

УДК 544.032

ФОРМИРОВАНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ОКСИДА КРЕМНИЯ ПРИ ОБРАБОТКЕ АМОРФНЫХ ПРЕДШЕСТВЕННИКОВ В СВЕРХ- И СУБКРИТИЧЕСКИХ ВОДНЫХ СРЕДАХ

©2019 г. ¹М.Ю. Синев*, ²Ю.Д. Ивакин, ¹Д.П. Шашкин,
¹З.Т. Фаттахова, ¹Е.А. Пономарева, ¹Ю.А. Гордиенко, ¹В.Ю. Бычков

¹ФИЦ Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва, Россия

²Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова. Химический
факультет, Москва, Россия

*mysinev@yandex.ru

Поступила в редакцию 26.06.2019 г. Прошла рецензирование 02.07.2019 г.

Принята к публикации 02.07.2019 г.

Исследованы закономерности формирования фазового состава кристаллического кремнезема при обработке аморфных предшественников в среде водных флюидов ниже и выше критической точки воды с целью получения носителя катализатора окислительной конденсации метана (ОКМ) оптимального состава. Для разных предшественников фазообразование протекает, по-видимому, через промежуточное образование одних и тех же аморфных объемно гидратированных структур; скорость этого процесса сильно зависит от условий обработки (температура, время, фазовое состояние водного флюида). Дальнейшее образование кристаллических фаз резко ускоряется примесями ионов щелочных металлов. Оптимизация процедуры обработки в водном флюиде и последующей термообработки позволила получить катализатор ОКМ, существенно превышающий по эффективности получаемый по стандартной процедуре на основе аморфного носителя. Сделан вывод о том, что каталитические свойства целиком определяются химическими и фазовыми превращениями, протекающими в активном компоненте (Na_2WO_4 — Mn_2O_3) на поверхности носителя, и не зависят от допирования носителя ионами, входящими в состав активного компонента.

Ключевые слова: аморфный кремнезем, кристаллизация, фазовый состав, кристобалит, катализатор NaWMn/SiO_2 , носитель, окислительная конденсация метана.

ВВЕДЕНИЕ

Гетерогенные катализаторы, как правило, являются композиционными материалами, включающими компоненты различной химической природы и сложно взаимодействующими между собой. Ключевыми факторами в достижении высоких показателей — активности, селективности, долговечности, механических характеристик — являются как нужный состав композита (химический, фазовый), так и параметры его «тонкой настройки»: размеры частиц компонентов, их взаимное расположение и структурно-морфологические особенности системы на разных уровнях (от атомного до макроскопического). Для обеспечения оптимального сочетания указанных свойств требуется тщательное изучение соотношения между ними и методами синтеза материала.

Объектом исследования в данной работе выбран кристаллический диоксид кремния, присутствующий как носитель активной фазы в смешанном NaWMn-оксидном катализаторе, который является одним из наиболее активных и селективных в процессе окислительной конденсации метана (ОКМ) — превращения его в высшие углеводороды, в том числе в этилен [1—4]. По имеющимся данным [3—6], в наиболее эффективном катализаторе носитель — оксид кремния — существует в форме кристаллической фазы кристобалита. Как правило, для приготовления оптимального катализатора используется предшественник носителя в виде аморфного кремнезема (силикагель, коллоидные формы SiO_2 , например, силиказоль), солей или эфиров кремневых кислот и солей металлов, входящих в состав активного компонента (например, вольфрамат натрия и нитрат марганца). После смешения компонентов и сушки проводится термообработка на воздухе, в ходе которой формируется окончательный фазовый состав катализатора. Как правило, при этом происходит кристаллизация аморфного SiO_2 с образованием кристаллической фазы кристобалита. В сформированном катализаторе при использовании силикагеля в качестве предшественника носителя фаза кристобалита присутствует в виде «сетки» сросшихся глобул с нанесенными кристаллами (< 1—5 мкм) фаз Na_2WO_4 и Mn_2O_3 [6, 7]. Традиционно каталитические свойства системы объясняют присутствием на поверхности носителя соединений марганца и вольфрама, в которых могут происходить окислительно-восстановительные переходы, являющиеся частью каталитического цикла окисления углеводородов [4, 6, 7].

При формировании окончательного фазового состава катализатора формальная величина удельной поверхности системы резко снижается: например, в случае использования силикагеля с исходной удельной поверхностью ~250 м²/г, после прокаливания при температурах 900—950 °С за счет кристаллизации она снижается до единиц квадратных метров на грамм [6]. Присутствие ионов натрия, в т.ч. в форме вольфрамата, оказывает стимулирующее действие на кристаллизацию SiO_2 . При этом существует вероятность модификации фазы носителя ионами активного компонента, обладающими окислительно-восстановительными свойствами. А если так, то становится неясным, в какой степени каталитические свойства нанесенных фаз могут маскироваться катализом на самом модифицированном носителе. Это затрудняет интерпретацию получаемых данных о механизме каталитического действия системы и выбор путей ее дальнейшей оптимизации.

Для исключения указанной неопределенности необходимо получить носитель, имеющий аналогичную морфологию, но сформированный в отсутствие элементов, предположительно определяющих активность сформированного катализатора.

