация), муравьиная кислота (98%, Panreac). Вода Milli-Q (Millipore, France) была использована для приготовления всех растворов.

2.2. Приготовление Fe- и Cu(Fe)-содержащих катализаторов со структурой MFI

2.2.1. Приготовление Fe-содержащих силикалитов

Наноразмерный Fe-силикалит готовили (Группа темплатного синтеза, отдел нетрадиционных каталитических процессов, ИК СО РАН) по следующей методике: 120 мл TEOS, разбавленного 120 мл этанола, добавляли к 240 мл ТРАОН (12.5 %) при интенсивном перемешивании в течение 20 мин, после чего по каплям добавляли раствор 2,6 г $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ в 5 мл дистиллированной воды. После перемешивания в течение 20 мин, полученный прозрачный светло-желтый гель с молярным составом

1,00 SiO₂ : 0,28 ТРАОН : 0,006 Fe₂O₃ : 4,79 EtOH : 1,75 H₂O загружали в покрытый тефлоном автоклав из нержавеющей стали и подвергали гидротермической обработке при 90 °C в течение 7 дней. Полученную молочную суспензию Fe-силикалита очищали в три этапа, которые включали в себя: центрифугирование в течении 5 ч при относительном ускорении 3000 g, с последующим удалением маточного раствора и повторным диспергированием в дистиллированной воде с одновременной ультразвуковой обработкой. Очищенный Fe-силикалит отделяли центрифугированием и сушили при 50 °C в течение 12 ч.

Микроразмерный Fe-силикалит синтезировали с использованием раствора предшественника со следующим составом: 1,00 SiO₂ : 0,1 Na₂O : 0,11 TPABr : 0,006 Fe₂O₃ : 25 H₂O. Процедура синтеза была следующей: 40 г диоксида кремния постепенно добавляли к водному раствору, содержащему 5,36 г NaOH и 19,5 г TPABr при постоянном перемешивании на магнитной мешалке при комнатной температуре. После перемешивания в течение 15 мин, по каплям добавляли 3,2 г Fe(NO₃)₃·9H₂O, растворенного в 5 мл дистиллированной воды, для получения суспензии. После дополнительного перемешивания в течение 10 мин, суспензию переносили в автоклав из нержавеющей стали, покрытый тефлоном. Автоклав выдерживали в печи при 160 °C в течение 72 ч. После гидротермальной обработки, твердый продукт отфильтровывали, промывали дистиллированной водой и сушили при 100 °C в течение 12 ч.

2.2.2. Активация Fe-содержащих катализаторов щавелевой кислотой

Неактивированные катализаторы перед реакциями пероксидного окисления метана и разложения пероксида водорода были прокалены при 500 °C в течение 5 ч. Активациюnano- и микрокристаллических Fe-силикалитов и коммерческого образца цеолита H-ZSM-5(30) проводили с помощью щавелевой кислоты следующим образом. Порошки катализаторов, прокаленных при 500 °C, добавляли к 1 М водному раствору щавелевой кислоты до концентрации 100 г/л и перемешивали в течение 30 мин при 50 °C. Затем образцы фильтровали и промывали дистиллированной водой до pH=7,0, сушили на воздухе при 50 °C в течение 12 ч, прокаливали при 500 °C в течение 3 ч и измельчали в керамической ступке. Фракцию < 200 мкм отделяли просеиванием.

2.2.3. Приготовление Cu(Fe)-содержащих цеолитов

Медьсодержащие цеолиты готовили в Лаборатории экологического катализа ИК СО РАН на основе коммерческих неактивированных железосодержащих образцов цеолита H-ZSM-5 со значениями модуля 17 и 30 (образцы H-ZSM-5(17) и H-ZSM-5(30), соответственно), произведенных на Новосибирском заводе химических концентратов

(Новосибирск, Россия) (см. раздел 2.1) [144]. Цеолиты обозначались по формуле $n\%Cu(X)-ZSM-5(Y)$, где $n\%$ - содержание меди в образце; X – состояние меди в образце; Y – цеолитный модуль носителя.

Для стабилизации изолированных катионов Cu(II) в каналах цеолитов использовали процедуру ионного обмена протона цеолита H-ZSM-5 с водным раствором ацетата меди(II). Условия ионного обмена подобраны с учетом результатов работ [145, 146]. Начальная концентрация ацетата меди(II) в растворе составляла 0.02 М, значение pH 5.3, соотношение масс раствора и цеолита в суспензии – 10:1, температура – комнатная, длительность – 24 ч. После ионного обмена катализаторы фильтровали, промывали дистиллированной водой, сушили при 120 °C и прокаливали при температуре 500 °C. Образцы обозначены как 1.3%Cu(isol)-ZSM-5(17) и 1.1%Cu(isol)-ZSM-5(30), где $n\%$ – массовая доля меди в образце по данным АЭС-ИСП.

Кислородсодержащие структуры катионов меди (II), содержащих кластеры и изолированные ионы, в каналах цеолита формировали путем обработки образца Cu-ZSM-5-17 1.3%Cu(isol)-ZSM-5(17) водным раствором аммиака с концентрацией, соответствующей $NH_4OH/Cu^{2+} = 6$ (pH 11,0), сразу после проведения ионного обмена, фильтрации и отмычки. Условия ионного обмена были аналогичны условиям, использованным для синтеза образца с изолированными ионами. Образец, пропитанный раствором аммиака, выдерживали 24 ч в закрытой колбе при комнатной температуре, затем сушили при 120 °C и прокаливали при температуре 500 °C. Образец обозначен 1.2%Cu(bi-OH1)-ZSM-5(17).

Кислородсодержащие структуры катионов меди (II), содержащих кластеры и изолированные ионы, в каналах цеолита также формировали методом ионного обмена образцов H-ZSM-5(17) и H-ZSM-5(30) с водно-аммиачным раствором ацетата меди с концентрацией меди 0.08 М, $NH_4OH/Cu^{2+} = 6$ и pH=10,7. Остальные условия ионного обмена были аналогичны условиям, использованным для синтеза образца с изолированными ионами. После ионного обмена образец фильтровали, промывали водным раствором аммиака с pH около 10,7, затем сушили при 120 °C и прокаливали при температуре 500 °C. Образцы обозначены как 1.2%Cu(bi-OH2)-ZSM-5(17) и 2.8%Cu(bi-OH2)-ZSM-5(30), где $n\%$ – массовая доля меди в образце.

Кислородсодержащие кластеры катионов меди (II) в каналах и в мезопорах кристаллитов цеолита формировали по методике, представленной в работе [147], путем последовательной пропитки образца H-ZSM-5(17) раствором хлорида меди и водным раствором аммиака с концентрацией, соответствующей $NH_4OH/Cu^{2+} = 6$ (0,08 М Cu^{2+} , pH ≈ 11,0). Образец, пропитанный раствором аммиака, выдерживали 24 ч в закрытой колбе при

комнатной температуре, затем сушили при 120 °C и прокаливали при температуре 500°C. Образец обозначен 1.0%Cu(hydroxy)-ZSM-5(17).

Для формирования оксидных наночастиц меди на поверхности кристаллитов цеолита обрабатывали прокаленные образцы 1.1%Cu(isol)ZSM5-30 и 2.3%Cu(bi-OH2)ZSM5-30 в 1 М водном растворе щавелевой кислоты, при концентрации суспензии 100 г/л и выдерживали 30 мин при 50 °C, аналогично методике использованной для активации Fe-силикалита и H-ZSM-5(30) [148]. Образец фильтровали и промывали дистиллированной водой до pH=7,0, сушили на воздухе при 50 °C в течение 12 ч. и прокаливали при 500 °C 3 ч. Образцы обозначены как 1.1%Cu(oxide)-ZSM-5(30) и 1.4%Cu(oxide)-ZSM-5(30), где n% – массовая доля меди в образце.

2.3. Физико-химические методы исследования катализаторов

Рентгенофазовый анализ (РФА) порошков катализаторов проводили с использованием дифрактометра Siemens D500 (Siemens, Южная Корея) с излучением Cu K α ($\lambda = 0.154$ нм).

Химический состав образцов исследовали методом атомной эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанный плазмой (ОЭС-ИСП) на приборе Optima 4300 DV (PerkinElmer Inc., США).

Изображения сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) получены на микроскопе JSM-6460LV (JEOL, Япония) при рабочем напряжении 15–20 кВ.

Изотермы адсорбции-десорбции азота измеряли с помощью анализатора площади поверхности Autosorb-6B-Kr (Quantachrome, США) при -196 °C. Перед анализом образцы дегазировали при 300 °C в течение 10 ч. Удельную площадь поверхности рассчитывали по уравнению БЭТ [149]. Объем микропор и площадь внешней поверхности рассчитывали с помощью α -метода, используя изотермы адсорбции азота N₂ на силикагеле LiChrospher Si-1000 в качестве стандарта [150, 151].

Спектры ЭСДО регистрировали с помощью спектрофотометра UV-2501 PC (Shimadzu, Япония) в диапазоне волновых чисел 11000–54000 см⁻¹ при 25 °C.

Кислотные свойства образцов определяли методом термопрограммируемой десорбции аммиака (ТПД-NH₃) на калиброванном лабораторном стенде. Количество аммиака определяли с помощью квадрупольного масс-спектрометра HiCube RGA100. Температурный контроль осуществляли с помощью температурного контроллера Termodat 13KT2/5T, обеспечивающего равномерную скорость нагрева образца.

ЭПР-спектры образцов получали на Bruker EMX ESR спектрометре в микроволновой области $\lambda = 3$ см, высокочастотной модуляцией магнитного поля в 100 кГц, и магнитным полем до 5000 G при -196 и 27 °C в ампуле из кварцевого стекла с внутренним диаметром 3

мм. Параметры спектров ЭПР определяли путем сравнения с спектром дифенилпикрилгидразила (DPPH, $g = 2,0037 \pm 0,0002$).

2.4. Аналитические методы

Состав газовой фазы определяли на газовом хроматографе Кристалл 2000М (Хроматек, Россия) оснащенном пламенно-ионизационном детектором, метанаторном и колонкой $2\text{ м} \times 2\text{ мм}$ заполненной сорбентом Хромосорб 102. Аргон выступал в качестве газа носителя.

Состав жидкой фазы анализировали двумя методами. Содержание метанола определяли методом газовой хроматографии на хроматографе Кристалл 2000М оснащенном пламенно-ионизационным детектором и капиллярной колонкой EQUITYTM-5 (Supelco, США), $30\text{ м} \times 0,32\text{ мм} \times 0,25\text{ мкм}$ (толщина пленки). В качестве газа носителя использовали аргон. Концентрацию муравьиной кислоты определяли методом ВЭЖХ на жидкостном хроматографе Миллихром А02 (Институт хроматографии «ЭкоНова», Россия) оснащенном спектрометрическим детектором ($\lambda=210\text{ нм}$) и ионообменной колонкой Диасфер-250ПА, $2\text{ мм} \times 75\text{ мм}$. Элюенты: $0,04\text{ М}$ водный раствор LiClO_4 и H_2O ; скорость потока $0,2\text{ мл/мин}$.

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C продуктов в реакционных растворах регистрировали на спектрометре Bruker AVANCE-400 в стандартных 5-миллиметровых ЯМР-пробирках без разбавления D_2O (следовательно, без полевой блокировки), при $400,13\text{ МГц}$ (^1H) и $100,61\text{ МГц}$ (^{13}C). Для спектров ^{13}C DEPT (без искажений с усилением передачи поляризации) были использованы следующие параметры: длительность импульса 90° , равная 7 мкс (^{13}C) и 14 мкс (^1H), ширина спектра 25 кГц , $\Delta = 3,38\text{ мс}$ (оптимально для $^1\text{J}_{\text{CH}} = 148\text{ Гц}$), 65536 сложных точек данных во временной области, время сбора данных $1,31\text{ с}$ и задержка релаксации 5 с , на 8192 сканирования. Для количественного анализа с внутренним эталоном ^1H ЯМР-спектры были записаны при $25\text{--}37\text{ }^\circ\text{C}$ с использованием коротких импульсов длительностью 1 мкс ($\approx 7^\circ$) и длительной задержки релаксации между сканированиями (8 с), спектральной шириной 8 КГц , 168 сканирований; и обрабатывается с оптимальным экспоненциальным коэффициентом умножения ($0,3\text{ Гц}$) с нулевым заполнением данных до 65536 точек.

Концентрация H_2O_2 в реакционном растворе определялась спектрофотометрическим методом по образованию комплекса с титанил сульфатом на спектрофотометре Agilent Cary 60 (Agilent Technologies, США).

2.5. Методики проведения катализитических испытаний

2.5.1. Катализитическое разложение пероксида водорода

Цеолитные катализаторы были испытаны в реакции разложения H_2O_2 в 5 мл термостатируемом стеклянном статическом реакторе при перемешивании с помощью магнитной мешалки. Кинетические кривые выделения O_2 записывали по изменению давления в системе с помощью датчика давления. Условия реакции: объем (V) 2.5 мл, концентрация катализатора $20 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$, 30-70 °C, начальная концентрация H_2O_2 1 М. Реакцию проводили до полного разложения пероксида водорода. Константу скорости реакции первого порядка определяли по прямолинейной анаморфозе в координатах первого порядка. Кажущуюся энергию активации (E_a) рассчитывали в аррениусовских координатах. TOF катализаторов в разложении пероксида водорода рассчитывали по следующей формуле:

$$TOF(H_2O_2) = \frac{C_0(H_2O_2) \cdot k \cdot V}{v(Fe)} . \quad (5)$$

2.5.2. Катализитическое окисление метана пероксидом водорода

Катализитическое окисление метана проводили в автоклаве объемом 450 мл из материала Хастеллой (AMAR, India) при интенсивном перемешивании (1500 об/мин) мешалкой типа - пропеллер с магнитным приводом. В типичном эксперименте, 1 М раствор H_2O_2 (80 мл) помещали в реактор. Реактор герметизировали, 5 раз продували метаном при комнатной температуре и начинали нагрев. Автоклав нагревали до необходимой температуры реакции 50 °C. После достижения температуры реакции в реактор подавали катализатор (216 мг) с помощью шарового клапана системы загрузки катализаторов. В системе фиксировали рабочее давление метана (30 бар), раствор энергично перемешивали при 1500 об/мин и выдерживали при температуре реакции в течение 30 мин. После окончания реакции газовую фазу отбирали с помощью системы газового пробоотбора и анализировали методом ГХ. Реакционный раствор фильтровали на ацетат-целлюлозном фильтре с порами размером 0.45 мкм и анализировали методами ГХ, ВЭЖХ, H^1 и C^{13} ЯМР.

Холостой эксперимент проводили в аналогичных условиях, но в отсутствии катализатора.

При исследовании каталитической активности смытого в раствор Fe после реакции, использовали раствор, полученный после реакции окисления метана на коммерческом катализаторе H-ZSM-5-30 активированном щавелевой кислотой. Дополнительное количество

перекиси водорода добавляли к раствору, чтобы достичь начальной концентрации в 1 М H_2O_2 . Реакцию проводили обычным способом.

В реакции с раствором $Fe(NO_3)_3$, концентрация соли (0,31 мМ) была выбрана эквивалентной концентрации Fe, вводимому в раствор вместе с коммерческим катализатором H-ZSM-5-30.

Кинетику пероксидного окисления метана изучали в отдельных экспериментах при варьировании времени реакции.

Конверсию пероксида водорода в реакции пероксидного метана определяли по отношению количества прореагированного H_2O_2 к его начальному количеству по формуле (6).

$$\text{Конверсия}(H_2O_2) = \frac{\nu_{\text{прореаг.}}(H_2O_2)}{\nu_0(H_2O_2)} \times 100\% \quad (6)$$

Конверсию метана в реакции пероксидного окисления определяли как отношение образовавшихся продуктов к начальной концентрации метана в реакторе по формуле (7).

$$\text{Конверсия}(CH_4) = \frac{\nu(\text{prod.})}{\nu_0(CH_4)} \times 100\% \quad (7)$$

Формальные активности (TOF) катализаторов в реакциях окисления метана (в пересчете на содержание железа и меди в образцах) и разложения пероксида водорода рассчитывали, аналогично работам [13, 17, 19, 20], используя общее количества продуктов окисления метана и общее количество прореагированного пероксида водорода, по формулам (8) и (9) соответственно:

$$TOF(CH_4) = \frac{\nu(CO_2) + \nu(CO) + \nu(CH_3OH) + \nu(CHOOH)}{\nu(Fe) \cdot t(\text{реакции})} \quad (8)$$

$$TOF(H_2O_2) = \frac{\nu(H_2O_2)}{\nu(Fe) \cdot t(\text{реакции})} \quad (9)$$

где $\nu(CO)$, $\nu(CO_2)$, $\nu(CH_3OH)$, $\nu(CHOOH)$ – количества моль CO, CO_2 , CH_3OH , и $CHOOH$, образовавшихся в процессе реакции, соответственно, $\nu(H_2O_2)$ – количество моль прореагированного пероксида водорода, $\nu(Fe)$ – количество моль активного металла (Fe и Cu) в катализаторе, $t(\text{реакции})$ – время реакции равное 0,5 ч. Вычисленное, таким образом, значение TOF является его нижним пределом, так как его реальное значение должно рассчитываться на концентрацию каталитически активных центров катализатора, однако их точное количество может быть определено только после установления механизма реакции.

Селективность по индивидуальным продуктам, образовавшимся в ходе реакции, рассчитывали по следующей формуле (10):

$$\text{Селективность(продукт}_x\text{)} = \frac{v(\text{продукт}_x)}{\sum v(\text{продукты})} \times 100\% . \quad (10)$$

где: $v(\text{продукт}_x)$ – количество моль CO, CO₂, CH₃OH, или CHOOH, образовавшегося в ходе реакции, соответственно, $\sum v(\text{продукты})$ – количество моль всех продуктов, образовавшихся в ходе реакции.

2.5.3. Каталитическое окисление интермедиатов пероксидом водорода

Метанол и муравьиную кислоту окисляли в атмосфере аргона или метана по методике аналогичной методике окисления метана. Начальные концентрации метанола и муравьиной кислоты составляли 50 mM.

В эксперименте по изучению каталитической активности вымытого активного компонента использовали раствор, полученный после окисления метанола в аргоне на коммерческом активированным катализаторе H-ZSM-5-30. Раствор фильтровали с использованием шприцевого фильтра на основе ацетата целлюлозы с диаметром пор 45 мкм и оставляли при комнатной температуре в течение 24 часов. Измеряли концентрации перекиси водорода, метанола и муравьиной кислоты. Метанол и перекись водорода добавляли в раствор для достижения концентраций: 50 mM для метанола и 1M для H₂O₂. Реакцию проводили в стеклянном реакторе периодического действия при непрерывном перемешивании в течение фиксированного периода времени (30 минут) при температуре 50 °C.

Глава 3. Окисление метана в присутствии Fe-содержащих катализаторов со структурой MFI

Биомиметический подход в катализе подразумевает два направления: 1) структурное моделирование; 2) функциональное моделирование ферментов. Структурное моделирование нацелено на синтез металлокомплексов, максимально близких по строению к простетическим группам ферментов в предположении, что комплекс будет катализировать ту же реакцию, что и фермент. Однако в природном ферменте активный центр окружают и стабилизируют белки, которые во многих случаях и определяют уникальную активность природного катализатора. Функциональное моделирование решает обратную задачу – подбор катализаторов (обычно неорганических), которые активны в реакции катализируемой ферментом, исходя из термодинамических особенностей и современных представлений о механизме природного процесса. Получив положительный результат с простыми неорганическими соединениями, систему усложняют и улучшают, изучают взаимосвязи между структурой активных центров и каталитическими свойствами, определяется строение активного центра, обеспечивающего наиболее высокую каталитическую эффективность. В данной работе выбран именно этот подход в предположении, что ранние природные каталитические системы были достаточно простыми и представляли собой оксо-гидроксосоединения переходных металлов, которые усложнялись в процессе эволюции.

Как обсуждалось в литературном обзоре, в настоящий момент имеются противоречивые данные о механизме протекания реакции пероксидного окисления метана на железосодержащих катализаторах, строении активных центров и маршрутах превращения интермедиатов. В тоже время цеолиты, содержащие железо и медь, уже давно известны как эффективные катализаторы пероксидного окисления самых разнообразных органических субстратов. Каталитические системы на основе цеолитов активны в функционализации метана при низкой температуре, что делает данные системы весьма перспективными. Тем не менее, до сих пор точно не установлена структура активных центров, ответственных за функционализацию метана, и не предложен полный механизм реакции. Всё это делает исследования в области жидкофазного пероксидного окисления метана на железо- и медьсодержащих цеолитах весьма актуальными. В данной главе изложены результаты изучения процесса пероксидного окисления метана в присутствии Fe-содержащих цеолитных катализаторов.

3.1. Исследование физико-химических характеристик Fe-содержащих силикалитов и цеолита H-ZSM-5

Приготовлена серия Fe-содержащих катализаторов со структурой MFI, перспективных для функционализации метана в мягких условиях в присутствии пероксида водорода, отличающихся морфологией и составом: 1) нанокристаллический силикалит со структурой MFI; 2) микрокристаллический силикалит со структурой MFI; 3) коммерческий цеолит H-ZSM-5 с силикатным модулем (Si/Al), равным 30 (таблица 4). Все катализаторы были активированы щавелевой кислотой по методике, описанной в экспериментальной части (таблица 4). Комплексное исследование исходных и активированных катализаторов проведено набором физико-химических методов (ПЭМ, РФА, адсорбция N₂, ЭСДО, ТПД NH₃). Изучено влияния активации катализаторов щавелевой кислотой на их физико-химические и каталитические свойства в процессах разложения пероксида водорода, пероксидного окисления метана и интермедиатов этого процесса. Исследованы взаимосвязи между составом и строением катализаторов и их катализической активностью.

Текстурные свойства нано- и микрокристаллических Fe-силикалитов, а также коммерческого катализатора H-ZSM-5(30) исследованы методом низкотемпературной адсорбции азота. Согласно полученным данным, приготовленные катализитические системы характеризуются высокими значениями общей площади удельной поверхности по БЭТ ($S_{БЭТ}$) (398–524 $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$) (таблица 4). Для исходных нано- и микрокристаллических Fe-силикалитов обнаружены высокие значения удельной площади внешней поверхности ($S_{внеш.}$, 234 и 107 $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, соответственно) по сравнению с цеолитом H-ZSM-5(30) (19 $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$). Для нанокристаллического Fe-силикалита характерны высокие значения общего объема пор (0,68 $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$), что объясняется увеличенной мезопористостью частиц. Для наноразмерного Fe-силикалита на кривых распределения размеров кристаллитов, полученных методом лазерной дифракции, наблюдается резкий максимум при 28 нм, что свидетельствует о плотной упаковке частиц в объеме материала. Некоторое количество мезопор размером 10-20 нм в микрокристаллическом Fe-силикалите и H-ZSM-5(30), по-видимому, свидетельствует о наличии структурных дефектов. Текстурные характеристики катализитических систем, подобных нано- и микрокристаллическим Fe-силикалитам обсуждались ранее [146, 152]. Значения величины удельной поверхности и объема пор, полученные для катализаторов, приготовленных в ходе данной работы, оказались близки литературным данным. Содержание Fe в исходных катализаторах, определенное методом АЭС-ИСП, составило 1,42 %, 1,32% и 0,65 % для микро-, нанокристаллических Fe-силикалитов и коммерческого H-ZSM-5(30), соответственно.

В ходе настоящей работы катализаторы подвергались обработке (активации) щавелевой кислотой при 50 °C, с последующей сушкой и прокалкой при 500 °C, для получения оксидных кластеров железа в каналах. Такая активация катализаторов привела к существенному снижению величины $S_{БЭТ}$ и $S_{внеш.}$ нанокристаллического Fe-силикалита и коммерческого H-ZSM-5(30) (таблица 4). Для образца микрокристаллического Fe-силикалита наблюдался обратный эффект, величины удельных общей и внешней площадей поверхности выросли до 437 и $117 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$. Небольшое снижение объема микропор с одновременным расширением мезопор нанокристаллов Fe-силикалита, вероятно, связано с частичным растворением оксида кремния и/или железа. Напротив, для микрокристаллического Fe-силикалита наблюдалось увеличение объемов микро- и мезопор из-за разрушения массивных кластеров железа. Для коммерческого цеолита H-ZSM-5(30) характерно снижение объема как микро-, так и мезопор за счет удаления внекаркасных комплексов алюминия с внешней поверхности кристаллов цеолита или извлечения ионов железа из каркаса на внекаркасные позиции. Активация катализаторов щавелевой кислотой не привела к значительному вымыванию активного компонента (таблица 4). Только для нанокристаллического Fe-силикалита наблюдалась заметная потеря Fe, содержание которого упало с 1,32 до 1,20 %.

Таблица 4. Физико-химические характеристики Fe-содержащих катализаторов. Активированные образцы готовились обработкой катализаторов щавелевой кислотой.

№	Катализатор	Содержание Fe, %	$S_{БЭТ}, \text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	$S_{внеш.}, \text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	$V_{общ.}, \text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$	$V_{микро.}, \text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$	Общая адсорб. емкость NH_3
1	нанокристаллический Fe-силикалит	1,32	524	234	0,68	0,12	0,15
2	актив. нанокристаллический Fe-силикалит	1,20	480	205	0,69	0,11	0,11
3	микрокристаллический Fe-силикалит	1,42	398	107	0,19	0,12	0,11
4	актив. микрокристаллический Fe-силикалит	1,42	437	117	0,22	0,13	0,17
5	H-ZSM-5(30)	0,65	517	19	0,28	0,13	0,23
6	актив. H-ZSM-5(30)	0,65	426	12	0,23	0,17	0,27

Исследование каталитических систем методом СЭМ (рисунок 20) показало, что для образца нанокристаллического Fe-силикалита средний размер кристаллитов составляет 180 нм при достаточно узком распределении по размерам [153]. Размер кристаллитов образца

микрокристаллического Fe-силикалита находится в диапазоне от 2 до 10 мкм. Частицы как нано-, так и микрокристаллического Fe-силикалита представляют собой плотно упакованные агрегаты, преимущественно монокристаллы. Среди изученных катализаторов, H-ZSM-5(30) содержит наиболее крупные частицы (более 10 мкм), состоящие из акрецированных кристаллов различной формы и размеров. Для микроразмерного Fe-силикалита и H-ZSM-5(30) сложно построить распределение частиц по размерам из-за сложности с получением достаточных статистических данных и, в случае коммерческого H-ZSM-5(30), сложной, неправильной формы их кристаллов.

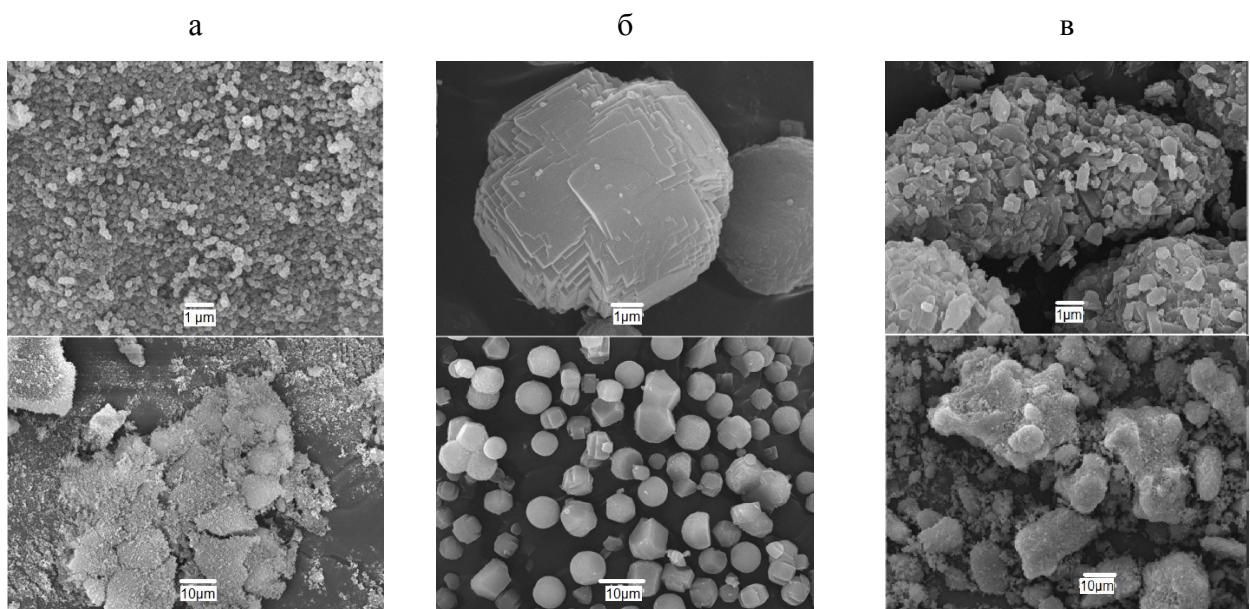


Рисунок 20. Микрофотографии образцов нанокристаллического (а), микрокристаллического (б) Fe–силикалитов и коммерческого цеолита H-ZSM-5(30) (в), полученные методом СЭМ.

Согласно данным РФА анализа, рентгенограммы для нано- и микрокристаллических Fe-силикалитов и коммерческого цеолита H-ZSM-5(30) типичны для цеолитов со структурой MFI с высокой степенью кристалличности (рисунок 21). Активация образцов щавелевой кислотой с последующим прокаливанием приводит к небольшому снижению кристалличности из-за образования дефектов, вызванных частичным растворением оксидов алюминия и/или железа и миграцией катионов металлов (Fe^{3+} и Al^{3+}) из каркасных позиций. В пользу миграции катионов и заполнения каналов цеолита внекаркасными комплексами железа и/или алюминия, может свидетельствовать уменьшение интенсивности линий при $22\text{--}25^\circ$.

Для того, чтобы проверить возможность миграции ионов Al^{3+} из каркаса цеолита H-ZSM-5(30), состояние ионов алюминия в исходном и активированном образцах катализаторах было изучено методом ^{27}Al MAS ЯМР (рисунок 22). В спектрах исходного и

активированного цеолита наблюдается интенсивный сигнал при 55 ppm, характерный для ионов алюминия в тетраэдрическом окружении кислородных лигандов (AlO_4), и менее интенсивный сигнал при 0 ppm, относящийся к ионам алюминия в октаэдрическом окружении кислородных лигандов (AlO_6). Интенсивности сигналов AlO_4 и AlO_6 идентичны в спектрах ^{27}Al MAS ЯМР как активированного, так и неактивированного H-ZSM-5(30). Таким образом, можно заключить, что ионы Al^{3+} остаются в цеолитной решетке во время обработки щавелевой кислотой, а изменения в рентгенограммах активированного H-ZSM-5(30) вызваны миграцией катионов Fe^{3+} , но не катионов Al^{3+} .

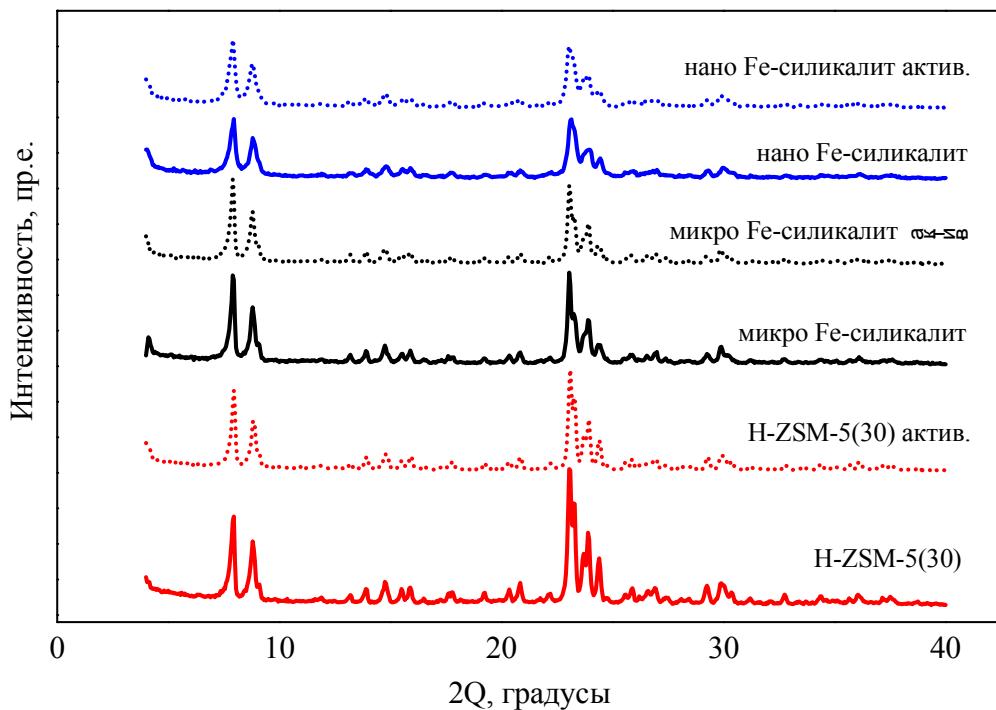


Рисунок 21. Рентгенограммы для исходных и активированных щавелевой кислотой образцов нано- и микрокристаллических Fe-силикалитов и коммерческого цеолита H-ZSM-5(30).

Состояние частиц железа в катализаторах изучено методами ЭСДО (рисунок 23) и ЭПР (рисунок 24). Интенсивное поглощение при $30000\text{--}50000\text{ см}^{-1}$ наблюдалось для всех образцов. Полосы поглощения 41000 и 46000 см^{-1} относятся к переносу заряда O^{2-} лиганд \rightarrow металл с участием Fe^{3+} в октаэдрическом (Fe^{3+}Oh) и тетраэдрическом (Fe^{3+}Td) окружениях кислорода, соответственно. Поглощение в области $31000\text{--}33000\text{ см}^{-1}$ в ЭСДО спектрах в исходных и активированных образцах указывает на наличие Fe_2O_3 -подобных агрегатов с ионами Fe^{3+}Oh в кислородсодержащем окружении, но вклад этой фракции невозможно измерить с помощью данного метода. Наблюдается существенное различие между ЭСДО спектрами в области $31000\text{--}33000\text{ см}^{-1}$ для исходного и активированного

микрокристаллического Fe-силикалита (рисунок 22). Таким образом, активация данного катализатора вызывает значительную миграцию частиц железа с последующим их агрегированием в железо-кислородные частицы.

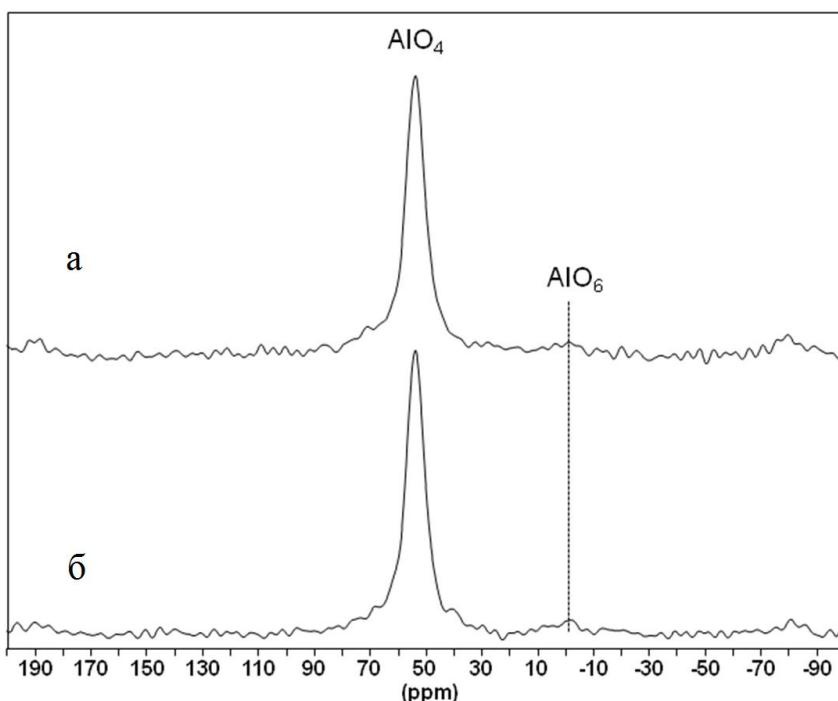


Рисунок 22. ^{27}Al MAS ЯМР спектры для исходного (а) и активированного (б) цеолита H-ZSM-5(30).

