

**ЖИДКОФАЗНОЕ ПЕРОКСИДНОЕ ОКИСЛЕНИЕ МЕТАНА  
В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИЗАТОРА Cu-ZSM-5: ВЛИЯНИЕ  
МОДИФИЦИРОВАНИЯ ПАЛЛАДИЕМ**© 2022 г. С. А. Яшник<sup>а</sup>, \*, В. В. Болтенков<sup>а</sup>, Д. Э. Бабушкин<sup>а</sup>, Т. А. Суровцова<sup>а</sup>, В. Н. Пармон<sup>а</sup><sup>а</sup>ФИЦ Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 5,  
Новосибирск, 630090 Россия

\*e-mail: yashnik@catalysis.ru

Поступила в редакцию 30.03.2022 г.

После доработки 17.05.2022 г.

Принята к публикации 24.05.2022 г.

В реакции жидкофазного пероксидного окисления метана исследованы свойства катализаторов Cu-ZSM-5, модифицированных Pd. Катализаторы готовили методом поликонденсации ионов  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Pd}^{2+}$  в поровом пространстве цеолита. В качестве щелочного агента, промотирующего поликонденсацию гидратированных ионов металлов, использованы растворы аммиака или аммиакатных комплексов одного из вводимых металлов. Исследованы электронное состояние ионов  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Pd}^{2+}$ , кислотные и окислительно-восстановительные свойства, а также текстурные характеристики катализаторов. Показано, что при поликонденсации в порах формируются ассоциированные ионы  $\text{Cu}^{2+}$  и полиядерные гидроксо/оксо комплексы ионов  $\text{Cu}^{2+}/\text{Pd}^{2+}$ , расположенные в каналах и на поверхности кристаллитов цеолита. Установлено, что добавление Pd воздействует на окислительно-восстановительные, кислотные и каталитические свойства Cu-ZSM-5, но это влияние не всегда положительно сказывается на селективности процесса относительно жидких оксигенатов: метанола и муравьиной кислоты. Среди биметаллических катализаторов наиболее активным и селективным по жидким продуктам окисления был образец Cu/Pd-ZSM-5, синтезированный введением ионов  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  после ионов  $\text{Pd}^{2+}$ . Предполагается, что его каталитические характеристики связаны с меньшей силой  $\text{Cu}^{2+}$ -ЛКЦ и с большей устойчивостью изолированных ионов  $\text{Cu}^{2+}$  и полиядерных PdO-подобных кластеров к восстановлению по сравнению с образцом, полученным одновременным введением  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Pd}^{2+}$ .

**Ключевые слова:** Cu-ZSM-5, палладий, пероксидное окисление метана, биомиметический катализатор**DOI:** 10.31857/S0453881122050197**ВВЕДЕНИЕ**

Низкотемпературная функционализация метана, моделирующая действие природных ферментов метаноксигеназ, по-прежнему остается одной из наиболее актуальных научных, а в будущем, мы надеемся, — и прикладных задач.

**Сокращения и обозначения:** ТПВ- $\text{H}_2$  — термопрограммируемое восстановление водородом; ТПД- $\text{NH}_3$  — термопрограммируемая десорбция аммиака; РФЛА — рентгеноспектральный флуоресцентный анализ; ЛКЦ — льюисовский кислотный центр; БКЦ — бренстедовский кислотный центр; TOF — число оборотов реакции;  $S_{\text{БЭТ}}$  — удельная поверхность;  $S_i$  — внешняя поверхность кристаллитов;  $V_m$  — объем микропор; БЭТ — метод Брунауэра–Эмметта–Теллера; ЭСДО — спектроскопия диффузного отражения; ГХ — газовая хроматография; ВЭЖХ — высокоэффективная жидкостная хроматография; ЯМР — ядерный магнитный резонанс; п. п. — полоса поглощения; ППЗ L–M — полоса переноса заряда лиганд–металл.

Известно, что основную роль в активации и окислении метана природными метанмонооксигеназами выполняют простетические группы, содержащие би- [1, 2] и трехъядерные [3] Fe- [1] или Cu- [2, 3] структуры. Поэтому большинство исследований по окислительной функционализации метана в мягких условиях сфокусированы на катализаторах, в состав которых входят би- [5–8] и трехъядерные [8–10] комплексы ионов  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  [4, 5] и/или  $\text{Cu}^{2+}$  [4, 6–10] с мостиковыми  $\text{O}^{2-}$  и  $\text{OH}^-$ -группами. Активность  $\text{Cu}^{2+}$ -структур с мостиковым кислородом, локализованных в каналах медьсодержащих цеолитов, и их селективность в газофазном окислении метана молекулярным кислородом изучены достаточно детально [6–10]. В то же время, число работ по исследованию Cu-цеолитов в жидкофазном окислении метана пероксидом водорода в целом

невелико [11–17] и, к тому же, проводится силами всего нескольких научных групп.

Причина низкого интереса к Cu-цеолитам в качестве катализаторов пероксидного окисления метана, вероятно, связана с отведенной катионам Cu(II) ролью ловушки  $\text{OH}\cdot$  радикалов [12], образующихся при разложении пероксида водорода. Благодаря этому, как полагают Hammond с соавт. [12], окисление метана, катализируемое двухъядерными комплексами ионов  $\text{Fe}^{3+}$ , протекает до метанола через метилгидропероксид на Cu,Fe-содержащих цеолитах; маршрут дальнейшего окисления метанола в муравьиную кислоту и диоксид углерода блокируется. С другой стороны, роль кислородных соединений Cu(II) в пероксидном окислении метана и  $\text{C}_2$ -алканов была выявлена на примере нанесенного гидроксида меди [18], который образует в щелочной среде реакционноспособные пероксокомплексы [19, 20].