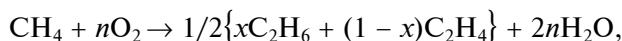
В качестве такого альтернативного метода синтеза носителя, заведомо не содержащего дополнительных ионов, в нашем исследовании была выбрана обработка исходного аморфного кремнезема в среде водного флюида. По имеющимся данным [8—11], она приводит к образованию кристаллических фаз без применения солей щелочных металлов как химических активаторов, что позволяет использовать в дальнейшем полученные образцы в качестве носителей, не содержащих ионов Na, W и Mn.

Обработку проводили в среде водяного пара и более плотного водного флюида при температурах ниже и выше критической точки. При этом, хотя плотность водного флюида не превышала 0,2 г/см³, то есть была существенно ниже плотности в критической точке (0,322 г/см³), есть достаточные основания характеризовать состояние водного флюида при этой плотности и температурах выше критической, как сверхкритическое. Действительно, состояние СК-флюида можно

определить, как газообразное с высокой степенью неидеальности: соотношение между энергиями теплового движения и межмолекулярного взаимодействия такого, что конденсация невозможна, но, в то же время, изменение параметров состояния уже не подчиняется закону Клапейрона—Менделеева.

В качестве критерия можно выбрать, например, коэффициент (фактор) сжимаемости в форме $Z = PV_m/RT$ (P — давление, V_m — мольный объем, R — универсальная газовая постоянная, T — температура). У идеального газа — при отсутствии дальнодействующих сил взаимодействия между молекулами — он равен единице и не зависит от давления. А в СК-флюиде наличие таких сил приводит к появлению зависимости Z от давления. И такая зависимость появляется еще задолго до достижения давления, равного давлению в критической точке. По этой причине нет оснований считать, что, например, водный флюид при $380\text{ }^{\circ}\text{C}$ и плотности $0,2\text{ g/cm}^3$ не является сверхкритическим: в этих условиях $Z < 0,4$, а при плотности $0,322\text{ g/cm}^3$ (плотность в критической точке) — около $0,25$. Это говорит о том, что при таких плотностях состояние флюида в значительной мере определяется силами притяжения между молекулами, то есть качественного различия в соотношении энергий теплового движения и межмолекулярного взаимодействия уже не наблюдается. При этом, например, в точке нормального кипения воды (1 atm , $100\text{ }^{\circ}\text{C}$) $Z \approx 0,98$, то есть водяной пар с плотностью $5,9 \times 10^{-4}\text{ g/cm}^3$ близок по свойствам к идеальному газу.

Катализитические свойства полученных образцов исследовали в реакции окислительной конденсации метана (ОКМ):



которая является перспективной альтернативой получению этилена крекингом и пиролизом высших углеводородов и этана [4, 12, 13].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Обработку аморфного кремнезема проводили при 300 — $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ в автоклавах из нержавеющей стали объемом 14 — 17 ml , помещаемых в печь СНОЛ, что позволяет вести процесс в условиях минимальных градиентов температуры в реакционном пространстве [14]. Обрабатываемые образцы (1 — 2 g) помещали в контейнер из нержавеющей стали. Воду в количестве $\sim 3\text{ ml}$ (20% свободного объема автоклава) помещали либо на дно автоклава для того, чтобы исключить контакт образца с жидкой фазой при проведении термопаровой обработки или обработки водным флюидом выше критической точки ($374\text{ }^{\circ}\text{C}$), либо внутрь контейнера с образом для проведения гидротермальной обработки. В некоторых экспериментах в воду добавляли активатор кристаллизации, не модифицирующий конечный продукт катионами металлов (гидрооксид тетраметиламмония, или ТМАО) [8—10].

После герметизации автоклавов проводили нагрев печи до заданной температуры (70 K/ch). Поскольку такой прогрев требует около 5 ch , время, отсчитываемое от момента достижения температуры, нельзя считать временем начала превращений в твердом образце, так как они, очевидно, начинаются при более низких температурах, то есть еще в процессе нагрева печи. Возможна альтернативная схема нагрева — загрузка автоклавов в уже прогретую печь. В этом случае, однако, быстрый нагрев может приводить к бурному выделению растворенных газов, что аналогично кипению введенной в автоклав воды, и неконтролируемому забросу жидкой фазы в образец, что недопустимо при проведении термопаровой обработки [14].

В работе использованы оба режима прогрева автоклавов, однако второй (загрузка в горячую печь) использовали только при относительно низких температурах обработки (до 340 °С) для изучения кинетики фазообразования.

Подробности методики проведения обработки описаны ранее [8–11, 14].

В качестве исходных образцов аморфного кремнезема использовали силикагель марки Aldrich Davisil Grade 646 (формальная удельная поверхность ~270 м²/г) и аморфный кремнезем особой чистоты (ОСЧ) производства Ангарского завода (~50 м²/г).

Для получения катализатора носители пропитывали растворами вольфрамата натрия и нитрата марганца по методу полного впитывания по влагоемкости с промежуточной сушкой и последующим прокаливанием при 850 °С для получения катализаторов стандартного состава (5 % Na₂WO₄ + 2 % Mn)/SiO₂ [6, 7].

Полученные в работе образцы носителей и катализаторов исследовали методами рентгенофазового анализа (РФА), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и термогравиметрии. Удельную поверхность измеряли методом тепловой десорбции аргона. Методики физико-химических исследований образцов описаны ранее [6, 7].

Каталитические свойства образцов в реакции ОКМ изучали в проточном кварцевом реагенте при загрузке 10–50 мг катализатора и подаче смеси 79 % CH₄ + 20 % O₂ + 1 % N₂ при 800–860 °С.