Увеличение интенсивности линий поглощения в области $41000\text{-}46000\text{ cm}^{-1}$ свидетельствует о присутствии узлов $[\text{FeO}_6]$ после активации щавелевой кислотой для нанокристаллического Fe-силикалита и коммерческого катализатора H-ZSM-5(30). Исходные и активированные образцы нанокристаллического Fe-силикалита и H-ZSM-5(30) также содержат железо-кислородные олигомерные комплексы или кластеры Fe^{3+}O_h для которых характерен d-d переход на 12000 cm^{-1} и ППЗ $\text{O}^{2-}\text{-}\text{Fe}^{3+}$ на 20000 и $25000\text{-}28000\text{ cm}^{-1}$ [154]. Однако трудно оценить изменения концентраций олигомерных комплексов или кластеров в процессе активации из-за низкой экстинкции указанных полос поглощения. После активации наблюдается уменьшение интенсности полос 23000 , 25000 , и 27000 cm^{-1} , относящиеся к d-d переходам ионов Fe^{3+}T_d в тетраэдрической координации. Так как при активации щавелевой кислотой не наблюдается снижение концентрации железа в образцах, можно предположить, что каркасное железо преобразуется в олигомерные и изолированные комплексы Fe^{3+} [155]. Не исключено, что олигомерные и изолированные комплексы Fe^{3+} являются результатом разрушения $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -подобных кластеров за счет образования хелатных комплексов с катионами Fe^{3+} в процессе обработки щавелевой кислотой.

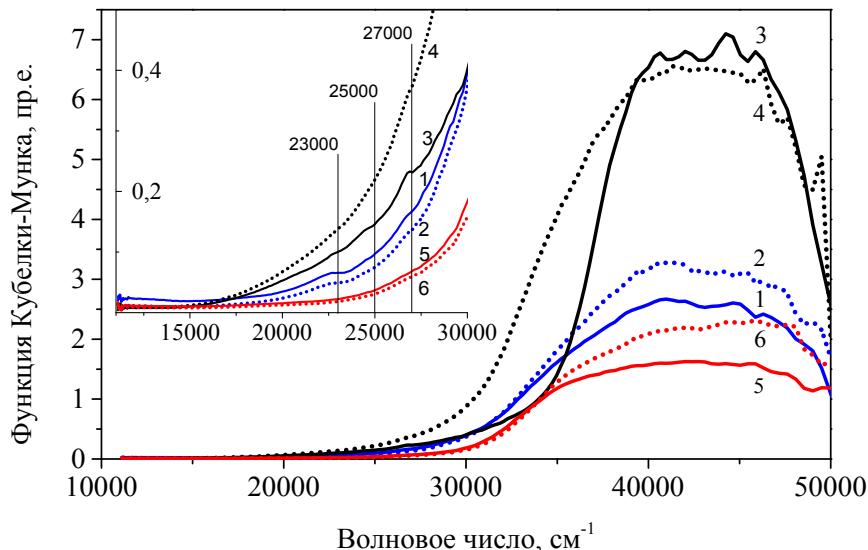


Рисунок 23. ЭСДО-спектры для катализаторов нанокристаллического (1 и 2), микрокристаллического (3 и 4) Fe-силикалитов и коммерческого H-ZSM-5(30) (5 и 6). Спектры (1, 3, 5) и (2, 4, 6) относятся к неактивированным и активированным образцам, соответственно.

Спектры ЭПР исходных образцов нано- (рисунок 24а) и микрокристаллических (рисунок 24б) Fe-силикалитов и коммерческого H-ZSM-5(30) (рисунок 24в) были получены при 27 и -196 °C. В спектрах наблюдается узкий изотропный сигнал (g -фактор равен 4,30) и два широких асимметричных сигнала (g -факторы, равные 1,99–2,00 и 2,30–2,60) различной ширины. Первый сигнал в области слабого поля соответствуют изолированным ионам $\text{Fe}^{3+}_{\text{Td}}$, координированным тетраэдрически с кислородсодержащими лигандами цеолитной решетки (^6S -основное состояние, $S = 5/2$) [156, 157]. Сигнал с $g=8,10$ от изолированных ионов Fe^{3+} с большей чем тетраэдрическая координация не наблюдается в спектрах ни исходных, ни активированных цеолитов [156, 157]. Сигнал с полушириной около 400- 600 G и $g_{\text{ЭФ}}=1,99$ -2,00 относят к взаимодействующим парам ионов Fe^{3+} (димеров) или небольших кластеров с общими кислородсодержащими лигандами. Данные кластеры являются антиферромагнитными, на что указывает температурная зависимость сигнала, интенсивность которого подчиняется закону Кюри. Более широкий сигнал с полушириной линии около 1200-1500 G ($g_{\text{ЭФ}}=2,30-2,60$) относится к $\text{Fe}^{3+}_{\text{Oh}}$ с сильным взаимодействием в суперпарамагнитных частицах, похожих на $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ по структуре. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ являются ферромагнитными частицами: их сигналы более интенсивны при 27 °C, чем при -196 °C, что не соответствует закону Кюри. Увеличение размера ферромагнитных частиц может способствовать положительному обменному взаимодействию между ионами Fe^{3+} и,

следовательно, приводить к уширению сигнала и сдвигу g-фактора до 3,70. Данный процесс был обнаружен на коммерческом образце H-ZSM-5(30). Таким образом, с помощью ЭПР во всех катализаторах были определены следующие состояния ионов Fe^{3+} : (1) изолированные ионы $\text{Fe}^{3+}_{\text{Td}}$ в тетраэдрической координации; (2) двухъядерные и/или олигомерные оксокластеры ионов $\text{Fe}^{3+}_{\text{Oh}}$ в октаэдрической координации кислородсодержащих лигандов; (3) наночастицы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Несмотря на то, что концентрация ионов железа в нано- и микрокристаллическом Fe-силикалите значительно выше, чем в коммерческом H-ZSM-5(30), на всех этих катализаторах наблюдается сопоставимое количество тетраэдрических ионов $\text{Fe}^{3+}_{\text{Td}}$. Максимальная концентрация двухъядерных и/или олигомерных оксокластеров ионов $\text{Fe}^{3+}_{\text{Oh}}$ наблюдалась в микрокристаллическом Fe-силикалите. В активированных образцах концентрации различных состояний ионов Fe^{3+} зависели от топологии цеолита. На всех катализаторах после обработки щавелевой кислотой наблюдалась тенденция к уменьшению концентрации изолированных ионов $\text{Fe}^{3+}_{\text{Td}}$ и к увеличению концентраций двухъядерных и/или олигомерных оксокластеров ионов $\text{Fe}^{3+}_{\text{Oh}}$. Однако данные ЭПР по микрокристаллическим силикатам указывают на уменьшение размера частиц $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

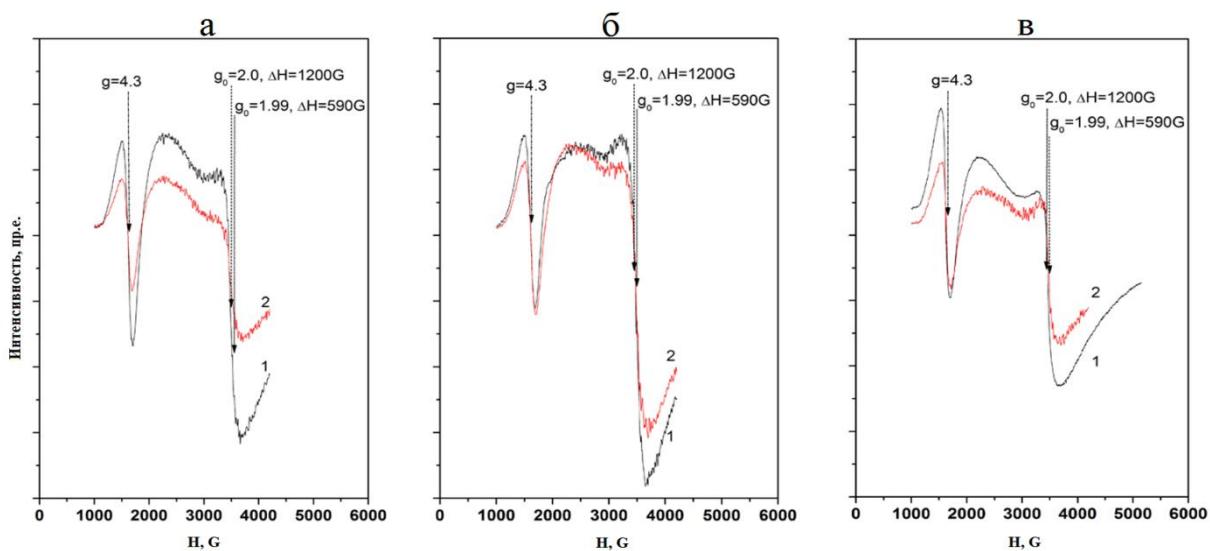


Рисунок 24. ЭПР-спектры для исходных (1) и активированных (2) нанокристаллического Fe-силикалита (а), микрокристаллического Fe-силикалита (б) и коммерческого H-ZSM-5(30) (в). Спектры регистрировались при температуре -196 °C

Кислотные свойства каталитических систем изучены методом термопрограммируемой десорбции (ТПД- NH_3) аммиака (рисунок 25). Низкотемпературный *I*-пик при температуре около 160 °C наблюдается для всех исследованных образцов, также как и плечо при 250 °C, которое более выражено для коммерческого катализатора. *I*-Пик соответствует аммиаку, адсорбированному на терминальных OH-группах [158] и Льюисовских кислотных центрах

[159]. Кроме того, высокотемпературные пики (*h*-пики), которые, как правило, ассоциируются с сильными кислотными центрами Бренстедовской природы [160, 161], наблюдаются в спектрах наноразмерного Fe-силикалита и H-ZSM-5(30).

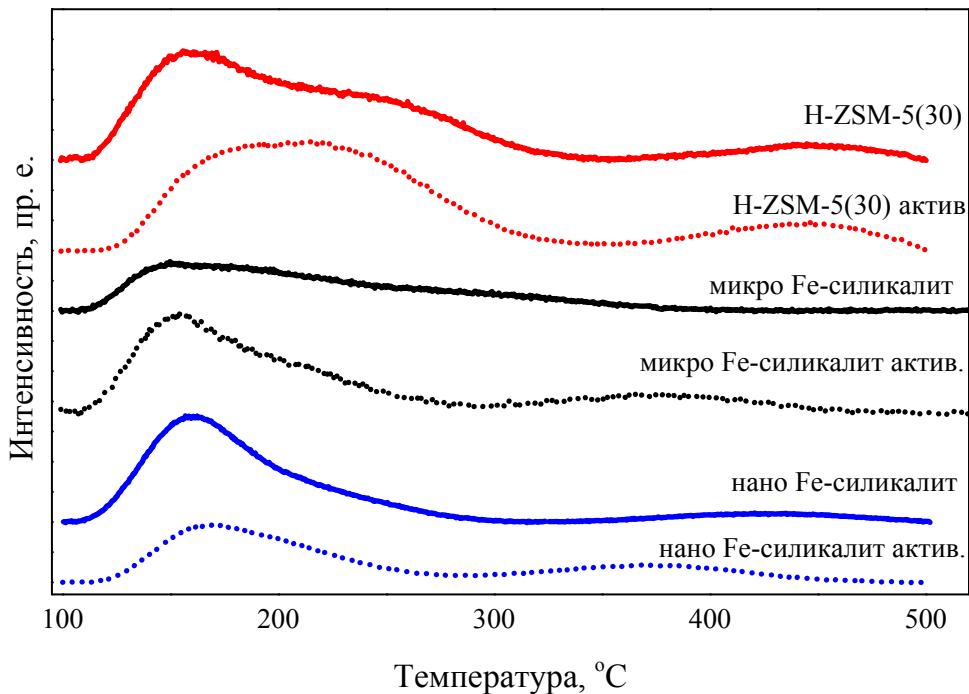


Рисунок 25. ТПД-NH₃-профили для Fe-силикалитов и коммерческого H-ZSM-5(30)

В случае нанокристаллического силикалита, при активации наблюдается смещение высокотемпературных пиков (*h*-пики) с 430 до 370 °C, что указывает на ослабление силы кислотных центров, по-видимому, из-за частичного выщелачивания железа. В профиле микрокристаллических силикалитов отсутствует *h*-пик, однако наблюдается длинное плечо, которое предполагает наложение пиков, относящихся к кислотным центрам различной природы. Высокотемпературный пик при 375 °C, наблюдающийся в профиле ТПД-NH₃ образца активированного микрокристаллического силикалита, вызван развитием структуры мезопор и улучшением доступности для аммиака бренстедовских кислотных центров в каналах цеолита. ТПД-NH₃ профиль H-ZSM-5(30) существенно отличается благодаря наличию алюминия в образце: на ТПД-NH₃ профиле присутствует плечо при 250 °C на *l*-пике, а *h*-пик наблюдается при высокой температуре 450 °C (рисунок 25). После активации H-ZSM-5(30) увеличивается *l*-пик при 250 °C, а интенсивность *l*-пика при 160 °C уменьшается из-за изменения концентрации терминальных OH-групп и формирования Льюисовских кислотных центров. Кроме того, *h*-пик не смещается к более низкой температуре, следовательно, после активации сила Бренстедовских кислотных центров не

меняется. Суммарная адсорбция NH_3 цеолитами рассчитывалась путем интегрирования площади под профилями ТПД (таблица 4, рисунок 25). Согласно полученным данным, образец H-ZSM-5-30 как до, так и после активации щавелевой кислотой, является более кислым, чем активированные и неактивированные Fe-силикалиты, количество кислотных центров в которых почти в два раза меньше.

3.2. Разложение пероксида водорода в присутствии Fe-содержащих силикалитов и цеолита H-ZSM-5

Согласно литературным данным [13], при жидкофазном пероксидном окислении метана H_2O_2 разлагается на железосодержащих активных центрах катализатора с образованием частиц, активных в окислении метана. Для изучения процесса разложения пероксида водорода в присутствии Fe-содержащих катализаторов и оценки влияния активации катализаторов на этот процесс проведены эксперименты в реакторе, выполненном из стекла, в отсутствии метана. Исследования выполнены при 30-60 °C и содержании катализатора в реакционном растворе 20 г/л. Начальная концентрация H_2O_2 в водном растворе составляла 1 М. Разложение пероксида водорода контролировали по количеству выделившегося кислорода, определявшегося по изменению давления в системе.

Таблица 5. Кинетические данные разложения H_2O_2 на Fe-содержащих катализаторах со структурой ZSM-5 (50 °C, 1 М H_2O_2 , 20 г·л⁻¹ катализатора).

№	Катализатор	$k \cdot 10^3, \text{с}^{-1}$	TOF, ч ⁻¹	$E_a, \text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$
1	нанокристаллический Fe-силикалит	1,5	1240	70±2
2	активированный нанокристаллический Fe-силикалит	1,4	1340	84±5
3	микрокристаллический Fe-силикалит	0,2	130	53±1
4	активированный микрокристаллический Fe-силикалит	2,4	1910	68±2
5	H-ZSM-5(30)	1,5	2630	61±1
6	активированный H-ZSM-5(30)	2,0	3480	63±1

В холостом опыте без катализатора разложения пероксида водорода не наблюдалась. Кинетические кривые каталитического разложения пероксида водорода линеаризуются в координатах первого порядка по H_2O_2 (рисунок 26). Так, при температуре 50 °C в присутствии неактивированных катализаторов константы скорости первого порядка и величины TOF, рассчитанные к общему содержанию железа в катализаторах, изменяются в ряду: микрокристаллический Fe-силикаллит < нанокристаллический Fe-силикаллит < H-ZSM-5-30 (таблица 5, №№ 1, 3, 5). После активации щавелевой кислотой, величина TOF разложения пероксида водорода увеличилась для всех катализаторов, при этом изменился ряд активности катализаторов: нанокристаллический Fe-силикаллит < микрокристаллический Fe-силикаллит < H-ZSM-5-30.

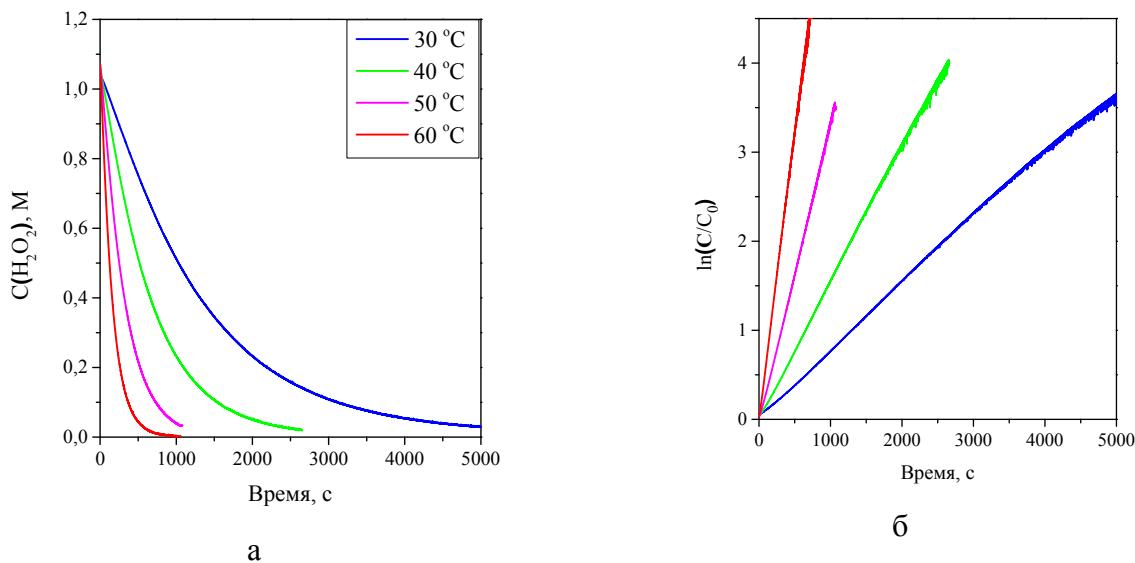


Рисунок 26. Кинетические кривые разложения H_2O_2 в присутствии коммерческого активированного H-ZSM-5(30) катализатора (а) и их анаморфозы в координатах первого порядка (б)

Наблюдаемый ряд активности Fe-содержащих катализаторов может быть объяснен следующим образом. Исходные неактивированные микрокристаллические Fe–силикаллиты являются чрезвычайно малоактивными в разложении пероксида водорода из-за низкой активности изолированных каркасных катионов железа, которые преобладают в данном образце. При активации микрокристаллов образуются слабокислые каталитически активные $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -подобные кластеры и дополнительные мезопоры (показано методами ЭСДО (рисунок 23) и ТПД- NH_3 (рисунок 25)), что способствует диффузии реагентов и увеличению константы скорости. Значение k при разложении H_2O_2 в присутствии коммерческого цеолитного катализатора H-ZSM-5(30) увеличивается на ~30 % после его активации

благодаря увеличению количества каталитически активных центров, таких как олигомерные оксидные кластеры Fe. Дополнительное формирование таких центров в ходе активации щавелевой кислотой подтверждено методами ЭСДО и ЭПР. Наименьшее влияние активации наблюдалось для нанокристаллических Fe-силикатов. Обработка данной каталитической системы щавелевой кислотой лишь незначительно увеличивает TOF (на ~ 8%), а оцененное значение константы скорости немного меньше в случае использования активированных нанокристаллов (таблица 5). Отсутствие заметного влияния активации на активность нанокристаллического Fe-силиката может быть связано с вымыванием железа из катализатора (таблица 4).

Наблюдаемая энергия активации (E_a) разложения H_2O_2 для всех катализаторов определялась в кинетических экспериментах, проведенных при 30, 40, 50 и 60 °C (рисунок 26, таблица 5). Для неактивированного нанокристаллического Fe-силиката величина E_a составила 70 ± 2 кДж·моль⁻¹, что свидетельствует о протекании реакции каталитического разложения H_2O_2 преимущественно в кинетическом режиме, так как энергия активации разложения пероксида водорода в гомогенных растворах солей железа оценивается в 84 ± 4 кДж·моль⁻¹ [162]. Энергия активации 53 ± 1 кДж·моль⁻¹, наблюдавшаяся в случае неактивированного микрокристаллического Fe-силиката, указывает на существенный вклад внутренних диффузионных ограничений скорости реакции благодаря значительно меньшей энергии активации диффузии. Энергия активации процесса заметно возрастает после активации какnano-, так и микрокристаллических Fe-силикатов (84 ± 5 и 68 ± 2 кДж·моль⁻¹, соответственно) в результате снижения внутренних диффузионных ограничений. В случае активированных микрокристаллических Fe-силикатов реакция идет в кинетическом режиме в связи с расширением мезопористой структуры микроразмерных кристаллов. Для наноразмерных Fe-силикатов характерено высокое значение энергии активации, обусловленное отсутствием диффузионных ограничений.

Энергия для активации катализатора H-ZSM-5(30) практически не меняется после активации образца, из-за диффузионных ограничений, обусловленых малой площадью внешней поверхности кристаллитов (от 1/5 до 1/10 по сравнению с nano- и микрокристаллическими Fe-силикатами, соответственно). Кроме того, как было показано ранее группами Коптюга и Blümich [163, 164], пузырьки кислорода, образующиеся при разложении H_2O_2 на внешней поверхности кристаллитов, препятствуют доступу реагентов к каталитически активным центрам.

3.3. Пероксидное окисление метана в присутствии Fe-содержащих силикалитов и цеолита H-ZSM-5

Исследования пероксидного окисления метана в присутствии Fe-силикатов и промышленного катализатора H-ZSM-5(30) проведены в реакторе, выполненном из сплава хастеллой C-276, при 50 °C, давлении метана 30 атм, начальной концентрации H_2O_2 в водной фазе 1 М. Содержание катализатора в жидкой фазе составляло 2,7 г·л⁻¹. Начальное значение pH (рН_{нач}) водного раствора H_2O_2 составляло 3,5. Время реакции составляло 30 мин. Основные результаты испытания катализаторов в исследуемом процессе приведены в таблице 6.

Анализ состава газовой фазы в ходе реакции проводился методом ГХ, а жидкой фазы – ВЭЖХ, ГХ и ЯМР. Разложение пероксида водорода контролировали спектрофотометрическим методом. Типичная кинетическая кривая процесса пероксидного окисления метана приведена на рисунке 27. В газовой фазе методом ГХ зафиксировано образование преимущественно CO_2 , а также CO, количество которого было на несколько порядков меньше, по сравнению с остальными основными продуктами (селективность составляет около 1 %).

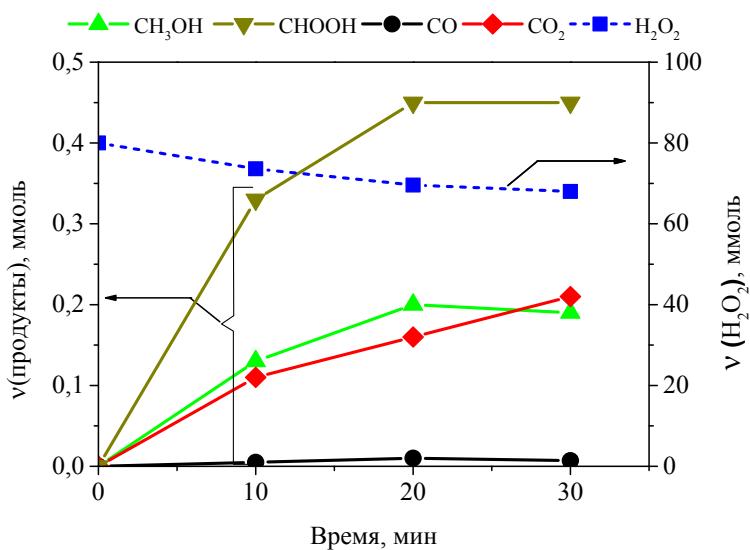


Рисунок 27. Типичные кинетические кривые накопления продуктов и разложения H_2O_2 в присутствии активированного микрокристаллического Fe-силикалита. Условия реакции: 50 °C, давление метана 30 атм, 1 М H_2O_2 , 2,7 г·л⁻¹ катализатора, рН_{нач} 3,5; v(продукты) – количество молей продуктов, v (H_2O_2) – количество молей пероксида водорода в реакционном растворе

Согласно данным ВЭЖХ, основным продуктом процесса окисления метана, растворенным в воде, является муравьиная кислота. Анализ жидкой фазы реакции с помощью методов ¹H и ¹³C ЯМР подтвердил образование муравьиной кислоты (¹H: δ 8,26 (s),

^{13}C DEPT: δ 167,06 (CH)) в качестве основного продукта, растворенного в водной фазе. Также подтверждено образование метанола (^1H : δ 3,35 (s), ^{13}C DEPT: δ 49,69 (CH₃)), гидрата формальдегида (метилен гликоля) CH₂(OH)₂ (^1H : 5,04 (s), ^{13}C DEPT: δ 93,32 (CH₂)) и метилгидропероксида (^1H : δ 3,86 (s), ^{13}C DEPT: δ 65,66 (CH₃)) (фиг. 28), количество которых значительно меньше, чем муравьиной кислоты. Так, количественный анализ ^1H ЯМР, проведенный для окисления метана в присутствии микрокристаллического Fe-силикалита (рисунок 28), показал следующие мольные доли продуктов, зафиксированных в водной среде, относительно общего количества продуктов в жидкой фазе: 6% – метилгидропероксид, 16% – метилен гликоль, 14,5% – метанол и 63% – муравьиная кислота.

Необходимо особо подчеркнуть, что исследование водных растворов реакционной смеси методами ЯМР является нетривиальной задачей. Так, для химических сдвигов ^{13}C сигнала C-O алкилгидропероксида обычно отмечают сигнал на 12-16 ppm ниже от соответствующих спиртов. Таким образом, объясняется наше назначение сигнала CH₃ (квартета) при довольно высоком химическом сдвиге 65,66 ppm.

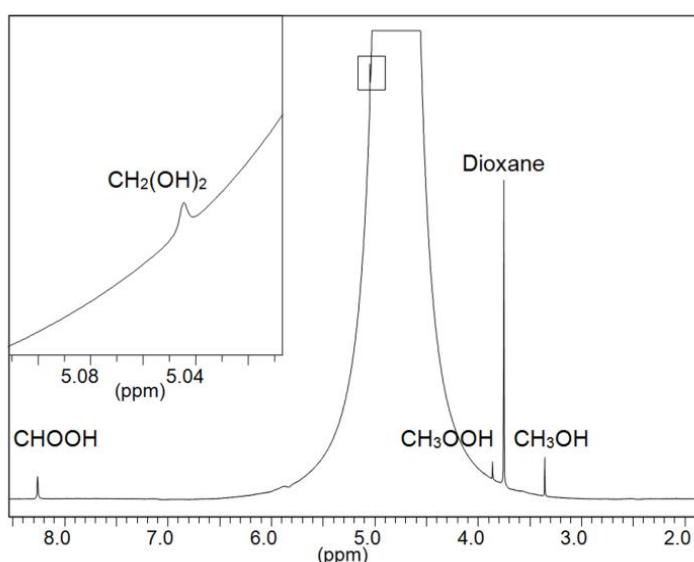


Рисунок 28. ^1H -ЯМР спектр реакционного раствора после окисления метана на активированном микрокристаллическом Fe-силикалите.

Гидрат формальдегида (метиленгликоль), имеет единственный сигнал вблизи пика растворителя, что существенно усложнило проведение количественного анализа этого продукта (рисунок 28, вставка). Для надежного определения содержания метиленгликоля проводилась базовая коррекция соответствующей области путем вычитания сигнала воды. Хорошо известно, что ширина сигнала воды и его положение в спектре зависят от многих факторов, таких как концентрация вымытого Fe³⁺, концентрация непрореагированного H₂O₂, с которыми происходит обмен протонами воды (не всегда достаточно быстро для ЯМР). В

случае спектра, показанного на рисунке 28, точность была улучшена простым повышением температуры до 37°C для смещения сигнала H₂O в более высокое поле, т.к. он имеет сильный отрицательный температурный коэффициент химического сдвига.

На примере катализатора активированного микрокристаллического Fe-силикалита, обеспечивавшего максимальную скорость (наибольшую константу скорости) разложения пероксида водорода, проведено исследование влияния времени реакции парциального окисления метана. Время реакции составляло 10, 20 и 30 мин. Согласно полученным данным, накопление CO₂ непрерывно наблюдалось во время реакции. Концентрации жидких продуктов стабилизируются через 20 мин, когда скорости их накопления и окисления до оксидов углерода становятся равными (рисунок 27). В связи с этим время реакции 30 минут кажется наиболее подходящим. Температура 50°C была выбрана для проведения реакции, по аналогии с описанными в литературе экспериментами для подобных систем [13, 19].

В подобранных оптимальных условиях проведено исследование каталитической активности нано- и микрокристаллических Fe-силикалитов и коммерческого цеолитного катализатора H-ZSM-5(30).

В холостом опыте без катализатора наблюдались нулевые превращения метана и пероксида водорода, что подтверждает каталитическое действие предложенных каталитических систем и отсутствие вклада катализа на стенках реактора в процесс пероксидного окисления метана (таблица 6, № 7).

Кatalитическая эффективность Fe-содержащих катализаторов оценивали по величине TOF окисления метана, рассчитанной как отношение выходов метанола, муравьиной кислоты и CO₂ к содержанию железа в катализаторах (удельная активность). Такой расчет TOF принят в литературе по пероксидному окислению метана [13, 17, 19, 20]. Согласно полученным данным, значения TOF варьируются от 20 до 340 ч⁻¹ и возрастают как для исходных, так и для активированных образцов следующим образом: нанокристаллический Fe-силикалит < микрокристаллический Fe-силикалит < коммерческий H-ZSM-5(30). Обработка всех катализаторов щавелевой кислотой (активация) приводит к заметному повышению их активности (увеличение значений конверсии и TOF) по сравнению с соответствующими неактивированными образцами. Для коммерческого катализатора H-ZSM-5(30), показавшего наибольшую активность, как в окислении метана, так и в разложении пероксида водорода, значение TOF в результате активации увеличилось более чем в два раза (с 160 до 340 ч⁻¹) (таблица 6, №№ 5 и 6).

Таблица 6. Пероксидное окисление метана на Fe-содержащих катализаторах (50 °C, 30 атм, 30 мин, 1 М H₂O₂, 2,7 г·л⁻¹ катализатора, pH_{нач.} 3,5)

№	Катализатор	H ₂ O ₂		CH ₄		TOF(H ₂ O ₂)/ TOF(CH ₄)	Селективность, %				pH _{фин.}	Выщелачивание Fe мг·л ⁻¹	%
		Конв., %	TOF, ч ⁻¹	Конв., %	TOF, ч ⁻¹		CH ₃ OH	HCOOH	CO	CO ₂			
1	нанокристаллический Fe-силикалит	12	360	0,14	20	16,2	14	41	1,6	44	3,1	0,1	0,28
2	активированный нанокристаллический Fe-силикалит	12	430	0,22	40	9,2	12	65	0,7	23	2,9	0,1	0,31
3	микрокристаллический Fe-силикалит	9	290	0,16	30	11,6	16	64	0,9	19	3,0	0,1	0,26
4	активированный микрокристаллический Fe-силикалит	13	440	0,30	50	9,5	12	72	0,6	13	2,9	0,1	0,26
5	H-ZSM-5(30)	15	950	0,44	150	6,3	11	78	0,6	11	3,0	0,2	1,14
6	активированный H-ZSM-5(30)	20	1400	1,02	340	4,2	10	84	0,9	5,1	2,8	0,4	2,28
7	Холостой эксперимент	0	0	0	0	—	0	0	0	0	3,5	0	0
8	Тест на выщелачивание (после № 6)	0	0	0	0	—	0	0	0	0	2,7	0,4	0
9	Fe(NO ₃) ₃	10	680	0,02	6	68,3	0	0	1	99	1,9	—	—
10	0.5Fe-silicalite-1 [13]	20	8230	0,29	75	109,7	20	61	—	7	—	—	—
11	0.014Fe-ZSM-5-30-15 [13]	8	11,85	0,26	2393	4,9	19	53	5	—	—	—	—
12	0.5Fe-ZSM-5-30-15 [13]	13	540	0,31	98	5,5	20	57	14	—	—	—	—
13	2.5Fe-ZSM-5-30-15 [13]	80	660	0,77	40	16,5	13	64	—	18	—	—	—
14	2.5Fe-ZSM-5-23-11 [19]	—	—	—	21	—	13	64	—	24	—	—	—
15	sMMO [165]	—	—	—	95	—	100	0	0	0	—	—	—

После завершения реакции количество железа, вымытого в реакционный раствор, варьировалось от 0,26 до 2,24 %. Для оценки вклада смытых в раствор ионов Fe^{3+} , в катализ процесса пероксидного окисления метана, проведены эксперименты: 1) с использованием отфильтрованного реакционного раствора, полученного после реакции с активированным катализатором; 2) с гомогенной каталитической системой, содержащей 0,31 мМ раствор нитрата железа, т.е. с концентрацией ионов железа, идентичной его количеству в катализаторе H-ZSM-5-30. В первом случае катионы Fe, смытые в раствор в ходе реакции, оказались неактивными ни в разложении H_2O_2 , ни в окислении метана и его кислородосодержащих соединений. В эксперименте с гомогенным катализатором каталитическая система продемонстрировала низкую активность в окислении метана при почти 100 % селективности по CO_2 . В тоже время, данный катализатор показал высокую активность в разложении пероксида водорода: наблюдаемое значение TOF (683 ч^{-1}) оказалось выше по сравнению с исследованными Fe-силикатами за исключением исходного и активированного образцов H-ZSM-5(30). Таким образом, можно заключить, что вымываемые ионы Fe^{3+} способны катализировать только неселективное окисление метана и разложение пероксида водорода.

Активация катализаторов щавелевой кислотой оказывает различное влияние на конверсию окислителя. Конверсия пероксида водорода увеличивается на 5% и 4% при активации коммерческого H-ZSM-5(30) (таблица 6, №№ 5–6) и микрокристаллического Fe-силикатного катализаторов (таблица 6, №№ 3–4), соответственно. Активация нанокристаллического Fe-силиката (таблица 6, №№ 1–2) не вызывает изменений в конверсии H_2O_2 , но значение TOF, рассчитанное на количество железа в катализаторе, немного увеличивается, что, по-видимому, связано с уменьшением его количества в катализаторе при активации щавелевой кислотой (таблица 4). В целом, полученные зависимости конверсии катализаторов от типа и наличия/отсутствия активации катализаторов аналогичны эффектам, наблюдавшимся при разложении пероксида водорода в отсутствие метана. Однако присутствие субстрата – метана в реакционной системе существенно снижает конверсию окислителя и значения TOF его разложения (за исключением исходного микрокристаллического Fe-силиката, создающего сильные диффузионные ограничения). Можно предположить, что одни и те же каталитически активные центры участвуют, по крайней мере, на ранней стадии, как в разложении пероксида водорода (в кислой среде, как правило, осуществляется свободно-радикальный механизм [119]), так и в окислении метана пероксидом водорода, что подтверждается литературными источниками по расчетам функционала плотности [139].

Рассмотрим стехиометрические соотношения для реакции пероксида водорода и метана с образованием следующих продуктов: для образования CO_2 – 4:1; для HCOOH – 3:1; для CO –

2:1; для CH_3OH – 1:1. Соотношение активности катализаторов в расходовании пероксида водорода и окислении метана ($\text{TOF}(\text{H}_2\text{O}_2)/\text{TOF}(\text{CH}_4)$) для неактивированных катализаторов варьировалось от 16,2 для нанокристаллического Fe-силикалита до 6,3 для коммерческого катализатора H-ZSM-5(30). Для активированных катализаторов наблюдалось существенно уменьшение соотношения $\text{TOF}(\text{H}_2\text{O}_2)/\text{TOF}(\text{CH}_4)$. Однако даже для активированного H-ZSM-5(30) это соотношение (4,2) было примерно на треть выше, чем стехиометрическое соотношение для образования муравьиной кислоты. Следовательно, можно предположить вклад свободно-радикального механизма в разложение H_2O_2 . Вместе с тем, необходимо подчеркнуть, что доля пероксида водорода, расходуемая на окисление метана, в присутствии активированного H-ZSM-5(30), весьма высока (до 75 %) по сравнению с разложением самой H_2O_2 . В связи с этим представляется вполне реалистичным использовать железосодержащие катализаторы для селективного окисления легких алканов в мягких условиях с H_2O_2 в качестве окислителя. Кроме того, существует возможность замены более дорогой H_2O_2 на O_2 . Имеются примеры работ, посвященных разработке прямых способов получения H_2O_2 , непосредственно в реакционной среде [166, 167].