Проведенные нами исследования подтвердили, что реакционную способность Cu-центров в пероксидном окислении метана можно контролировать путем варьирования структуры активных центров Cu(II) как на стадии синтеза Cu-ZSM-5 [17], так и в ходе активации катализатора в реакционной среде. К примеру, плоско-квадратные биядерные оксо/гидроксо комплексы  $\text{Cu}^{2+}$  повышают активность Cu,Fe-ZSM-5 с низким (0.09 мас. %) содержанием ионов  $\text{Fe}^{3+}$  [17]. Это свидетельствует о важной роли Cu-центров, связанных с внекаркасным кислородом, в пероксидном окислении метана в водной среде.

Установлено, что в цеолитах, содержащих  $\text{Cu}^{2+}$  [8], наиболее устойчивыми к восстановлению водородом и CO являются изолированные ионы  $\text{Cu}^{2+}$  [21], тогда как Cu-структуры с внекаркасным кислородом – биядерные комплексы  $[\text{CuOCu}]^{2+}$  и  $[\text{CuO}_2\text{Cu}]^{2+}$ , плоско-квадратные CuO-подобные кластеры – легко восстанавливаются до  $\text{Cu}^+$  [21–23]. Внекаркасный кислород, встраиваемый в Cu-структуры при синтезе катализаторов или при их активации в  $\text{O}_2$  и  $\text{N}_2\text{O}$ , является реакционноспособным в окислении оксида азота [21–24] и аммиака [23], а также в газофазном окислении метана в метанол [8, 10]. Структура Cu-центра определяет окислительно-восстановительные и каталитические свойства Cu-содержащего цеолита в целом, поэтому можно полагать, что именно Cu-структуры с внекаркасным кислородом представляют интерес для жидкофазного окисления метана в оксигенаты. Это предположение подтверждено в работе [17], в которой были проварьированы состояния Cu(II) от изолированных ионов до разнообразных Cu-структур с внекаркасным кислородом и показана высокая активность Cu-структур с внекаркасным кислородом.

Положительное влияние на окислительно-восстановительные свойства медьсодержащих катализаторов оказывает их модифицирование добавками благородного металла. К примеру, небольшие количества PdO снижают температуру восстановления наночастиц CuO и CuO-подобных кластеров, нанесенных на  $\text{SiO}_2$  [25, 26]. Вдобавок монометаллические Pd-катализаторы считаются наиболее активными системами для синтеза пероксида водорода из молекулярного водорода и кислорода [27–30] и разложения  $\text{H}_2\text{O}_2$  [27, 30], что также может влиять на каталитические свойства биметаллического Pd,Cu-содержащего цеолита.

Ранее уже отмечалась активность Pd и PdAu, нанесенных на  $\text{TiO}_2$  [31, 32] или цеолит H-ZSM-5 [33, 34], в генерировании  $\text{H}_2\text{O}_2$  и в пероксидном окислении метана. Так, в работе [34] показано, что состав продуктов окисления метана пероксидом водорода при 50–95°C слабо зависел от содержания Pd (от 0.01 до 2 мас. %) в катализаторе Pd/ZSM-5, в продуктах регистрировались в основном муравьиная кислота и следовые количества метилпероксида, метанола и  $\text{CO}_2$ . На основании данных EXAFS и ПЭМ Huang и др. сделали вывод [34] о высокой активности в пероксидном окислении метана одиночных  $\text{Pd}^{2+}$ -центров, закрепленных на внутренней поверхности микропор цеолита ZSM-5, и об отсутствии активности у наночастиц PdO, расположенных на его внешней поверхности.

В некоторых исследованиях отмечается положительное влияние добавок со-катализатора на основе соединений меди [32, 34, 35], ванадия [35] и железа [36] на поведение Pd-катализаторов в пероксидном окислении метана. К примеру, добавление 2.0 мас. % CuO в качестве со-катализатора изменяло селективность превращения метана: основным продуктом реакции становился метанол вместо муравьиной кислоты [34]. После добавления растворимых соединений меди или ванадия, Pd-катализатор на углеродном носителе проявлял активность в окислении  $\text{CH}_4$  до оксигенатов в присутствии  $\text{H}_2$  и  $\text{O}_2$  [35]; гидропероксидные комплексы  $\text{Cu}^{2+}$  и пероксомонованадат были предложены авторами в качестве активных частиц для активации связи C–H в  $\text{CH}_4$ . Введение меди в состав биметаллического образца Au–Pd/ $\text{TiO}_2$  [32] приводило к повышению скорости окисления  $\text{CH}_4$  пероксидом водорода и селективности образования метанола.

Настоящая работа посвящена изучению влияния добавки Pd и последовательности ее введения в Cu-ZSM-5 на способность этих катализаторов к пероксидному окислению метана. Для выяснения роли, которую играют катионы  $\text{Pd}^{2+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$ , а также протонные центры цеолита, образцы оха-

рактированы методами ТПВ- $\text{H}_2$  и ТПД  $\text{NH}_3$ . Для наиболее активного биметаллического катализатора были оптимизированы условия проявления его каталитической активности и селективности.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### *Приготовление катализаторов Pd–Cu–ZSM-5*

Исходные реактивы: палладий(II) нитрат – раствор с массовой долей Pd не менее 25%, чистый (ОАО “Аурат”, Россия); медь(II) азотнокислая 3-водная, ч. д. а. (АО “ЛенРеактив”, Россия); аммиак водный – ос. ч.-25-5 (ООО “АО Реахим”, Россия); газообразный кислород – технический, сорт I, чистота не менее 99.7%, ГОСТ 5583-78 (ООО “ПромГаз”, Россия). Для приготовления катализаторов использован коммерческий цеолит со структурой ZSM-5 и атомным соотношением Si/Al = 17, предоставленный ПАО “НЗХК” (Новосибирск, Россия).