Состав газовой смеси определяли методом газо-адсорбционной хроматографии с использованием детекторов по теплопроводности и двух набивных колонок — с цеолитом 5A (разделение H₂, O₂, N₂, CH₄ и CO) и носителем Ropak T (разделение CO₂, C₂H₆ и C₂H₄). Детально методика проведения каталитических экспериментов описана в [15].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Обработка силикагеля Davisil в присутствии докритической жидкой воды и водяных паров, а также — плотного водного флюида выше критической точки приводит к получению материалов, имеющих различный фазовый состав. На рис. 1 приведены дифрактограммы образцов, полученных при различных режимах, которые показывают, что как наборы рефлексов, так и соотношения между их интенсивностями, зависят от качественных и количественных параметров обработки.

Часть присутствующих на дифрактограммах рефлексов может быть отнесена к известным кристаллическим модификациям кремнезема: кварцу, тридимиту, кристобалиту, коэситу, кититу и др. [16]. Однако некоторые из зафиксированных рефлексов не удалось приписать ни одной из известных фаз.

Во всех случаях время отсчитывали от момента достижения заданной температуры после нагрева печи (70 К/ч).

По всем имеющимся данным [16] в окрестностях критической точки воды (374 °С, 22,06 МПа) термодинамически устойчивой кристаллической модификацией оксида кремния является α -кварц. Хотя данные о природе тридимита расходятся (есть мнение, что он существует только при наличии примесей щелочных катионов, то есть не может считаться модификацией чистого SiO₂), его, как и кристобалит, относят к высокотемпературным формам. Область стабильности тридимита ограничена температурами ~950–1400 °С и давлением ниже 5 МПа, а для кристобалита она лежит выше ~1400 °С (до температуры плавления 1723 °С) и ограничена давлением ~10 МПа. В области высоких температур (до температуры

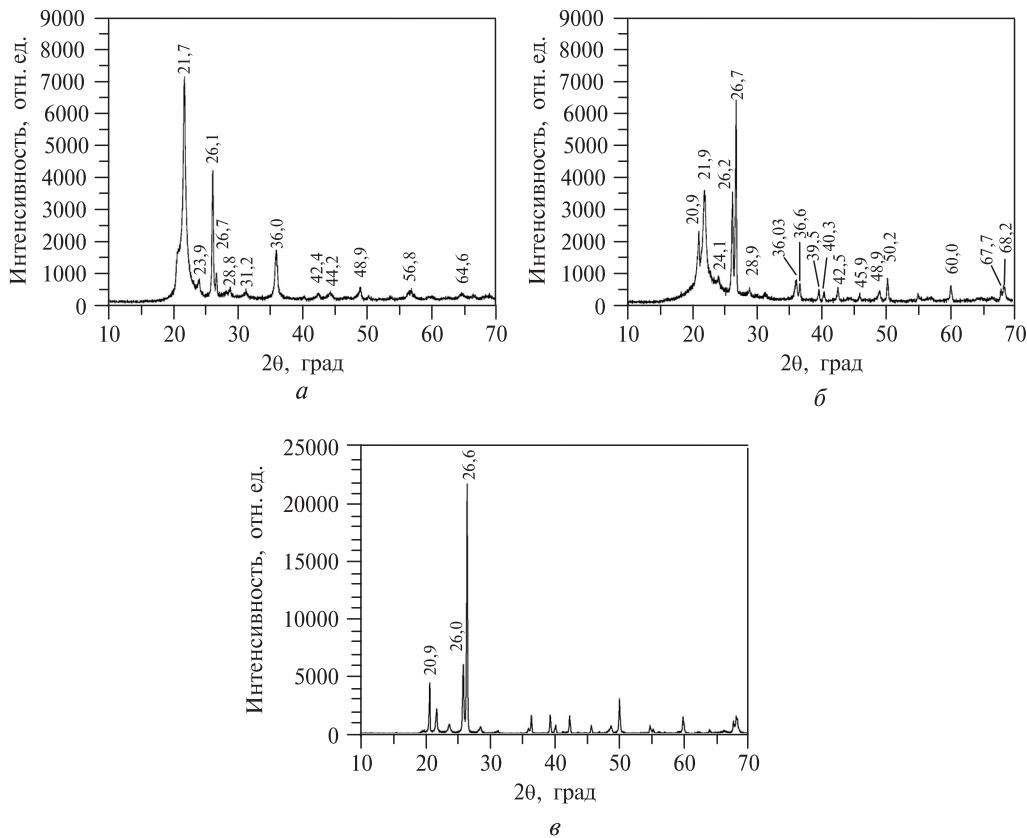


Рис. 1. Дифрактограммы образцов силикагеля Davisil после обработки при степени заполнения объема автоклава жидкой водой 20 %:

а — 20 ч при 300 °C в присутствии водяного пара; *б* — 20 ч при 300 °C в присутствии жидкой воды в контейнере; *в* — 15,5 ч при 370 °C в присутствии водного флюида. Во всех случаях время отсчитывали от момента достижения заданной температуры после нагрева печи (70 К/ч)

плавления) и давлений выше 10 МПа стабильным является β -кварц. Фазы коэсита и стишиовита стабильны при еще более высоких давлениях. Что касается китита, то, согласно [16], он впервые был синтезирован обработкой кремнезема в сверхкритическом водном флюиде при давлениях до 124 МПа и температурах 380—585 °C.