В ходе работы изучена селективность образования основных продуктов и её изменение в результате активации представленных каталитических систем. Коммерческий катализатор H-ZSM-5(30) (таблица 6, № 5) оказался наиболее активным в конверсии метана среди неактивированных катализаторах и селективным по муравьионной кислоте (78 %), в то время как нанокристаллический Fe-силикаллит (таблица 6, № 1), наименее активный в окислении метана, является наиболее селективным по отношению к продукту глубокого окисления (CO_2 , 44 %). Катализатор на основе микрокристаллического Fe-силикалита (таблица 6, № 3) оказался наиболее селективным по отношению к метанолу (16 %). В целом наблюдается закономерность для всех катализаторов: чем выше селективность по HCOOH , тем ниже селективность по CO_2 . Эти наблюдения могут указывать на существование различных путей окисления метана в присутствии исследуемых катализаторов. Кроме того, на основании этих результатов можно предположить, что муравьиная кислота не является промежуточным продуктом окисления метанола до CO_2 .

Активация щавелевой кислотой приводит к формированию внекаркасных FeO_x -центров (рисунок 23) и приводит к увеличению общей кислотности катализаторов; уменьшение селективности по CO_2 и метанолу при значительном увеличении селективности по муравьиной кислоте наблюдается для всех исследованных образцов. Селективность по муравьиной кислоте достигает 84 % на активированном H-ZSM-5(30) (таблица 6, № 6). Таким образом, формирование внекаркасных FeO_x -центров и увеличение общей кислотности являются ключевыми факторами в процессе пероксидного окисления метана.

Селективность по НCOOH коррелирует с числом сильных Бренстедовских кислотных центров и концентрацией/размером оксидных кластеров Fe (олигомерные комплексы или Fe₂O₃-подобные наночастицы), но обратно пропорциональна силе Бренстедовских кислотных центров. Ответственны за их формирование мостиковые Si(OH)Fe и Si(OH)Al в Fe-силикате и H-ZSM-5, соответственно, где ионы Fe(III) находятся в тетраэдрическом окружении (ЭСДО, полосы на 22000 и 26000 см⁻¹, рисунок 23). Бренстедовские кислотные центры способствуют активации метана. Чем выше концентрация Бренстедовских кислотных центров, тем более селективной является трансформация CH₄ в НCOOH [15]. Однако данное соотношение изменяется, когда сила Бренстедовских кислотных центров увеличивается, что приводит к различиям в селективности по НCOOH, наблюдаемым для Fe-силикатов и коммерческого H-ZSM-5(30).

Тот факт, что селективность по CO₂ значительно снижается, но увеличивается по НCOOH при активации катализатора, может объясняться тремя причинами. Во-первых, это сильное взаимодействие НCOOH с ионами Fe³⁺. Комплексообразование железа с интермедиатом реакции может предотвращать дальнейшее окисление НCOOH [168, 169]. Поскольку стабильность комплексов Fe(III)-формиат зависит от природы комплекса Fe³⁺, двухъядерные и олигомерные оксокластеры более стабильны, чем изолированные ионы и Fe₂O₃-подобные наночастицы [169]. Во-вторых, это стабилизация высоковалентного железного оксо-комплекса (феррильной частицы Fe^{IV}=O), образованного взаимодействием поверхностных ионов Fe²⁺ с молекулами пероксида водорода в кластерах оксида железа. Известно, что феррильные частицы менее активны, но гораздо более селективны в качестве окислителя, чем радикал OH• [123]. В-третьих, ядерность и механизм генерации активированного комплекса могут играть важную роль. Например, гомолитический механизм расщепления пероксидной связи O–O характерен для моноядерных комплексов железа [91]. Следовательно, одноядерные комплексы могут инициировать образование свободных радикалов, которые ответственны за неселективное свободнорадикальное окисление метана до CO₂, причем моноядерный центр Fe^{IV}=O является более мягким окислителем, чем двухъядерные центры, работающие по гетеролитическому механизму [90]. Разумно предположить, что неактивированные катализаторы, содержащие преимущественно моноядерные центры (изолированные ионы Fe³⁺) обеспечивают образование метанола, который доокисляется до CO₂ по радикальному механизму. После активации щавелевой кислотой в катализаторах образуются α-Fe₂O₃-подобные кластеры, которые расщепляют H₂O₂ по гетеролитическому механизму с образованием поверхностных сильных центров LFe^V=O и/или L⁺Fe^{IV}=O (L представляет собой лиганд), которые способны катализировать окисление метана в НCOOH (возможно, через формальдегид). Кроме того, образование феррильных частиц в водном растворе H₂O₂ более

вероятно для активированных катализаторов, содержащих больше кластеров оксида железа [103]. Опять же, повышение кислотности катализатора может способствовать изменению механизма (в сторону гетеролитического) разрыва связи O-O с образованием активного высоковалентного комплекса железа, который более селективен по муравьиной кислоте [89]. Следовательно, эффект увеличения селективности в отношении HCOOH наиболее выражен в активированном H-ZSM-5(30), в котором кислотные Fe-оксидные центры являются более сильными и более многочисленными, чем в Fe-силикалитах. Наряду с этим наблюдается линейная корреляция между поглощением NH₃ и селективностью по HCOOH для активированных образцов (рисунок 29). Однако нет корреляции между поглощением NH₃ и образованием HCOOH на прокаленных образцах перед их активацией из-за меньшего числа каталитически активных центров оксида Fe и их меньшей селективности по HCOOH. Однако следует отметить, что эта корреляция основана только на трех точках экспериментальных данных. Требуются дополнительные исследования, чтобы это наблюдение стало более убедительным.

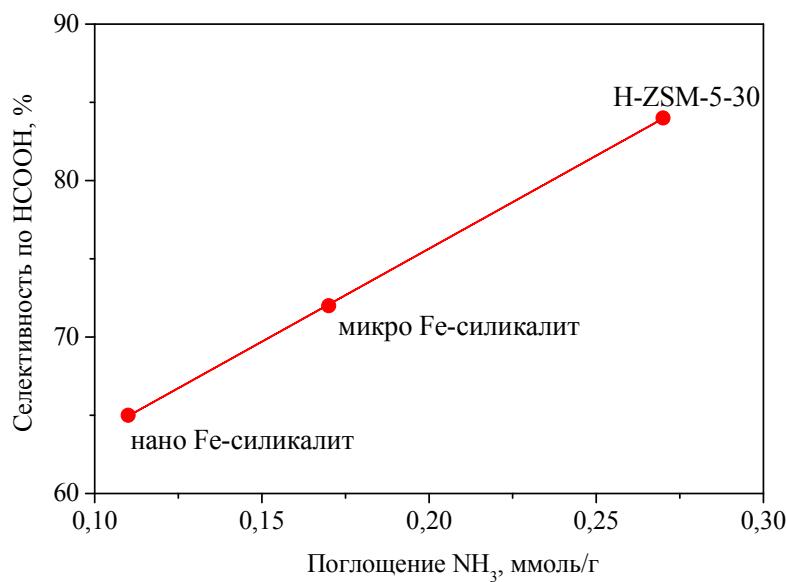


Рисунок 29. Зависимость селективности образования HCOOH от кислотности активированных образцов.

Что касается метанола, его можно рассматривать как продукт прямого окисления метана, который, как считается, образуется в результате взаимодействия метильных и гидроксильных свободных радикалов в присутствии цеолитных катализаторов [170]. Хотя радикальный механизм характерен для образования метанола, можно предположить, что селективность по CH₃OH зависит от трех факторов: площади внешней поверхности (определяет скорость

гашения радикалов), концентрации сильных кислотных центров и числа ионов Fe^{3+} (активны к образованию метильного и гидроксильного радикалов, соответственно) [168]. Влияние внешней поверхности (а, следовательно, и размера кристалла) наиболее заметно. Селективность по CH_3OH самая низкая для неактивированного нанокристаллического Fe-силикатита (таблица 6, № 1), который характеризуется самой большой площадью внешней поверхности. При увеличении размера кристалла (микрокристаллический Fe-силикатит) селективность по CH_3OH увеличивается. Большее количество метанола образуется на коммерческом H-ZSM-5(30), с самой низкой площадью поверхности, который состоит из крупных аккреционированных агрегатов (таблица 6, № 5), однако селективность по CH_3OH на данных образцах ниже, что может быть связано с их намного большей кислотностью.

Важно сравнить каталитическую активность систем, предложенных в данной работе, с литературными данными. Результаты исследований пероксидного окисления метана на железосодержащих цеолитах, представленные в литературе [18, 19], а также рассчитанные для изученных ранее каталитических систем значения TOF, приведены в таблице 6 (№№ 10–14). Использованный в данной работе коммерческий катализатор H-ZSM-5(30) (как активированный, так и исходный) имеет намного более высокие значения TOF для окисления метана, чем большинство катализаторов, изученных другими группами [13, 19]. Исключение составляет катализатор 0,014Fe-ZSM-5-15, представленный Hammond и соавт. в работе [18]. Наибольшее значение TOF (2393 ч^{-1}) для катализатора 0,014Fe-ZSM-5-15 обусловлено крайне низким содержанием железа. Однако, активированный коммерческий катализатор H-ZSM-5(30), исследованный в нашей работе, характеризуется лучшей эффективностью расходования H_2O_2 (отношение TOF (H_2O_2)/TOF(CH_4)) и самой высокой селективностью по муравьиной кислоте.

Кроме того, представляется интересным сравнить полученные нами результаты активности цеолитных катализаторов с работами по окислению метана выделенной растворимой железосодержащей метанмонооксигеназой (таблица 6, № 15). В работе [165] проводили исследование ферментной активности в окислении различных субстратов, в том числе и метана. В качестве донора электронов использовался кофермент NADH, а реакцию проводили при атмосферном давлении и температуре 45°C . Изученные нами силикаты показали меньшую удельную активность в сравнении с sMMO. Однако коммерческий H-ZSM-5(30), как исходный, так и активированный щавелевой кислотой, оказались активнее sMMO (150 , 340 и 95 ч^{-1} соответственно). Существенное различие наблюдается в спектре продуктов и селективности. В случае sMMO единственным продуктом реакции является метanol, в то время как для цеолитов характерен больший спектр продуктов, в том числе и более окисленных (муравьиная кислота, CO и CO_2).

Таким образом, обнаружено, что активация Fe-содержащих силикатных и цеолитных катализаторов со структурой MFI щавелевой кислотой приводит к разрушению массивных частиц $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и миграции железа с последующей его агрегацией в Fe_2O_3 -подобные кластеры в каналах цеолита и переход каркасных частиц железа в изолированные и олигомерные комплексы Fe^{3+} . Образование данных наноразмерных кластеров Fe_xO_y приводит к заметному увеличению активности катализаторов в конверсии метана, эффективности использования H_2O_2 , а также повышению селективности по муравьиной кислоте при резком уменьшении селективности по метanolу и CO_2 . Следовательно, можно предположить, что существует несколько маршрутов протекания реакции, однако для проверки этой гипотезы, необходимо определить маршруты превращения интермедиатов.

3.4 Пероксидное окисление метанола и муравьиной кислоты в присутствии Fe-содержащих цеолитов H-ZSM-5

Гипотеза о различных путях образования интермедиатов реакции окисления метана была проверена путем экспериментальных исследований процессов окисления метанола и муравьиной кислоты в атмосфере аргона в присутствии исходного и активированного образцов катализатора H-ZSM-5(30), продемонстрировавшего наибольшую активность в окислении метана. Кроме того, проведено исследование окисления метана в присутствии продуктов реакции (метанол и муравьиная кислота) (таблица 7) для установления наличия конкуренции за активные центры между субстратом, интермедиатами и окислителем. Эксперименты проведены в следующих условиях: температура 50 °C, давление метана или аргона 30 атм, время реакции 30 мин, 1 М H_2O_2 , 2.7 г·л⁻¹ катализатора, pH_{нач.} 3,5. Наблюдались следующие закономерности.

Во-первых, наблюдается значительное влияние типа субстрата (метан, метанол, муравьиная кислота) на конверсию пероксида водорода. Величины TOF варьируются в пределах от 950 до 2550 ч⁻¹ (таблица 7, №№ 1, 2, 4) и от 1400 до 3190 ч⁻¹ (таблица 7, №№ 6, 7, 8) для неактивированного и активированного образцов H-ZSM-5(30), соответственно. Причем значения TOF(H_2O_2) увеличиваются в ряду метан<муравьиная кислота<метанол. В реакции окисления метанола (таблица 7, №№ 2, 7) TOF(H_2O_2) близок к TOF, наблюдаемому при разложении чистого пероксида водорода: 2630 ч⁻¹ и 3480 ч⁻¹ в случае неактивированного и активированного образцов H-ZSM-5(30), соответственно. При окислении метана в присутствии CH_3OH и HCOOH (таблица 7, №№ 3, 5, 8, 10) TOF(H_2O_2) в 1,5–3 раза ниже, чем в реакции разложения пероксида водорода без субстратов, но остается выше, чем при окислении чистого метана. Отметим, что растворимость метана в воде составляет 164 мМ при 50 °C и 30 бар [171], это более чем в 3 раза превышает исходные концентрации метанола и муравьиной кислоты (50 мМ) в наших экспериментах.

Таблица 7. Пероксидное окисление интермедиатов реакции окисления метана на Fe-содержащих катализаторах в атмосфере аргона и метана (50 °C, давление метана или аргона 30 атм, время реакции 30 мин, 1 М H₂O₂, 2,7 г·л⁻¹ катализатора, pH_{нач.} 3,5)

№	Катализатор	Субстрат	Газовая фаза	H ₂ O ₂		Субстрат		Количество продукта, ммоль				pH _{кон}
				Конверсия, %	TOF, ч ⁻¹	Конверсия, %	TOF, ч ⁻¹	CH ₃ OH	HCOOH	CO	CO ₂	
1	H-ZSM-5-30	CH ₄	CH ₄	15	950	0,44	150	0,42	3,01	0,01	0,45	3,0
2	H-ZSM-5-30	CH ₃ OH	Ar	40	2550	100	—	0	1,42	0,01	0,73	2,9
3	H-ZSM-5-30	CH ₃ OH	CH ₄	31	1980	—	—	1,54	6,61	0,04	0,27	2,6
4	H-ZSM-5-30	HCOOH	Ar	31	1980	68	220	0	1,19	0,01	2,72	2,9
5	H-ZSM-5-30	HCOOH	CH ₄	19	1210	—	—	0,54	6,70	0,04	0,33	2,6
6	H-ZSM-5-30 актив.	CH ₄	CH ₄	22	1400	1,02	340	0,43	3,54	0,04	0,23	2,8
7	H-ZSM-5-30 актив	CH ₃ OH	Ar	50	3190	100	—	0	1,85	0,01	0,50	2,9
8	H-ZSM-5-30 актив.	CH ₃ OH	CH ₄	45	2870	—	—	2,13	2,09	0,04	0,21	2,8
9	H-ZSM-5-30 актив.	HCOOH	Ar	45	2870	79	250	0	0,79	0,01	3,16	3,0
10	H-ZSM-5-30 актив.	HCOOH	CH ₄	23	1470	—	—	0,58	5,11	0,04	0,47	2,7
11	Тест на выщелачивание (после 5)	CH ₃ OH	—	0	0	0	0	4,00	—	—	—	3,5

Указанные закономерности позволяют сделать вывод о том, что одни и те же Fe-содержащие центры участвуют как в разложении H_2O_2 , так и в адсорбции CH_4 , причем адсорбция метана достаточно сильна, чтобы препятствовать участию этих центров в разложении пероксида водорода. Подобно In- и Zn-модифицированному ZSM-5 [172, 173], внекаркасные кластеры оксида Fe могут вести себя как центры адсорбции. Второй причиной снижения $TOF(H_2O_2)$ может быть изменение свободнорадикального (фентоноподобного) механизма разложения H_2O_2 на гетерогенный. Механизм с участием свободных радикалов предполагает образование радикалов OH^\bullet и HOO^\bullet , инициируемых переходом Fe^{3+}/Fe^{2+} [119], в то время как последний включает генерацию феррильных ионов (FeO^{2+}) [89]. Увеличение $TOF(H_2O_2)$ для окисления метана в присутствии метанола или муравьиной кислоты может объясняться дополнительными путями расходования H_2O_2 – через автокаталитическую реакцию окисления муравьиной до надмуравьиной кислоты [174] и гомогенного окисления метанола [119].

Во-вторых, 100%-ная конверсия метанола в атмосфере аргона наблюдалась для обоих катализаторов, в то время как общий выход обнаруженных продуктов ($HCOOH$, CO и CO_2) составлял 53% для коммерческого (таблица 7, № 2) и 59% для коммерческого активированного (таблица 7, № 7) катализаторов. Такое различие может быть вызвано: 1) высоким выходом формальдегида (не зарегистрировавшемся в наших экспериментах на этом этапе работы); 2) окислением метанола в газообразные продукты после удаления катализатора во время хранения и подготовки реакционного раствора к анализу. Хотя метанол окислялся с гораздо меньшей скоростью во время хранения образца, чем во время реакции окисления метана, измеренная концентрация метанола может быть заниженной. Однако гомогенные ионы Fe^{3+}/Fe^{2+} не показали свою каталитическую активность в экспериментах по разложению перекиси водорода или окислению метанола в присутствии фильтрата, взятого после окисления метанола (таблица 7, № 11). Эти наблюдения свидетельствуют о свободнорадикальном механизме окисления метанола и об отсутствии вклада гомогенных ионов Fe^{3+}/Fe^{2+} , смытых в раствор с катализатора, в окисление метанола.

В-третьих, конверсия метанола и выход CO_2 значительно снизились (в 2–9 раз) при окислении CH_3OH и $HCOOH$ в присутствии метана на обоих катализаторах (таблица 7, №№ 3, 5, 8, 10) по сравнению с данными, полученными при окислении CH_3OH и $HCOOH$ без метана (таблица 7, №№ 2, 4, 7, 9). Конверсии метанола и муравьиной кислоты оценивали путем сравнения количеств оксигенатов, обнаруженных среди продуктов реакции. В реакции окисления метанола его количество в растворе уменьшилось с 4,00 ммоль (исходный) до 1,54 и 2,13 ммоль в присутствии H-ZSM-5(30) и активированного H-ZSM-5(30), соответственно.

Однако эти количества оказались в 3,7 и 5 раз выше количества метанола, полученного из метана на H-ZSM-5(30) и активированном H-ZSM-5(30), соответственно. На H-ZSM-5(30) выход муравьиной кислоты в присутствии метана был почти в 5 раз выше, чем в присутствии аргона, что было сопоставимо с результатами, полученными на активированном H-ZSM-5(30).

В-четвертых, муравьиная кислота не потребляется во время окисления в присутствии метана, а накапливается; количество НСООН увеличивается с 4,00 ммоль до 6,70 и 5,11 ммоль для H-ZSM-5(30) (таблица 7, № 5) и для активированного H-ZSM-5(30) (таблица 7, № 10). Можно предположить, что несколько меньшее количество муравьиной кислоты, обнаруженное при использовании активированного катализатора H-ZSM-5(30), чем с неактивированным образцом, обусловлено более высокой активностью первого в окислении муравьиной кислоты до CO₂ (см. Результаты по окислению НСООН в атмосфере аргона). При этом количество образованной НСООН для H-ZSM-5-30 является более высоким при окислении метанола в присутствии метана, чем сумма значений, полученных при окислении метана и окислении метанола в аргоне. Однако количества метанола сопоставимы в реакции окисления муравьиной кислоты в присутствии метана и в реакции окисления метана, причем влияние вида катализатора незначительно.

В-пятых, аналогично случаю перекисного окисления метана, селективность по НСООН (выраженная через полную конверсию метанола) была выше с активированным H-ZSM-5(30) (46,3%) (таблица 7, № 7), чем с неактивированным катализатором (35,5%) (таблица 7, № 2). Что касается селективности по CO₂, неактивированный катализатор был более селективным, но активированный – более активным в отношении перекисного окисления НСООН в CO₂ (конверсия 79%), чем H-ZSM-5(30) (конверсия 68%). Таким образом, активация катализатора путем обработки щавелевой кислотой аналогичным образом влияет на селективность катализатора в реакциях окисления метана и метанола. Окисление метанола, полученного окислением метана, и метанола, добавленного в реакционный раствор, по-видимому, происходит по одним и тем же маршрутам. В то же время, окисление муравьиной кислоты, получаемой в результате окисления метана, и кислоты, добавляемой в раствор, протекает различными маршрутами. По-видимому, добавление муравьиной кислоты в раствор, способствует поляризации пероксидной O-O связи (возможно, из-за снижения pH раствора (таблица 7)); в результате ускоряется окисление метана до НСООН на H-ZSM-5(30) и до CO₂ на активированном H-ZSM-5(30) благодаря сочетанию, как гетерогенных, так и гомогенных маршрутов с участием надмуравьиной кислоты. Различие в селективности реакции окисления метана для H-ZSM-5(30) и активированного H-ZSM-5(30) в присутствии муравьиной кислоты может объясняться различным вкладом гетерогенных/гомогенных маршрутов, а также

различной активностью изолированных ионов Fe^{3+} и двухъядерных/олигомерных оксокластеров железа.

Описанные закономерности пероксидного окисления метана, метанола и муравьиной кислоты подтверждают сформулированную нами гипотезу о различных механизмах окисления указанных субстратов. Очевидно, что гетерогенный маршрут, вероятнее всего, протекающий по гетеролитическому механизму, (раздел 3.3.) характерен для превращений метана и муравьиной кислоты, на активных центрах образующихся при взаимодействии двухъядерных/олигомерных оксокластеров ионов Fe с H_2O_2 . Механизмы с участием свободных радикалов и/или на моноядерных центрах с гомолитическим механизмом активации представляются более вероятными для окисления метанола.

Главное отличие синтетической Fe-содержащей каталитической системы на основе цеолита ZSM-5 от растворимой sMMO заключается в присутствии широкого спектра активных центров. Для sMMO доказана активность биядерного активного центра железа [62], тогда как в случае железнодорожных цеолитов нами обнаружены активные центры различной структуры: массивные частицы железа, многоядерные наночастицы, моноядерные центры в каркасе цеолита и на внекаркасных позициях. Такой широкий спектр активных центров приводит к существованию большого числа возможных реакционных механизмов и маршрутов которые очень сложно различить между собой. Однако нами обнаружено, что образцы содержащие большее число внекаркасных наноразмерных частиц, состоящих из нескольких атомов железа и близкие по строению к активным центрам sMMO, показали большую активность в окислении метана. Для sMMO обсуждается два механизма образования активного центра: гомолитический [63, 64] и гетеролитический [65, 66]. Этот вопрос все еще является дискуссионным, хотя учеными выделяется, как наиболее вероятный, [4] именно вариант с гомолитическим формированием активного интермедиата Q, на котором в дальнейшем происходит окисление метана до метанола. В случае же Fe-содержащих цеолитов типа ZSM-5 мы предполагаем реализацию двух механизмов. На моноядерных центрах железа по гомолитическому механизму (в отличии от ММО) происходит образование метанола, а на многоядерных центрах, по гетеролитическому механизму (вновь, в отличии от ММО) происходит образование муравьиной кислоты. В случае многоядерных центров железа на цеолитах, хоть они и структурно ближе к центрам sMMO и они более активны в окислении метана, реализуется отличный от ММО гетеролитический механизм образования активных частиц, который способствует образованию продуктов более глубокого окисления.

По материалам, изложенным в главе 3, опубликованы 2 работы в рецензируемых научных журналах [148, 175].

3.5. Заключение по главе

Проведено исследование процесса функционализации метана в присутствии железосодержащих нано- и микроразмерных силикалитов, а также коммерческого железосодержащего цеолита H-ZSM-5 с модулем 30. Приготовленные силикалиты и H-ZSM-5(30), активировали щавелевой кислотой и исследовали методами ЭСДО, ЭПР, NH₃-ТПД, ²⁷Al ЯМР. Показано, что активация вызвала миграцию изолированных катионов железа с тетраэдрическим кислородным окружением в каркасе цеолита на внекаркасные позиции с октаэдрическим окружением кислородом, с одновременным образованием олигомерных оксокластеров Fe.

Изучено влияние активации катализаторов щавелевой кислотой на их активность в разложении пероксида водорода и пероксидном окислении метана. Показано, что более высокая активность активированных каталитических систем в двух этих процессах связана с образованием наноразмерных кластеров Fe_xO_y. Образование этих же олигомерных оксокластеров приводит к снижению селективностей по метанолу и газовым продуктам и увеличению селективности по муравьиной кислоте. Активация катализаторов, и, как следствие, образование наноразмерных кластеров Fe_xO_y увеличивает долю пероксида водорода, расходуемого на окисление метана. На активированном H-ZSM-5(30) она достигает 75 % по сравнению с разложением самой H₂O₂, что свидетельствует о реалистичности создания процессов низкотемпературной конверсии метана в муравьиную кислоту.

Изучено влияние строения активного центра катализаторов на их активность в исследуемом процессе и селективность образования продуктов реакции. Получены данные и закономерности пероксидного окисления метана, метанола и муравьиной кислоты и сформулирована гипотеза о различных механизмах окисления метана на катализаторах Fe-MFI. Очевидно, что гетерогенный маршрут характерен для превращений метана в муравьиную кислоту, когда активные центры образуются при взаимодействии олигомерных оксокластеров ионов Fe с H₂O₂. Механизм с участием свободных радикалов и моноядерных центров Fe представляется более вероятным для окисления метана в метанол и метанола в CO₂.

Наиболее перспективным катализатором представляются цеолитные катализаторы H-ZSM-5-30 благодаря наличию большего количества алюминия в структуре цеолита. Это увеличивает его общую кислотность и способствует образованию каталитически активных наноразмерных кластеров Fe_xO_y.

Глава 4. Окисление метана в присутствии Cu(Fe)-содержащих катализаторов со структурой MFI

Как обсуждалось в литературном обзоре, цеолиты являются перспективными системами для пероксидного окисления метана, а также подходящими функциональными моделями метанмонооксигеназ. И если, к настоящему времени, растворимая железосодержащая метанмонооксигеназа хорошо изучена, а синтетические Fe-содержащие модельные системы на основе цеолитов получили достаточно большое внимание в литературе, то медьсодержащие системы, как природные мембранные связанные метанмонооксигеназы, так и искусственные системы на основе цеолитов в реакции пероксидного окисления метана изучены крайне мало. В некоторых работах ионам меди, закрепленным на цеолите, отводится роль исключительно ловушки радикалов и не рассматривается их катализическая активность, а также возможные механизмы активации метана на меди [13, 19]. Однако медьсодержащие катализаторы уже показывали свою активность как в газофазном окислении метана, так и в пероксидном окислении различных органических субстратов [11, 12, 116]. В связи с этим мы решили уделить внимание роли меди в изучаемом процессе пероксидного окисления метана в мягких условиях.

В данной главе рассматривается процесс пероксидного окисления метана с использованием Cu(Fe)-содержащих цеолитных катализических систем. Синтезированы катализаторы с различной структурой активного компонента, изучены кинетические закономерности разложения пероксида водорода и пероксидного окисления метана. Представлены результаты исследования закономерностей введения меди, особенно в виде Cu-структур с внекаркасным кислородом. Установлено, что присутствие меди в катализаторе повышает общую активность при снижении удельной активности, увеличивается также селективность образования метанола. Предложен механизм реакции в присутствии Fe- и Cu(Fe)-содержащих катализаторов на основе цеолитов.

4.1. Исследование физико-химических характеристик Cu(Fe)-содержащих цеолитов H-ZSM-5

Исследование процесса функционализации метана проведено в присутствии ряда Cu(Fe)-содержащих катализаторов, отличающихся строением активных центров, приготовленных на основе двух образцов коммерческого железосодержащего цеолита H-ZSM-5 с цеолитным модулем равным 17 и 30. Состав и текстурные свойства образцов Cu(Fe)-содержащих катализаторов приведены в таблице 8.

Для стабилизации частиц меди в различных состояниях варьировали методы ее нанесения на цеолитные носители. Для приготовления образцов катализаторов, содержащих

медь в виде изолированных катионов Cu(II) (1.3%Cu(isol)-ZSM-5(17) и 1.1%Cu(isol)-ZSM-5(30)) использовали процедуру ионного обмена протона цеолита H-ZSM-5 с водным раствором ацетата меди(II). Для формирования кислородсодержащих структур катионов Cu(II), представляющих собой кластеры и изолированные ионы в каналах цеолита, образец 1.3%Cu(isol)-ZSM-5(17) обрабатывали водным раствором аммиака. Образец обозначен как: 1.2%Cu(bi-OH1)-ZSM-5(17). Альтернативный подход к формированию кислородсодержащих структур катионов Cu(II) заключался в использовании метода ионного обмена образцов H-ZSM-5(17) и H-ZSM-5(30) с водно-аммиачным раствором ацетата меди. Образцы обозначены как 1.2%Cu(bi-OH2)-ZSM-5(17) и 2.8%Cu(bi-OH2)-ZSM-5(30), соответственно. Для катализатора 1.0%Cu(hydroxy)-ZSM-5(17) использовался метод пропитки образца H-ZSM-5(17) раствором хлорида меди и водным раствором аммиака. Целью использования данного метода было формирование кислородсодержащих кластеров катионов Cu(II) в каналах и мезопорах кристаллитов. Для формирования оксидных наночастиц меди на поверхности кристаллитов цеолита образцы 1.1%Cu(isol)ZSM5-30 и 2.3%Cu(bi-OH2)ZSM5-30 обрабатывали 1 М водным раствором щавелевой кислоты. Образцы обозначены как 1.1%Cu(oxide)-ZSM-5(30) и 1.4%Cu(oxide)-ZSM-5(30).

Элементный состав катализаторов исследовали методом АЭС-ИСП (таблица 8). Содержание меди варьировалось от 1,05 масс.% для 1.0%Cu(hydroxy)ZSM-5(17), до 2,8 масс.% для 2.8%Cu(bi-OH2)ZSM-5(30). Содержание железа не изменялось после нанесения меди и составляло для образцов H-ZSM-5(17) 0,09 масс. % и 0,65 масс. % для H-ZSM-5(30). Содержание алюминия после нанесения меди незначительно изменялось для цеолита с модулем 17. Введение меди приводит к уменьшению как удельной площади поверхности $S_{\text{БЕТ}}$, так и объема микропор ($V_{\text{микро}}$), что связано с осаждением меди в каналах цеолита. В случае цеолита с модулем 17 этот эффект менее выражен для образцов 1.3%Cu(isol)ZSM-5(17), целью синтеза которого было формирование изолированных катионов меди (II), и 1.0%Cu(hydroxy)ZSM-5(17), синтез которого подразумевал формирование кислородсодержащих кластеров катионов Cu(II) в каналах и мезопорах кристаллитов. Последующая обработка образца 1.3%Cu(isol)ZSM-5(17) раствором аммиака приводит к уменьшению объема микропор с 0,151 до 0,145 $\text{cm}^3 \cdot \text{г}^{-1}$, уменьшению удельной поверхности с 355 до 334 $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ и одновременному увеличению внешней поверхности $S_{\text{внеш}}$ с 29 до 31 $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, судя по всему, за счет агрегирования изолированных катионов меди в каналах цеолита в кислородсодержащие комплексы меди. При исходном синтезе этих комплексов за счет ионного обмена в аммиачном растворе ацетата меди для образца 1.2%Cu(bi-OH2)ZSM-5(17) объем микропор оказывается еще меньше (0,133 $\text{cm}^3 \cdot \text{г}^{-1}$) при большей удельной (360 $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$) и меньшей внешней поверхности (25 $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$). Вероятнее всего, это связано со стабилизацией кислородсодержащих медных комплексов в микропорах цеолита.

Нанесение меди на цеолит с модулем 30, как для образца 1.1%Cu(isol)ZSM-5(30), так и для 2.8%Cu(bi-OH₂)ZSM-5(30), приводит к аналогичным эффектам снижения объема микропор и площади удельной поверхности, характерных для образцов с цеолитным модулем 17. Для образца 2.8%Cu(bi-OH₂)ZSM-5(30), в котором медь наносилась методом ионного обмена из водоаммиачного раствора, в сравнении с образцом 1.1%Cu(isol)ZSM-5(30), характерны большая внешняя и удельная поверхности (512 и 22 м²·г⁻¹ против 500 и 20 м²·г⁻¹) и меньший объем микропор (0,115 и 0,111 см³·г⁻¹ соответственно), что может быть связано с формированием крупных Cu-содержащих частиц. Этот эффект может быть связан как с иным методом нанесения, который способствует агрегации медных комплексов, так и большим содержанием самого медного компонента. Последующая обработка щавелевой кислотой образцов 1.1%Cu(isol)ZSM-5(30), и 2.8%Cu(bi-OH₂)ZSM-5(30) приводит к обратным эффектам. В частности, в образцах 1.1%Cu(oxide)ZSM-5(30) и 1.4%Cu(oxide)ZSM-5(30) значительно возрастает объем микропор, даже по сравнению исходным цеолитом H-ZSM-5(30) (0,210 и 0,189 см³·г⁻¹ в сравнении с 0,125 см³·г⁻¹), что может быть вызвано формированием значительных количеств оксидных агрегатов меди, а также диспергированием массивных агрегатов железа (как было показано в Главе 3). Следует также отметить, что если для образца 1.1%Cu(oxide)ZSM-5(30) характерно увеличение удельной и внешней поверхностей, то для образца 1.4%Cu(oxide)ZSM-5(30) наблюдается их снижение, что может быть связано со значительным вымыванием меди из образца при обработке щавелевой кислотой (с 2,8 до 1,4 масс. %) и/или его значительной миграцией.

Информация о состоянии катиона Cu(II) в катализаторах, приготовленных ионообменным методом (1.3%Cu(isol)-ZSM-5(17) и 1.1%Cu(isol)-ZSM-5(30)), хорошо согласуется с литературными данными [154, 176, 177]. Спектры ЭПР и ЭСДО (рисунок 30, кривая 1) прокаленных образцов 1.3%Cu(isol)ZSM-5(17) и 1.1%Cu(isol)ZSM-5(30), полученных ионным обменом с раствором ацетата меди с pH 5,3, однозначно указывают, что в них медь находится в виде изолированных ионов Cu²⁺ в катион-обменных позициях цеолита. Они характеризуются сигналом ЭПР с анизотропией g-фактора и параметрами СТС (сверхтонкая структура): g_{||} = 2,38, A_{||} = 135 Гс, g_⊥ = 2,08, а также полосами поглощения в области 12000-12500 и 47500 см⁻¹ ЭСДО спектра, соответствующими d-d переходу и ППЗ (полоса переноса заряда) L-M [60].

Таблица 8. Состав и текстурные характеристики образцов цеолитов H-ZSM-5 и катализаторов Cu-ZSM-5, приготовленных на их основе.