Каталитически активные компоненты вводили методом поликонденсации в порах, варьируя последовательность нанесения катионов палладия и меди.

Для приготовления катализатора 1 (далее Pd–Cu/ZSM-5) поры цеолита H-ZSM-5 заполняли смешанным раствором нитратов палладия(II) и меди(II) (методом пропитывания по влагеомкости), концентрация нитратов Pd(II) и Cu(II) составляла 0.06 и 0.21 М соответственно. Пропитанный образец выдерживали 30 мин. Затем его обрабатывали водным раствором аммиака с концентрацией 1.7 М и объемом, соответствующим влагеомкости образца цеолита H-ZSM-5.

Для получения катализатора 2 (далее Cu/Pd-ZSM-5) поры цеолита H-ZSM-5 заполняли 0.06 М раствором нитрата палладия (методом пропитывания по влагеомкости), выдерживали 30 мин и затем проводили поликонденсацию водно-аммиачным раствором, содержащим аммиакатный комплекс меди(II). Раствор аммиакатного комплекса меди(II) готовили путем растворения нитрата меди(II) в дистиллированной воде с последующим добавлением водного аммиака до мольного соотношения  $\text{NH}_3/(\text{Cu}(\text{II}) + \text{Pd}(\text{II})) = 6$ ; концентрация  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  в растворе – 0.21 М.

Для приготовления катализатора 3 (далее Pd/Cu-ZSM-5) поры цеолита H-ZSM-5 заполняли 0.21 М раствором нитрата меди (методом пропитывания по влагеомкости), выдерживали 30 мин и затем осуществляли поликонденсацию водно-аммиачным раствором, содержащим аммиакатные комплексы палладия(II) с концентрацией Pd 0.06 М. Раствор тетрааммин палладия(II) нитрата готовили путем добавления водного ам-

миака в раствор нитрата палладия(II) до мольного соотношения  $\text{NH}_3/(\text{Cu}(\text{II}) + \text{Pd}(\text{II})) = 6$ .

Монометаллический образец Cu-ZSM-5 получали путем заполнения пор пропитыванием по влагеомкости цеолита H-ZSM-5 раствором нитрата меди(II) с концентрацией 0.21 М. Пропитанный образец выдерживали 30 мин. Затем его обрабатывали водным раствором аммиака с концентрацией 1.25 М и объемом, соответствующим влагеомкости цеолита H-ZSM-5.

Содержание меди и палладия в образцах составляло 1 и 0.5 мас. % соответственно. Содержание Cu(II), равное 1 мас. %, выбрано на основании результатов работы [17], в которой указанного количества Cu(II) было достаточно для обеспечения заметной активности и селективности в пероксидном окислении метана. Мольное соотношение  $\text{NH}_4\text{OH}/(\text{Cu} + \text{Pd}) = 6$  выбрано для стабилизации ионов  $\text{Cu}^{2+}$  в составе полиядерных гидроксокомплексов в непрокаленных образцах и в виде полиядерных оксокомплексов в прокаленных образцах [37]. Термическую обработку проводили при 450°C в течение 3 ч.

### *Исследование физико-химических свойств катализаторов*

Химический анализ образцов проводили рентгеноспектральным флуоресцентным методом (РФЛА) на анализаторе ARL PERFORM'X (“Thermo Scientific”, США) с Rh-анодом.

Текстурные свойства образцов – удельную поверхность ( $S_{\text{БЭТ}}$ ,  $\text{m}^2/\text{г}$ ), внешнюю поверхность кристаллитов ( $S_p$ ,  $\text{m}^2/\text{г}$ ) и объем микропор ( $V_m$ ,  $\text{cm}^3/\text{г}$ ) – были исследованы методом низкотемпературной адсорбции азота при 77 К на установке ASAP 2400 (“Micrometrics”, США) после дегазации образцов под вакуумом при 250°C в течение 6 ч. Экспериментальные изотермы адсорбции азота обрабатывали по методу БЭТ для нахождения удельной поверхности катализатора и экстраполяцией линейной части  $t$ -графиков ( $t$ -метод Хэлси) для определения внешней поверхности кристаллитов и объема микропор цеолита.

Электронные спектры диффузного отражения (ЭСДО) порошков катализаторов сняты на спектрофотометре UV-2501 PC (“Shimadzu”, Япония) с приставкой диффузного отражения ISR-240A, относительно стандарта отражения ( $\text{BaSO}_4$ ) в диапазоне 11000–54000  $\text{cm}^{-1}$ . Зарегистрированные ЭСДО представлены в координатах функции Кубелки–Мунка–волное число.

Кислотные свойства образцов изучали методом термопрограммируемой десорбции аммиака (ТПД- $\text{NH}_3$ ) при выбранных ранее условиях [38]: адсорбция  $\text{NH}_3$  при 75°C/1 ч из смеси 0.35 об. %

$\text{NH}_3/\text{He}$ , удаление слабо адсорбированного  $\text{NH}_3$  при  $75^\circ\text{C}/1$  ч в потоке  $\text{He}$ , последующий нагрев в потоке гелия ( $30 \text{ см}^3/\text{мин}$ ) со скоростью  $10^\circ/\text{мин}$  от  $50$  до  $600^\circ\text{C}$ . Регистрацию десорбирующегося  $\text{NH}_3$  проводили с помощью катарометра. Перед адсорбцией аммиака образец ( $100 \text{ мг}$ ) подвергали обработке в газообразном кислороде, продуваемом через слой катализатора со скоростью  $30 \text{ см}^3/\text{мин}$  при  $450^\circ\text{C}/2$  ч для удаления адсорбированной воды. Общее количество кислотных центров в образце определяли по количеству выделенного  $\text{NH}_3$ . Разложением профиля ТПД- $\text{NH}_3$  на отдельные компоненты находили концентрацию центров определенной природы.