В наших опытах было отмечено, что при обработке в присутствии фазы жидкой воды и водного флюида выше критической температуры гранулы силикагеля Davisil превращаются в порошок, использование которого в качестве носителя катализатора затруднительно. Но главное — в этих режимах происходит относительно быстрое образование кристаллического кварца, что весьма нежелательно, поскольку целью работы было получение фазы кристобалита, образование которого удается стабилизировать только в субкритической области. По этим причинам для проведения дальнейших опытов был выбран режим термопаровой обработки (ТПО) при температурах, не превышающих 374 °C (критическая температура воды).

Также было показано, что добавление в воду ТМАО, который используется в качестве активатора (ускорителя) превращения [8—10], не приводит в данном случае к изменению параметров получаемого продукта обработки. Поэтому в дальнейших опытах активатор не применяли.

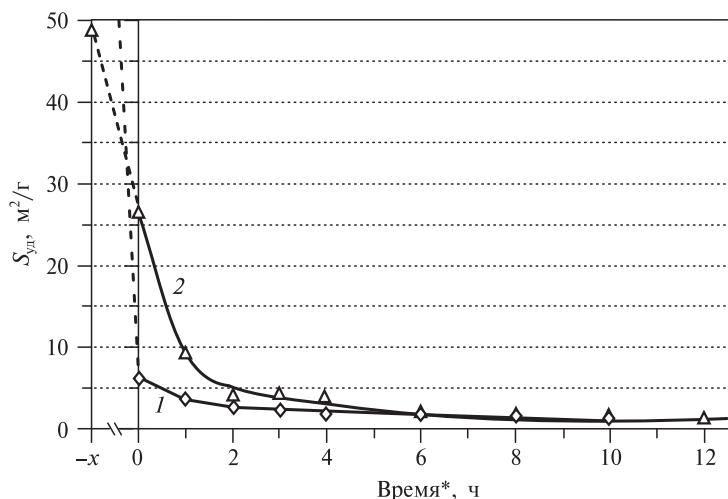


Рис. 2. Изменение во времени величины формальной удельной поверхности силикагеля Davisil (1) и аморфного кремнезема ОСЧ (2) в условиях ТПО при 340 °С. За условленный ноль принято время достижения заданной температуры

Помимо фазового состава, в ходе обработки изменяется морфология образцов, о чем свидетельствует изменение величины удельной поверхности. На рис. 2 приведен пример ее изменения во времени в условиях ТПО при 340 °С для силикагеля Davisil и аморфного кремнезема ОСЧ. Приведенные данные показывают, что при одинаковой тенденции к снижению удельной поверхности с увеличением времени обработки, динамика изменения морфологии двух образцов имеет различный характер. Это связано, по-видимому, с тем, что изменение морфологии в силикагеле Davisil сопровождается фазообразованием, которое инициируется содержащимися в нем примесями (в первую очередь — щелочных металлов) и протекает через иные промежуточные формы, чем превращение без образования кристаллических фаз.

Важно отметить, что зафиксированное изменение величины удельной поверхности качественно аналогично, описанному в работе [9]. Ее авторы приписывают изменения, происходящие в кремнеземе при его обработке в водном флюиде, исключительно воздействию различных активаторов — поверхностно-активных веществ, в основном, азотсодержащих. В качестве таковых использовались как низкомолекулярные соединения (гидразин, аммониевые основания, аминоспирты), так и полимеры (например, полиэтиленимин). Еще раз отметим, что в данной работе описаны процессы, протекающие без добавления активаторов такого рода.

Для того, чтобы установить, как и через какие промежуточные формы протекает превращение аморфного кремнезема, были поставлены опыты, в которых стадия прогрева образца до заданной температуры была максимально сокращена, то есть автоклавы загружали в предварительно нагретую печь. Результаты этих экспериментов представлены на рис. 3 (см. цв. вкладку) в качестве временных зависимостей интенсивностей основных рефлексов, присутствующих на дифрактограммах. Обращает на себя внимание наличие интервала времени, в течение которого кристалличность, проявляющаяся в присутствии выраженных рефлексов на дифрактограммах, еще не наблюдается.

Сопоставление данных рис. 2 и 3а показывает, что резкое падение величины удельной поверхности происходит еще до того, как кристаллические фазы станов-

Вкладка к статье М.Ю. Синева, Ю.Д. Ивакина, Д.П. Шашкина, З.Т. Фаттаховой, Е.А. Пономаревой, Ю.А. Гордиенко, В.Ю. Бычкова «Формирование фазового состава кристаллического оксида кремния при обработке аморфных предшественников в сверх- и субкритических водных средах»