№	Образец	Метод приготовления	Содержание химического элемента масс.%					Si/Al	Cu/Al	$S_{\text{BET}}/S_{\text{внеш}}$, $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	$V_{\text{микро}}$, $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$	Общая емкость NH_3 , мкмоль· г^{-1}
			Cu	Fe	Na	Al	Si					
1	H-ZSM-5(17)	-	-	0,09	0,05	2,08	37,5	17	-	385/26	0,166	536 ± 40
2	1.3%Cu(isol)ZSM-5(17)	Ионный обмен $\text{CuAc}_{\text{вод.}}$	1,30	0,09	0,05	2,08	37,5	17	0,26	355/29	0,151	598 ± 30
3	1.2%Cu(bi-OH1)ZSM-5(17)	(2)+ NH_4OH	1,20	0,09	0,05	2,02	37,5	17	0,25	334/31	0,145	470 ± 45
4	1.2%Cu(bi-OH2)ZSM-5(17)	Ионный обмен $\text{CuAc}_{\text{NH}_3}$	1,20	0,09	0,05	2,05	37,5	17	0,25	360/25	0,133	432 ± 50
5	1.0%Cu(hydroxy)ZSM-5(17)	Ионный обмен $\text{CuCl}_2 \text{NH}_3$	1,05	0,09	0,05	2,03	37,5	17	0,22	350/32	0,148	350 ± 30
6	H-ZSM-5(30)	-	-	0,65	0,01	1,43	42,9	30	-	518/19	0,125	225 ± 25
7	1.1%Cu(isol)ZSM-5(30)	Ионный обмен $\text{CuAc}_{\text{вод.}}$	1,13	0,65	0,01	1,43	42,9	30	0,33	500/20	0,115	302 ± 20
8	1.1%Cu(oxide)ZSM-5(30)	(7)+ $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$	1,14	0,65	0,01	1,43	42,9	30	0,34	522/22	0,210	170 ± 20
9	2.8%Cu(bi-OH2)ZSM-5(30)	Ионный обмен $\text{CuAc}_{\text{NH}_3}$	2,80	0,65	0,01	1,43	42,9	30	0,82	512/22	0,111	n,d,
10	1.4%Cu(oxide)ZSM-5(30)	(9)+ $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$	1,38	0,65	0,01	1,43	42,9	30	0,41	480/29	0,189	n,d,

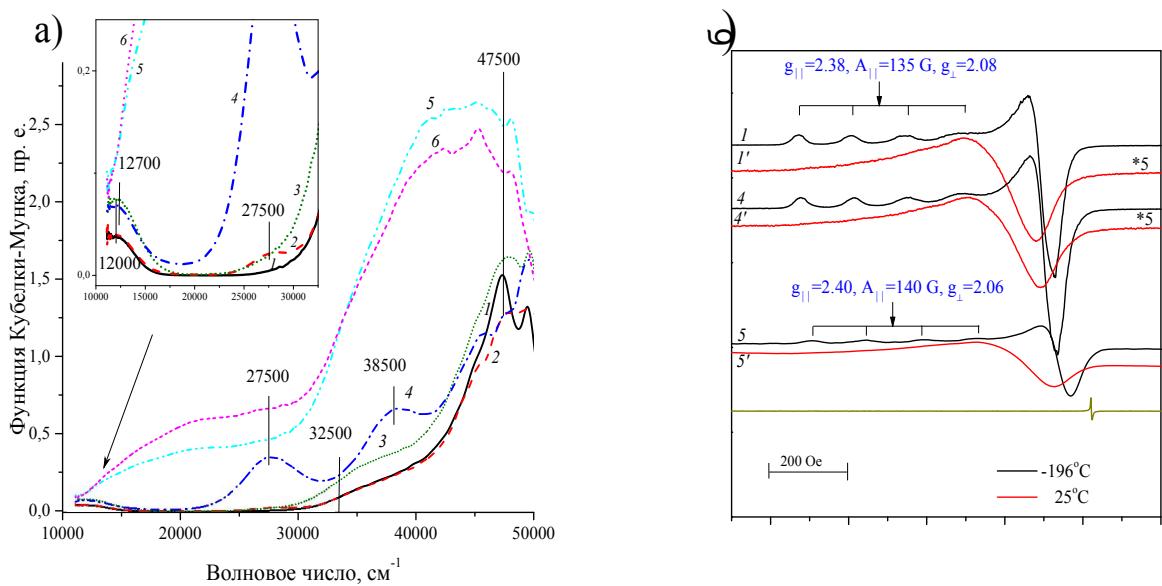


Рисунок 30. ЭСДО (а) и ЭПР (б) спектры прокаленных образцов 1.3%Cu(isol)ZSM-5(17) (1), 1.2%Cu(bi-OH1)ZSM-5(17) (2), 1.2%Cu(bi-OH2)ZSM-5(17) (3), 1.0%Cu(hydroxy)ZSM-5(17) (4), 1.1%Cu(oxide)ZSM-5(30) (5), 1.4%Cu(oxide)ZSM-5(30) (5).

Указанные параметры спектров близки к параметрам гексааквакомплекса катиона Cu(II): $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ [154, 176]. Как было показано ранее [144], снижение модуля цеолита (от 30 до 17) в Си-замещенном цеолите ZSM-5, закономерно приводит к увеличению количества изолированных ионов Cu^{2+} в каналах цеолита в силу увеличения числа катион-обменных позиций в нем, и, следовательно, образец 1.3%Cu(isol)ZSM-5(17) содержит большее количество изолированных комплексов $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, чем 1.1%Cu(isol)ZSM-5(30). Образец 1.1%Cu(isol)ZSM-5(30) содержит, по-видимому, некоторое количество катионов Cu(II), координированных внекаркасным кислородом, которые формируются благодаря гидролизу $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ в водных растворах с pH 5-6,5 до $[\text{Cu}(\text{OH})]^+$ и $[\text{Cu}_2(\text{OH})_2]^{2+}$ [178]. В воздушно-сухом образце их структура соответствует биядерным комплексам $[\text{Cu}_2(\text{OH})_2]^{2+}$, в прокаленном образце - $[\text{Cu}_2(\text{O})_2]^{2+}$ [145, 178].

Воздействие аммиачным раствором на изолированные катионы $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, введенные в канал цеолита процедурой ионного обмена, приводит к формированию из них комплексов $[\text{Cu}_2(\text{OH})_2]^{2+}$ и полиядерных оксогидроксокластеров Cu^{2+} в зависимости от концентрации раствора аммиака, наблюдавшихся в ЭСДО спектре образца 1.2%Cu(bi-OH1)-ZSM-5(17) в виде соответствующих им ППЗ L-M в области 27700 и 30000-32000 cm^{-1} (рисунок 30, кривая 2). Определить точную энергию d-d перехода соответствующего катионам Cu(II) в указанных

структурах с внекаркасным кислородом трудно в силу его перекрывания с d-d переходом изолированных ионов. В ЭПР спектре образца наблюдался только один сигнал с параметрами g-фактора и СТС: $g_{||} = 2,38$, $A_{||} = 135$ Гс, $g_{\perp} = 2,08$, от изолированных Cu^{2+} .

Прокаленные образцы 1.2%Cu(bi-OH2)ZSM-5(17) (рисунок 30, кривая 3) и 2.3%Cu(bi-OH2)ZSM-5(30), полученные ионным обменом цеолита с водно-аммиачными растворами ацетата меди с $\text{pH} \approx 10,7$, содержат изолированные катионы Cu^{2+} , параметры ЭПР ($g_{||} = 2,38$, $A_{||} = 135$ Гс, $g_{\perp} = 2,08$) и ЭСДО ($12100-12700 \text{ см}^{-1}$) которых указывают на близость их состава к комплексу $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. В силу присутствия в водно-аммиачных растворах солей меди с $\text{pH} 10-11$ не только комплексов $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ [145, 178, 179], но и их гидролизованных форм: $[\text{Cu}(\text{OH})]^+$, $[\text{Cu}_2(\text{OH})_2]^{2+}$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$ [178, 179], при синтезе Cu-замещенного цеолита формируются также биядерные комплексы $[\text{Cu}_2(\text{OH})_2]^{2+}$ в воздушно-сухих и $[\text{Cu}_2(\text{O})_2]^{2+}$ в прокаленных образцах [145, 178]. Указанные Cu^{2+} -структуры являются ЭПР невидимыми в силу сильного обменного взаимодействия между ионами $\text{Cu}(\text{II})$, в ЭСДО они поглощают в области $28000-32000 \text{ см}^{-1}$, характерной для хорошо дегидратированных образцов [144, 145]. Присутствие в образцах 1.2%Cu(bi-OH2)ZSM5(17) и 2.3%Cu(bi-OH2)ZSM5(30), внекаркасного кислорода было доказано Н₂-ТПВ [145, 146]. Они поглощали больше водорода в области температур 180-220 °C, чем при 375-500 °C [145].

Анализ ЭПР и ЭСДО спектров прокаленного Cu-содержащего образца 1.0%Cu(hydroxy)ZSM-5(17) (рисунок 30, кривая 4), полученного методом гидролитической поликонденсации в порах цеолита, показывает, что в нем присутствует как минимум три состояния меди [147]: изолированные ионы Cu^{2+} в тетрагонально-искаженной октаэдрической координации ($g_{||} = 2.38$, $A_{||} = 138$ Гс, $g_{\perp} = 2.08$; 11800 и 44500 см^{-1}); 2) плоско-квадратные оксокомплексы $\text{Cu}(\text{II})$ -димера в каналах (ППЗ L-M 27700 см^{-1}), образующиеся из биядерных гидроксокомплексов иона $\text{Cu}(\text{II})$ при прокаливании; 3) ассоциированные кластеры ионов $\text{Cu}(\text{II})$ в каналах и на поверхности мезопор (ППЗ L-M 38500 см^{-1}).

Активация Cu-замещенных образцов 1.1%Cu(isol)ZSM5-30 и 2.3%Cu(bi-OH2)ZSM5-30, содержащих первоначально изолированные ионы и плоско-квадратные оксидные кластеры меди, соответственно, в растворе щавелевой кислоты приводит к формированию новых электронных состояний $\text{Cu}(\text{II})$ (рисунок 30, кривая 5, 6). ЭПР и ЭСДО исследования воздушно-сухого (непрокаленного) образца указывают, что при активации образуются оксалатные комплексы меди, проявляющиеся в виде d-d перехода в области 12900 см^{-1} и интенсивной ППЗ L-M в области $30000-32000 \text{ см}^{-1}$ (спектр не приведен).

Таблица 9. Основные состояния Cu(II) в прокаленных образцах Cu-ZSM-5

№	Образец	Состояние Cu	Параметры ЭПР при -196 °C					ЭСДО, см ⁻¹		H ₂ -ТПВ	
			g	A	g _⊥	Spin/г	a) Cu _{изол.} , %	d-d	ППЗ L→M	T _{макс.} , °C	^{б)} ELO, 10 ⁻⁶ моль/г (%)
1	1.3%Cu(isol)ZSM-5(17)	isol Cu ²⁺ _{Oh}	2,38	135	2,08	(1,10 ± 0,1)*10 ²⁰	90	12000	47500	340	10 ± 5 (< 10)
2	1.2%Cu(bi-OH1)ZSM-5(17)	isol Cu ²⁺ _{Oh} (Cu ²⁺ _{D4h} -O) ₂	2,38 -	135 -	2,08 -	(9,5 ± 1,4)*10 ¹⁹	85	12000 12200	47500 27500	205	20 ± 2 (9%)
3	1.2%Cu(bi-OH2)ZSM-5(17)	isol Cu ²⁺ _{Oh} (Cu ²⁺ _{D4h} -O) ₂	2,38 -	135 -	2,08 -	(9,0 ± 1,2)*10 ¹⁹	80	12000 13000	47500 30000 ^{в)}	190	24 ± 2 (13%)
4	1.0%Cu(hydroxy)ZSM-5(17)	isol Cu ²⁺ _{Oh} (Cu ²⁺ _{D4h} -O) ₂ Cu _x (OH) _y	2,38 - -	138 - -	2,08 - -	(6,5 ± 1,1)*10 ¹⁹	58	11800 12200 12200	44500 27500 38200	280	62 ± 10 (40%)
5	1.1%Cu(isol)ZSM-5(30)	isol Cu ²⁺ _{Oh} Cu-O-Cu	2,38 -	135 -	2,07 -	(8,7 ± 0,9) *10 ¹⁹	85	12000 13000	48500 28000 ^{в)}	330	22 ± 5 (12 %)
6	1.1%Cu(oxide)ZSM-5(30)	isol Cu ²⁺ _{Oh} (Cu ²⁺ _{D4h} -O) ₂ CuO-nano	2,40 - -	140 - -	2,06 - -	(2,6 ± 0,4)*10 ¹⁹ -	25	12700 13400 -	48000 32000 ^{г)} 15000	160, 300	120 ± 25 (70%)
7	2.8%Cu(bi-OH2)ZSM-5(30)	isol Cu ²⁺ _{Oh} (Cu ²⁺ _{D4h} -O) ₂	2,38 -	135 -	2,07 -	(1,4 ± 0,1)*10 ²⁰ -	65	12700 13400	48000 32000 ^{г)}	250, 350	95 ± 20 (32%)
8	1.4%Cu(oxide)ZSM-5(30)	isol Cu ²⁺ _{Oh} (Cu ²⁺ _{D4h} -O) ₂ CuO-nano	2,40 - -	140 - -	2,06 - -	(1,9 ± 0,3)*10 ¹⁹ -	15	12700 13400 -	48000 32000 ^{г)} 15000 ^{д)}	150, 215	148 ± 30 (70%)

а) - доля меди (%), наблюдаемая с помощью ЭПР (Spin/г) от концентрации меди, определенной с помощью АЭС-ИСП (%); б) - доля меди (%), наблюдаемая с помощью H₂-ТПВ (моль H₂, потребленного на г образца) от концентрации меди (моль/г), определенной с помощью АЭС-ИСП; в и г) - наблюдаются как плечи над цеолитный ЭФ, когда образец Cu-ZSM-5 дегидратируется при 400 °C в течение 2 часов и более; д) - ЭФ наночастиц CuO, Eg = 1,95 эВ.

В оксалатных комплексах два иона Cu(II) координированы двумя оксалат-анионами, формируя вокруг каждого иона Cu(II) плоско-квадратную координацию. В ходе термической обработки (500 °C) оксалатные комплексы Cu(II) разлагаются до наночастиц CuO и/или оксидных кластеров меди. Последние были обнаружены по характерному им поглощению в области 11800-15000 см⁻¹ ЭСДО, соответствующему краю фундаментального поглощения наночастиц CuO с шириной запрещенной зоны около 1,98 эВ, хотя в рентгенограмме отсутствуют рефлексы CuO. В ЭПР спектре присутствует сигнал с анизотропией g-фактора и параметрами СТС: $g_{\parallel} = 2.36$, $A_{\parallel} = 142$ Гс, $g_{\perp}=2.07$, но доля парамагнитных частиц в обоих образцах оказалась значительно меньше (25/15%) в сравнении с образцами до активации (85/65%). Для образцов 1.1%Cu(oxide)ZSM5-30 и 1.4%Cu(oxide)ZSM5-30, активированных щавелевой кислотой, наблюдается изменение окислительно-восстановительных свойств (рисунок 31). В них большая часть меди восстанавливается при температурах ниже (150-160 °C) и сопоставимых (220 и 325 °C), чем были характерны для изолированных ионов Cu(II), восстановление которых наблюдалось в две стадии при 200/420 °C для 1.1%Cu(isol)ZSM5-30 и 200/350 °C для 2.3%Cu(bi-OH2)ZSM5-30, соответственно. Наблюдаемый характер восстановления в активированных образцах указывает, что в них присутствуют как кластеры, так и массивные частицы CuO.

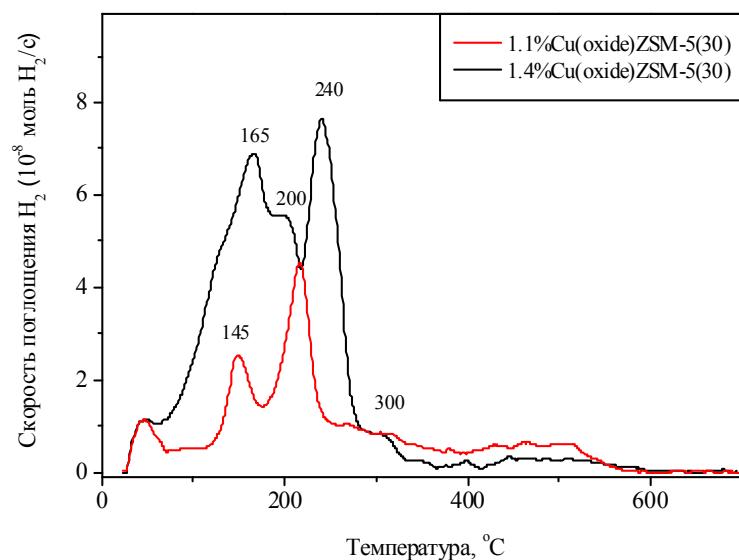


Рисунок 31. ТПВ-Н₂ спектры прокаленных катализаторов 1.1%Cu(oxide)ZSM-5(30) и 1.4%Cu(oxide)ZSM-5(30).

Кислотные свойства исходных цеолитов H-ZSM-5 и катализаторов Cu-ZSM-5 исследовались методом термопрограммируемой десорбции аммиака (рисунок 32).

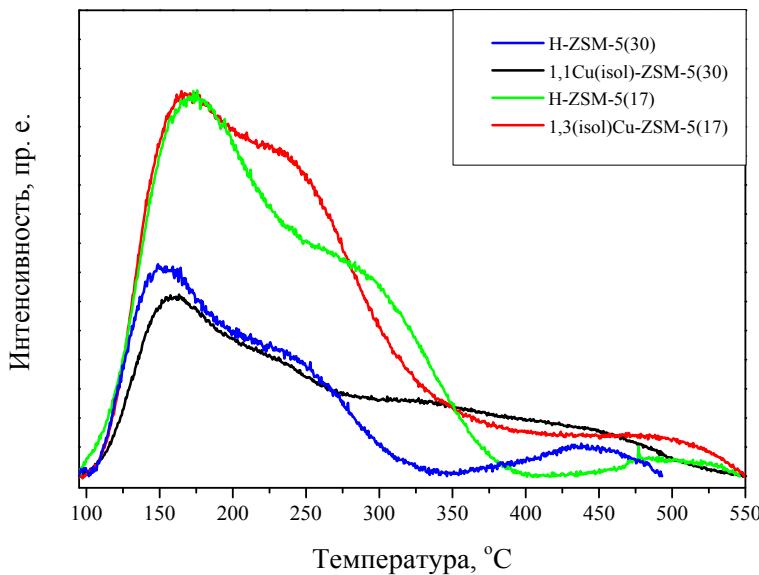


Рисунок 32. ТПД-НH₃-профили для исходных и медьсодержащих цеолитов ZSM-5 с модулями 17 и 30

Профили ТПД-НH₃ цеолитов характеризуются тремя пиками десорбции аммиака: низкотемпературный пик (*l*-пик) при 155-170 °C, пики в среднетемпературной области около 220-250 °C и 270-300 °C (для H-ZSM-5(17) и H-ZSM-5(30), соответственно), высокотемпературный пик (*h*-пик) при 440-500 °C. Природу *l*-пика связывают со слабосвязанным аммиаком, физически адсорбированным на терминальных ОН-группах [158] и/или Льюисовских кислотных центрах [159]. Пики в области 235-240 и 270-400 °C обусловлены комплексами NH₃ с Льюисовскими кислотными центрами цеолита, такими как внекаркасные катионы Al³⁺, Fe³⁺ [159] и Cu²⁺ [180-182] в структуре образцов Cu-ZSM-5. При взаимодействии с этими центрами аммиак образует комплексы, разлагающиеся при разных температурах в силу различия констант устойчивости комплексов и силы взаимодействия катиона с решеткой цеолита [182]. Интенсивность пиков в области температур ниже 100-300 °C практически вдвое выше в профиле цеолита с меньшим цеолитным модулем, что закономерно в силу большего содержания катионов алюминия в нем. Цеолиты H-ZSM-5(17) и H-ZSM-5(30) различаются силой внекаркасных катионных центров (Al³⁺). По-видимому, теплота десорбции NH₃ с катионами Al³⁺ цеолита H-ZSM-5(17) выше, чем с катионами Al³⁺ в цеолите H-ZSM-5(30), поскольку десорбция аммиака в их профилях наблюдается при температурах 220-250 и 270-300 °C, соответственно. В тоже время разложение аммиачных комплексов катиона меди в катализаторе 1.3Cu(isol)-ZSM-5(17) происходит при меньших температурах, чем в катализаторе 1.1Cu(isol)-ZSM-5(30). Упомянутые температуры составляли 220-240 и 300-400 °C, соответственно, и указывали на большую прочность комплексов в цеолите с большим модулем.

Высокотемпературный пик связан с десорбцией NH_3 прочносвязанного с сильными кислотными центрами цеолита и катализатора [160, 161, 181, 183, 184], такими как Бренстедовские кислотные центры H-ZSM-5 [160, 183]. С бренстедовских кислотных центров цеолита H-ZSM-5(17) десорбция аммиака происходит при больших температурах, чем с аналогичных центров цеолита H-ZSM-5(30), указывая на большую силу центров в цеолите с меньшим модулем.

4.2. Разложение пероксида водорода в присутствии Cu(Fe)-содержащих цеолитов H-ZSM-5

Аналогично исследованиям проведенным для Fe-содержащих цеолитов (раздел 3.), в первую очередь нами были изучены каталитические свойства цеолитов ZSM-5 и Cu(Fe)-содержащих катализаторов на их основе в разложении окислителя H_2O_2 в отсутствии субстрата.

Эксперименты проводили на том же оборудовании и в условиях аналогичных тем, которые были использованы для изучения реакции разложения пероксида водорода на железосодержащих цеолитах (раздел 2.5.1.). В качестве примера на рисунке 33 приведены кинетические кривые разложения пероксида водорода в присутствии катализаторов 1.3%Cu(isol)ZSM-5(17) и 1.1%Cu(isol)ZSM-5(30). Для 1.3%Cu(isol)ZSM-5(17) температура варьировалась от 40 до 70 °C, для 1.1%Cu(isol)ZSM-5(30) от 30 до 60 °C. Увеличение температуры реакции приводит к увеличению скорости разложения пероксида водорода. Кинетические кривые разложения пероксида водорода в присутствии всех образцов Cu-ZSM-5 линеаризируются в координатах первого порядка по H_2O_2 (рисунок 33 в, г). Образцы Cu-ZSM-5, содержащие структуры катионов меди с внекаркасным кислородом, показывали позже кинетические закономерности разложения пероксида водорода, но на их кинетических кривых при 40 °C присутствовал индукционный период (около 5 минут). Кинетические параметры: скорость реакции, константа скорости реакции, удельная активность (TOF) и энергия активации, рассчитанные из экспериментальных данных, приведены в Таблице 10.

Анализ данных, приведенных в Таблице 10, позволяет выделить несколько тенденций. Во-первых, скорость реакции и константа скорости разложения H_2O_2 на цеолите H-ZSM-5(30) в 6,2 и 4,4 раза выше, чем на цеолите H-ZSM-5(17). Упомянутое различие в активности связано с различным содержанием в образцах цеолита как протонных центров, так примесных катионов Fe(II, III). Оба параметра могут играть определяющую роль в каталитической активности H-ZSM-5. По данным ТПД- NH_3 , общая концентрация кислотных центров в H-ZSM-5(17) и H-ZSM-5(30) составляла 0,536 и 0,225 ммоль/г, соответственно, при этом на долю Бренстедовских кислотных центров (протонных центров) в H-ZSM-5(17) приходится до 50% по данным ИК спектроскопии адсорбированных молекул-тестов CO [146].

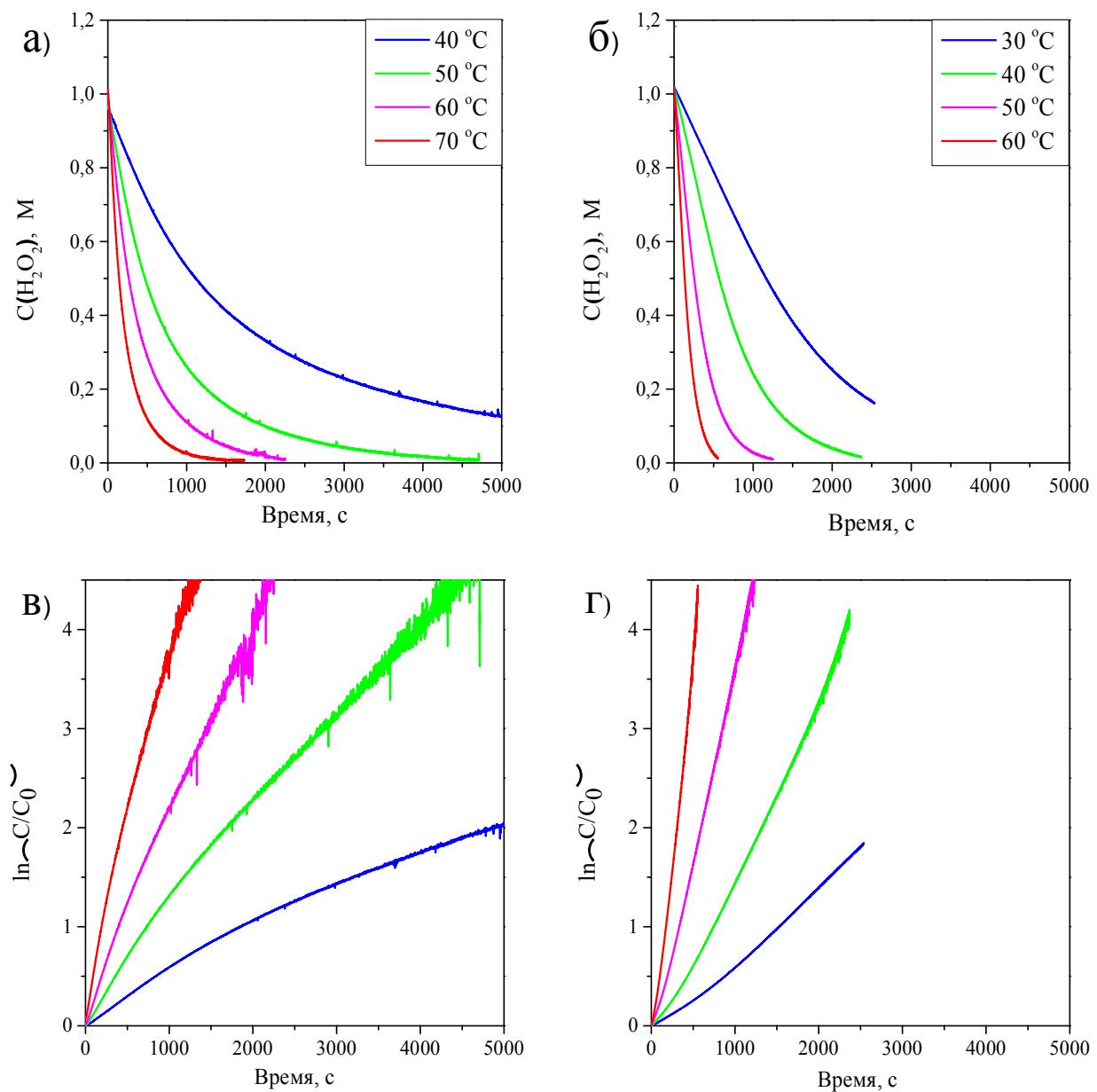


Рисунок 33. Кинетические кривые разложения H_2O_2 в присутствии катализаторов 1.3%Cu(isol)-ZSM-5(17) (а) и 1.1%Cu(isol)-ZSM-5-30 (б) и их анаморфозы в координатах первого порядка (в и г). C_0 и C – начальная и текущая концентрация H_2O_2 , соответственно.

Таблица 10. Кинетические данные разложения H_2O_2 в присутствии катализаторов H-ZSM-5 и Cu-ZSM-5 (50°C , $1 \text{ M H}_2\text{O}_2$, $20 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$ катализатора).

№	Катализатор	Содержание Fe, мас. %	Содержание Cu, мас. %	H_2O_2			
				W_0 , мкмоль $\cdot\text{с}^{-1}$	$k \cdot 10^3$, с^{-1}	TOF, ч^{-1}	E_a , кДж $\cdot\text{моль}^{-1}$
1	H-ZSM-5(17)	0,09	0,0	0,29	0,35	4300	66
2	1.3%Cu(isol)-ZSM-5(17)	0,09	1,3	0,81	1,42	1280	62
3	1.2%Cu(bi-OH1)ZSM-5(17)	0,09	1,0	1,16	1,93	2010	62
4	1.2%Cu(bi-OH2)ZSM-5(17)	0,09	1,0	1,08	1,59	1660	61
5	1.0%Cu(hydroxy)ZSM-5(17)	0,09	1,0	0,92	1,37	1430	58
6	H-ZSM-5(30)	0,65	0,0	1,80	1,54	2630	61
7	1.1%Cu(isol)-ZSM-5(30)	0,65	1,1	2,00	2,47	1700	62
8	1.1%Cu(oxide)-ZSM-5(30)	0,65	1,1	2,10	3,00	2060	62
9	2.8%(bi-OH2)CuZSM-5(30)	0,65	2,8	1,80	2,86	1020	65
10	1.4%(oxide)CuZSM-5(30)	0,65	1,4	2,10	2,97	1710	61

Катионы Fe(III) стабилизированы в образцах H-ZSM-5(17) и H-ZSM-5(30) преимущественно в виде изолированных ионов с тетрагональной координацией кислородными лигандами решетки, несколько искаженной в местах локализации катионов Fe(III), а также в виде биядерных и/или олигомерных оксо-кластеров ионов Fe(III) с октаэдрическим окружением, что детально обсуждалось в работах [11, 144, 148]. При одинаковом электронном состоянии катионов Fe(III), их массовое содержание в образцах различалось в 7 раз, составляя 0,09 мас.% для H-ZSM-5(17) и 0,65 мас.% для H-ZSM-5(30). Поскольку выявление индивидуальных вкладов кислотности цеолита и катионов Fe(II,III) в скорость разложения H_2O_2 не являлось целью настоящего исследования, то мы не будем более подробно обсуждать обнаруженный эффект.

Во-вторых, катализаторы 1.3%Cu(isol)-ZSM-5(17) и 1.1%Cu(isol)-ZSM-5(30) с близкой концентрацией меди, стабилизированной в основном в виде изолированных ионов Cu(II), обладают большей активностью по сравнению с цеолитами, на основе которых они были приготовлены. Для образцов 1.3%Cu(isol)-ZSM-5(17) и H-ZSM-5(17) скорости разложения H_2O_2 различаются значительно – в 2,8 раза, тогда как для 1.1%Cu(isol)-ZSM-5(30) и H-ZSM-5(30) они сопоставимы (2,00 и 1,80 мкмоль $\cdot\text{с}^{-1}$, соответственно), хотя и наблюдается положительный эффект от модификации цеолита H-ZSM-5(30) катионами Cu(II). Удельная катализическая активность 1.3%Cu(isol)-ZSM-5(17) и 1.1%Cu(isol)-ZSM-5(30) оказалась ниже, чем у немодифицированных цеолитов H-ZSM-5. Следует заметить, что при стабилизации 1,1-1,3 мас.% Cu(II) в виде изолированных ионов, количество БКЦ цеолита снижается (на 35-50% для

1.3%Cu-ZSM-5(17) [146] и 50-65% для 1.1%Cu-ZSM-5(30)) в сравнении с H-формами цеолита, в то время как общая концентрация кислотных центров (по ТПД-NH₃) несколько увеличивается: до 0,598 и 0,302 ммол⁻¹·г⁻¹, соответственно (таблица 8), за счет формирования ЛКЦ Cu²⁺. Учитывая изменения в кислотных свойствах катализаторов Cu-ZSM-5, можно предположить, что ЛКЦ центры на основе катионов Cu(II) и Fe(III) дают больший вклад в скорость разложения пероксида водорода, чем протонные кислотные центры цеолита.

В-третьих, при близком содержании меди в катализаторах Cu-ZSM-5 лигандное окружение катиона Cu(II), включающее H₂O, OH⁻ или O²⁻, оказывает влияние на каталитические характеристики системы. Для обеих серий катализаторов на цеолитах H-ZSM-5(17) и H-ZSM-5(30) наблюдается тенденция к большей активности катализаторов, содержащих Cu-структуры с внекаркасным кислородом, в сравнении с катализаторами с изолированными аква-ионами [Cu(H₂O)₆]²⁺. Так, скорость реакции на катализаторе 1.2%Cu(bi-OH1)-ZSM-5(17) и его удельная активность составляли 1,16 мкмоль·с⁻¹ и 2010 ч⁻¹, что в 1,4 и 1,5 раз ниже, чем для катализатора 1.1%Cu(isol)-ZSM-5(17). Увеличение размера Cu-оксидной структуры от димера [Cu₂(OH)₂]²⁺ до Cu(OH)-подобного кластера, по-видимому, приводит к снижению ее каталитической активности. Для образцов 1.2%Cu(bi-OH1)-ZSM-5(17) и 1.2%Cu(bi-OH2)-ZSM-5(17) скорости реакции разложения H₂O₂ сопоставимы, а для 1.0Cu(hydroxy)-ZSM-5(17) несколько ниже (0,92·10⁻³ мкмоль·с⁻¹).

В-четвертых, энергия активации разложения H₂O₂ на H-ZSM-5 и катализаторах Cu-ZSM-5 составляла 61-66 кДж·моль⁻¹ и не зависела от Si/Al, содержания примесных катионов Fe(III) и модифицирующих катионов Cu(II), вводимых в виде изолированных ионов [Cu(H₂O)₆]²⁺ и Cu-структур с внекаркасным кислородом. Это указывает на единый механизм разложения H₂O₂ на всех катализаторах..

В-пятых, при близких содержаниях меди (1.2 мас.%, АЭС-ИСП), форме ее стабилизации (димерные комплексы [Cu₂(OH)₂]²⁺ ЭСДО) и количестве (около 20% H₂-ТПВ), катализаторы несколько различаются 1.2Cu% (bi-OH1)-ZSM-5(17) и 1.2%Cu(bi-OH2)-ZSM-5(17) по активности в разложении H₂O₂. Сопоставление текстурных характеристик образцов, позволяет предположить, что чем больше внешняя поверхность кристаллитов цеолита и доступный объем микропор (каналы), тем более активным оказывается образец Cu-ZSM-5. В нашем случае это 1.2%Cu(bi-OH1)-ZSM-5(17), имеющий 31 м²·г⁻¹ и 0,145 см³·г⁻¹, соответственно, против 25 м²·г⁻¹ и 0,133 см³·г⁻¹ у 1.2%Cu(bi-OH2)-ZSM-5(17).

Для всех катализаторов Cu-ZSM-5 была изучена способность к образованию пероксокомплексов меди, которые были идентифицированы с помощью ЭСДО (рисунок 34).

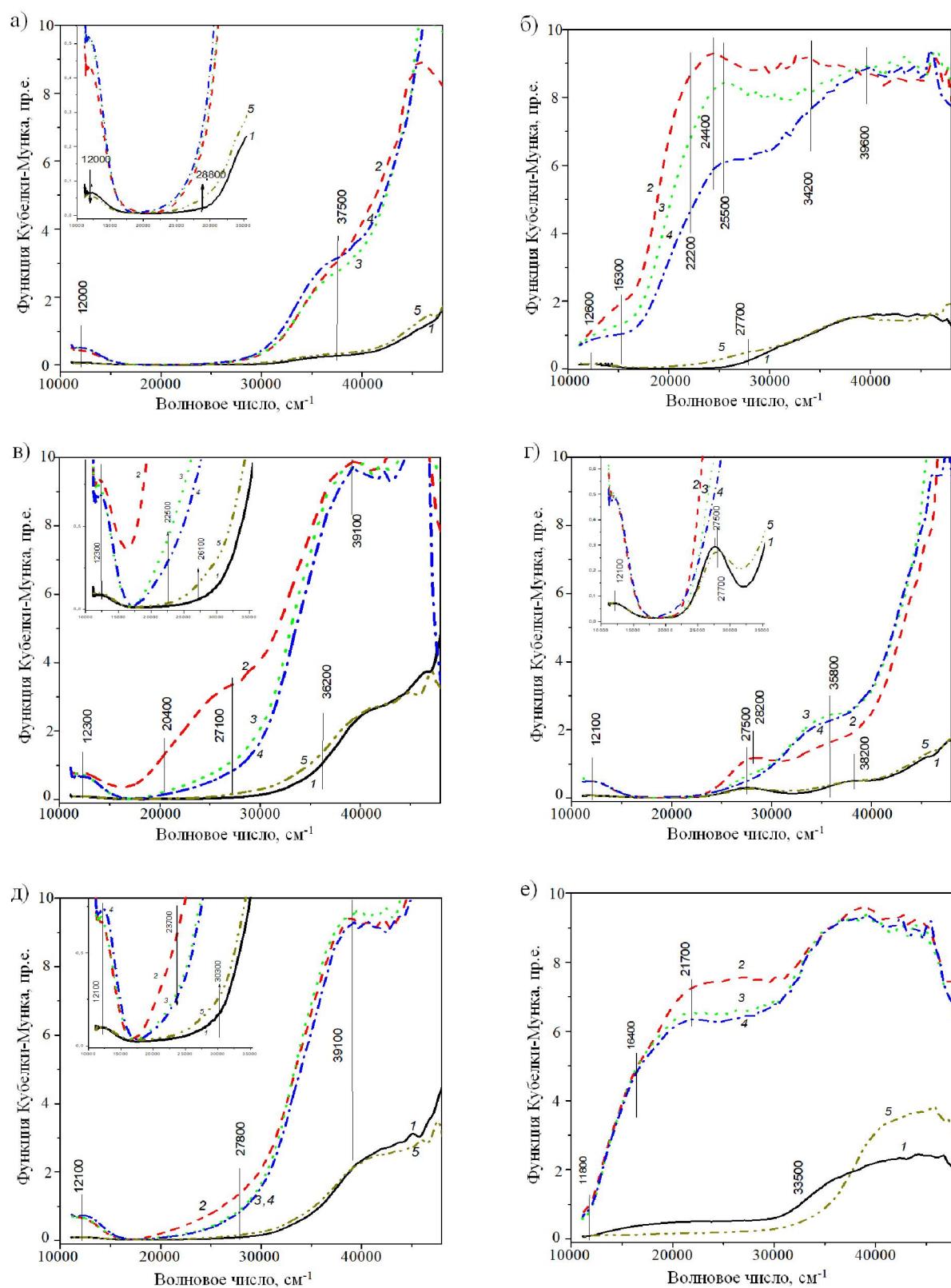


Рисунок 34. Электронные спектры диффузного отражения 1.3%Cu(isol)-ZSM-5(17) (а), 1.2%Cu(bi-OH1)-ZSM-5(17) (б), 1.2%Cu(bi-OH2)-ZSM-5(17) (в), 1%Cu(hydroxy)-ZSM-5(17) (г), 1.1%Cu(isol)-ZSM-5(30) (д), 1.1%Cu(oxide)-ZSM-5(30) (е): 1) исходный (сухой), 2) через 10 минут после последовательного добавления 1 M раствора H₂O₂, 3) 0,1M раствора HCOOH, 4) CH₃OH, 5) воздушно-сухой образец после перечисленных обработок.