Окислительно-восстановительные свойства катализаторов изучали с помощью термопрограммируемого восстановления водородом (ТПВ- $\text{H}_2$ ) на установке, оборудованной проточным реактором и детектором по теплопроводности. Восстановление осуществляли в интервале температур от  $0$  до  $950^\circ\text{C}$  со скоростью подъема температуры  $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ , пропуская смесь  $10\%$   $\text{H}_2$  в  $\text{Ar}$  со скоростью  $30 \text{ см}^3/\text{мин}$  через навеску образца. Перед проведением эксперимента образец подвергали тренировке в потоке газообразного кислорода, продуваемом через реактор со скоростью  $30 \text{ см}^3/\text{мин}$  при  $450^\circ\text{C}$  в течение  $30$  мин. Навеска образца составляла  $100 \text{ мг}$ , размер частиц —  $250$ – $500 \text{ мкм}$ , для снятия экзотермических эффектов образец смешивали со  $100 \text{ мг}$  кварца с аналогичным размером частиц. Воду, образующуюся в ходе восстановления, удаляли из газовой смеси вымораживанием в ловушке при температуре  $-70^\circ\text{C}$ . Количество поглощенного водорода калибровали относительно  $\text{H}_2$ , потребляемого на восстановление  $\text{CuO}$  в аналогичных условиях, предполагая полное восстановление  $\text{CuO}$  до  $\text{Cu}$ . Обработку экспериментов ТПВ- $\text{H}_2$  выполняли следующим образом: аппроксимировали профиль ТПВ- $\text{H}_2$  отдельными пиками, максимум которых выбирали в соответствии с известной информацией о температурных интервалах восстановления отдельных структур активного компонента; находили количество поглощенного водорода (моль/г) интегрированием площадей отдельных пиков; рассчитывали соотношение количества  $\text{H}_2$ , поглощенного в каждом температурном интервале, к общему содержанию  $\text{Pd}$  или  $\text{Cu}$  (моль/г) в катализаторе; с учетом стехиометрии восстановления конкретного состояния  $\text{Pd}$  и  $\text{Cu}$  оценивали его долю (%) в катализаторе. Пример разложения профиля ТПВ- $\text{H}_2$  приведен на рис. 1г для  $\text{Cu-ZSM-5}$  с содержанием  $\text{Cu}$   $1 \text{ мас. \%}$ .

#### *Исследование каталитических свойств*

Катализаторы были испытаны в жидкофазном пероксидном окислении метана. Реакцию вели в

реакторе высокого давления (автоклав “Amar Equipment Pvt. Ltd.”, Индия). В реактор объемом  $0.45 \text{ л}$  помещали  $80 \text{ мл}$   $1 \text{ М}$  раствора  $\text{H}_2\text{O}_2$ , герметизировали его и  $5$  раз продували метаном. Автоклав нагревали до необходимой температуры реакции ( $50^\circ\text{C}$ ), после чего подавали в него  $0.216 \text{ г}$  катализатора ( $2.7 \text{ г/л}$ ) с помощью шарового клапана системы загрузки. В системе фиксировали рабочее давление метана ( $30 \text{ бар}$ ), запускали перемешивание ( $1500 \text{ об/мин}$ ) и выдерживали необходимое время. Кинетику окисления  $\text{CH}_4$  изучали проведением отдельных экспериментов с варьированием времени реакции от  $5$  до  $90$  мин без отбора проб на анализ в процессе эксперимента. После окончания реакции газовую фазу отбирали с помощью системы газового пробоотбора и анализировали методом ГХ. Реакционный раствор фильтровали на ацетатцеллюлозном фильтре с порами размером  $0.45 \text{ мкм}$  и анализировали методами ВЭЖХ и  $^1\text{H}$  ЯМР.