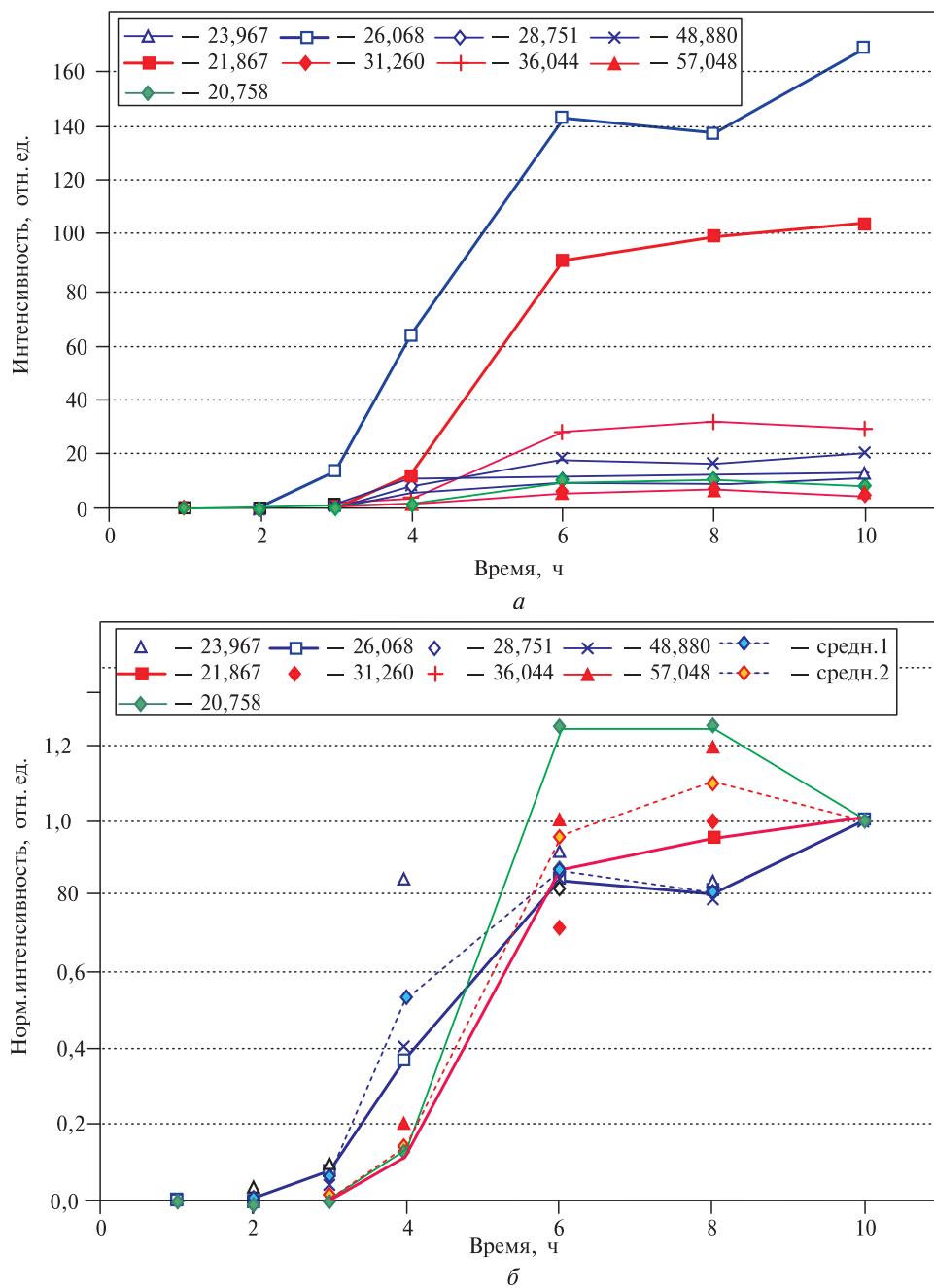


Рис. 3. Измеряемая (а) и относительная, то есть нормированная по интенсивности данного рефлекса в момент времени 10 ч (б), интенсивность рефлексов, фиксируемых на дифрактограммах по углам отражения образцов силикагеля Davisil после ТПО при 340 °С. Степень заполнения объема автоклава водой 20 %, автоклавы загружены в печь при температуре опыта

вятся преобладающими в системе. Это доказывает присутствие промежуточной формы (состояния), отличного не только от конечных кристаллических форм, но и от исходного аморфного кремнезема. Ранее было показано [11], что в среде водного флюида происходит гидратация аморфного кремнезема, предшествующая кристаллизации. Именно в этом гидратированном состоянии резко возрастает подвижность элементов структуры, что приводит к образованию кристаллических фаз.

В данной работе мы оценили количество воды, содержащееся в гидратированных формах образцов аморфного кремнезема, с использованием метода термогравиметрии, исходя из того, что вода в различных связанных формах содержится как в исходных образцах, так и в образцах, отобранных из автоклава на разных стадиях обработки. Сопоставление данных по количеству воды, выделяющейся в ходе программированного нагрева, с величиной удельной поверхности образца может дать информацию о том, в какой форме (поверхностной или объемной) связано основное количество воды. Как видно из данных рис. 4, потеря веса при прогреве до 900 °C исходных образцов почти пропорциональна величинам их формальной удельной поверхности. Это позволяет полагать, что выделяющаяся вода находится в образцах в форме поверхностных OH-групп. Следует также отметить, что закономерности потери веса (стадийность, температурные интервалы) у двух образцов совершенно различны.

После ТПО при 340 °C величины удельной поверхности многократно снижаются, и их соотношение становится обратным (выше у образца, полученного обработкой кремнезема ОСЧ — см. рис. 2). При этом содержание воды в образцах изменяется также разнонаправлено: в полученном из силикагеля Davisil оно снижается вдвое, а в полученном из кремнезема ОСЧ — вдвое возрастает. Обращает на себя внимание и изменение формы кривых потери веса: если у исходных образцов они были совершенно различны, то после ТПО эти кривые становятся подобны — наблюдается совпадение температурных диапазонов выделения воды и пропорциональность количеств вод, выделяющейся в каждом из диапазонов. Такие изменения могут означать что:

- вода присутствует в объеме гидратированного кремнезема;
- до начала процесса кристаллизации в обоих образцах формируются аналогичные гидратированные структуры, близкие по энергетическим характеристикам.