Для этого в специальную кварцевую кювету, при комнатной температуре, к цеолиту последовательно добавляли 1 М раствор H_2O_2 , 0.1М раствор HCOOH , 0.1М раствор CH_3OH . Наиболее интересные примеры этих исследований представлены на рисунке 34. Сравнение спектров, приведенных на рисунке 34, показывает, что пероксид водорода (1 М раствор H_2O_2) вызывает наиболее значимые изменения в образцах Cu-ZSM-5, содержащих плоско-квадратные оксо- и/или гидроксокомплексы ионов Cu^{2+} в каналах цеолита (рисунок 34 б, в, г), а также CuO -подобные и/или Cu(OH)_2 -подобные кластеры в каналах и на поверхности кристаллитов цеолита (рисунок 34 г и е). Даже для образца 1.1%Cu(isol)-ZSM-5(30) они были заметными (рисунок 34 д), что обусловлено, по-видимому, некоторым количеством Cu-структур с внекаркасным кислородом в его составе (до $22 \cdot 10^{-6}$ моль· г^{-1}). Минимальные изменения были характерны для образца 1.3%Cu(isol)-ZSM-5(17) с изолированными ионами Cu^{2+} (рисунок 34 а). Поскольку при добавлении H_2O_2 к образцам H-ZSM-5(17) и H-ZSM-5(30), включая образцы, активированные щавелевой кислотой (1.4%(oxide)CuZSM-5(30)), в их спектрах отсутствовали заметные изменения в области менее 36000 cm^{-1} , то все изменения в спектрах можно связать с образованием пероксокомплексов Cu(II) . Терминальный моноядерный пероксокомплекс Cu-OH , имеющий ППЗ L-M 35800-37500 cm^{-1} [185, 186], образовывался во всех образцах, включая образцы содержащие изолированные ионы Cu(II) , но его концентрация была максимальна на поверхности образцов, содержащих Cu-структуры с внекаркасным кислородом. Биядерные пероксокомплексы Cu(II) , связанные через терминальную ООН-группу (широкая ППЗ L-M 20700-21700 cm^{-1} [185, 186]) или мостиковую ОО-группу (широкая ППЗ L-M 26700 - 27700 cm^{-1} [185, 186]) проявлялись только в спектрах образцов с Cu-структурами, имеющими внекаркасный кислород.

Интенсивность указанных ППЗ L-M не изменялась в течение 10-30 минут, что указывает на стабильность биядерных пероксокомплексов Cu(II) . Отметим, что в спектрах всех образцов, высушенных после экспериментов с H_2O_2 , повышалась интенсивность поглощения в области 28000–32000 cm^{-1} , соответствующая ППЗ L-M плоско-квадратных Cu-структур с кислород-содержащими лигандами. Этот факт указывает на тенденцию к накоплению указанных структур при взаимодействии катализатора с пероксидом водорода и к их образованию даже из изолированных ионов Cu^{2+} (см. вставку рисунок 34 а, в, г, кривые 4 и 5). Образование терминальных и мостиковых пероксокомплексов катиона Cu(II) регистрировалось ранее при взаимодействии пероксида водорода с Cu(OH)_2 (в виде коллоидных частиц, стабилизированных крахмалом или нанесенных на SiO_2) [186, 187], скорость их образования увеличивалась в щелочной среде с pH 8-11 [186, 187].

Отсутствие характеристических ППЗ L-M биядерных пероксокомплексов (20700-21700 и 26700-27100 cm^{-1}) в спектрах катализатора 1.3%Cu(isol)-ZSM-5(17), содержащего

изолированные ионы Cu²⁺, коррелирует с его меньшей активностью в разложении H₂O₂ (TOF 1280 ч⁻¹) по сравнению с образцами 1.2%Cu(bi-OH1)-ZSM-5(17) и 1.2%Cu(bi-OH2)-ZSM-5(17) (TOF 2010 и 1660 ч⁻¹, соответственно). В спектрах последних, как обсуждалось выше, эти ППЗ L-M присутствуют, а на кривых разложения H₂O₂ на этих катализаторах присутствует индукционный период. Несколько большей склонностью к образованию пероксокомплексов меди, по-видимому, обладают образцы 1%Cu(hydroxy)ZSM-5(17) (рисунок 34 г, кривая 2) и 1.1%Cu(oxide)ZSM-5(30) (рисунок 34 е, кривая 2), содержащие Cu(OH)₂ и/или CuO кластеры и наночастицы в каналах и на поверхности кристаллитов. Поэтому можно выдвинуть предположение, что биядерные пероксокомплексы ионов Cu(II) с мостиковой -OO- или OOH-группами, ответственны за разложение H₂O₂ по окислительно-восстановительному (молекулярному) механизму. С другой стороны, в работах [186, 187] было доказано, что реакционноспособным в этой реакции является терминальный пероксокомплекс Cu-OОН (36700-37700 см⁻¹), присутствие характеристической ППЗ L-M, которого в спектрах всех образцов может объяснять их активность, включая образец 1.3%Cu(isol)-ZSM-5(17). Неспецифичность действия моно- и биядерных пероксокомплексов меди в разложении H₂O₂ связана, по-видимому, с особенностями координации второй молекулы H₂O₂, необходимой для образования молекулярного кислорода, к пероксокомплексу – во вторую координационную сферу иона Cu(II) через водородные связи. Такой механизм предполагался ранее для разложения H₂O₂ с участием терминальных Cu-OОН комплексов [186, 187].

Интенсивность ППЗ L-M терминального пероксокомплекса Cu-OОН (36700-37700 см⁻¹) слабо изменялась после добавления органических субстратов, таких как муравьиная кислота и метанол, к образцам Cu-ZSM-5 (рисунок 34, кривые 3 и 4). Следовательно, можно выдвинуть предположение о меньшей реакционной способностью терминального пероксокомплекса Cu-OОН, который может оказаться менее перспективным в окислении метана, чем пероксокомплексы Cu-структур с внекаркасным кислородом. Интенсивность п.п. 26700 см⁻¹ существенно снижалась после добавления органических субстратов: HCOOH и CH₃OH. Последнее является свидетельством того, что органические субстраты взаимодействуют с указанным пероксокомплексом Cu(II) или он разлагается в их присутствии (до терминального пероксокомплекса Cu-OОН).

В целом выдвинутые предположения не противоречат литературным данным, доказывающим наличие в метанмонооксигеназе центров с двумя катиона меди, локализованных на близком расстоянии (0,266 нм [188]) друг от друга и связанных между собой двумя гидроксо/оксо лигандами в окисленном состоянии [188, 189]. С другой стороны, согласно теоретическим расчетам [190, 191], большей окислительной способностью и способностью окислять метан обладает смешанно-валентный биядерный комплекс [Cu(III)O₂Cu(II)], а не

симметричный комплекс $[\text{Cu(III)}\text{O}_2\text{Cu(III)}]$ и пероксокомплекс $[\text{Cu(II)}\text{O}_2\text{Cu(II)}]^{2+}$, последний из которых наблюдается в спектрах Cu-ZSM-5 в присутствии H_2O_2 ($20700 - 21700 \text{ cm}^{-1}$).

4.3. Пероксидное окисление метана в присутствии Cu(Fe)-содержащих цеолитов H-ZSM-5

Каталитические характеристики образцов цеолита H-ZSM-5(17) и H-ZSM-5(30), и катализаторов Cu-ZSM-5, приготовленных на их основе, были изучены в реакции пероксидного окисления метана. Реакцию проводили при температуре 50°C , давлении 30 бар, начальной концентрации H_2O_2 1 М и загрузке катализатора $2,7 \text{ г}\cdot\text{l}^{-1}$.

В составе жидких оксигенаторов методом ^1H ЯМР (рисунок 35) были выявлены метилгидропероксид, метиленгликоль (гидратированная форма формальдегида), метанол, муравьиная кислота, а также следовые количества метилформиата и надмуравьиной кислоты.

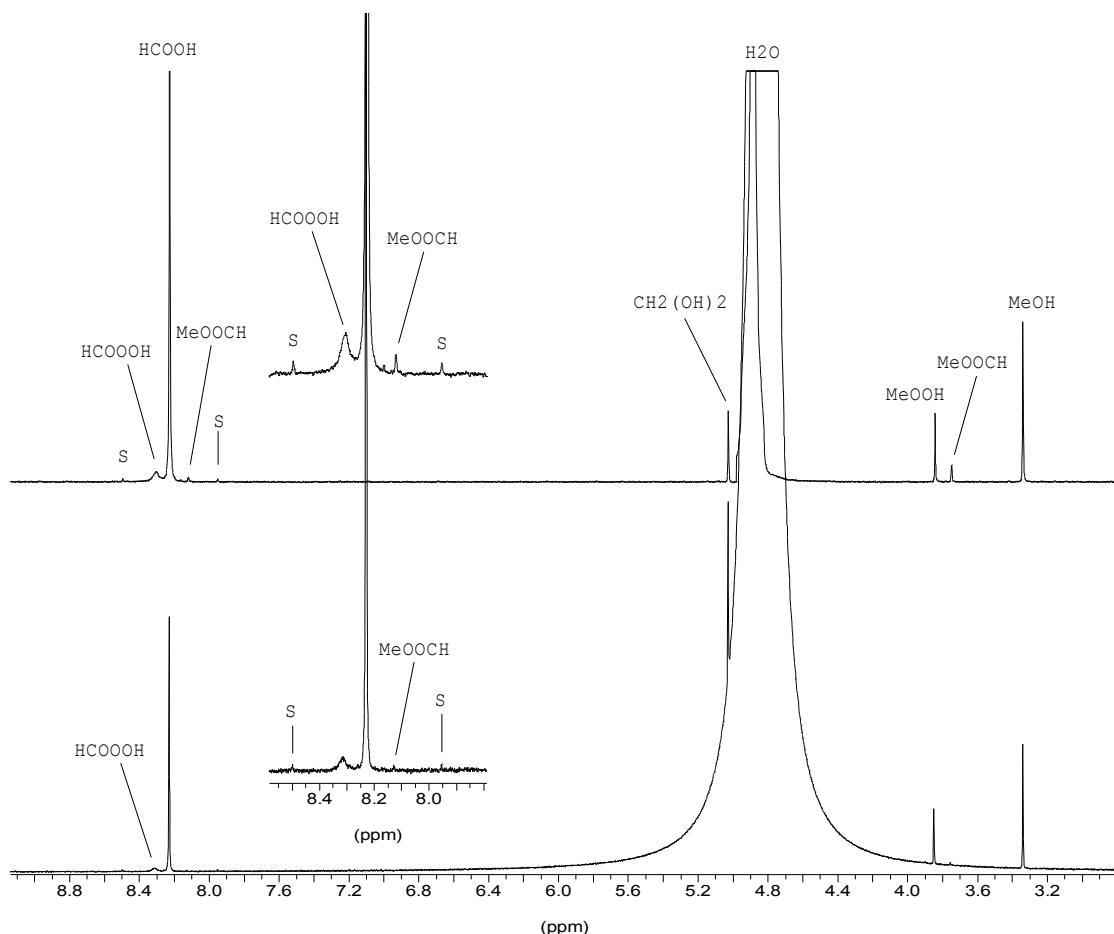


Рисунок 35. Типичные спектры ^1H ЯМР жидкофазных продуктов реакции пероксидного окисления CH_4 на H-ZSM-5(17) в качестве катализатора; вверху - с подавлением сигнала H_2O ; внизу - без подавления сигнала H_2O ; вставка - фрагменты тех же спектров, усиленные в 4 раза. ^{13}C -сателлиты муравьиной кислоты ($^1\text{J}_{\text{CH}} = 217-218 \text{ Гц}$) помечены буквой «S».

Основными продуктами реакции в газовой фазе являются CO₂ и CO, определенные методом газовой хроматографии. Отметим, что метилформиат и надмуравынная кислота ранее не были идентифицированы в работах [13, 18, 192] по пероксидному окислению метана на Cu(Fe)-цеолитах. CH-сигнал надмуравынной кислоты при ~8,3 ppm расширяется (до ширины на полувысоте ~ 11 Гц (нижний спектр) или 13,5 Гц (верхний спектр)) из-за химического обмена с муравынной кислотой. Поскольку сигнал муравынной кислоты преобладает примерно на порядок (~ 13 раз (нижний спектр), ~ 9,3 раза (верхний спектр)), его уширение из-за этого обмена меньше на тот же коэффициент в пределах наблюдаемой ширины линии (1,5-2 Гц). Два сигнала метилформиата (MeOOCН) появляются только в виде следов для образца внизу. Следует отметить, что в некоторых спектрах с исключительно высоким разрешением сигналы метилформиата проявляются как квартет (CH) и дублет (CH₃) с ⁴J < 1 Гц.

В Таблице 11 приведены основные каталитические характеристики: конверсия H₂O₂ и CH₄, селективность по основным продуктам реакции, достигаемые за 0,5 ч. В этих данных не была учтена селективность к образованию надмуравынной кислоты, метилформиата и CO, поскольку значения селективности поенным продуктам составляли менее 1%. Рисунки 36 и 37 иллюстрируют динамику накопления основных продуктов реакции во времени и изменения селективности. Как и в случае разложения пероксида водорода (таблица 10), цеолит H-ZSM-5(30) обеспечивал большие величины конверсии H₂O₂ и CH₄ в реакции окисления метана, чем цеолит H-ZSM-5(17) (таблица 11). Цеолит H-ZSM-5(30) превосходил H-ZSM-5(17) в 3 раза по достигаемым конверсиям H₂O₂ и в 2,3 раза по конверсии CH₄. Однако пероксид водорода селективнее расходовался на окисление метана в присутствии катализатора H-ZSM-5(17), что, по-видимому, обеспечивает его большую селективность к образованию CH₃OOH (18%), CH₃OH (20%) и CH₂(OH)₂ (19%) и меньшую селективность к продуктам более глубокого окисления: HCOOH (39%) и CO₂ (4%). В отличие от H-ZSM-5(17), на долю HCOOH и CO₂ в составе продуктов, получаемых в присутствии H-ZSM-5(30), приходилось 68% и 10%, соответственно. Таким образом, суммарная доля HCOOH и CO₂ в случае образца H-ZSM-5(30) в 1,8 раза выше, чем для H-ZSM-5(17). Это связано с большим содержанием катионов Fe(III) в составе H-ZSM-5(30), и, следовательно, их большим окислительным потенциалом. Не исключено, что различие в селективности образования CH₃OH или HCOOH связано с кислотностью цеолита, концентрация кислотных (протонных) центров выше в цеолите H-ZSM-5(17), чем у H-ZSM-5(30). Kalamaras et al. [19] обнаружили, что продуктивность H-ZSM-5 по метанолу возрастает с понижением силикатного модуля цеолита.

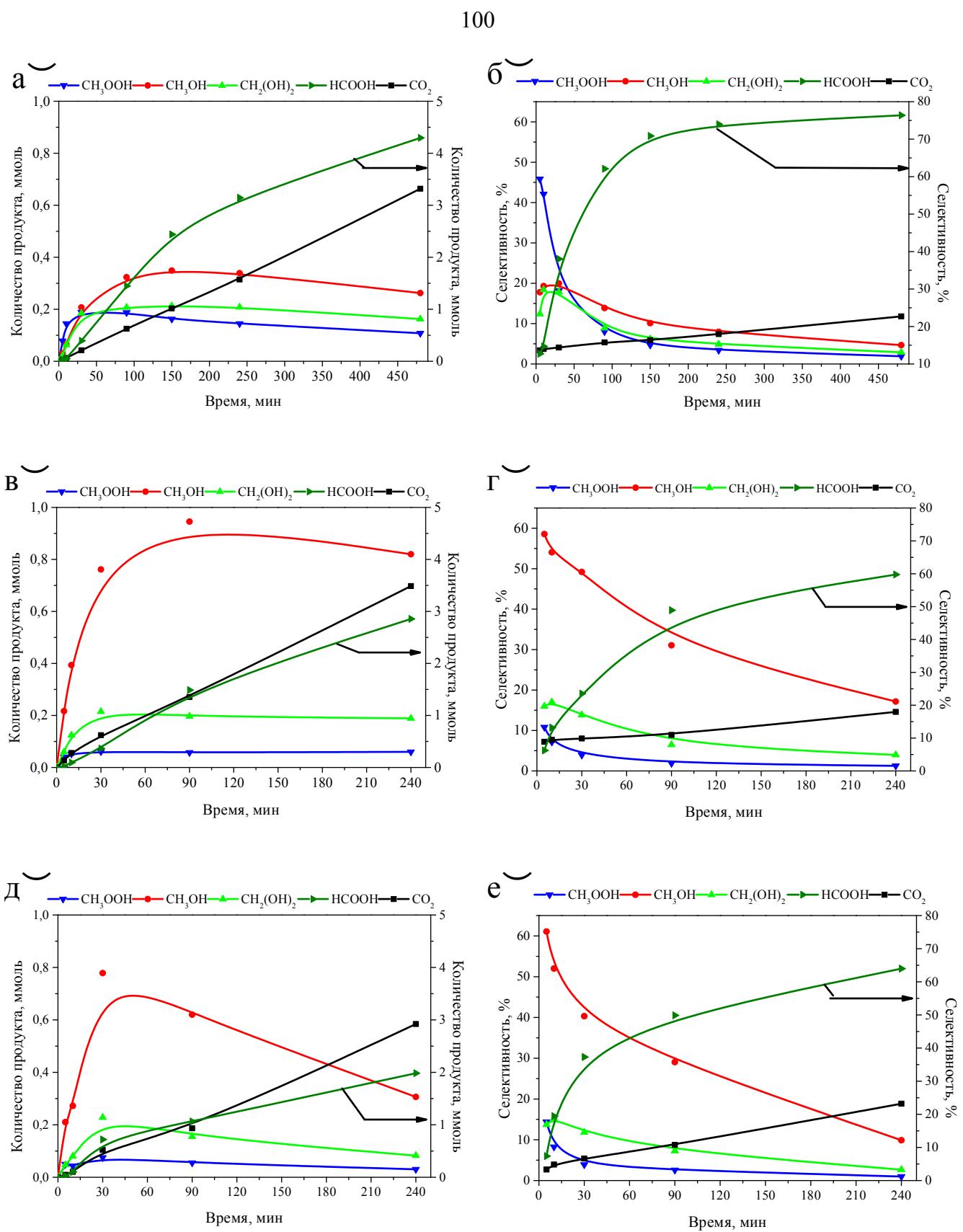


Рисунок 36. Профили накопления (а, в, д) и изменения селективности (б, г, е) основных продуктов реакции пероксидного окисления метана на H-ZSM-5(17) (а, б), 1.2%Cu(bi-OH2)-ZSM-5(17) (в, г) и 1%Cu(bi-OH1)-ZSM-5(17) (д, е). Условия: 50 °C, 30 бар, 1 М H_2O_2 , 2,7 $\text{г}\cdot\text{л}^{-1}$ катализатора.

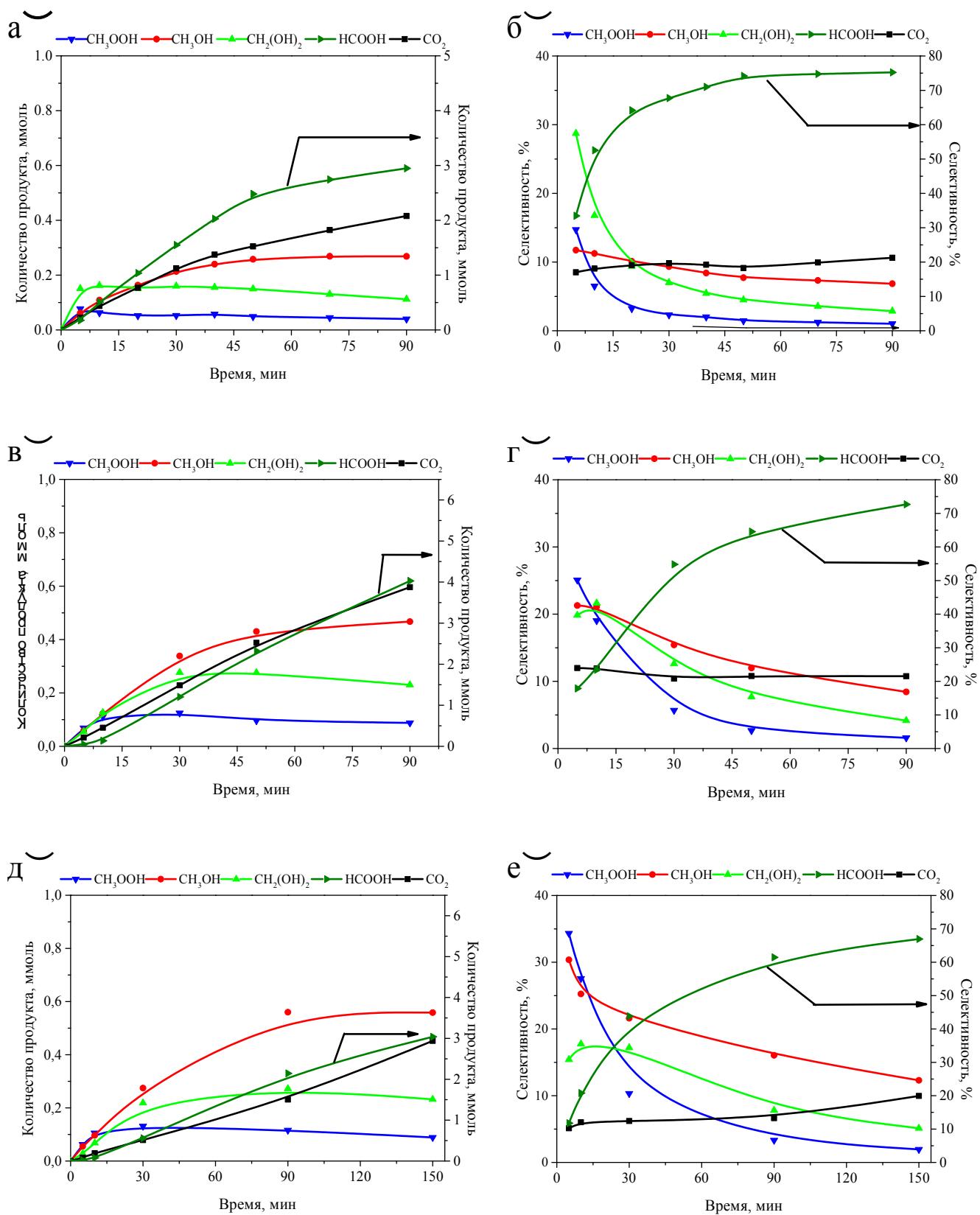


Рисунок 37. Профили накопления (а, в, д) и изменения селективности (б, г, е) основных продуктов реакции пероксидного окисления метана на H-ZSM-5(30) (а, б), 1%Cu(isol)-ZSM-5(30) (в, г) и 2.8%Cu(bi-OH2)-ZSM-5(30) (д, е). Условия: 50 °C, 30 атм, 1 M H₂O₂, 2,7 г·л⁻¹ катализатора.

Таблица 11. Пероксидное окисление метана на катализаторах H-ZSM-5 и Cu-ZSM-5 (50 °C, 30 бар, 30 мин, 1 М H₂O₂, 2,7 г·л⁻¹ катализатора).

№	Катализатор	H ₂ O ₂		CH ₄		TOF (H ₂ O ₂)/TOF (CH ₄)	Селективность, %					рН _{фин}	Вымывание Fe		Вымывание Cu	
		Конверсия, %	TOF, ч ⁻¹	Конверсия, %	TOF, ч ⁻¹		MeOOH	MeOH	CH ₂ (OH) ₂	HCOOH	CO ₂		мг·л ⁻¹	%	мг·л ⁻¹	%
1	H-ZSM-5(17)	5,0	2300	0,21	491	4,7	18	20	19	39	4	2,4	0,4	16,5	-	-
2	1.3Cu(isol)ZSM-5(17)	12,0	410	0,43	75	5,5	2	32	27	31	8	2,6	0,5	20,6	7,9	22,5
3	1.0%Cu(bi-OH1)ZSM5(17)	14,4	620	0,47	103	6,1	4	40	12	37	5	2,4	0,5	20,6	9,1	33,7
4	1.0%Cu(bi-OH2)ZSM5(17)	11,1	480	0,37	83	5,9	4	49	14	24	8	2,8	0,5	20,6	8,2	30,0
5	H-ZSM-5(30)	15,0	950	0,48	160	5,9	2	9	7	68	10	3,0	0,2	1,1	-	-
6	1.1Cu(isol)ZSM-5(30)	28,0	710	0,54	55	12,6	5	17	12	54	11	2,9	0,7	4,0	17,0	57,2
7	2.8Cu(bi-OH2)ZSM-5(30)	29,0	390	0,31	21	18,6	10	22	17	44	6	3,2	0,5	2,8	29,1	38,5

Модифицирование обоих цеолитов катионами Cu(II) способствует увеличению скорости окисления метана пероксидом водорода, но величина эффекта зависит как от модуля цеолита, так и от электронного состояния катионов Cu(II). В серии катализаторов на основе H-ZSM-5(17) эффект от его модифицирования катионами Cu(II) больше, чем для серии на H-ZSM-5(30). Для серии Cu-ZSM-5(17), конверсия метана увеличивалась в 1,7 раза и более, а конверсия H₂O₂ – в 2,4-2,9 раза в сравнении с немодифицированным цеолитом. Максимальный эффект достигался для образцов 1.2%Cu(bi-OH1)ZSM-5(17) и 1.2%Cu(bi-OH2)ZSM-5(17) с биядерными комплексами $[Cu_2(OH)_2]^{2+}$, который был несколько ниже для последнего в силу меньшей доступности его микропор и меньшей величины поверхности кристаллитов. Он был также несколько ниже для 1.3%Cu(isol)ZSM-5(17) с изолированными ионами. Однако удельная активность Cu-ZSM-5 снижалась в сравнении с H-ZSM-5(17) из-за увеличения общего содержания активного компонента, в качестве которого выступают как катионы Cu(II), так и Fe(III). Аналогично немодифицированным цеолитам H-ZSM-5, наиболее активный катализатор оказывался наименее селективным к образованию CH₃OOH/CH₃OH и более селективным к образованию HCOOH и CO₂. Следует отметить, однако, что суммарная селективность к образованию HCOOH и CO₂ на катализаторе 1.2%Cu(bi-OH1)ZSM-5(17) оказалась сопоставимой с цеолитом H-ZSM-5(17) – около 42%, но на этом образце происходило значительное увеличение селективности к CH₃OH, возросшей в 2 раза, преимущественно за счет увеличения скорости окисления CH₃OOH в CH₃OH. В серии катализаторов Cu-ZSM-5(17), заметное снижение селективности к HCOOH проявлял только катализатор 1.2%Cu(bi-OH1)ZSM-5(17), на котором она достигала значений 24%, против 39% на H-ZSM-5(17), но селективность образования метанола и в этом случае не превышала 49%.

Для серии катализаторов Cu-ZSM-5(30), наблюдалась те же тенденции, что описаны выше для серии Cu-ZSM-5(17). Во-первых, введение меди приводило к увеличению конверсии как пероксида водорода, так и метана, однако это наблюдалось только для катализатора 1.1%Cu(isol)ZSM-5(30) с содержанием меди около 1 мас.% в виде изолированных ионов. При повышении содержания меди до 2,8 мас. %, происходило снижение активности катализатора в окислении метана, возможно из-за образования менее активных полиядерных CuO-подобных кластеров. Во-вторых, наиболее активный катализатор, оказался наименее селективным к образованию CH₃OOH/CH₃OH, более селективным к HCOOH/CO₂. И в этом случае, суммарная селективность к HCOOH/CO₂ была ниже, чем для H-ZSM-5(30), но оставалась достаточно высокой: 65% для 1.1%Cu(isol)ZSM-5(30) и 50% для 2.8%Cu(bi-OH2)ZSM-5(30). В целом, описанная тенденция не противоречит результатам работ Hammond и соавт. [13, 18, 192] и Kalamaras с соавт. [19], но эффект, достигаемый от введения меди в наши образцы цеолита,

оказался значительно ниже. Возможно, это связано со стабилизацией катионов Fe(III) не только в виде биядерных и/или олигомерных оксо-кластеров ионов Fe(III) в образцах H-ZSM-5(17) и H-ZSM-5(30), но и в виде изолированных ионов Fe^{3+} с тетрагональноискаженным октаэдрическим окружением кислородными лигандами решетки; причем последний тип стабилизации ионов Fe(III) является преимущественным для H-ZSM-5(17). В работах же Hammond [13, 192] предполагается преимущественная стабилизация биядерных гидрооксокомплексов $[\text{Fe}(\text{OH})_2\text{Fe}]^{2+}$, для которых был предложен каталитический цикл и предположена их каталитическая активность.

Кроме того, обращает на себя внимание снижение селективности использования H_2O_2 на окисление метана в присутствие медь-содержащих цеолитов в сравнении с немодифицированными образцами H-ZSM-5. Так, соотношение $\text{TOF}(\text{H}_2\text{O}_2)/\text{TOF}(\text{CH}_4)$ возрастило как для серии Cu-ZSM-5(17) (исключение составляет образец 1.2%Cu(bi-OH2)ZSM-5(17)), так и для серии Cu-ZSM-5(30), причем для второй серии оно более существенное: в 2 раза для 1.1%Cu(isol)ZSM-5(30) и в 3 раза для 2.8%Cu(bi-OH2)ZSM-5(30). Одной из причин низкой селективности использования H_2O_2 на катализаторах Cu-ZSM-5 является их способность образовывать пероксокомплексы катионов Cu(II), участвующие далее в разложение пероксида водорода.

Недостатком катализаторов Cu-ZSM-5 оказалось существенное вымывание катионов меди в реакционную среду в ходе реакции. Оно было наиболее заметным для катализаторов серии Cu-ZSM-5(30). С этих катализаторов в раствор вымывалось до 57% от введенной меди даже в течение первых 30 минут реакции. Возможными причинами вымывания катионов Cu(II) из цеолита являются их стабилизация в виде изолированных ионов в катион-обменных позициях цеолита, а также образование растворимых в водной среде пероксокомплексов. Тест на вымывание, проведенный после удаления катализатора из реакционного раствора, показал, что катионы Cu(II) вышедшие в раствор, неактивны в окислении метана, однако оказались активны в разложении пероксида водорода. Катионы Fe(III) оказались более устойчивыми к вымыванию в условиях исследуемой реакции, что вполне закономерно в силу их стабилизации в каркасе цеолита H-ZSM-5, а не в катион-обменных позициях.

4.4. Изучение реакционных маршрутов пероксидного окисления метана на Cu(Fe)- и Fe-содержащих цеолитах

Для изучения каталитического действия Си-содержащих цеолитов к превращению метана в оксигенаты была изучена кинетика пероксидного окисления метана и накопления продуктов от времени. На основании экспериментальных данных рассчитаны селективности к образованию различных оксигенатов. Результаты проиллюстрированы на рисунках 36 и 37 для серий на основе цеолитов H-ZSM-5(17) и H-ZSM-5(30), соответственно.

Анализ кривых накопления продуктов пероксидного окисления метана приводит нас к выводу, что метилгидропероксид является основным первичным продуктом окисления метана для всех изученных катализаторов. Для серии Cu-ZSM-5(17) селективность его образования максимальна в начальный момент реакции (не более 5 минут), далее она снижается (рисунок 36). Скорость расходования CH_3OOH зависела от состава катализатора и была максимальна для катализаторов Cu-ZSM-5(17) (рисунок 36 в и г), в сравнении с H-ZSM-5(17) (рисунок 36а). Для них же (Cu-ZSM-5(17)) наблюдались минимальные количества CH_3OOH (не более 0,06 ммоль), накапливаемые за 5 минут реакции. Накопление метанола и метиленгликоля достигает максимальных значений за 30–150 минут реакции и далее снижается с увеличением времени реакции. Максимальное количество метиленгликоля – около 0,2 ммоль – накапливалось в реакционной среде за 25–30 минут на 1%Cu(bi-OH1)-ZSM-5(17). Однако максимальный выход и кинетика для метилегликоля существенно не зависели от состава катализатора. Время достижения максимума накопления CH_3OH зависело от состава катализатора и, что особенно важно, от электронного состояния катиона Cu(II) в нем. Среди катализаторов серии Cu-ZSM-5(17), минимальное время для достижения максимальных количеств CH_3OH требовалось для катализатора 1.2%Cu(bi-OH1)ZSM-5(17). Оно составило около 30 минут (рисунок 36в), против 90 минут для 1.2%Cu(bi-OH2)ZSM-5(17) (рисунок 36д) и 150 минут для H-ZSM-5(17) (рисунок 36а). Максимальное количество CH_3OH , накапливаемого в реакционной среде, составляло не менее 0,95 и 0,80 ммоль для 1.2%Cu(bi-OH2)ZSM-5(17) и 1.2%Cu(bi-OH1)ZSM-5(17), соответственно, по сравнению с 0,35 ммоль на H-ZSM-5(17). Наблюдаемая закономерность указывает, что катионы Cu(II) действительно снижают скорость окисления метанола в муравьиную кислоту. Количество муравьиной кислоты и углекислого газа накапливается в процессе реакции после некоторого индукционного периода (около 5–10 минут), но не достигает стационарных значений, во всяком случае, за время эксперимента в 240 и 480 минут для Cu-ZSM-5(17) и H-ZSM-5(17), соответственно. Количество остальных продуктов выходит на плато или медленно снижается после достижения максимальных значений. Отметим, что концентрация H_2O_2 в реакторе (которая составляла не менее 0,7 М при ее конверсии 30%, достигаемой на Cu-ZSM-5(17) за 240 минут эксперимента) превышала в 4 раза концентрацию метана (164 мМ [148, 171]), растворенного в водной реакционной среде при 30 бар и 50 °C. Поэтому, описанные выше кинетические закономерности накопления продуктов окисления метана и изменения селективности образования, наблюдавшихся окисигенатов, не связаны с изменением концентрации H_2O_2 , от которой зависит скорость образования и содержания пероксокомплексов Cu(II).

Аналогичные тенденции наблюдались и для серии Cu-ZSM-5(30). Первичным продуктом окисления является метилгидропероксид, однако накапливался в реакционной среде он в

большем количестве (до 0,1 ммоль), чем наблюдалось для серии Cu-ZSM-5(17). Вторичными продуктами превращения CH_3OOH оказались CH_3OH и $\text{CH}_2(\text{OH})_2$, которые расходовались на окисление до муравьиной кислоты и CO_2 . После индукционного периода количество муравьиной кислоты и углекислого газа накапливалось в процессе реакции, в то время как количество остальных оксигенатов выходило на плато в процессе реакции. При этом образец 2.8%Cu(bi-OH₂)ZSM-5(30) медленнее доокислял интермедиаты в HCOOH и CO_2 , чем катализатор 1.1%Cu(isol)ZSM-5(30). Отличием H-ZSM-5(30) от H-ZSM-5(17) были, во-первых, большие (примерно в 1.5 раза) количество $\text{CH}_2(\text{OH})_2$ и селективность его образования за 5 минут реакции. Введение меди в H-ZSM-5(30) приводило к уменьшению количества образующейся муравьиной кислоты и увеличению селективности по метанолу, но эффект от введения катионов Cu(II) оказался не столь существенным в сравнении с H-ZSM-5(17).

Таким образом, наблюдаемые закономерности накопления и расхода продуктов реакции, а также результаты, полученные ранее с Fe-содержащими цеолитами [148], позволяют предложить возможные маршруты превращения интермедиатов реакции (рисунок 38).