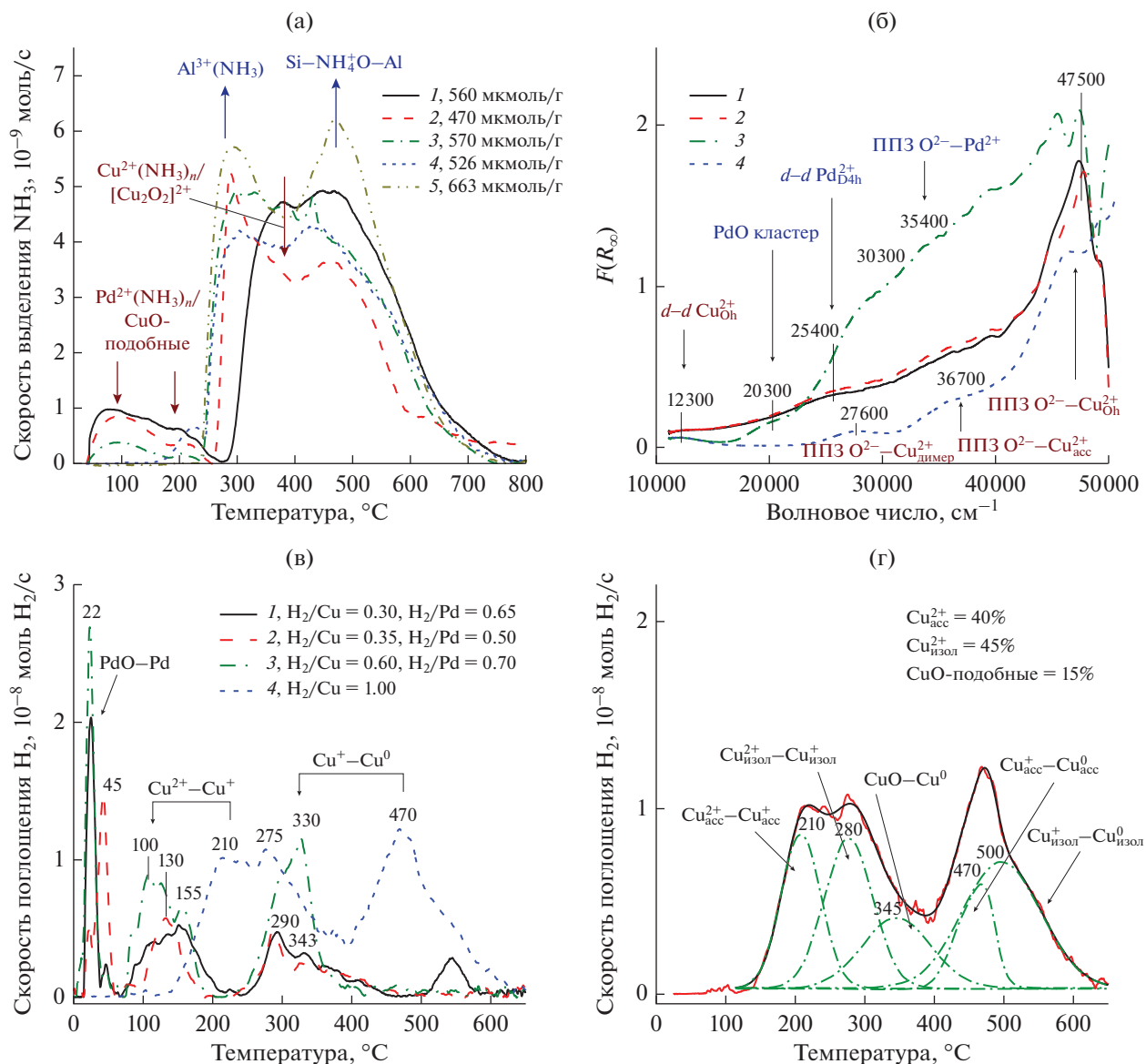
Предварительный эксперимент, выполненный в описанных выше условиях, но без катализатора, показал, что окисления метана в отсутствие катализатора не наблюдается.

Для наиболее активного катализатора (образец 2) варьировали: температуру в интервале  $40$ – $60^\circ\text{C}$ , давление метана —  $20$ – $40 \text{ бар}$ , концентрацию катализатора —  $1.35$ – $4.05 \text{ г/л}$ , концентрацию  $\text{H}_2\text{O}_2$  —  $0.1$ – $1 \text{ М}$ ,  $\text{pH}$  —  $3$ ,  $5$  и  $10$ .

Для исключения гомогенного протекания реакции с участием аквакомплексов катионов металлов, перешедших с катализатора в реакционный раствор, были проведены дополнительные эксперименты с реакционными растворами, отфильтрованными от гетерогенного катализатора (так называемый “личинг”-тест (leaching test) в англоязычной литературе). Для этого раствор после реакции фильтровали, используя ацетатцеллюлозный шприцевой фильтр с диаметром пор  $0.45 \text{ мкм}$ . Определяли концентрацию пероксида водорода в растворе и добавляли  $\text{H}_2\text{O}_2$  до концентрации  $1 \text{ М}$ . Реакцию вели в автоклаве при условиях, указанных выше для реакции пероксидного окисления метана в присутствии катализатора. На примере катализатора  $\text{Cu-ZSM-5}$  было показано, что гомогенные ионы  $\text{Cu}^{2+}$  не обладали активностью в превращении  $\text{CH}_4$  в оксигенаты [17].

Конверсию пероксида водорода,  $X(\text{H}_2\text{O}_2)$ , в пероксидном окислении метана определяли по отношению количества молей прореагировавшего пероксида водорода,  $v_{\text{прореаг.}}(\text{H}_2\text{O}_2)$ , к количеству его молей в начальный момент времени,  $v_0(\text{H}_2\text{O}_2)$ :

$$X(\text{H}_2\text{O}_2) = \frac{v_{\text{прореаг.}}(\text{H}_2\text{O}_2)}{v_0(\text{H}_2\text{O}_2)} \times 100\%.$$



**Рис. 1.** Профили ТПД- $\text{NH}_3$  (а), спектры ЭСДО (б) и профили ТПВ- $\text{H}_2$  (в, г) образцов: 1 – Cu–Pd/ZSM-5; 2 – Cu/Pd-ZSM-5; 3 – Pd/Cu-ZSM-5; 4 – Cu-ZSM-5; 5 – H-ZSM-5. а – Для каждого образца приведена концентрация кислотных центров; в – для каждого образца приведено соотношение поглощенного водорода к введенному активному компоненту; г – разложение профиля ТПВ- $\text{H}_2$  образца Cu-ZSM-5 на отдельные компоненты, их отнесение к отдельным состояниям  $\text{Cu}^{2+}$  и их количество (%) относительно общего содержания меди в катализаторе (1 мас.% Cu, принят за 100%).