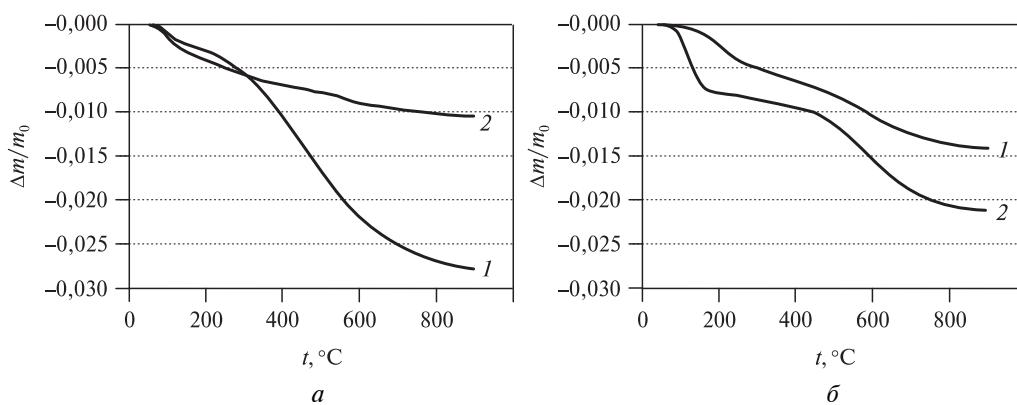


Рис. 4. Кривые потери веса образцов силикагеля Davisil (1) и аморфного кремнезема ОСЧ (2) в режиме программируемого нагрева (10 К/мин):
а — исходные образцы; б — образцы после ТПО при 340 °C

Возвращаясь к вопросу об образовании и идентификации образующихся кристаллических фаз, рассмотрим изменение во времени относительных (отнесенных к интенсивности данного рефлекса после 10 ч ТПО) интенсивностей различных рефлексов на дифрактограммах (рис. 3б). Несмотря на имеющийся разброс, видно, что можно выделить две группы рефлексов, отличающихся поведением во времени. Для обеих групп характерно наличие определенного индукционного периода в начале кинетической кривой. Однако у первой группы этот период примерно в 1,5 раза короче (~2 ч). Характер изменения интенсивностей рефлексов указывает на то, что:

- они относятся к двум различным кристаллическим формам кремнезема: к 1-й форме можно отнести рефлексы, характеризующиеся углами отражения (2θ в градусах) ~23,97, 26,07, 28,75 и 48,88, а ко второй — 21,87, 31,26, 36,04 и 57,05;
- эти две кристаллические формы, возможно, образуются параллельно из общего аморфного предшественника, но кинетические закономерности их образования различны.

На дифрактограммах присутствует еще один относительно интенсивный рефлекс ($2\theta \approx 20,76$), для которого кинетика изменения интенсивности близка к наблюданной для второй группы рефлексов. Причина его выделения из этой группы изложена ниже.

В таблице приведены значения углов отражения для наиболее интенсивных рефлексов, присутствующих на дифрактограммах образцов, прошедших ТПО при 340°C , в порядке убывания их интенсивностей. Также в ней приведены положения рефлексов на стандартных дифрактограммах нескольких определенных кристаллических форм кремнезема (китита, кристобалита и тридимита). Сопоставление данных рис. 3б и таблицы позволяет полагать, что указанные выше группы рефлексов, характеризующиеся различными закономерностями изменения интенсивности во времени, могут быть отнесены к фазам китита и кристобалита. Что

Таблица

Отнесение рефлексов на дифрактограммах образцов силикагеля Davisil, прошедших термопаровую обработку в течение 10 ч при 340°C

Интенсивность на дифрактограмме*	Положение рефлекса (угол 2θ)	Отнесение	Стандартное положение рефлекса (угол 2θ)
1	26,068	китит	26,013 (max**)
2	21,867	кристобалит	21,98 (max**)
3	36,044	кристобалит	36,08
4	48,880	китит	(49)
5	23,967	китит	23,845
6	28,751	кристобалит	28,44
		китит	28,673
7	31,260	кристобалит	31,46
8	20,758	тридимит	20,453 (max**)

* Цифры в столбце соответствуют порядку убывания интенсивности рефлексов на дифрактограммах образцов (1 — максимальная, 8 — минимальная).

** Рефлекс имеет максимальную интенсивность на стандартных дифрактограммах соответствующих фаз кремнезема.

касается рефлекса при $2\theta \approx 20,76$, то в стандартных дифрактограммах указанных двух фаз такой рефлекс отсутствует. По этой причине он, по-видимому, может быть отнесен к фазе тридимита, для которой иные — более слабые — рефлексы не наблюдаются ввиду низкого ее содержания в образцах.

Важно отметить, что до времени обработки 10 ч при 340 °C образец кремнезема ОСЧ остается рентгеноаморфным. Иными словами, процессы образования кристаллических фаз из объемно-гидратированной структуры в нем сильно замедлены. Это связано, очевидно, с отсутствием в образце ОСЧ ионов щелочных металлов, примеси которых всегда присутствуют в силикагелях, получаемых кислотной обработкой их силикатов (например, силиката натрия — «жидкого стекла»).