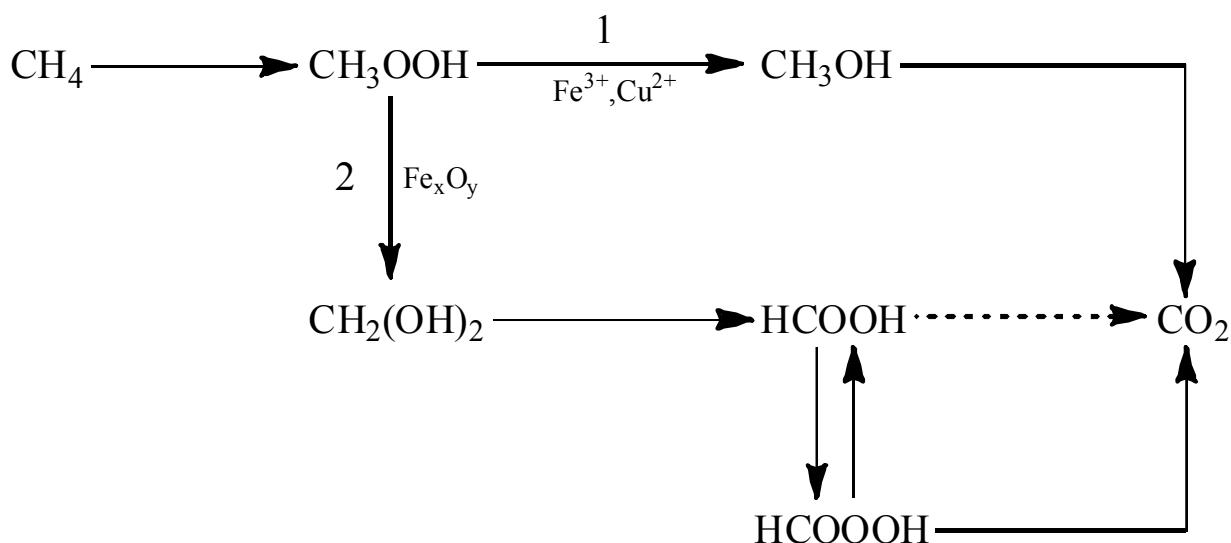


Рисунок 38. Упрощенная схема окисления метана на Cu, Fe-ZSM-5. Возможный маршрут окисления метанола до муравьиной кислоты не приводится.

Как обсуждалось выше, на катализаторах серии Cu-ZSM-5(17) и Cu-ZSM-5(30) метилгидропероксид, образовавшийся первоначально из CH_4 и H_2O_2 , быстро расходуется на образование метанола и метиленгликоля. Метанол окисляется до CO_2 и H_2O а метиленгликоль – до муравьиной кислоты. Муравьиная кислота, окисляется до надмуравьиной кислоты. Предполагаемая схема реакции согласуется с маршрутом, предложенным для окисления метана на H-ZSM-5 с 175-340 ppm Fe и цеолитным модулем (Si/Al) в интервале 11-40 [20]. Однако, в отличие от Al-Shihri и др. [20], мы не наблюдали выделение водорода, что вполне закономерно

в силу 2-х кратного (как минимум при 50% конверсии H_2O_2) избытка H_2O_2 над метиленгликолем. При большом избытке H_2O_2 над концентрацией метиленгликоля, известно [193], его некatalитическое окисление до муравьиной кислоты. Отличием является зафиксированная в следовых количествах надмуравьиная кислота. Однако, в выбранных условиях реакции, ее образование из муравьиной кислоты, так же как ее разложение до муравьиной кислоты и CO_2 могут протекать в кислой среде как без участия катализатора, так и в присутствии ионов переходных металлов [174].

Анализ тенденций изменения скорости разложения H_2O_2 в отсутствии и в присутствии метана от состава катализатора и состояния катионов Cu(II) в нем, показывает, что они близки. В частности, в обоих случаях скорость разложения H_2O_2 возрастает (2,8-4 и 2,2-2,8 раза, соответственно) после модифицирования цеолита H-ZSM-5(17) катионами меди. В обоих случаях максимальное увеличение скорости разложения H_2O_2 характерно для катализаторов Cu-ZSM-5, содержащих Cu-структуры с внекаркасным кислородом. В спектрах упомянутых образцов наблюдаются характеристические ППЗ L-M биядерных пероксокомплексов, в которых катионы Cu(II) связаны OO- или OOH мостиком, при этом интенсивность ППЗ L-M снижается в присутствии как метанола, так и муравьиной кислоты. Кроме того, что ППЗ L-M биядерного пероксокомплекса Cu(II) с терминальной OOH-группой была обнаружена в спектрах отработанных образцов (например, 1.1%Cu(bi-OH₂)ZSM-5(17) рисунок 39а), протестированных в пероксидном окислении метана. Этот комплекс является, по-видимому, достаточно стабильным. В ИК-спектре отработанного катализатора с Cu-структурами с внекаркасным кислородом (рисунок 39б), после пероксидного окисления метана, присутствуют характеристические полосы первичных спиртов (1075-1000 и 1350-1260 cm^{-1}). Полученные экспериментальные данные позволяют нам сделать вывод о вкладе пероксокомплексов Cu(II) в селективное окисление метана. С их участием идет образование метанола из метилгидропероксида. В отсутствии катионов Cu(II), эта реакция катализируется изолированными катионами Fe(III), на что указывает высокая селективность H-ZSM-5(17) по метанолу и метилгидропероксиду. Роль пероксокомплексов Cu(II) в пероксидном окислении метана снижается для катализаторов, приготовленных на основе цеолитов с высоким содержанием катионов Fe(III). Для них, например, 0,65 мас.% в H-ZSM-5(30), эффективность каталитического действия катионов Cu(II) ниже, чем для цеолита с низким содержанием катионов Fe(III): скорость разложения H_2O_2 и конверсия метана возрастают на меньшую величину. В цеолитах с высоким содержанием ионов Fe(III) формируются не только изолированные катионы Fe(III), но и биядерные и/или олигомерные оксо-кластеры ионов Fe(III), активные в превращение CH_3OOH как в метанол, так и в метиленгликоль. Как обсуждалось выше, гидратированная форма формальдегида может окисляться пероксидом

водорода до муравьиной кислоты, как на катализаторе, так и без него. Метанол доокисляется до муравьиной кислоты и/или сразу до углекислого газа по свободнорадикальному механизму, как это предполагается в работах Hammond и соавт. [13, 192].

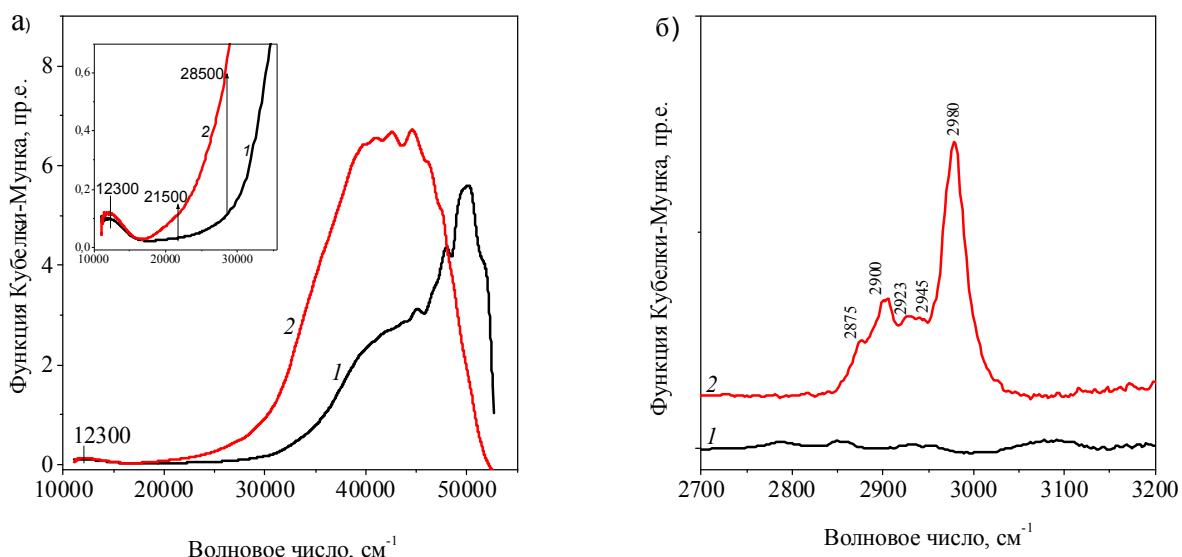


Рисунок 39. Спектры ЭСДО (а) и ИК (б) отработанного катализатора 1.2%Cu(bi-OH₂)-ZSM-5(17).

Сравнивать работу синтетических цеолитов Cu(Fe)-ZSM-5 и природной медьсодержащей мембраннысвязанной рММО в настоящий момент достаточно сложно. Пока еще не удалось достоверно определить и структуру активного центра и механизм его активации и окисления метана [40]. Обсуждаются как моноядерные, так и биядерные медные центры окисления метана, но наиболее полной представляется версия, что активным центром окисления метана на рММО является трехядерный медный кластер [40]. При этом окислителем в данном случае является пероксид водорода, как и в системах на основе цеолитов ZSM-5, который образуется в ходе катализического цикла фермента на биядерном медном центре. Для медьсодержащих цеолитов наблюдается та же проблема, что и в случае чисто железосодержащих катализаторов (Глава 3). В цеолитах одновременно присутствуют множество разнообразных активных центров и не только меди, но и железа, которое входит в состав цеолитного носителя при его синтезе. В работе мы наблюдали, что более эффективными оказались катализаторы, содержащие в своем составе биядерные активные центры меди, а не изолированные ионы, что может свидетельствовать об их большей активности в пероксидном окислении метана, однако сложно провести параллели с активным центром рММО. Механистически медные центры на цеолитах более похожи на природные ферменты, чем центры железа, так как способствуют накоплению похожего продукта окисления метана, метанола. Однако следует отметить, что образование метанола на цеолитах происходит через метилгидропероксид, в отличии от рММО, где метанол образуется напрямую из метана.

4.5. Кинетическое моделирование процесса пероксидного окисления метана в присутствии Fe- и Cu(Fe)-содержащих цеолитов со структурой ZSM-5

Для кинетического моделирования процесса пероксидного окисления метана были выбраны каталитические системы в присутствии катализаторов Fe-содержащего H-ZSM-5(17) и Cu(Fe)-содержащего 1.2%Cu(bi-OH₂)-ZSM-5(17) исследованных в предыдущих разделах диссертации (таблица 11).

4.5.1. Уточнение кинетической схемы пероксидного окисления метана

Схема реакции, предложенная в разделе 4.4. (рисунок 38), не в полной мере, отражает сложность процесса пероксидного окисления метана. Как было установлено в предыдущих главах данной диссертации, а также в исследованиях других авторов [13, 17, 19], активация метана возможна исключительно на поверхности катализатора на активных центрах, содержащих атомы Fe и/или Cu. В связи с этим необходимо учитывать процессы активации активных центров на поверхности катализатора и последующее взаимодействие активированных центров с молекулами метана.

Важной стадией процесса является конкурентная адсорбция метана на тех же активных центрах катализатора, которые участвуют в активации пероксида водорода. Это было продемонстрировано в разделе 3.4. В указанном разделе в присутствии метана обнаружено значительное снижение конверсии как пероксида водорода при его разложении на цеолитных катализаторах, так и целевых продуктов — метанола и муравьиной кислоты — в процессе их пероксидного каталитического окисления.

С учетом указанных фактов нами предложена уточненная кинетическая схема пероксидного окисления метана (рисунок 40), которая отражает как превращения метана и промежуточных продуктов реакции, так и роль активных центров катализатора в данных процессах. На первом этапе происходит растворение метана в реакционной смеси со скоростью I, лимитируемое достижением равновесной концентрации растворенного метана. Далее растворенный метан вступает в реакцию с активированным активным центром S_{act} по «ударному механизму», что приводит к образованию метилгидропероксида (CH₃OOH) и регенерации неактивированных центров S. Активация центров S происходит под действием пероксида водорода (H₂O₂). Параллельно протекает обратимая сорбция молекул метан на неактивированных центрах S с образованием адсорбированного комплекса S_{sorb}, препятствующего протеканию целевого процесса. Метилгидропероксид далее превращается по параллельным маршрутам: в метиленгликоль (CH₂(OH)₂), и в метанол (CH₃OH). Метанол может окисляться до муравьиной кислоты (HCOOH) и далее до CO₂, тогда как метиленгликоль последовательно превращается в муравьиную кислоту, которая также окисляется до CO₂.

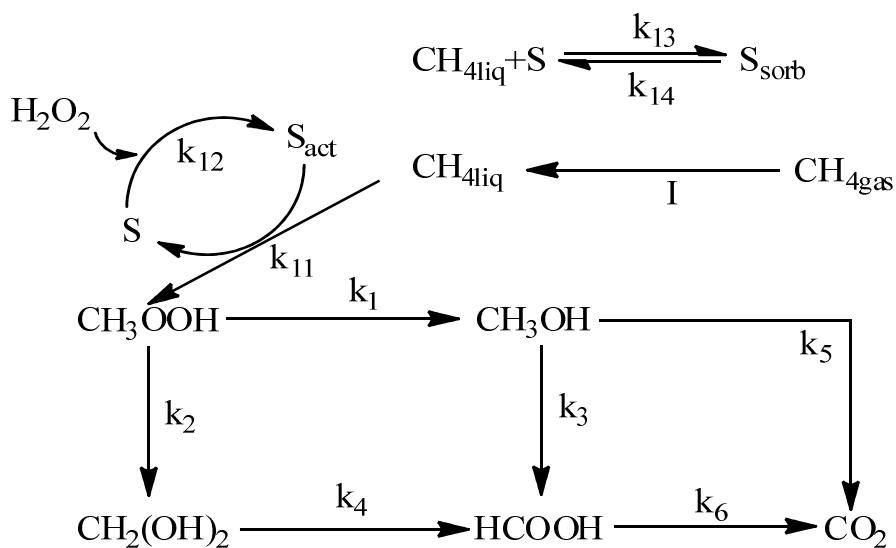


Рисунок 40. Уточненная кинетическая схема реакции пероксидного окисления метана.

Важно отметить, что в предложенной кинетической схеме не учитывается взаимодействие промежуточных продуктов пероксидного окисления метана с каталитическими центрами, поскольку предполагается, что их преобразование происходит преимущественно в объеме раствора. Хотя в разделе 3.4, как и в литературных источниках [123] описана возможность гетерогенного окисления метанола и муравьиной кислоты на поверхности катализатора, в работе принято допущение, что эти процессы протекают либо гомогенно в растворе, либо в режиме быстрой адсорбции-десорбции на активных центрах, и их вкладом в общую кинетику можно пренебречь.

4.5.2. Система дифференциальных уравнений, значения констант скоростей и граничные условия

На основании разработанной уточненной кинетической схемы реакции пероксидного окисления метана (рисунок 40) предложена следующая система дифференциальных уравнений для моделирования кинетических кривых, включающая 9 стадий (таблица 12).

Таблица 12. Система дифференциальных уравнений предложенной схемы пероксидного окисления метана.

(1)	$\frac{d}{dt} \text{CH}_4\text{liq} = I(1 - \frac{\text{CH}_4\text{liq}}{\text{CH}_4\text{max}}) - k_{11} \cdot \text{CH}_4\text{liq} \cdot \text{S}_{\text{ak}} - k_{13} \cdot \text{CH}_4\text{liq} \cdot \text{S} + k_{14} \cdot \text{S}_{\text{sorb}}$
(2)	$\frac{d}{dt} \text{H}_2\text{O}_2 = -k_{12} \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{S}$
(3)	$\frac{d}{dt} \text{S} = -k_{12} \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{S} - k_{13} \cdot \text{CH}_4\text{liq} \cdot \text{S} + k_{14} \cdot \text{S}_{\text{sorb}} + k_{11} \cdot \text{CH}_4\text{liq} \cdot \text{S}_{\text{ak}}$
(4)	$\frac{d}{dt} \text{S}_{\text{ak}} = k_{12} \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{S} - k_{11} \cdot \text{CH}_4\text{liq} \cdot \text{S}_{\text{ak}}$
(5)	$\frac{d}{dt} \text{S}_{\text{sorb}} = k_{13} \cdot \text{CH}_4\text{liq} \cdot \text{S} - k_{14} \cdot \text{S}_{\text{sorb}}$

(6)	$\frac{d}{dt} \text{CH}_3\text{OOH} = k_{11} \cdot \text{CH}_{4\text{liq}}(t) \cdot S_{ak} - k_1 \cdot \text{CH}_3\text{OOH} - k_2 \cdot \text{CH}_3\text{OOH}$
(7)	$\frac{d}{dt} \text{CH}_3\text{OH} = k_1 \cdot \text{CH}_3\text{OOH} - k_3 \cdot \text{CH}_3\text{OH} - k_5 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$
(8)	$\frac{d}{dt} \text{CH}_2(\text{OH})_2 = k_2 \cdot \text{CH}_3\text{OOH} - k_4 \cdot \text{CH}_2(\text{OH})_2$
(9)	$\frac{d}{dt} \text{HCOOH} = k_4 \cdot \text{CH}_2(\text{OH})_2 - k_3 \cdot \text{CH}_3\text{OH} - k_6 \cdot \text{HCOOH}$
(10)	$\frac{d}{dt} \text{CO}_2 = k_5 \cdot \text{CH}_3\text{OH} + k_6 \cdot \text{HCOOH}$

4.5.3. Оценка кинетических параметров процесса

Кинетические параметры расходования метана и пероксида водорода в процессе пероксидного окисления метана определялись из линейного участка кинетических зависимостей (рисунок 41), на основе данных полученных в разделах 4.3 и 4.4. Для изучения кинетических характеристик промежуточных стадий реакции катализаторы H-ZSM-5(17) и 1.2%Cu(bi-OH2)-ZSM-5(17) были испытаны в процессе пероксидного окисления промежуточных продуктов — метанола и муравьиной кислоты (рисунок 42). По полученным данным были рассчитаны кинетические параметры (рисунок 41). Константы скорости реакций определялись по начальному линейному участку кинетических кривых расходования субстрата как константы первого порядка.

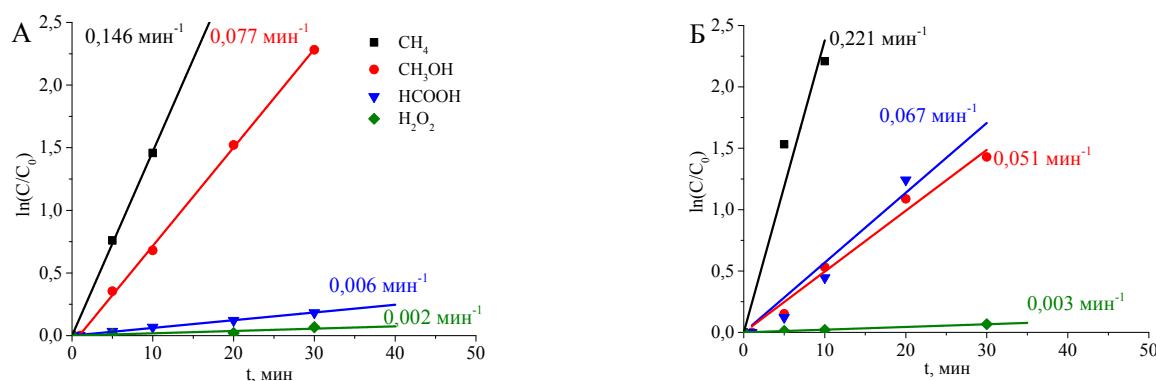


Рисунок 41. Расчет кинетических параметров расходования метана, метанола и муравьиной кислоты, а также пероксида водорода в процессе пероксидного окисления метана в присутствии катализаторов H-ZSM-5(17) и 1.2%Cu(bi-OH2)-ZSM-5(17) (Б)

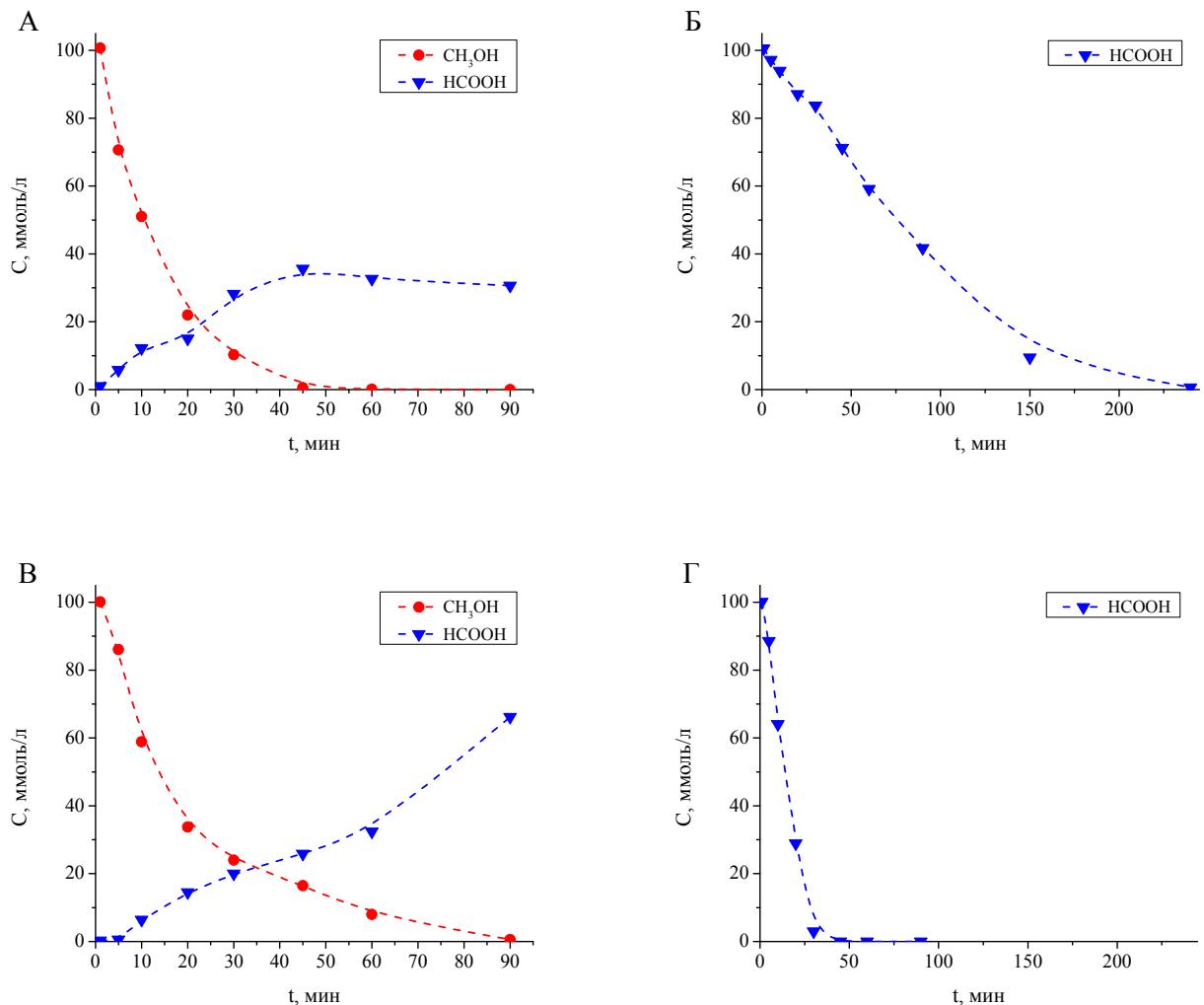


Рисунок 42. Профили изменения концентраций реагентов в реакции пероксидного окисления метанола (А, В) и муравьиной кислоты (Б, Г) в присутствии катализаторов H-ZSM-5(17) (А, Б) и 1.2%Cu(bi-OH₂)-ZSM-5(17) (В, Г).

4.5.4. Расчет скорости растворения метана

Для процесса, в котором субстрат постоянно поступает из газовой фазы в раствор важным параметром является скорость растворения субстрата. Максимальная скорость растворения CH₄ в водной фазе определялась по формуле (1):

$$I = k_{\text{гж}} \cdot A \cdot C_{\text{CH}_4}; \quad (1)$$

где $k_{\text{гж}}$ - коэффициент переноса газ-жидкость ($\text{м} \cdot \text{с}^{-1}$), А - площадь между воздушной и жидким фазами (с учетом конусности поверхности жидкости при перемешивании $6,138 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2$); C_{CH_4} - равновесная концентрация CH₄ в воде при 50°C и давлении CH₄ 3 МПа (моль м^{-3}) [194]. Равновесная концентрация метана в воде оценивалась согласно литературным данным [171] и составила 28,2 моль м^{-3} .

Коэффициент массопередачи $k_{\text{гж}}$ рассчитывался по формуле (2), полученной из корреляций, установленных для безразмерных чисел Рейнольдса, Шервуда и Шмидта [195]:

$$k_{\text{гж}} = \left(\frac{E \cdot D_{\text{CH}_4-\text{H}_2\text{O}}^4 \rho}{\eta \cdot d_{\text{bu}}^2} \right)^{\frac{1}{6}} \quad (2)$$

где, E — средняя энергия диссипации перемешивания, нормированная на массу реакционной смеси (Вт кг^{-1}); $D_{\text{CH}_4-\text{H}_2\text{O}}$ — коэффициент диффузии CH_4 в воде ($2,5 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$); ρ — плотность воды, равная $988,07 \text{ кг м}^{-3}$ при 50°C ; η — вязкость ($5,47 \cdot 10^{-4} \text{ Па с}^{-1}$ при 50°C) [25].

Диаметр пузырька CH_4 d_{bu} равный $2,239 \cdot 10^{-3} \text{ м}$ рассчитывался по формуле [194]:

$$d_{\text{bu}} = \left(\frac{4d_0 \sigma}{\Delta \rho g} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (3)$$

здесь d_0 — диаметр отверстия барботера ($4 \cdot 10^{-4} \text{ м}$); σ — значение поверхностного натяжения H_2O ($6,79 \cdot 10^{-2} \text{ Н} \cdot \text{м}^{-1}$ при 50°C); $\Delta \rho$ — разность плотностей H_2O и CH_4 при 50°C ($987,47 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$) [25]; g — ускорение свободного падения ($9,8 \text{ м} \cdot \text{с}^{-2}$) [196].

Энергия диссипации E рассчитывалась как мощность мешалки P , нормированная на массу реакционной смеси (m_{cm}) [194]:

$$E = \frac{P}{m_{\text{cm}}} \approx \frac{1500}{0,08} = 18750 \text{ Вт} \cdot \text{кг}^{-1} \quad (4)$$

Таким образом, коэффициент массопередачи CH_4 газ-жидкость $k_{\text{гж}}$ составил $2,936 \cdot 10^{-4} \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$. Значение скорости переноса метана газ-жидкость I , вычисленное по уравнению (1), составило $5,08 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{с}^{-1}$ или $3,05 \text{ ммоль} \cdot \text{мин}^{-1}$.

4.5.5. Оптимизация значений кинетических параметров процесса и его граничных условий

Проведенные исследования процесса пероксидного окисления CH_4 , исследование кинетики окисления интермедиатов процесса (CH_3OH и HCOOH), теоретические расчеты физических величин позволили определить значения констант скоростей и начальные условия (таблица 13) для предложенной системы дифференциальных уравнений (таблица 12). Проведены оценки газодинамических параметров для CH_4 и его поведения в реакционном растворе. С помощью теоретического расчета, приведенного выше, была получена скорость массопереноса CH_4 из газовой фазы в раствор I , а по литературным данным было определено равновесное содержание метана в реакционном растворе $\text{CH}_{4\text{max}}$ [171].

Определение количества каталитических центров исследуемых цеолитов (S_{max}) является нетривиальной задачей. Отсутствие достоверных литературных и экспериментальных данных об активности различных центров Fe и Cu в реакции пероксидного окисления CH_4 , невозможность их количественной оценки для конкретной каталитической системы ограничивает возможность вычисления их точного количества. В связи с этим в качестве

первой точки приближения были выбраны мольные содержания переходных металлов в составе катализаторов H-ZSM-5(17) и 1.2%Cu(bi-OH2)-ZSM-5(17). В дальнейшем, при оптимизации кинетической модели, эти данные были уточнены и приведены в таблице 13.

Константы скорости функционализации метана k_{11} и расходования пероксида водорода на образование активных центров k_{12} оценивались при исследовании процесса пероксидного окисления метана по данным полученным в разделах 4.3 и 4.4 и были приняты без изменений. Константы скоростей расходования метанола k_3 k_5 и муравьиной кислоты k_6 были получены при исследовании процесса их пероксидного окисления (рисунок 42). Однако в присутствии метана кинетика реакции преобразования этих интермедиатов существенно отличается от кинетики этого процесса в инертной атмосфере, что было показано нами в разделе 3.4 настоящей диссертации. Поэтому значения этих констант были переоценены в процессе оптимизации модели. Значение констант образования и расходования других интермедиатов из-за невозможности их экспериментальной оценки и отсутствия литературных данных в первом приближении были рассчитаны из данных профилей изменения их концентрации в процессе реакции пероксидного окисления метана и, в дальнейшем, были оптимизированы в ходе эвристического подбора параметров.

Таблица 13. Значения констант скоростей и граничных условий для системы дифференциальных уравнений предложенной схемы пероксидного окисления метана

Константа	Значение, мин ⁻¹		Начальные условия, t = 0 мин	
	H-ZSM-5(17)	1.2%Cu(bi OH2)-ZSM-5(17)	Условие	Значение, ммоль·л ⁻¹
I (моль·л ⁻¹ ·мин ⁻¹)	3,05	3,05	CH _{4max}	28,2
k_{11}	0,146	0,221	S(Fe-ZSM-5-17)	0,151
k_{12}	0,002	0,003	S(1.2%Cu(bi OH2)-ZSM-5(17))	0,295
k_{13}	$0,19 \cdot 10^{-3}$	$1,03 \cdot 10^{-3}$	S _{sorb}	0
k_{14}	$2,40 \cdot 10^{-3}$	$8,01 \cdot 10^{-3}$	S _{ak}	0
k_1	0,037	0,275	[H ₂ O ₂]	1000
k_2	0,035	0,091	[CH ₄]	28,2
k_3	0,017	0,015	[CH ₃ OOH]	0
k_4	0,027	0,021	[CH ₃ OH]	0
k_5	$0,629 \cdot 10^{-3}$	$2,270 \cdot 10^{-3}$	[CH ₂ (OH) ₂]	0
k_6	$0,596 \cdot 10^{-3}$	$1,042 \cdot 10^{-3}$	[HCOOH]	0
			[CO ₂]	0

Полученная система была разрешена с помощью программного обеспечения Mathcad 15.0. Система дифференциальных уравнений решалась с помощью функции Odesolve, которая решает задачу методом Рунге-Кутта с автоматическим выбором шага. Рассчитанные с использованием описанной модели кинетические кривые, хотя модель и имеет несколько допущений, описали экспериментальные данные с приемлемой точностью (рисунок 43).

Следует отметить некоторые закономерности, полученные по результатам кинетического моделирования процесса пероксидного окисления метана, которые могут быть

важны для дальнейшего понимания изучаемого процесса. Наибольшее влияние на вид профилей изменения концентраций интермедиатов оказывают параметры, связанные с активными центрами, их исходное количество, их взаимодействие с пероксидом водорода и метаном, а также конкурентная сорбция метана и пероксида водорода на данных активных центрах. Растворимость метана и его массоперенос в реакционный раствор имеют второстепенное значение.

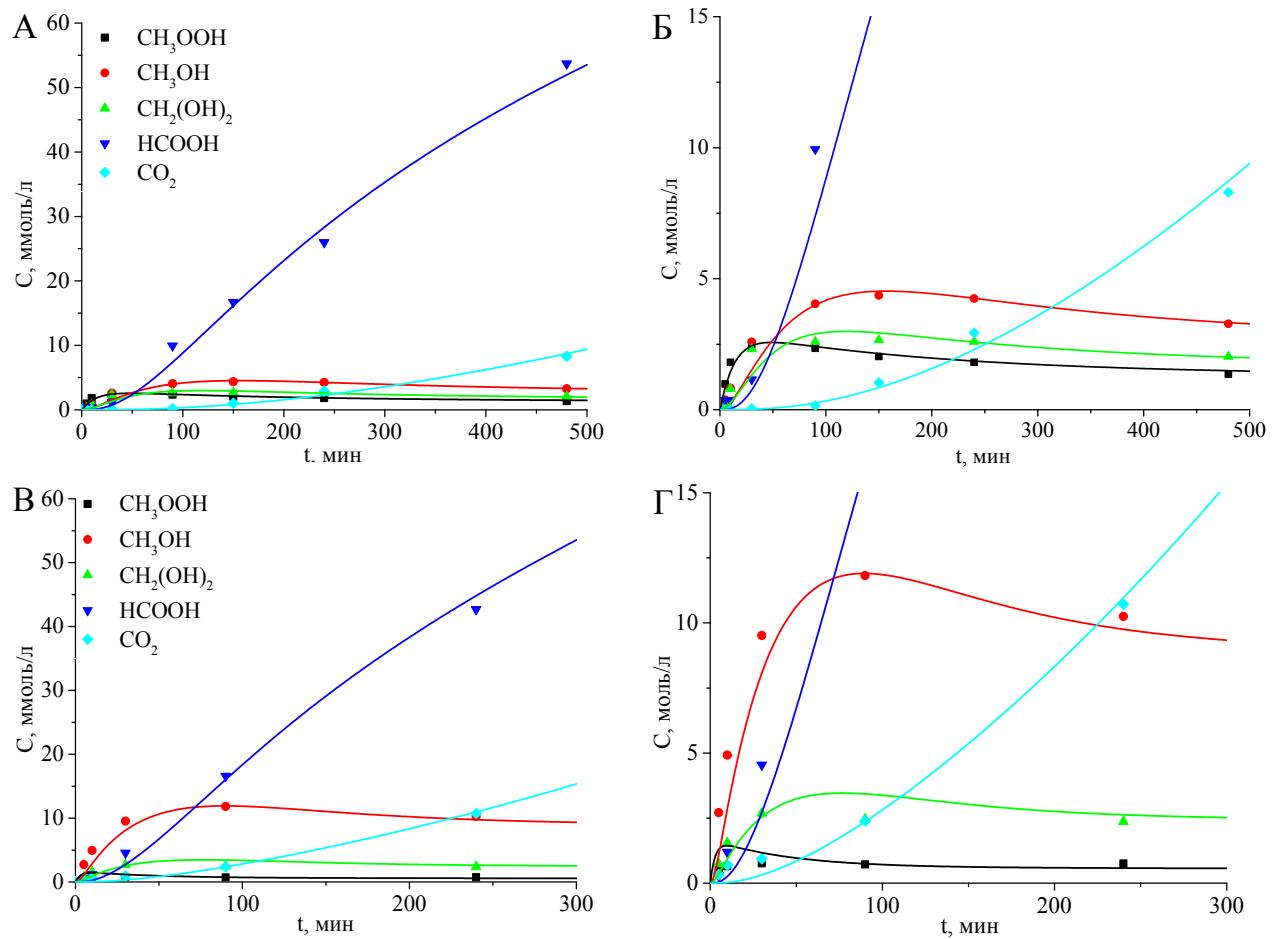


Рисунок 43. Экспериментальные (точки) и расчетные (линии) значения концентрации соединений в реакции пероксидного окисления метана на цеолитах H-ZSM-5(17) (А, Б) и 1.2%Cu(bi-OH2)-ZSM-5(17) (В, Г).

Введение меди увеличивает активность катализаторов, количество активных центров, однако эффект не слишком велик, учитывая количество введенной меди (количество меди практически в 10 раз больше количества железа, а прирост числа активных центров S_{max} и значения константы скорости активации метана k_{11} составляет лишь 2 и 1,5 раза, соответственно). Данный факт хотя и демонстрирует участие меди в активации метана, однако свидетельствует о значительно меньшей ее активности по сравнению с железом. Это может объясняться более высокой способностью сорбировать метан, о чем свидетельствует значительно большее значение соотношения параметров k_{13}/k_{14} (0,08 для Fe-содержащего цеолита и 0,13 для Cu-содержащего цеолитов). Данный факт подтверждается и исследованием

катализаторов методом ИК-спектроскопии, проведенном после реакции пероксидного окисления метана, в котором лишь для цеолита 1.2%Cu(bi-OH₂)-ZSM-5(17) было обнаружено присутствие CH₂/CH₃ групп на поверхности (рисунок 39). Кроме оценок общей активности, кинетическое моделирование подтвердило больший вклад Cu-содержащих катализаторов в образование метанола и CO₂, в отличии от Fe-содержащего цеолита, что экспериментально наблюдалось и описано в предшествующих разделах диссертации.

По материалам, изложенным в главе 4, опубликованы 2 работы в рецензируемых научных журналах [197, 198].