Конверсию метана,  $X(\text{CH}_4)$ , в реакции пероксидного окисления определяли как отношение суммарного количества молей всех образовавшихся продуктов реакции ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{OOH}$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{CH}_2\text{O}$ , и  $\text{HCOOH}$ ),  $\sum v(\text{продукты})$ , к начальной концентрации метана,  $v_0(\text{CH}_4)$ , в реакторе по формуле:

$$X(\text{CH}_4) = \frac{\sum v(\text{продукты})}{v_0(\text{CH}_4)} \times 100\%.$$

Селективность,  $S$ , образования индивидуальных продуктов рассчитывали по формуле:

$$S(\text{продукт}_x) = \frac{v(\text{продукт}_x)}{\sum v(\text{продукты})} \times 100\%,$$

где  $v(\text{продукт}_x)$  – количество молей образовавшихся  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{OOH}$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{CH}_2\text{O}$  и  $\text{HCOOH}$  соответственно;  $\sum v(\text{продукты})$  – суммарное количество молей всех продуктов, образовавшихся в ходе реакции.

Катализаторы сравнивали между собой и с описанными в литературе [32, 34, 35] по величине числа оборотов реакции ( $\text{TOF}(\text{CH}_4)$ ):

Таблица 1. Физико-химические свойства носителя и катализаторов

№	Катализатор	Текстуальные характеристики			Количество кислотных центров, 10 <sup>-6</sup> моль/г*				
		S <sub>БЭТ</sub> , м <sup>2</sup> /г	S <sub>r</sub> , м <sup>2</sup> /г	V <sub>m</sub> , см <sup>3</sup> /г	<250 °С	270–330 °С	355–415 °С	470–510 °С	общее
1	H-ZSM-5	385	26	0.118	–	158	–	527	685 ± 40
2	Cu-ZSM-5	350	32	0.109	7	26(108)	168	243	526 ± 30
3	Cu–Pd/ZSM-5	354	31	0.119	56	71	120	310	560 ± 30
4	Cu/Pd-ZSM-5	354	38	0.114	40	30(48)	119	228	470 ± 40
5	Pd/Cu-ZSM-5	349	29	0.117	16	43(114)	83	324	580 ± 50

\* Определено по данным термодесорбции NH<sub>3</sub>. Прочерки означают, что соответствующие центры отсутствуют в катализаторе.

$$\text{TOF}(\text{CH}_4) = \frac{\sum v(\text{продукты})}{\sum v(\text{металл}) \times t(\text{реакции})},$$

где  $v(\text{продукт})$  – количество моль образовавшихся CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>OOH, CH<sub>3</sub>OH, CH<sub>2</sub>O, СНООСН<sub>3</sub>НСОООН и НСООН;  $\sum v(\text{металл})$  – количество моль активных металлов (Cu и Pd) в катализаторе;  $t(\text{реакции})$  – время реакции равное 0.5 или 1.5 ч.

Состав газовой фазы анализировали на газовом хроматографе Кристалл 2000М (“Хроматэк”, Россия), оснащенный пламенно-ионизационным детектором и метанатором. Колонка 2 м × 2 мм заполнена Chromosorb 102, газ-носитель – аргон. Концентрацию муравьиной кислоты определяли методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) на жидкостном хроматографе Миллихром А02 (ООО ИХ “ЭкоНова”, Россия), оснащенный спектрофотометрическим детектором ( $\lambda = 210$  нм) и ионообменной колонкой Диасфер-250ПА, 2 × 75 мм. Элюенты: 0.04 М водный раствор LiClO<sub>4</sub> и H<sub>2</sub>O; скорость потока – 0.2 мл/мин.

<sup>1</sup>H ЯМР- и <sup>13</sup>C ЯМР-спектры жидких продуктов регистрировали с помощью спектрометра AVANCE-400 (“Bruker”, Германия) в ЯМР ампулах (диаметр – 5 мм) без разбавления D<sub>2</sub>O при 400.13 МГц (<sup>1</sup>H) и 100.61 МГц (<sup>13</sup>C). Подробно методика приведена в [17].

Концентрацию H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в реакционном растворе определяли спектрофотометрическим методом по образованию комплекса с титанил сульфатом на спектрофотометре Cary 60 UV-Vis (“Agilent Technologies”, США) в соответствии с процедурой, описанной в [39].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Текстуальные свойства катализаторов

Изучение текстурных свойств моно- и биметаллических катализаторов показало, что их удельная поверхность (табл. 1, S<sub>БЭТ</sub>) примерно на

8% ниже, чем у исходного цеолита H-ZSM-5. Внешняя поверхность кристаллитов (S<sub>r</sub>) в биметаллическом катализаторе увеличивается относительно исходного цеолита H-ZSM-5, однако она превосходит таковую в монометаллическом катализаторе только в случае последовательного введения катионов [Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> после Pd<sup>2+</sup>. Внешняя поверхность кристаллитов изменяется в ряду: H-ZSM-5 (26 м<sup>2</sup>/г) < Pd/Cu-ZSM-5 (29 м<sup>2</sup>/г) < Cu–Pd/ZSM-5 (31 м<sup>2</sup>/г) < Cu-ZSM-5 (32 м<sup>2</sup>/г) < Cu/Pd-ZSM-5 (38 м<sup>2</sup>/г). Большие значения S<sub>r</sub> у катализаторов по сравнению с цеолитом H-ZSM-5 указывают на локализацию части активного компонента на поверхности мезопор кристаллитов цеолита.