Из сказанного можно заключить, что первичным результатом обработки образцов аморфного кремнезема в среде водного флюида является образование объемных гидратированных структур. О протекании процессов структурирования свидетельствует резкое падение величины удельной поверхности образцов, которое наблюдается задолго до появления на дифрактограммах выраженных рефлексов, относящихся к кристаллическим фазам SiO_2 . В зависимости от параметров обработки (температура, давление, фазовое состояние водного флюида), последующее превращение, протекающее с потерей воды, приводит к образованию различных кристаллических модификаций SiO_2 , в том числе тех, которые не являются термодинамически равновесными при температуре синтеза. Тем не менее, эти модификации, по-видимому, являются стабильными в широком диапазоне условий, что дает возможность направленного синтеза определенных кристаллических форм при варьировании последовательности и условий различных обработок.

В работе [9] получены аналогичные кинетические кривые образования трех кристаллических фаз кремнезема (кристобалит, китит, α -кварц). Следует, однако, отметить, что в цитируемой работе обработка велась в присутствии ПАВ — ТМАО, активирующему действию которого авторы приписывают саму возможность протекания процессов гидратации аморфного кремнезема и последующего фазообразования. Полученные в данной работе данные показывают, что для протекания этих процессов присутствие ПАВ не является необходимым. Что касается влияния примесей ионов щелочных металлов, то оно проявляется не в процессе гидратации и снижения удельной поверхности, а, наоборот, на стадии потери воды и образования первичных кристаллических фаз — кристобалита и китита.

Поскольку в данной работе была поставлена конкретная задача синтеза фазы кристобалита, для дальнейшей обработки были выбраны образцы, полученные ТПО аморфных предшественников при 340 °C и уже содержащие эту фазу наряду с фазой китита и примесью фазы тридимита. Как видно из рис. 2, уже после 10 ч обработки при названных условиях удельная поверхность SiO_2 снижается до величин $< 1 \text{ m}^2/\text{г}$. Это позволяет полагать, что при дальнейшем нанесении каталитически активных компонентов (Na_2WO_4 , соединений марганца) модификации ими объема носителя уже не будет происходить, то есть каталитическая активность может быть отнесена полностью к соединениям и фазам, присущим поверхности носителя.

Как показывают зависимости, представленные на рис. 5, катализаторы, полученные нанесением активных компонентов на образцы кремнезема, прошедшие предварительную обработку в водном флюиде (ТПО, 340 °C), не только не уступают в активности и селективности идентичному по составу катализатору, полученному термической обработкой аморфного носителя с нанесенными Na_2WO_4 и нитратом марганца, но и существенно превосходят его по данным показателям. В ре-

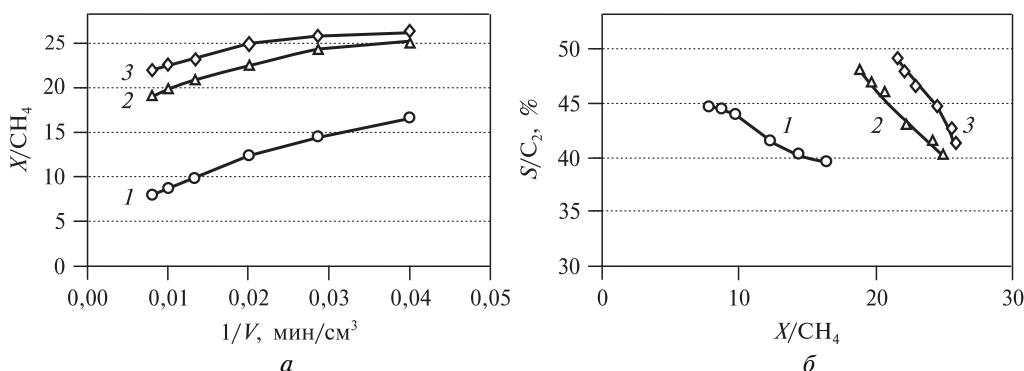


Рис. 5. Зависимость степени превращения метана (X/CH_4) от обратной скорости подачи реакционной смеси (а) и селективности по C_2 -углеводородам (S/C_2) от X/CH_4 (б) при 800°C в присутствии катализаторов NaWMn/SiO_2 на разных носителях:

1 — исходный силикагель Davilil; 2 — тот же силикагель после ТПО в течение 15 ч при 300°C ;
3 — силикагель после ТПО в течение 15 ч при 340°C

зультате, если на «стандартном» катализаторе при 800°C варьированием скорости подачи реагентов удается добиться выхода целевых компонентов (этан + этилен) не более 6,5 %, то на катализаторах, полученных на основе того же носителя, но прошедшего ТПО в течение 15 ч при 300 — 340°C он повышается при тех же условиях до 10—11 %. При этом доля этилена в смеси C_2 -углеводородов возрастает с ~45 до 50—53 %.