4.6. Заключение по главе

Целенаправленное варьирование условий синтеза Cu-ZSM-5 катализаторов, проведенное в работе, позволило стабилизировать преимущественно одно или два состояния катиона Cu(II) в составе катализаторов, в частности: в виде изолированных ионов Cu²⁺ и плоско-квадратных биядерных оксо/гидроксо комплексов меди, что было доказано методами ЭСДО и ЭПР. Синтез катализаторов с плоско-квадратными CuO и/или Cu(OH)₂-подобными кластерами достигался путем увеличения концентрации меди в образце. Согласно ТПВ-Н₂ [49, 50, 56], структуры катиона Cu²⁺ с внекаркасным кислородом отличаются между собой окислительно-восстановительными свойствами, превосходя при этом изолированные ионы по окислительному потенциалу, что отражается на их катализитических свойствах.

Детально изучена способность Cu-содержащих цеолитных катализаторов к образованию пероксокомплексов. Введение меди приводит к значительному увеличению активности катализаторов в разложении пероксида водорода. Методом ЭСДО было показано, что концевые пероксокомплексы Cu-OОН (СТВ L-M при 36000 см⁻¹) образуются из изолированных ионов Cu²⁺ в присутствии H₂O₂. Существуют также двухъядерные пероксокомплексы Cu (II), соединенные через концевую ООН-группу (СТВ L-M при 20700 см⁻¹) или мостиковую ОО-группу (СТВ L-M при 26700 см⁻¹), образованную из Cu-структур с внекаркасным кислородом.

Cu-содержащие цеолиты испытаны в реакции пероксидного окисления метана. Установлено, что Cu-ZSM-5 катализаторы катализируют окисление метана пероксидом водорода преимущественно до метанола. ¹H и ¹³C ЯМР анализ высокого разрешения продуктов в водном растворе выявил образование и других оксигенатов: метилгидропероксида, формальдегида, муравьиной кислоты. В качестве продукта глубокого окисления образуется CO₂. В небольших количествах впервые обнаружены надмуравьинная кислота и метилформиат. Активность и селективность процесса контролируется как составом катализатора и структурой его Cu-центров. Введение меди, особенно в виде Cu-структур с внекаркасным кислородом, повышает общую активность катализатора при снижении удельной активности, повышается

также селективность образования метанола. Уменьшение цеолитного модуля приводит к повышению эффективности использования пероксида водорода в реакции окисления метана. Катализаторы после реакции пероксидного окисления метана исследовались методами ЭСДО и ИКДО. Методом ЭСДО установлено присутствие биядерного пероксокомплекса Cu(II) с терминальной OH-группой в отработанных образцах, что может свидетельствовать о его относительной стабильности данного пероксокомплекса. В ИК-спектре отработанного катализатора с Cu-структурами с внекаркасным кислородом присутствуют характеристические полосы первичных спиртов, что позволяет сделать вывод о вкладе пероксокомплексов Cu(II) в селективное окисление метана.

На основании полученных результатов, данных кинетики окисления метана и литературных данных предложена схема реакционных маршрутов окисления метана пероксидом водорода, включающая образование метилгидропероксида в качестве первичного интермедиата, его последующее окисление по двум маршрутам: 1) до метанола (с участием биядерных Cu-структур с внекаркасным кислородом и изолированных Fe-центров); 2) до метиленгликоля (с участием биядерных и/или олигомерных оксо-кластеров ионов Fe(III)). Метанол окисляется далее до муравьиной кислоты и/или сразу до углекислого газа, вероятно по свободнорадикальному механизму. Превращение метиленгликоля в муравьиную кислоту и муравьиной кислоты до CO₂, протекающее через надмуравьиную кислоту, с большой долей вероятности, происходит без участия каталитически активных центров катализатора.

На основании уточненной кинетической схемы окисления метана был опровергнуто кинетическое моделирование данного процесса. Уточненная кинетическая схема окисления метана включает ключевые стадии образования и трансформации промежуточных соединений (метилгидропероксид, метанол, муравьиная кислота), а также учитывает сорбционные взаимодействия на поверхности катализатора. Уточнённая модель отражает влияние активации активных центров пероксидом водорода и конкурентной адсорбции метана на каталитических центрах. Всё это позволяет описывать экспериментальные данные с достаточной точностью. Наиболее важными параметрами, влияющими на процесс, являются количество активных центров, их участие в активации перекиси водорода и сорбционные свойства. Разработанная система дифференциальных уравнений позволила с высокой степенью точности воспроизвести кинетические профили продуктов реакции. Модель подтверждает более высокую эффективность Cu-содержащего цеолита в образовании метанола и углекислого газа по сравнению с Fe-содержащим аналогом. Установлено, что введение меди в структуру цеолита способствует увеличению количества активных центров и общей каталитической активности системы.

Выводы

1. Физико-химические исследования Fe-содержащих катализаторов со структурой MFI показали, что активация щавелевой кислотой приводит к образованию наноразмерных Fe_xO_y -подобных кластеров в каналах цеолита, за счет разрушения массивных частиц $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и миграции одиночных ионов железа из решетки и катионобменных позиций, а также к увеличению общей кислотности катализаторов, количества и силы бренстедовских центров.

2. Изучение цеолитных Fe-содержащих катализаторов в пероксидном окислении CH_4 и разложении H_2O_2 выявило следующие закономерности.

Наноразмерные кластеры Fe_xO_y , благодаря увеличенной способности к образованию активных пероксокомплексов Fe, проявляют более высокую активность и эффективность в разложении H_2O_2 и пероксидном окислении CH_4 , более селективны в образовании HCOOH при резком уменьшении селективности по CH_3OH и CO_2 .

Для наиболее активного катализатора (активированный H-ZSM-5(30)) удалось достигнуть селективности по HCOOH – 84 % и эффективности использования пероксида водорода до 75%.

3. Исследование особенностей разложения H_2O_2 , пероксидного окисления CH_4 и интермедиатов этого процесса на Fe-содержащих катализаторах позволило сделать следующие заключения.

Процессы окисления молекул CH_4 и HCOOH протекают преимущественно по гетерогенным маршрутам на активных центрах, образующихся через взаимодействие оксо-кластеров Fe с H_2O_2 .

Процесс окисления CH_3OH протекает по радикальному механизму за счет образования радикалов на одиночных Fe-центрах на поверхности катализатора.

Предложены гомолитический и гетеролитический механизмы исследуемого процесса на активных Fe-содержащих центрах различного строения.

4. Физико-химические исследования Cu-структур в составе цеолитов ZSM-5 и их способности к образованию пероксокомплексов показало следующее.

Варьирование условий синтеза Cu-ZSM-5 катализаторов позволило стабилизировать катионы Cu(II), в виде изолированных ионов Cu^{2+} , плоско-квадратных биядерных оксо/гидроксо комплексов Cu, массивных гидроксидоподобных частиц $\text{Cu}_x(\text{OH})_y$ и наноразмерных частиц CuO .

При взаимодействии H_2O_2 и биядерных Cu-структур с внекаркасным кислородом образуются более активные (по сравнению с концевыми пероксокомплексами Cu-OОН, образованными из изолированных ионов Cu^{2+}) двухъядерные пероксокомплексы Cu (II), соединенные через концевую ООН или мостиковую ОО-группу.

5. Изучение цеолитных Cu(Fe)-содержащих катализаторов со структурами Cu(II) в виде изолированных ионов Cu^{2+} и плоско-квадратных биядерных оксо/гидроксо комплексов Cu в процессе пероксидного окисления CH_4 позволило установить следующие закономерности.

Впервые в составе продуктов обнаружены надмуравыиная кислота и метилформиат. Основные продукты окисления метана на Cu(Fe)-содержащих катализаторах: CH_3OH , CH_3OOH , $\text{CH}_2(\text{OH})_2$, HCOOH . В качестве побочного продукта образуется CO_2 .

Введение Cu, в виде более активных биядерных структур с внекаркасным кислородом, повышает общую активность катализатора в окислении CH_4 и разложении H_2O_2 и увеличивает селективность образования CH_3OH .

6. На основе полученных результатов и литературных данных предложена схема реакционных маршрутов окисления CH_4 пероксидом водорода, включающая следующие стадии.

1) Растворение CH_4 в реакционной среде; 2) активацию каталитических центров H_2O_2 и конкурентную сорбцию CH_4 на неактивированных центрах; 3) образование CH_3OOH в качестве первичного интермедиата; 4) окисление CH_3OOH по двум маршрутам: до CH_3OH с участием биядерных Cu-структур с внешеточным кислородом и изолированных Fe-центров; до $\text{CH}_2(\text{OH})_2$ с участием биядерных и/или олигомерных оксо-кластеров Fe(III); 5) окисление CH_3OH до HCOOH и/или сразу до CO_2 по свободнорадикальному механизму; 6) окисление $\text{CH}_2(\text{OH})_2$ в HCOOH и HCOOH до CO_2 , через HCOOOH без участия активных центров цеолитного катализатора.

Кинетическое моделирование на основе предложенной схемы с высокой степенью точности позволило воспроизвести кинетические профили продуктов реакции пероксидного окисления метана в присутствии Fe- и Cu(Fe)-содержащих цеолитов со структурой ZSM-5.

Список сокращений и условных обозначений

ИК	инфракрасная (спектроскопия)	
ЭСДО	электронная спектроскопия диффузного отражения	
	протяжённая тонкая структура рентгеновского спектра	
EXAFS	поглощения	
	околопороговая тонкая структура рентгеновского спектра	
XANES	поглощения	
ПЭМ	просвечивающая электронная микроскопия	
СЭМ	сканирующая электронная микроскопия	
РФА	рентгенофлуоресцентный анализ	
ТПД-НН3	термопрограммируемая десорбция аммиака	
ВЭЖХ	высокоэффективная жидкостная хроматография	
ГХ	газовая хроматография	
ЯМР	ядерный магнитный резонанс	
	атомно-эмиссионная спектроскопия	с
АЭС-ИСП	индуктивносвязанной плазмой	
ММО	метанмонооксигеназа	
	растворимая или цитоплазматическая железосодержащая	
sMMO	метанмонооксигеназа	
	нерасторимая или мембрносвязанная медьсодержащая	
pMMO	метанмонооксигеназа	
ММОН	гидроксилаза метанмонооксигеназы	
ММОР	редуктаза метанмонооксигеназы	
ММОВ	белок В метанмонооксигеназы	
C	концентрация	моль·л ⁻¹ ; г·л ⁻¹
E _a	энергия активации	кДж·моль ⁻¹
m	масса	г
M	молярная масса	г·моль ⁻¹
M	молярная концентрация	моль·л ⁻¹
P	давление	атм
S	селективность	%
v	количество вещества	моль
T	температура	°C

TOF	удельная каталитическая активность в расчете на количество поверхностных атомов (Turnover frequency)	ч^{-1}
V	объем	л
t	время	с, мин, ч
$S_{БЭТ}$	удельная площадь поверхности	$\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$
$S_{внеш}$	площадь внешней поверхности	$\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$
$V_{общ}$	объем пор катализатора	$\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$
$V_{микро}$	объем микропор катализатора	$\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$
k	константа скорости реакции	с^{-1}
I	скорости переноса метана газ-жидкость	$\text{ммоль} \cdot \text{мин}^{-1}$
S_{act}	активированные активные центры катализатора	
S_{sorb}	сорбированные активные центры катализатора	
CH_4liq	метан растворенный в реакционном растворе	
CH_4gas	метан в газовой фазе	
$k_{гж}$	коэффициент переноса газ-жидкость	$\text{м} \cdot \text{с}^{-1}$
A	площадь между воздушной и жидкой фазами	м^2
C_{CH_4}	равновесная концентрация CH_4 в воде	моль м^{-3}
E	средняя энергия диссипации перемешивания	$\text{Вт} \cdot \text{кг}^{-1}$
$D_{\text{CH}_4-\text{H}_2\text{O}}$	коэффициент диффузии CH_4 в воде	$\text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$
ρ	плотность	$\text{кг} \cdot \text{м}^{-3}$
η	вязкость	$\text{Па} \cdot \text{с}^{-1}$
d_{bu}	диаметр пузырька	м
d_0	диаметр отверстия барботера	м
σ	поверхностное натяжение	$\text{Н} \cdot \text{м}^{-1}$
g	ускорение свободного падения	$\text{м} \cdot \text{с}^{-2}$

Список работ, опубликованных по теме диссертации

1. Болтенков В.В., Таран О.П., Пархомчук Е.В., Яшник С.А., Сашкина К.А., Аюшеев А.Б., Бабушкин Д.Э., Пармон В.Н. Пероксидное каталитическое окисление метана на железосодержащих цеолитах // Журнал СФУ. Химия. – 2016. – Т. 9. – №4. – С. 394-413.
2. Taran O.P., Parkhomchuk E.V., Yashnik S.A., Boltenkov V.V., Sashkina K.A., Ayusheev A.B., Babushkin D.E., Parmon V.N. Formic acid production via methane peroxide oxidation over oxalic acid activated Fe-MFI catalysts // Top. Catal. – 2019. – V. 62. № 5-6. – P. 491-507.
3. Yashnik S.A., Boltenkov V.V., Babushkin D.E., Taran O.P., Parmon V.N. Methane oxidation by H₂O₂ over different Cu-species of Cu-ZSM-5 catalysts // Top. Catal. – 2020. – V. 63. № 1-2. – P. 203-221.
4. Болтенков В.В., Таран О.П., Громов Н.В., Пармон В.Н. Кинетическое моделирование процесса пероксидного окисления метана в присутствии Fe- и Cu-содержащих цеолитов со структурой ZSM-5 // Журнал СФУ. Химия. – 2025. – Т. 18. – № 2. – С. 193-204.

Литература

1. Olivos Suarez A. I., Szecsenyi A., Hensen E. J. M., Ruiz-Martinez J., Pidko E. A., Gascon J. Strategies for the direct catalytic valorization of methane using heterogeneous catalysis: challenges and opportunities // ACS Catal. – 2016. – V. 6. – № 5. – P. 2965-2981.
2. Thauer R. K. Functionalization of methane in anaerobic microorganisms // Angew. Chem. Int. Ed. – 2010. – V. 49. – № 38. – P. 6712-6713.
3. Fox J. M. The different catalytic routes for methane valorization: An assessment of processes for liquid fuels // Catal. Rev. – 1993. – V. 35. – № 2. – P. 169-212.
4. Шилов А. Е., Штейман А. А. Проблема гидроксилирования метана: биомиметический подход // Успехи химии – 2012. – Т. 81. – № 4. – С. 291-316.
5. Blanksby S. J., Ellison G. B. Bond dissociation energies of organic molecules // Acc. Chem. Res. – 2003. – V. 36. – № 4. – P. 255-263.
6. Holmen A. Direct conversion of methane to fuels and chemicals // Catal.Today – 2009. – V. 142. – № 1-2. – P. 2-8.
7. Parkyns N. D., Warburton C. I., Wilson J. D. Natural gas conversion to liquid fuels and chemicals: Where does it stand? // Catal. Today – 1993. – V. 18. – № 4. – P. 385-442.
8. Rostrup-Nielsen J. R. Natural gas: Fuel or feedstock? // Nato Sci. Ser. II Math. – 2005. – V. 191. – P. 3-24.
9. Bergman R.G. Organometallic chemistry: C-H activation // Nature – 2007. – V. 446. – № 7134. – P. 391-393.
10. Пинаева Л. Г., Носков А. С., Пармон В. Н. Перспективы прямой каталитической переработки метана в востребованные химические продукты. Обзор // Катализ в промышленности – 2017. – Т. 17. – № 3. – С. 184-200.
11. Taran O. P., Yashnik S. A., Ayusheev A. B., Piskun A. S., Prihod'ko R. V., Ismagilov Z. R., Goncharuk V. V., Parmon V. N. Cu-containing MFI zeolites as catalysts for wet peroxide oxidation of formic acid as model organic contaminant // Applied Catalysis B: Environmental – 2013. – V. 140-141. – P. 506-515.
12. Taran O. P., Zagoruiko A. N., Ayusheev A. B., Yashnik S. A., Prihod'ko R. V., Ismagilov Z. R., Goncharuk V. V., Parmon V. N. Wet peroxide oxidation of phenol over Cu-ZSM-5 catalyst in a flow reactor. Kinetics and diffusion study // Chemical Engineering Journal – 2015. – V. 282. – P. 108-115.
13. Hammond C., Forde M. M., Ab Rahim M. H., Thetford A., He Q., Jenkins R. L., Dimitratos N., Lopez-Sanchez J. A., Dummer N. F., Murphy D. M., Carley A. F., Taylor S. H., Willock D. J., Stangland E. E., Kang J., Hagen H., Kiely C. J., Hutchings G. J. Direct catalytic conversion of

- methane to methanol in an aqueous medium by using copper-promoted Fe-ZSM-5 // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2012. – V. 51. – № 21. – P. 5129-5133.
14. Elizarova G. L., Matvienko L. G., Parmon V. N. Iron hydroxides - New catalysts for oxidation reactions in aqueous solutions // *Kinetics and Catalysis* – 2000. – V. 41. – № 6. – P. 760-766.
 15. Rahman A. K. M. L., Kumashiro M., Ishihara T. Direct synthesis of formic acid by partial oxidation of methane on H-ZSM-5 solid acid catalyst // *Catalysis Communications* – 2011. – V. 12. – № 13. – P. 1198-1200.
 16. Kuzmin A. O., Elizarova G. L., Matvienko L. G., Savinova E. R., Parmon V. N. Partial oxidation of light paraffins with hydrogen peroxide in the presence of peroxocomplexes of copper(II) hydroxide // *Mendeleev Communications* – 1998. – V. 8. – № 6. – P. 210-212.
 17. Forde M. M., Armstrong R. D., Hammond C., He Q., Jenkins R. L., Kondrat S. A., Dimitratos N., Lopez-Sanchez J. A., Taylor S. H., Willock D., Kiely C. J., Hutchings G. J. Partial oxidation of ethane to oxygenates using Fe- and Cu-containing ZSM-5 // *Journal of the American Chemical Society* – 2013. – V. 135. – № 30. – P. 11087-11099.
 18. Hammond C., Dimitratos N., Lopez-Sanchez J. A., Jenkins R. L., Whiting G., Kondrat S. A., Ab Rahim M. H., Forde M. M., Thetford A., Hagen H., Stangland E. E., Moulijn J. M., Taylor S. H., Willock D. J., Hutchings G. J. Aqueous-phase methane oxidation over Fe-MFI zeolites; Promotion through isomorphous framework substitution // *ACS Catalysis* – 2013. – V. 3. – № 8. – P. 1835-1844.
 19. Kalamaras C., Palomas D., Bos R., Horton A., Crimmin M., Hellgardt K. Selective Oxidation of Methane to Methanol over Cu- And Fe-Exchanged Zeolites: The Effect of Si/Al Molar Ratio // *Catalysis Letters* – 2016. – V. 146. – № 2. – P. 483-492.
 20. Al-Shihri S., Richard C. J., Chadwick D. Selective Oxidation of Methane to Methanol over ZSM-5 Catalysts in Aqueous Hydrogen Peroxide: Role of Formaldehyde // *ChemCatChem* – 2017. – V. 9. – № 7. – P. 1276-1283.
 21. Dietl N., Engeser M., Schwarz H. Competitive Hydrogen-Atom Abstraction versus Oxygen-Atom and ElectronTransfers in Gas-Phase Reactions of $[X_4O_{10}]^+$ ($X = P, V$) with C_2H_4 // *Chem. Eur. J.* – 2010. – V. 16. – № 15. – P. 4452-4456.
 22. Dietl N., Schlangen M., Schwarz H. Thermal hydrogen-atom transfer from methane: The role of radicals and spin states in oxo-cluster chemistry // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2012. – V. 51. – № 23. – P. 5544-5555.
 23. Aasberg-Petersen K., Dybkjaer I., Ovesen C. V., Schjødt N. C., Sehested J., Thomsen S. G. Natural gas to synthesis gas - Catalysts and catalytic processes // *J. Nat. Gas Sci. Eng.* – 2011. – V. 3. – № 2. – P. 423-459.

24. Rostrup-Nielsen J. Production of synthesis gas // Catal. Today – 1993. – V. 18. – № 4. – P. 305-324.
25. Rofer-DePoorter C. K. A Comprehensive Mechanism for the Fischer-Tropsch Synthesis // Chem. Rev. – 1981. – V. 81. – № 5. – P. 447-474.
26. Franke R., Selent D., Borner A. Applied hydroformylation // Chem. Rev. – 2012. – V. 112. – № 11. – P. 5675-5732.
27. Jones G., Jakobsen J. G., Shim S. S., Kleis J., Andersson M. P., Rossmeisl J., Abild-Pedersen F., Bligaard T., Helveg S., Hinnemann B., Rostrup-Nielsen J. R., Chorkendorff I., Sehested J., Nørskov J.K. First principles calculations and experimental insight into methane steam reforming over transition metal catalysts // J. Catal. – 2008. – V. 259. – № 1. – P. 147-160.
28. Choudhary T. V., Choudhary V. R. Energy-efficient syngas production through catalytic oxy-methane reforming reactions // Angew. Chem. Int. Ed. – 2008. – V. 47. – № 10. – P. 1828-1847.
29. Jones W. P., Lindstedt R. P. Global reaction schemes for hydrocarbon combustion // Combustion and Flame – 1988. – V. 73. – № 3. – P. 233-249.
30. Havran V., Duduković M. P., Lo C. S. Conversion of methane and carbon dioxide to higher value products // Ind. Eng. Chem. Res. – 2011. – V. 50. – № 12. – P. 7089-7100.
31. Olsbye U., Svelle S., Bjørgen M., Beato P., Janssens T. V. W., Joensen F., Bordiga S., Lillerud K. P. Conversion of Methanol to Hydrocarbons How Zeolite Cavity and Pore Size Controls Product Selectivity // Angew. Chem. Int. Ed. – 2012. – V. 51. – № 24. – P. 5810-5831.
32. Teketel S., Skistad W., Benard S., Olsbye U., Lillerud K. P., Beato P., Svelle S. Shape selectivity in the conversion of methanol to hydrocarbons: The catalytic performance of one-dimensional 10-ring zeolites: ZSM-22, ZSM-23, ZSM-48, and EU-1 // ACS Catal. – 2012. – V. 2. – № 1. – P. 26-37.
33. Hoek A., Kersten L. B. J. M. The Shell Middle Distillate Synthesis Process: Technology, products and perspective // Stud. Surf. Sci. Catal. – 2004. – V. 147. – P. 25-30.
34. Conrad R. The global methane cycle: Recent advances in understanding the microbial processes involved // Environ. Microbiol. Rep. – 2009. – V. 1. – № 5. – P. 285-292.
35. Thauer R. K., Kaster A.-K., Seedorf H., Buckel W., Hedderich R. Methanogenic archaea: ecologically relevant differences in energy conservation // Nature Rev. Microbiol. – 2008. – V. 6. – № 8. – P. 579-591.
36. Reeburgh W.S. Oceanic methane biogeochemistry // Chem. Rev. – 2007. – V. 107. – № 2. – P. 486-513.
37. Thauer R. K., Shima S. Methane as fuel for anaerobic microorganisms // Ann. N.Y. Acad. Sci. – 2008. – V. 1125. – P. 158-170.

38. Scheller S., Goenrich M., Boecker R., Thauer R. K., Jaun B. The key nickel enzyme of methanogenesis catalyses the anaerobic oxidation of methane // Nature – 2010. – V. 465. – № 7298. – P. 465.
39. Ettwig K. F., Butler M. K., Le Paslier D., Pelletier E., Mangenot S., Kuypers M. M. M., Schreiber F., Dutilh B. E., Zedelius J., De Beer D., Gloerich J., Wessels H. J. C. T., Van Aken T., Luesken F., Wu M. L., Van De Pas-Schoonen K. T., Op Den Camp H. J. M., Janssen-Megens E. M., Francoijis K. -J., Stunnenberg H., Weissenbach J., Jetten M. S. M., Strous M. Nitrite-driven anaerobic methane oxidation by oxygenic bacteria // Nature – 2010. – V. 464. – № 7288. – P. 543-548.
40. Wang V. C.-C., Maji S., Chen P. P.-Y., Lee H. K., Yu S. S.-F., Chan S. I. Alkane Oxidation: Methane Monooxygenases, Related Enzymes, and Their Biomimetics // Chem. Rev. – 2017. – V. 117. – № 13. – P. 8574-8621.
41. Bollinger J. M. Biochemistry: Getting the metal right // Nature – 2010. – V. 465. – № 7294. – P. 40-41.
42. Semrau J. D., DiSpirito A. A., Yoon S. Methanotrophs and Copper // FEMS Microbiol. Rev. – 2010. – V. 34. – № 2. – P. 469-531.
43. Tinberg C. E., Lippard S. J. Dioxygen activation in soluble methane monooxygenase // Acc. Chem. Res. – 2011. – V. 44. – № 4. – P. 280-288.
44. Wallar B. J., Lipscomb J. D. Dioxygen activation by enzymes containing binuclear non-heme iron clusters // Chem. Rev. – 1996. – V. 96. – № 7. – P. 2625-2657.
45. Elango N., Radhakrishnan R., Froland W. A., Wallar B. J., Earhart C. A., Lipscomb J. D., Ohlendorf D. H. Crystal structure of the hydroxylase component of methane monooxygenase from *Methylosinus trichosporium* OB3b // Protein Sci. – 1997. – V. 6. – № 3. – P. 556–568.
46. Rosenzweig A. C., Frederick C. A., Lippard S. J., Nordlund P. Crystal structure of a bacterial non-haem iron hydroxylase that catalyses the biological oxidation of methane // Nature – 1993. – V. 366. – № 6455. – P. 537-543.
47. Kopp D. A., Gassner G. T., Blazyk J. L., Lippard S. J. Electron-transfer reactions of the reductase component of soluble methane monooxygenase from *Methylococcus capsulatus* (Bath) // Biochemistry – 2001. – V. 40. – № 49. – P. 14932-14941.
48. Liu Y., Nesheim J. C., Paulsen K. E., Stankovich M. T., Lipscomb J. D. Roles of the methane monooxygenase reductase component in the regulation of catalysis // Biochemistry – 1997. – V. 36. – № 17. – P. 5223-5233.
49. Brazeau B. J., Lipscomb J. D. Key amino acid residues in the regulation of soluble methane monooxygenase catalysis by component B // Biochemistry – 2003. – V. 42. – № 19. – P. 5618-5631.

50. Brazeau B. J., Wallar B. J., Lipscomb J. D. Unmasking of deuterium kinetic isotope effects on the methane monooxygenase compound Q reaction by site-directed mutagenesis of component B // *J. Am. Chem. Soc.* – 2001. – V. 123. – № 42. – P. 10421-10422.
51. Zheng H., Lipscomb J. D. Regulation of methane monooxygenase catalysis based on size exclusion and quantum tunneling // *Biochemistry* – 2006. – V. 45. – № 6. – P. 1685-1692.
52. Whittington D. A., Lippard S. J. Crystal structures of the soluble methane monooxygenase hydroxylase from *methylcoccus capsulatus* (Bath) demonstrating geometrical variability at the dinuclear iron active site // *J. Am. Chem. Soc.* – 2001. – V. 123. – № 5. – P. 827-838.
53. Lovell T., Li J., Noddleman L. Energetics of oxidized and reduced methane monooxygenase active site clusters in the protein environment // *Inorg. Chem.* – 2001. – V. 40. – № 20. – P. 5267-5278.
54. Wang W. X., Liang A. D., Lippard S. J. Coupling Oxygen Consumption with Hydrocarbon Oxidation in Bacterial Multicomponent Monooxygenases // *Acc. Chem. Res.* – 2015. – V. 48. – № 9. – P. 2632-2639.
55. Wang W. X., Jacob R. E., Luoh R. P., Engen J. R., Lippard S. J. Electron transfer control in soluble methane monooxygenase // *J. Am. Chem. Soc.* – 2014. – V. 136. – № 27. – P. 9754-9762.
56. Merkx M., Kopp D. A., Sazinsky M. H., Blazyk J. L., Müller J., Lippard S. J. Dioxygen activation and methane hydroxylation by soluble methane monooxygenase: A tale of two irons and three proteins // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2001. – V. 40. – № 15. – P. 2782-2807.
57. Sazinsky M. H., Lippard S. J. Product bound structures of the soluble methane monooxygenase hydroxylase from *Methylococcus capsulatus* (Bath): Protein motion in the α -subunit // *J. Am. Chem. Soc.* – 2005. – V. 127. – № 16. – P. 5814-5825.
58. Wang W. X., Lippard S. J. Diiron oxidation state control of substrate access to the active site of soluble methane monooxygenase mediated by the regulatory component // *J. Am. Chem. Soc.* – 2014. – V. 136. – № 6. – P. 2244-2247.
59. Liu K. E., Valentine A. M., Wang D. L., Huynh B. H., Edmondson D. E., Salifoglou A., Lippard S. J. Kinetic and Spectroscopic Characterization of Intermediates and Component Interactions in Reactions of Methane Monooxygenase from *Methylococcus capsulatus* (Bath) // *J. Am. Chem. Soc.* – 1995. – V. 117. – № 41. – P. 10174-10185.
60. Shu L. J., Nesheim J. C., Kauffmann K., Münck E., Lipscomb J. D., Que L. An $\text{Fe}_2^{\text{IV}}\text{O}_2$ diamond core structure for the key intermediate Q of methane monooxygenase // *Science* – 1997. – V. 275. – № 5299. – P. 515-518.
61. Valentine A. M., Stahl S. S., Lippard S. J. Mechanistic studies of the reaction of reduced methane monooxygenase hydroxylase with dioxygen and substrates // *J. Am. Chem. Soc.* – 1999. – V. 121. – № 16. – P. 3876-3887.

62. Banerjee R., Proshlyakov Y., Lipscomb J. D., Proshlyakov D. A. Structure of the key species in the enzymatic oxidation of methane to methanol // Nature – 2015. – V. 518. – № 7539. – P. 431-434.
63. Shteinman A. A. The mechanism of methane and dioxygen activation in the catalytic cycle of methane monooxygenase // FEBS Lett. – 1995. – V. 362. – № 1. – P. 5-9.
64. Siegbahn P. E. M. O-O bond cleavage and alkane hydroxylation in methane monooxygenase // J. Biol. Inorg. Chem. – 2001. – V. 6. – № 1. – P. 27-45.
65. Sang-Kyu L., Lipscomb J. D. Oxygen activation catalyzed by methane monooxygenase hydroxylase component: Proton delivery during the O-O bond cleavage steps // Biochemistry – 1999. – V. 38. – № 14. – P. 4423-4432.
66. Solomon E. I., Brunold T. C., Davis M. I., Kemsley J. N., Lee S.-K., Lehnert N., Neese F., Skulan A. J., Yang Y.-S., Zhou J. Geometric and Electronic Structure/Function Correlations in Non-Heme Iron Enzymes // Chem. Rev. – 2000. – V. 100. – № 1. – P. 235-349.
67. Xue G. Q., De Hont R., Münck E., Que L. Million-fold activation of the $[Fe_2(\mu-O)_2]$ diamond core for C-H bond cleavage // Nat. Chem. – 2010. – V. 2. – № 3. – P. 400-405.
68. Chan S. I., Yu S. S.-F. Controlled oxidation of hydrocarbons by the membrane-bound methane monooxygenase: The case for a tricopper cluster // Acc. Chem. Res. – 2008. – V. 41. – № 8. – P. 969-979.
69. Lieberman R. L., Rosenzweig A. C. Crystal structure of a membrane-bound metalloenzyme that catalyses the biological oxidation of methane // Nature – 2005. – V. 434. – № 7030. – P. 177-182.
70. Culpepper M. A., Rosenzweig A. C. Architecture and active site of particulate methane monooxygenase // Crit. Rev. Biochem. Mol. Biol. – 2012. – V. 47. – № 6. – P. 483-492.
71. Tukhvatullin I. A., Gvozdev R. I., Andersson K. K. The structure of the active center of beta-peptide membrane-bound methane monooxygenase (pMMO) from *Methylococcus capsulatus* bath // Doklady biochemistry : proceedings of the Academy of Sciences of the USSR, Biochemistry section / translated from Russian – 2000. – V. 374. – № 1-6. – P. 177-182.
72. Martinho M., Choi D. W., DiSpirito A. A., Antholine W. E., Semrau J. D., Münck E. Mössbauer studies of the membrane-associated methane monooxygenase from *Methylococcus capsulatus* bath: Evidence for a diiron center // Journal of the American Chemical Society – 2007. – V. 129. – № 51. – P. 15783-15785.
73. Sirajuddin S., Barupala D., Helling S., Marcus K., Stemmler T. L., Rosenzweig A. C. Effects of zinc on particulate methane monooxygenase activity and structure // J. Biol. Chem. – 2014. – V. 289. – № 31. – P. 21782-21794.
74. Chen C. L., Chen K. H. C., Ke S. C., Yu S. S. F., Chan S. I. Preparation and characterization of a (Cu, Zn)-pMMO from *Methylococcus capsulatus* (Bath) // J. Inorg. Biochem. – 2004. – V. 98. – № 12. – P. 2125-2130.

75. Chan S. I., Lu Y.-J., Nagababu P., Maji S., Hung M.-C., Lee M. M., Hsu I.-J., Minh P. D., Lai J. C.-H., Ng K. Y., Ramalingam S., Yu S. S.-F., Chan M. K. Efficient oxidation of methane to methanol by dioxygen mediated by tricopper clusters // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2013. – V. 52. – № 13. – P. 3731-3735.
76. Chen P. P.-Y., Nagababu P., Yu S. S.-F., Chan S. I. Development of the tricopper cluster as a catalyst for the efficient conversion of methane into MeOH // *ChemCatChem* – 2014. – V. 6. – № 2. – P. 429-437.
77. Nguyen H.-H. T., Elliott S. J., Yip J. H.-K., Chan S. I. The particulate methane monooxygenase from *Methylococcus capsulatus* (Bath) is a novel copper-containing three-subunit enzyme: Isolation and characterization // *J. Biol. Chem. Eur. J.* – 1998. – V. 273. – № 14. – P. 7957-7968.
78. Yu S. S.-F., Chen K. H.-C., Tseng M. Y.-H., Wang Y.-S., Tseng C.-F., Chen Y.-J., Huang D.-S., Chan S. I. Production of high-quality particulate methane monooxygenase in high yields from *Methylococcus capsulatus* (Bath) with a hollow-fiber membrane bioreactor // *J. Bacteriol.* – 2003. – V. 185. – № 20. – P. 5915-5924.
79. Chan S. I., Wang V. C.-C., Lai J. C.-H., Yu S. S.-F., Chen P. P.-Y., Chen K. H.-C., Chen C.-L., Chan M. K. Redox potentiometry studies of particulate methane monooxygenase: Support for a trinuclear copper cluster active site // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2007. – V. 46. – № 12. – P. 1992-1994.
80. Yu S. S.-F., Ji C.-Z., Wu Y. P., Lee T.-L., Lai C.-H., Lin S.-C., Yang Z.-L., Wang V. C.-C., Chen K. H.-C., S. I. Chan. The C-terminal aqueous-exposed domain of the 45 kDa subunit of the particulate methane monooxygenase in *Methylococcus capsulatus* (Bath) is a Cu(I) sponge // *Biochemistry* – 2007. – V. 46. – № 48. – P. 13762-13774.
81. Belova V. S., Khenkin A. M., Postnov V. N., Prusakov V. E., Shilov A. E., Stepanova M. L. Oxidation of Alkanes by Dioxygen in the Presence of an Iron Complex immobilized on Modified Silica. Chemical Model of Methane Monooxygenase // *Mendeleev Communications* – 1992. – V. 2. – № 1. – P. 7-8.
82. Shteinman A. A. Synthesis and Properties of Dinuciear μ -Oxo- μ -carboxylato Iron(III) Complexes with a Labile Coordination Site. Models of Non-haem Iron Proteins // *Mendeleev Communications* – 1992. – V. 2. – № 4. – P. 155-157.
83. Shteinman A. A. Oxygen transfer catalysis by chemical analogs of monooxygenases // *Russian Chemical Bulletin* – 1993. – V. 42. – № 2. – P. 227-234.
84. Gritsenko O. N., Nesterenko G. N., Shteinman A. A. Effect of substituents in the ligand on oxidation of alkanes catalyzed by binuclear oxo-bridged iron complexes // *Russian Chemical Bulletin* – 1995. – V. 44. – № 12. – P. 2415-2417.