Объем микропор цеолита после модифицирования цеолита катионами Cu<sup>2+</sup> и Pd<sup>2+</sup> находится в пределах 0.109–0.119 см<sup>3</sup>/г. Минимальные значения зарегистрированы для катализаторов Cu-ZSM-5 (0.109 см<sup>3</sup>/г) и Cu/Pd-ZSM-5 (0.114 см<sup>3</sup>/г), и они ниже, чем у исходного цеолита H-ZSM-5 (0.118 см<sup>3</sup>/г). Наблюдаемое снижение объема микропор у одних образцов и его сохранение у других может быть обусловлено несколькими возможными причинами. С одной стороны, это заполнение каналов цеолита полиядерными гидроксо/оксо структурами катионов Cu<sup>2+</sup> и Pd<sup>2+</sup>, которое максимально у катализаторов Cu-ZSM-5 и Cu/Pd-ZSM-5, однако внутриканальная локализация структур активного компонента не должна приводить к росту внешней поверхности кристаллитов цеолита. С другой стороны, расположение полиядерных гидроксо/оксо структур ионов Cu<sup>2+</sup> и Pd<sup>2+</sup> или CuO/PdO-подобных кластеров на внешней поверхности мезопор кристаллитов цеолита может частично блокировать вход в канал цеолита для молекулярного азота, используемого для измерения текстурных свойств катализаторов. Кинетический диаметр N<sub>2</sub> всего в 1.5 раза меньше, чем диаметр канала цеолита: 0.364 нм [40] против 0.54–0.56 нм [41]. В этом случае, чем выше дисперсность частиц ак-

тивного компонента, тем больше их поверхность и значительнее вероятность недоступности каналов для адсорбата. Возможность блокировки каналов ZSM-5 была доказана ранее на примере катализатора Cu(1 мас. %)-ZSM-5 [42].

#### *Электронное состояние активных металлов в катализаторах*

Результаты ТДП-NH<sub>3</sub> (рис. 1а) дают информацию о кислотных центрах цеолита H-ZSM-5 и катализаторов, полученных на его основе. Исходный цеолит содержит два типа кислотных центров, различающихся силой: слабые и сильные центры, с которых аммиак удаляется при температурах 295 и 470°C соответственно при выбранных нами условиях [38]. К первому типу центров относят Льюисовские кислотные центры (ЛКЦ) из внекаркасных катионов Al<sup>3+</sup> и терминальные SiOH-группы цеолита. Второй представлен Бренстедовскими кислотными центрами (БКЦ) решетки цеолита Si(OH)Al. Количество слабых кислотных центров и БКЦ уменьшается после введения Pd<sup>2+</sup> и Cu<sup>2+</sup> в цеолит H-ZSM-5, одновременно появляются новые ЛКЦ. Концентрация БКЦ (табл. 1, 475–510°C) зависит от способа введения модифицирующих ионов и увеличивается в ряду: Cu/Pd-ZSM-5 < Cu-ZSM-5 < Cu-Pd/ZSM-5 < Pd/Cu-ZSM-5 < H-ZSM-5. Новые ЛКЦ соответствуют комплексам [Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub>]<sup>2+</sup> (350–400°C) и CuO-NH<sub>3</sub> (200°C) [38], а также комплексам [Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub>]<sup>2+</sup> (275–285°C) и PdO-NH<sub>3</sub> (100°C). Концентрация слабых ЛКЦ, с которых аммиак удаляется при температурах до 200°C, возрастает в ряду: Cu-ZSM-5 < Pd/Cu-ZSM-5 < Cu/Pd-ZSM-5 < Cu-Pd/ZSM-5. Количество более сильных Cu<sup>2+</sup>-ЛКЦ, десорбирующих аммиак при 350–400°C, изменяется в ряду: Pd/Cu-ZSM-5 < Cu/Pd-ZSM-5 ~ Cu-Pd/ZSM-5 < Cu-ZSM-5.

ЭСДО (рис. 1б) прокаленных биметаллических Cu-Pd-катализаторов отчетливо демонстрируют присутствие в образцах изолированных ионов Cu<sup>2+</sup> и Pd<sup>2+</sup>. Спектры образцов Cu-Pd/ZSM-5 и Cu/Pd-ZSM-5 полностью идентичны. Они содержат полосы поглощения (п. п.) с энергией d-d-перехода (12300 см<sup>-1</sup>) и полосы переноса заряда лиганд-металл (ППЗ L-M, 47500 см<sup>-1</sup>) от изолированных ионов [Cu(H<sub>2</sub>O)<sub>6-n</sub>(OH)<sub>n</sub>]<sup>2+</sup> в тетрагонально-искаженном октаэдрическом окружении (Cu<sub>Oh</sub><sup>2+</sup>) кислородсодержащих лигандов [43]. В биметаллических образцах не исключено присутствие ионов Cu<sup>2+</sup> в составе димеров (ППЗ L-M 27600 см<sup>-1</sup> от Cu<sup>2+</sup>-O-Cu<sup>2+</sup> [43]) и ассоциатов (ППЗ L-M 36700 см<sup>-1</sup> от Cu<sup>2+</sup> [37]), а также CuO-подобных кластеров (поднятие фона). Характеристические ППЗ L-M от димеров Cu<sup>2+</sup>-O-Cu<sup>2+</sup> и ассоциатов ионов Cu<sup>2+</sup> отчетливо проявляются в спектре

монометаллического катализатора Cu-ZSM-5. В спектрах биметаллических образцов наблюдаются также полосы, энергия которых соответствует d-d-переходу (25400 см<sup>-1</sup>) и ППЗ L-M (36700 см<sup>-1</sup>) от изолированных ионов Pd<sup>2+</sup> в псевдо-октаэдрическом окружении (Pd<sub>D4h</sub><sup>2+</sup>) OH- или H<sub>2</sub>O-лигандов [44]. Значительное уширение п. п. 25400 см<sup>-1</sup>, вероятно, связано с образованием полиядерных форм ионов Pd<sup>2+</sup>. Кроме того, не исключено присутствие ионов Pd<sup>2+</sup> в составе ассоциатов (ППЗ L-M 35400 см<sup>-1</sup>) и PdO-подобных кластеров (плечо 20300 см<sup>-1</sup>), но их количество невелико.