Полученные результаты позволяют сделать однозначный вывод о том, что катализ осуществляется исключительно при участии компонентов, присутствующих на поверхности носителя. Модификация носителя катализатора NaWMn/SiO_2 — кристаллического кристобалита — ионами компонентов активной фазы не определяет каталитических свойств системы. При этом, однако, состояние самого носителя имеет первостепенное значение для оптимального протекания химических и фазовых превращений, составляющих каталитический цикл. Ранее было показано [7], что замена кремнезема на оксид алюминия с аналогичными морфологическими характеристиками приводит к снижению эффективности катализатора, имеющего идентичный состав нанесенного активного компонента. Это определяется различиями в энергии взаимодействия различных компонентов каталитической системы с поверхностью носителя, что оказывает влияние на направления и скорость их взаимных превращений в окислительно-восстановительных реакциях. Вновь полученные данные указывают на то, что даже при сохранении химического и фазового состава носителя различия в каталитических свойствах систем одного состава могут быть существенными. Наиболее вероятной причиной этого являются различия в морфологии носителя. Выявление того, какими именно ее особенностями это может быть обусловлено, является предметом дальнейших исследований.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (грант № 18-29-06055).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fang X.P., Li S.B., Lin J.Z., Chu Y.L. // *J. Mol. Catal.* (China). 1992. Vol. 6. P. 255.
2. Li S.B. // *Chinese J. Chem.* 2001. Vol. 19. P. 16.

3. Arndt S., Otremba T., Simon U., Yıldız M., Schuber H., Schomäcker R. // Appl. Catal. A Gen. 2012. Vol. 425—426. P. 53.
 4. Kiani D., Sourav S., Baltrusaitis J., Wachs I.E. // ACS Catal. Publication Date (Web): 22 May 2019.
 5. Palermo A., Holgado J.P., Vazquez A.F., Lee M.S., Tikhov R.M., Lambert R.M. // J. Catal. 1998. Vol. 177. P. 259.
 6. Sinev M., Ponomareva E., Sinev I., Lomonosov V., Gordienko Yu., Fattakhova Z., Shashkin D. // Catal. Today. 2019. Vol. 333. P. 36.
 7. Гордиенко Ю.А., Ломоносов В.И., Пономарева Е.А., Синев М.Ю., Бухтияров А.В. // Журн. физ. Химии. 2019. Т. 93. С. 347.
 8. Danchevskaya M.N., Torbin S.N., Muravieva G.P., Ovchinnikova O.F., Ivakin Yu.D. // Reactivity of Solids. 1988. Vol. 5. P. 293.
 9. Данчевская М.Н., Панасюк Г.П., Лазарев В.Б. // Журн. ВХО им. Менделеева. 1991. Т. 36. С. 706.
 10. Lazarev V.B., Panasyuk G.P., Voroshilov I.L., Boudova G.P., Danchevskaya M.N., Torbin S.N., Ivakin Yu.D. // Ind. Eng. Chem. Res. 1996. Vol. 35. P. 3721.
 11. Danchevskaya M.N., Ivakin Y.D., Torbin S.N., Muravieva G.P. // J. Supercrit. Fluids. 2007. Vol. 42. P. 419.
 12. Galadima A., Muraza O. // J. Ind. Eng. Chem. 2016. Vol. 37. P. 1.
 13. Schwach P., Pan X., Bao X. // Chem. Rev. 2017. Vol. 117. P. 8497.
 14. Sinev M.Yu., Gordienko Yu.A., Ponomareva E.A., Ivakin Yu.D. // Russian Journal of Physical Chemistry B. 2019. Vol. 13. Is. 8. P. 1322.
 15. Ломоносов В.И., Гордиенко Ю.А., Синев М.Ю. // Кинетика и катализ. 2013. Т. 54. С. 451.
 16. Торопов Н.А., Барзаковский В.П., Лапин В.В., Курцева Н.Н. Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. Вып. 1. М.-Л.: Наука, 1965. 550 с.
-

FORMATION OF THE PHASE COMPOSITION OF CRYSTALLINE SILICA IN THE PROCESSING OF AMORPHOUS PRECURSORS IN SUPER- AND SUBCRITICAL AQUEOUS MEDIA

**¹M.Yu. Sinev, ²Yu.D. Ivakin, ¹D.P. Shashkin, ¹Z.T. Fattakhova,
¹E.A. Ponomareva, ¹Yu.A. Gordienko, ¹V.Yu. Bychkov**

¹N.N. Semenov Federal Research Center of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,,
Moscow, Russian Federation

²M.V. Lomonosov Moscow State University, Chemistry Department, Moscow, Russian Federation

The regularities of the formation of the phase composition of crystalline silica during the processing of amorphous precursors in the aqueous fluid media below and above the critical point of water aimed at the formation of optimal support for the methane oxidative coupling (OCM) catalyst are studied. It is shown that the phase composition of SiO₂ and the rate of phase formation strongly depend on the processing conditions (temperature, time, phase state of the aqueous fluid) and the presence of microimpurities in the initial amorphous material. Nevertheless, for different precursors, the phase formation occurs, apparently, through the formation of the same bulk-hydrated structures. Optimization of the processing in the aqueous fluid and subsequent heat treatment made it possible to obtain an OCM catalyst that is significantly more efficient than the one obtained by the conventional procedure using an amorphous support. It was concluded that the catalytic properties are entirely determined by chemical and phase transformations occurring in the active component (Na₂WO₄—Mn₂O₃) on the surface of the support, and do not depend on the doping of the latter.

К e y w o r d s: amorphous silica, crystallization, phase composition, cristobalite, NaWMn/
SiO₂-catalyst, support, oxidative coupling of methane.