85. Gritsenko O. N., Nesterenko G. N., Kulikova V. S., Shteinman A. A. Catalysis of Hydrocarbon Oxidation by Hydroperoxides by Binuclear Fe(III) Complexes // Kinetics and Catalysis – 1997. – V. 38. – № 5. – P. 639-645.
86. Romakh V. B., Therrien B., Süss-Fink G., Shul'pin G. B. Synthesis, molecular structure, and catalytic potential of the tetrairon complex $[Fe_4(N_3O_2-L)_4(\mu-O)_2]^{4+}$ ($L = 1\text{-carboxymethyl-4,7-dimethyl-1,4,7\text{-triazacyclononane)}$ // Inorganic Chemistry – 2007. – V. 46. – № 8. – P. 3166-3175.
87. Jr. Kurtz D. M. Oxo- and Hydroxo-Bridged Diiron Complexes: A Chemical Perspective on a Biological Unit // Chemical Reviews – 1990. – V. 90. – № 4. – P. 585-606.
88. Trukhan V. M., Gritsenko O. N., Nordlander E., Shteinman A. A. Design and synthesis of new models for diiron biosites // Journal of Inorganic Biochemistry – 2000. – V. 79. – № 1-4. – P. 41-46.
89. Sorokin A. B., Kudrik E. V., Alvarez L. X., Afanasiev P., Millet J. M. M., Bouchu D. Oxidation of methane and ethylene in water at ambient conditions // Catalysis Today – 2010. – V. 157. – № 1-4. – P. 149-154.
90. Afanasiev P., Sorokin A. B. μ -Nitrido Diiron Macroyclic Platform: Particular Structure for Particular Catalysis // Accounts of Chemical Research – 2016. – V. 49. – № 4. – P. 583-593.
91. Nam W., Han H. J., Oh S. Y., Lee Y. J., Choi M. H., Han S. Y., Kim C., Woo S. K., Shin W. New insights into the mechanisms of O-O bond cleavage of hydrogen peroxide and tert-alkyl hydroperoxides by iron(III) porphyrin complexes // Journal of the American Chemical Society – 2000. – V. 122. – № 36. – P. 8677-8684.
92. Sorokin A. B., Kudrik E. V., Bouchu D. Bio-inspired oxidation of methane in water catalyzed by N-bridged diiron phthalocyanine complex // Chemical Communications – 2008. – № 22. – P. 2562-2564.
93. Suspène C., Brandès S., Guilard R. Reversible coordination of dioxygen by tripodal tetraamine copper complexes incorporated in a porous silica framework // Chemistry - A European Journal – 2010. – V. 16. – № 21. – P. 6352-6364.
94. Liu C. C., Lin T. S., Chan S. I., Mou C. Y. A room temperature catalyst for toluene aliphatic C-H bond oxidation: Tripodal tridentate copper complex immobilized in mesoporous silica // Journal of Catalysis – 2015. – V. 322. – P. 139-151.
95. Parfenov M. V., Starokon E. V., Pirutko L. V., Panov G. I. Quasicatalytic and catalytic oxidation of methane to methanol by nitrous oxide over FeZSM-5 zeolite // J. Catal. – 2014. – V. 318. – P. 14-21.
96. Pannov G. I., Sobolev V. I., Kharitonov A. S. The role of iron in N_2O decomposition on ZSM-5 zeolite and reactivity of the surface oxygen formed // J. Mol. Catal. – 1990. – V. 61. – № 1. – P. 85-97.

97. Smeets P. J., Woertink J. S., Sels B. F., Solomon E. I., Schoonheydt R. A. Transition-metal ions in zeolites: coordination and activation of oxygen // Inorg. Chem. – 2010. – V. 49. – № 8. – P. 3573–3583.
98. Panov G. I., Sobolev V. I., Dubkov K. A., Parmon V. N., Ovanesyan N. S., Shilov A. E., Shtainman A. A. Iron complexes in zeolites as a new model of methane monooxygenase // React. Kinet. Catal. Lett. – 1997. – V. 61. – № 2. – P. 251-258.
99. Snyder B. E. R., Vanelder P., Bols M. L., Hallaert S. D., Böttger L. H., Ungur L., Pierloot K., Schoonheydt R. A., Sels B. F., Solomon E. I. The active site of low-temperature methane hydroxylation in iron-containing zeolites // Nature – 2016. – V. 536. – № 7616. – P. 317-321.
100. Rosa A., Ricciardi G., Baerends E. J. Is $[FeO]^{2+}$ the active center also in iron containing zeolites? A density functional theory study of methane hydroxylation catalysis by Fe-ZSM-5 zeolite // Inorg. Chem. – 2010. – V. 49. – № 8. – P. 3866-3880.
101. Shilov A. E., Shtainman A. A. Oxygen atom transfer into C-H bond in biological and model chemical systems. Mechanistic aspects // Acc. Chem. Res. – 1999. – V. 32. – № 9. – P. 763-771.
102. Ovanesyan N. S., Sobolev V. I., Dubkov K. A., Panov G. I., Shtainman A. A. The nature of the active oxidant in biomimetic oxidation of methane over Fe-ZSM-5 zeolite // Russian Chemical Bulletin – 1996. – V. 45. – № 6. – P. 1509-1510.
103. Shubin A. A., Ruzankin S. Ph., Zilberberg I. L., Parmon V. N. Distinct activity of the oxyl $Fe^{III}-O^{\bullet}$ group in the methane dissociation by activated iron hydroxide: DFT predictions // Chemical Physics Letters – 2015. – V. 640. – P. 94-100.
104. Balland V., Charlot M. F., Banse F., Girerd J. J., Mattioli T. A., Bill E., Bartoli J. F., Battioni P., Mansuy D. Spectroscopic Characterization of an FeIV Intermediate Generated by Reaction of XO^- ($X = Cl, Br$) with an FeII Complex Bearing a Pentadentate Non-Porphyrinic Ligand - Hydroxylation and Epoxidation Activity // European Journal of Inorganic Chemistry – 2004. – № 2. – P. 301-308.
105. Ovanesyan N. S., Dubkov K. A., Pyalling A. A., Shtainman A. A. The Fe active sites in FeZSM-5 catalyst for selective oxidation of CH_4 to CH_3OH at room temperature // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry – 2000. – V. 246. – № 1. – P. 149-152.
106. Ovanesyan N. S., Shtainman A. A., Dubkov K. A., Sobolev V. I., Panov G. I. The State of Iron in the Fe-ZSM-5- N_2O System for Selective Oxidation of Methane to Methanol from Data of Mössbauer Spectroscopy // Kinetics and Catalysis – 1998. – V. 39. – № 6. – P. 792-797.
107. Xia H., Sun K., Sun K., Feng Z., Li W. X., Li C. Direct spectroscopic observation of fe(III)-phenolate complex formed from the reaction of benzene with peroxide species on Fe/ZSM-5 at room temperature // Journal of Physical Chemistry C – 2008. – V. 112. – № 24. – P. 9001-9005.

108. Beznis N. V., Weckhuysen B. M., Bitter J. H. Cu-ZSM-5 zeolites for the formation of methanol from methane and oxygen: Probing the active sites and spectator species // Catalysis Letters – 2010. – V. 138. – № 1-2. – P. 14-22.
109. Groothaert M. H., Smeets P. J., Sels B. F., Jacobs P. A., Schoonheydt R. A. Selective oxidation of methane by the bis(μ -oxo)dicopper core stabilized on ZSM-5 and mordenite zeolites // Journal of the American Chemical Society – 2005. – V. 127. – № 5. – P. 1394-1395.
110. Yumura T., Takeuchi M., Kobayashi H., Kuroda Y. Effects of ZSM-5 zeolite confinement on reaction intermediates during dioxygen activation by enclosed dicopper cations // Inorganic Chemistry – 2009. – V. 48. – № 2. – P. 508-517.
111. Woertink J. S., Smeets P. J., M. H. Groothaert, Vance M. A., Sels B. F., Schoonheydt R. A., Solomon E. I. A $[\text{Cu}_2\text{O}]^{2+}$ core in Cu-ZSM-5, the active site in the oxidation of methane to methanol // Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America – 2009. – V. 106. – № 45. – P. 18908-18913.
112. Alayon E. M., Nachtegaal M., Ranocchiari M., Van Bokhoven J. A. Catalytic conversion of methane to methanol over Cu-mordenite // Chemical Communications – 2012. – V. 48. – № 3. – P. 404-406.
113. Smeets P. J., Groothaert M. H., Schoonheydt R. A. Cu based zeolites: A UV-vis study of the active site in the selective methane oxidation at low temperatures // Catalysis Today – 2005. – V. 110. – № 3-4. – P. 303-309.
114. Wulfers M. J., Teketel S., Ipek B., Lobo R. F. Conversion of methane to methanol on copper-containing small-pore zeolites and zeotypes // Chemical Communications – 2015. – V. 51. – № 21. – P. 4447-4450.
115. Smeets P. J., Hadt R. G., Woertink J. S., Vanelder P., Schoonheydt R. A., Sels B. F., Solomon E. I. Oxygen precursor to the reactive intermediate in methanol synthesis by Cu-ZSM-5 // Journal of the American Chemical Society – 2010. – V. 132. – № 42. – P. 14736-14738.
116. Grundner S., Markovits M. A. C., Li G., Tromp M., Pidko E. A., Hensen E. J. M., Jentys A., Sanchez-Sanchez M., Lercher J. A. Single-site trinuclear copper oxygen clusters in mordenite for selective conversion of methane to methanol // Nature Communications – 2015. – V. 6. – № 7546 – P. 1-9.
117. Walling C. Fenton's Reagent Revisited // Accounts of Chemical Research – 1975. – V. 8. – № 4. – P. 125-131.
118. Glaze W. H., Kang J. W., Chapin D. H. The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation // Ozone: Science & Engineering – 1987. – V. 9. – № 4. – P. 335-352.

119. Сычев А. Я., Исак В. Г. Соединения железа и механизмы гомогенного катализа активации O_2 , H_2O_2 и окисления органических субстратов // Успехи химии – 1995. – Т. 64. – № 12. – С. 1183-1209.
120. Munter R. Advanced oxidation processes – current status and prospects // Proc. Estonian Acad. Sci. Chem. – 2001. – V. 50. – № 2. – P. 59-80.
121. Tatibouët J. M., Guélou E., Fournier J. Catalytic oxidation of phenol by hydrogen peroxide over a pillared clay containing iron. Active species and pH effect // Topics in Catalysis – 2005. – V. 33. – № 1-4. – P. 225-232.
122. Кузнецова Е. В. Новые железосодержащие катализаторы и фотокатализаторы для процессов окисления органических веществ в мягких условиях: диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук: № 02.00.15 / Кузнецова Екатерина Васильевна. – Новосибирск, 2005. – 151 с.
123. Gonzalez-Olmos R., Holzer F., Kopinke F. D., Georgi A. Indications of the reactive species in a heterogeneous Fenton-like reaction using Fe-containing zeolites // Applied Catalysis A: General – 2011. – V. 398. – № 1-2. – P. 44-53.
124. Huang K., Xu Y., Wang L., Wu D. Heterogeneous catalytic wet peroxide oxidation of simulated phenol wastewater by copper metal-organic frameworks // RSC Advances – 2015. – V. 5. – № 41. – P. 32795-32803.
125. Subbaramaiah V., Srivastava V. C., Mall I. D. Catalytic Activity of Cu/SBA-15 for Peroxidation of Pyridine Bearing Wastewater at Atmospheric Condition // AIChE Journal – 2013. – V. 59. – № 7. – P. 2577-2586.
126. Елизарова Г. Л., Матвиенко Л. Г., Огородникова О. Л., Пармон В. Н. Роль пероксокомплексов при катализитическом разложении H_2O_2 в присутствии гидроксидов Cu(II) // Кинетика и катализ – 2000. – Т. 41. – № 3. – С. 366-374.
127. Caudo S., Centi G., Genovese C., Perathoner S. Homogeneous versus heterogeneous catalytic reactions to eliminate organics from waste water using H_2O_2 // Topics in Catalysis – 2006. – V. 40. – № 1-4. – P. 207-219.
128. Valkaj K. M., Katovic A., Zrnčević S. Investigation of the catalytic wet peroxide oxidation of phenol over different types of Cu/ZSM-5 catalyst // Journal of Hazardous Materials – 2007. – V. 144. – № 3. – P. 663-667.
129. Zelmanov G., Semiat R. Iron(3) oxide-based nanoparticles as catalysts in advanced organic aqueous oxidation // Water Research – 2008. – V. 42. – № 1-2. – P. 492-498.
130. Herney-Ramirez J., Silva A. M. T., Vicente M. A., Costa C. A., Madeira L. M. Degradation of Acid Orange 7 using a saponite-based catalyst in wet hydrogen peroxide oxidation: Kinetic study

with the Fermi's equation // Applied Catalysis B: Environmental – 2011. – V. 101. – № 3-4. – P. 197-205.

131. Klaewkla R., Kulprathipanja S., Rangsuvigit P., Rirksomboon T., Rathbun W., Nemeth L. Kinetic modelling of phenol hydroxylation using titanium and tin silicalite-1s: Effect of tin incorporation // Chemical Engineering Journal – 2007. – V. 129. – № 1-3. – P. 21-30.
132. Taran O. P., Zagoruiko A. N., Ayusheev A. B., Yashnik S. A., Prihod'ko R. V., Ismagilov Z. R., Goncharuk V. V., Parmon V. N. Cu and Fe-containing ZSM-5 zeolites as catalysts for wet peroxide oxidation of organic contaminants: Reaction kinetics // Research on Chemical Intermediates – 2015. – V. 41. – № 12. – P. 9521-9537.
133. Kim M. S., Park K. H., Cho S. J., Park E. D. Partial oxidation of methane with hydrogen peroxide over Fe-ZSM-5 catalyst // Catalysis Today – 2021. – V. 376. – P. 113-118.
134. Kim M. S., Park E. D. Aqueous-phase partial oxidation of methane with H_2O_2 over Fe-ZSM-5 catalysts prepared from different iron precursors // Microporous and Mesoporous Materials – 2021. – V. 324. – № 111278 – P. 1-10.
135. Shahami M., Shantz D. F. Zeolite acidity strongly influences hydrogen peroxide activation and oxygenate selectivity in the partial oxidation of methane over M,Fe-MFI (M: Ga, Al, B) zeolites // Catalysis Science and Technology – 2019. – V. 9. – № 11. – P. 2945-2951.
136. Hammond C., Hermans I., Dimitratos N. Biomimetic oxidation with Fe-ZSM-5 and H_2O_2 ? Identification of an active, extra-framework binuclear core and an Fe^{III} -OOH intermediate with resonance-enhanced Raman spectroscopy // ChemCatChem – 2015. – V. 7. – № 3. – P. 434-440.
137. Tang X., Wang L., Yang B., Fei C., Yao T., Liu W., Lou Y., Dai Q., Cai Y., Cao X. M., Zhan W., Guo Y., Gong X. Q., Guo Y. Direct oxidation of methane to oxygenates on supported single Cu atom catalyst // Applied Catalysis B: Environmental – 2021. – V. 285. – № 119827 – P. 1-9.
138. Xu J., Armstrong R. D., Shaw G., Dummer N. F., Freakley S. J., Taylor S. H., Hutchings G. J. Continuous selective oxidation of methane to methanol over Cu- and Fe-modified ZSM-5 catalysts in a flow reactor // Catalysis Today – 2016. – V. 270. – P. 93-100.
139. Szécsényi A., Li G., Gascon J., Pidko E. A. Mechanistic Complexity of Methane Oxidation with H_2O_2 by Single-Site Fe/ZSM-5 Catalyst // ACS Catalysis – 2018. – V. 8. – № 9. – P. 7961-7972.
140. Al-Shihri S., Richard C. J., Al-Megren H., Chadwick D. Insights into the direct selective oxidation of methane to methanol over ZSM-5 zeolites in aqueous hydrogen peroxide // Catalysis Today – 2018. – V. 353. – P. 269-278.
141. Xiao P., Wang Y., Nishitoba T., Kondo J. N., Yokoi T. Selective oxidation of methane to methanol with H_2O_2 over an Fe-MFI zeolite catalyst using sulfolane solvent // Chemical Communications – 2019. – V. 55. – № 20. – P. 2896-2899.

142. Lewis R. J., Bara-Estaun A., Agarwal N., Freakley S. J., Morgan D. J., Hutchings G. J. The Direct Synthesis of H₂O₂ and Selective Oxidation of Methane to Methanol Using HZSM-5 Supported AuPd Catalysts // *Catalysis Letters* – 2019. – V. 149. – № 11. – P. 3066-3075.
143. Peneau V., Armstrong R. D., Shaw G., Xu J., Jenkins R. L., Morgan D. J., Dimitratos N., Taylor S. H., Zanthoff H. W., Peitz S., Stochniol G., He Q., Kiely C. J., Hutchings G. J. The Low-Temperature Oxidation of Propane by using H₂O₂ and Fe/ZSM-5 Catalysts: Insights into the Active Site and Enhancement of Catalytic Turnover Frequencies // *ChemCatChem* – 2017. – V. 9. – № 4. – P. 642-650.
144. Yashnik S. A., Ismagilov Z. R., Anufrienko V. F. Catalytic properties and electronic structure of copper ions in Cu-ZSM-5 // *Catalysis Today* – 2005. – V. 110. – № 3-4. – P. 310-322.
145. S. Yashnik, Z. Ismagilov. Cu-substituted ZSM-5 catalyst: Controlling of DeNO_x reactivity via ion-exchange mode with copper-ammonia solution // *Applied Catalysis B: Environmental* – 2015. – V. 170-171. – P. 241-254.
146. Yashnik S. A., Ismagilov Z. R. Zeolite ZSM-5 containing copper ions: The effect of the copper salt anion and NH₄OH/Cu²⁺ ratio on the state of the copper ions and on the reactivity of the zeolite in DeNO_x // *Kinetics and Catalysis* – 2016. – V. 57. – № 6. – P. 776-796.
147. Yashnik S. A., Salnikov A. V., Vasenin N. T., Anufrienko V. F., Ismagilov Z. R. Regulation of the copper-oxide cluster structure and DeNO_x activity of Cu-ZSM-5 catalysts by variation of OH/Cu²⁺ // *Catalysis Today* – 2012. – V. 197. – № 1. – P. 214-227.
148. Taran O. P., Yashnik S. A., Boltenkov V. V., Parkhomchuk E. V., Sashkina K. A., Ayusheev A. B., Babushkin D. E., Parmon V. N. Formic Acid Production Via Methane Peroxide Oxidation Over Oxalic Acid Activated Fe-MFI Catalysts // *Topics in Catalysis* – 2019. – V. 62. – P. 491–507.
149. Adsorption, surface area, and porosity. London: Academic Press, 1982. 303 p.
150. Jaroniec M., Kruk M., Olivier J. P. Standard nitrogen adsorption data for characterization of nanoporous silicas // *Langmuir* – 1999. – V. 15. – № 16. – P. 5410-5413.
151. Kruk M., Jaroniec M., Ko C. H., Ryoo R. Characterization of the porous structure of SBA-15 // *Chemistry of Materials* – 2000. – V. 12. – № 7. – P. 1961-1968.
152. Sashkina K. A., Parkhomchuk E. V., Rudina N. A., Parmon V. N. The role of zeolite Fe-ZSM-5 porous structure for heterogeneous Fenton catalyst activity and stability // *Microporous and Mesoporous Materials* – 2014. – V. 189. – P. 181-188.
153. Sashkina K. A., Gurikov P. A., Ayupov A. B., Smirnova I., Parkhomchuk E. V. Zeolite/silica aerogel composite monoliths and microspheres // *Microporous and Mesoporous Materials* – 2018. – V. 263. – P. 106-112.
154. Inorganic Electron Spectroscopy. Amsterdam: Elsevier, 1984. 863 p.

155. Malykhin S. E., Anufrienko V. F., Hansen E. J. M., Kuznetsova E. V., Larina T. V., Zhidomirov G. M. Distortion of the tetrahedral coordination of Fe(III) ions stabilized in ZSM-5 zeolite framework // Journal of Structural Chemistry – 2007. – V. 48. – №. 5. – P. 855-861.
156. Wichterlova B., Kubelkova L., Jiru P., Kolihova D. // Collect. Czech. Chem. Commun. – 1980. – V. 45. – P. 2143.
157. Zhilinskaya E. A., Delahay G., Mauvezin M., Coq B., Aboukaïs A. EPR investigation of Fe-exchanged beta-zeolites // Langmuir – 2003. – V. 19. – № 9. – P. 3596-3602.
158. Jänenchen J., Vorbeck G., Stach H., Parlitz B., van Hooff J. H. C. Adsorption calorimetric and spectroscopic studies on isomorphous substituted (Al, Fe, In, Ti) MFI zeolites // Studies in Surface Science and Catalysis – 1995. – V. 94. – P. 108-115.
159. Lónyi F., Valyon J. On the interpretation of the NH₃-TPD patterns of H-ZSM-5 and H-mordenite // Microporous and Mesoporous Materials – 2001. – V. 47. – № 2-3. – P. 293-301.
160. Katada N., Igi H., Kim J. H., Niwa M. Determination of the acidic properties of zeolite by theoretical analysis of temperature-programmed desorption of ammonia based on adsorption equilibrium // Journal of Physical Chemistry B – 1997. – V. 101. – № 31. – P. 5969-5977.
161. Gorte R. J. What do we know about the acidity of solid acids? // Catalysis Letters – 1999. – V. 62. – № 1. – P. 1-13.
162. Sashkina K. A., Polukhin A. V., Labko V. S., Ayupov A. B., Lysikov A. I., Parkhomchuk E. V. Fe-silicalites as heterogeneous Fenton-type catalysts for radiocobalt removal from EDTA chelates // Applied Catalysis B: Environmental – 2016. – V. 185. – P. 353-361.
163. Koptyug I. V., Kulikov A. V., Lysova A. A., Kirillov V. A., Parmon V. N., Sagdeev R. Z. Investigation of Heterogeneous Catalytic Reactions by the in situ ¹H NMR Microimaging // Chemistry for Sustainable Development – 2003. – V. 11. – P. 109-116.
164. Blümich B., Datsevich L. B., Jess A., Oehmichen T., Ren X., Stafp S. Chaos in catalyst pores. Can we use it for process development? // Chemical Engineering Journal – 2007. – V. 134. – № 1-3. – P. 35-44.
165. Colby J., Stirling D. I., Dalton H. The soluble methane mono oxygenase of *Methylococcus capsulatus* (Bath). Its ability to oxygenate n alkanes, n alkenes, ethers, and alicyclic, aromatic and heterocyclic compounds // Biochemical Journal – 1977. – V. 165. – № 2. – P. 395-402.
166. Edwards J. K., Solsona B., Ntatinjua E. N., Carley A. F., Herzing A. A., Kiely C. J., Hutchings G. J. Switching off hydrogen peroxide hydrogenation in the direct synthesis process // Science – 2009. – V. 323. – № 5917. – P. 1037-1041.
167. Mizuno N., Modern Heterogeneous Oxidation Catalysis: Design, Reactions and Characterization. 2009. p.

168. Foustaoukos D. I., Stern J. C. Oxidation pathways for formic acid under low temperature hydrothermal conditions: Implications for the chemical and isotopic evolution of organics on Mars // *Geochimica et Cosmochimica Acta* – 2012. – V. 76. – P. 14-28.
169. Long Y., Charbouillot T., Brigante M., Mailhot G., Delort A. M., Chaumerliac N., Deguillaume L. Evaluation of modeled cloud chemistry mechanism against laboratory irradiation experiments: The H_xO_y /iron/carboxylic acid chemical system // *Atmospheric Environment* – 2013. – V. 77. –P. 686-695.
170. Han S., Martenak D. J., Palermo R. E., Pearson J. A., Walsh D. E. The direct partial oxidation of methane to liquid hydrocarbons over HZSM-5 zeolite catalyst // *Journal of Catalysis* – 1992. – V. 136. – № 2. – P. 578-583.
171. Растворимость газов в воде. ред. Москва: Недра, 1991. 167 с.
172. Arzumanov S. S., Moroz I. B., Freude D., Haase J., Stepanov A. G. Methane activation on in-modified ZSM-5 zeolite. H/D hydrogen exchange of the alkane with Brønsted acid sites // *Journal of Physical Chemistry C* – 2014. – V. 118. – № 26. – P. 14427-14432.
173. Gabrienko A. A., Arzumanov S. S., Luzgin M. V., Stepanov A. G., Parmon V. N. Methane Activation on Zn^{2+} -Exchanged ZSM-5 Zeolites. The Effect of Molecular Oxygen Addition // *Journal of Physical Chemistry C* – 2015. – V. 119. – № 44. – P. 24910-24918.
174. Sun X., Zhao X., Du W., Liu D. Kinetics of formic acid-autocatalyzed preparation of performic acid in aqueous phase // *Chinese Journal of Chemical Engineering* – 2011. – V. 19. – № 6. – P. 964-971.
175. Болтенков В. В., Таран О. П., Пархомчук Е. В., Яшник С. А., Сашкина К. А., Аюшеев А. Б., Бабушкин Д. Э., Пармон В. Н. Пероксидное каталитическое окисление метана на железосодержащих цеолитах // *Журнал СФУ. Химия* – 2016. – Т. 4. – № 9. – С. 394-413.
176. Anderson M. W., Kevan L. Study of Cu^{2+} -doped zeolite NaH-ZSM-5 by electron spin resonance and electron spin echo modulation spectroscopies // *Journal of Physical Chemistry* – 1987. – V. 91. – № 15. – P. 4174-4179.
177. Larsen S. C., Aylor A., Bell A. T., Reimex J. A. Electron paramagnetic resonance studies of copper ion-exchanged ZSM-5 // *Journal of physical chemistry* – 1994. – V. 98. – № 44. – P. 11533-11540.
178. Yashnik S. A., Ismagilov Z. R. Ion exchange as a route of CU-substituted ZSM-5 synthesis: Theory and applications // *Ion Exchange: Theory and Applications* – 2017 – P. 1-82.
179. Vazquez-Arenas J., Lazaro I., Cruz R. Electrochemical study of binary and ternary copper complexes in ammonia-chloride medium // *Electrochimica Acta* – 2007. – V. 52. – № 20. – P. 6106-6117.

180. Kieger S., Delahay G., Coq B., Neveu B. Selective catalytic reduction of nitric oxide by ammonia over Cu-FAU catalysts in oxygen-rich atmosphere // Journal of Catalysis – 1999. – V. 183. – № 2. – P. 267-280.
181. Salker A. V., Weisweiler W. Catalytic behaviour of metal based ZSM-5 catalysts for NO_x reduction with NH₃ in dry and humid conditions // Applied Catalysis A: General – 2000. – V. 203. – № 2. – P. 221-229.
182. Yashnik S. A., Ismagilov Z. R. Control of the NO–NH₃ SCR Behavior of Cu-ZSM-5 by Variation of the Electronic State of Copper // Topics in Catalysis – 2019. – V. 62. – № 1-4. – P. 179-191.
183. Martins G. V. A., Berlier G., Bisio C., Coluccia S., Pastore H. O., Marchese L. Quantification of Brønsted acid sites in microporous catalysts by a combined FTIR and NH₃-TPD study // Journal of Physical Chemistry C – 2008. – V. 112. – № 18. – P. 7193-7200.
184. Sultana A., Nanba T., Haneda M., Sasaki M., Hamada H. Influence of co-cations on the formation of Cu⁺ species in Cu/ZSM-5 and its effect on selective catalytic reduction of NO_x with NH₃ // Applied Catalysis B: Environmental – 2010. – V. 101. – № 1-2. – P. 61-67.
185. Solomon E. I., Tuczek F., Root D. E., Brown C. A. Spectroscopy of Binuclear Dioxygen Complexes // Chemical Reviews – 1994. – V. 94. – № 3. – P. 827-856.
186. Elizarova G. L., Odegova G. V., Matvienko L. G., Talsi E. P., Kolomiichuk V. N., Parmon V. N. Reactivity of the peroxy complexes of copper(II) hydroxide // Kinetics and Catalysis – 2003. – V. 44. – № 2. – P. 211-220.
187. Elizarova G. L., Matvienko L. G., Ogorodnikova O. L., Parmon V. N. The role of peroxy complexes in the catalytic decomposition of H₂O₂ in the presence of Cu(II) hydroxides // Kinetics and Catalysis – 2000. – V. 41. – № 3. – P. 332-339.
188. Balasubramanian R., Smith S. M., Rawat S., Yatsunyk L. A., Stemmler T. L., Rosenzweig A. C. Oxidation of methane by a biological dicopper centre // Nature – 2010. – V. 465. – № 7294. – P. 115-119.
189. Lieberman R. L., Shrestha D. B., Doan P. E., Hoffman B. M., Stemmler T. L., Rosenzweig A. C. Purified particulate methane monooxygenase from *Methylococcus capsulatus* (Bath) is a dimer with both mononuclear copper and a copper-containing cluster // Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America – 2003. – V. 100. – № 7. – P. 3820-3825.
190. Chen P. P. Y., Chan S. I. Theoretical modeling of the hydroxylation of methane as mediated by the particulate methane monooxygenase // Journal of Inorganic Biochemistry – 2006. – V. 100. – № 4. – P. 801-809.
191. Shiota Y., Yoshizawa K. Comparison of the reactivity of bis(μ -oxo)CuIICu III and CuIIICuIII species to methane // Inorganic Chemistry – 2009. – V. 48. – № 3. – P. 838-845.

192. Hammond C., Jenkins R. L., Dimitratos N., Lopez-Sanchez J. A., Ab Rahim M. H., Forde M. M., Thetford A., Murphy D. M., Hagen H., Stangland E. E., Moulijn J. M., Taylor S. H., Willock D. J., Hutchings G. J. Catalytic and mechanistic insights of the low-temperature selective oxidation of methane over Cu-promoted Fe-ZSM-5 // Chemistry - A European Journal – 2012. – V. 18. – № 49. – P. 15735-15745.
193. Thiel W. R. Hydrogen evolution from peroxides - A concerted reaction // European Journal of Organic Chemistry – 2004. – № 14. – P. 3108-3112.
194. Gromov N. V., Medvedeva T. B., Sorokina K. N., Samoylova Y. V., Rodikova Y. A., Parmon V. N. Direct Conversion of Microalgae Biomass to Formic Acid under an Air Atmosphere with Soluble and Solid Mo–V–P Heteropoly Acid Catalysts // ACS Sustainable Chemistry & Engineering – 2020. – V. 8. – № 51. – P. 18947-18956.
195. Temkin M. I. Transfer of dissolved matter between a turbulently moving liquids and particles suspended in it // Kinetika i Kataliz – 1977. – V. 18. – P. 493-496.
196. US Department of Commerce. Database of the National Institute of Standards and Technology [Электронный ресурс] // Режим доступа: <https://webbook.nist.gov/chemistry/>.
197. Yashnik S. A., Boltenkov V. V., Babushkin D. E., Taran O. P., Parmon V. N. Methane Oxidation by H₂O₂ over Different Cu-Species of Cu-ZSM-5 Catalysts // Topics in Catalysis – 2020. – V. 63. – № 1-2. – P. 203-221.
198. Болтенков В. В., Таран О. П., Громов Н. В., Пармон В. Н. Кинетическое моделирование процесса пероксидного окисления метана в присутствии Fe- и Си-содержащих цеолитов со структурой ZSM-5 // Журнал СФУ. Химия – 2025. – Т. 2. – № 18. – P. 193-204.

Приложение 1

Список обзоров с 1995 до 2017 года

№	Год	Авторы	Название	Кол-во страниц	Комментарии
1	1995	А. Я. Сычев, В. Г. Исак	Соединения железа и механизмы гомогенного катализа активации O_2 и H_2O_2 и окисления органических субстратов	27	Подробный обзор механизмов активации пероксида водорода и молекулярного кислорода на гомогенных железных катализаторах и окисления органических субстратов в зависимости от их свойств.
2	2003	E. Neyens, J. Baeyens	A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique	18	Детально рассматривается реакция Фентона. Особо уделяется внимание кинетическим характеристикам и стехиометрическим зависимостям реакции.
3	2010	E. G. Garrido-Ramírez et all	Clays and oxide minerals as catalysts and nanocatalysts in Fenton-like reactions — A review	11	Рассматривается широкий спектр гетерогенных твердых катализаторов для использования в реакции окисления органических соединений посредством реакции Фентона. В качестве катализаторов используются металлсодержащие цеолиты, глины, железо-оксидные минералы, нанокатализаторы, оксиды железа и катализаторы нанесенные на аллофан.
4	2011	E. V. Rokhina, J. Virkutyte	Environmental application of catalytic processes: heterogeneous liquid phase oxidation of phenol with hydrogen peroxide	44	Обширный обзор по процессу окисления фенола пероксидом водорода. Обсуждаются катализаторы и их физикохимические свойства, активность и стабильность в различных условиях, процессы дезактивации катализаторов.
5	2012	А. Е. Шилов, А. А. Штейнман	Проблема гидроксилирования метана: биомиметический подход	26	Обширный обзор о природных системах функционализации метана и их моделировании с помощью неорганических систем.
6	2012	C. Hammond et all	Oxidative Methane Upgrading	19	Обзор посвящен окислительным методам функционализации метана.

7	2012	N. Dietl et all	Thermal Hydrogen-Atom Transfer from Methane: The Role of Radicals and Spin States in Oxo-Cluster Chemistry	11	Миниобзор посвященный проблематике переноса атома водорода из молекулы метана.
8	2014	K. P. Bryliakov, E. P. Talsi	Active sites and mechanisms of bioinspired oxidation with H ₂ O ₂ , catalyzed by non-heme Fe and related Mn complexes	24	Обзор посвящен непорфириновым окислительным комплексам железа и марганца. В качестве первоисточника рассматривается цитохром Р450. Рассматриваются возможные каталитически-активные центры железа (Fe ^{III} -OOH, Fe ^{IV} =O, Fe ^V =O) и марганца.
9	2014	P. P.-Y. Chen et all	Development of the tricopper cluster as a catalyst for the efficient conversion of methane into MeOH	9	Рассматриваются проблемы создания систем трехядерных кластеров меди для преобразования метана в метanol.
10	2015	V. R. Landaeta, R. E. Rodríguez-Lugo	Catalytic oxygenation of organic substrates: Toward greener ways for incorporating oxygen	27	В данном обзоре рассматривается гомогенное окисление органических веществ с помощью катализаторов содержащих переходные металлы с пероксидом водорода и оксидом азота в качестве окислителей. В случае пероксида водорода акцент сделан на металлы 7 и 8 групп в реакции функционализации алканов и обессеривания. В качестве катализаторов выступают комплексы железа, марганца и осмия.
11	2016	O. A. Kholdeeva, O. V. Zalomaeva	Recent advances in transition-metal-catalyzed selective oxidation of substituted phenols and methoxyarenes with environmentally benign oxidants	29	Обзор посвящен селективному окислению замещенных фенолов и метоксипроизводных аренов молекулярным кислородом, перекисью водорода и трет-бутилгидропероксидом на гомогенных и гетерогенных катализаторах с переходными металлами.
12	2016	M. Oszajca et all	Redox cycling in the activation of peroxides by iron porphyrin and manganese complexes. ‘Catching’ catalytic active intermediates	27	Рассматриваются редокс циклы ионов железа в природных и биомиметических системах для активации кислорода и пероксида водорода для реакции окисления органических субстратов.
13	2016	M. J. da Silva	Synthesis of methanol from methane: Challenges and advances on the multi-step (syngas) and one-step routes (DMTM)	20	Рассматриваются различные процессы синтеза метанола из метана в упоре на сравнение многостадийных и одностадийных процессов.
14	2017	Л. Г. Пинаева и др.	Перспективы прямой каталитической переработки метана в востребованные химические продукты. Обзор	16	Обсуждение существующих и перспективных процессов одностадийных процессов переработки метана в востребованное

					сырье
15	2017	V. C.-C. Wang et all	Alkane oxidation: methane monooxygenases, related enzymes, and their biomimetics	47	Большой обзор о природных метанмонооксигеназах. Обсуждаются как проблемы изучения структуры и работы природных ферментов, так и попытки создания структурных и функциональных моделей.
16	2017	Olivos Suarez A. I.	Strategies for the direct catalytic valorization of methane using heterogeneous catalysis: challenges and opportunities	26	Обширный обзор посвященный проблемам вовлечения метана в промышленные циклы и существующим методам его переработки
17	2017	P. Schwach et all	Direct conversion of methane to value-added chemicals over heterogeneous catalysts: challenges and prospects	24	Подробный обзор, рассматривающий существующие процессы активации связи С-Н в молекуле метана.
18	2017	M. O. Ross, A. C. Rosenzweig	A tale of two methane monooxygenases	13	Миниобзор, рассматривающий последние достижения в исследовании метанмонооксигеназ.