В отличие от описанных выше, образец Pd/Cu-ZSM-5-17 помимо изолированных ионов Cu<sub>Oh</sub><sup>2+</sup> и Pd<sub>D4h</sub><sup>2+</sup> содержит PdO-подобные кластеры, на которые указывает четкая полоса 20300 см<sup>-1</sup> [45] в электронном спектре Pd/Cu-ZSM-5.

Наличие изолированных ионов Cu<sup>2+</sup> в исследуемых образцах подтверждается данными ТПВ-H<sub>2</sub>. Профили поглощения водорода в ТПВ-H<sub>2</sub> (рис. 1в) содержат три пика с максимумами при 22–45, 100–155 и 290–330°C. Два последних пика соответствуют, по-видимому, 2-стадийному восстановлению изолированных и/или ассоциированных ионов Cu<sup>2+</sup>. Отметим, что как 1-я, так и 2-я стадии восстановления упомянутых ионов Cu<sup>2+</sup> в биметаллических образцах протекают при температурах, которые на 90–120°C ниже, чем для монометаллического катализатора 1%Cu-ZSM-5 (рис. 1г) [22, 37], указывая на промотирующее действие палладия на восстановительную способность катионов Cu<sup>2+</sup>. Pd-содержащий активный компонент биметаллических катализаторов Cu, Pd-ZSM-5 восстанавливается при температуре 22–45°C, что в соответствии с [46] демонстрирует наличие в них высокодисперсных наночастиц или кластеров PdO. Благодаря хемосорбции и диссоциации H<sub>2</sub> на образовавшемся при восстановлении металлическом Pd с последующей диффузией водорода к ионам Cu<sup>2+</sup>, ускоряется восстановление ионов Cu<sup>2+</sup>, находящихся в каналах и на поверхности цеолита. Улучшение способности CuO к восстановлению в присутствии PdO хорошо известно и наблюдалось ранее даже для систем с сильным взаимодействием CuO и PdO с носителем SiO<sub>2</sub> [26]. Кроме того, в ТПВ-H<sub>2</sub> профиле наших образцов присутствует плечо слабой интенсивности в интервале температур 300–450°C. Это плечо может быть связано с PdO-подобными кластерами в каналах цеолита и изолированными ионами Pd<sup>2+</sup>, взаимодействующими с водородом при 300 и 450°C соответственно [47, 48].

С учетом количества водорода, поглощенного образцами при 0–50°C, и стехиометрии восстановления PdO до Pd (теоретическое значение

$H_2/Pd = 1$ ), можно полагать, что в биметаллических катализаторах соотношение (в %) количества PdO, регистрируемого методом ТПВ- $H_2$  в этой температурной области, к общему содержанию палладия в образцах (0.5 мас. % или  $4.72 \times 10^{-5}$  моль/г) возрастает в ряду: Cu/Pd-ZSM-5 (до 50%) < Cu-Pd/ZSM-5 (около 65%) < Pd/Cu-ZSM-5 (около 70%). Если связать все количество водорода, поглощенного образцом в интервале 80–400°C, с катионами  $Cu^{2+}$ , то доля ионов  $Cu^{2+}$  (суммарно в виде изолированных, димерных и ассоциированных ионов) от общего содержания меди в катализаторах (1 мас. % или  $1.56 \times 10^{-4}$  моль/г) увеличивается в аналогичной последовательности: Cu/Pd-ZSM-5 (до 30%) < Cu-Pd/ZSM-5 (35%) < Pd/Cu-ZSM-5 (60%).

В отличие от монометаллического образца Cu-ZSM-5, суммарное количество поглощенного катионами  $Cu^{2+}$  и  $Pd^{2+}$  водорода ниже, чем требуется для полного восстановления введенных ионов до металлического состояния. Различие между теоретическим и экспериментальным значениями соотношения  $H_2/(Cu + Pd)$  можно объяснить несколькими причинами. Во-первых, формированием металлических частиц палладия и меди в ходе синтеза катализаторов в результате восстановления ионов  $Pd^{2+}$  и  $Cu^{2+}$  аммиаком и их последующим сплавлением. Частицы металлического Pd регистрировали после окислительного прокалывания Pd-содержащих цеолитов, если ионы  $Pd^{2+}$  вводили в цеолит из аммиакатных комплексов [49–51]. Отметим, что отрицательный пик в ТПВ- $H_2$ , который типичен для металлического Pd и связан с разложением гидрида Pd [52, 53], не характерен для сплавных частиц PdCu (рис. 1в) в силу ингибирования образования гидрида Pd вторым металлом [53–55]. Во-вторых, стабилизацией ионов  $Cu^+$  в ходе синтеза, но это предположение противоречит данным ЭСДО (рис. 1б). Следовательно, часть активных металлов в образцах Cu, Pd-ZSM-5 может находиться в металлическом высокодисперсном состоянии, несмотря на окислительные условия термической обработки.

#### *Пероксидное окисление метана в присутствии катализаторов Cu, Pd-ZSM-5*

Методом  $H^1$  ЯМР определен состав жидких продуктов пероксидного окисления метана, получаемых с участием Cu, Pd-ZSM-5 катализаторов. Ими оказались метилгидропероксид, метанол, метиленгликоль и муравьиная кислота. В меньших количествах обнаружены метилформиат и надмуравьиная кислота. Основным газообразным продуктом согласно данным ГХ был  $CO_2$ . В следовых количествах зафиксирован CO.

Указанные жидкие и газообразные продукты регистрировали и в случае использования монометаллического катализатора 1%Cu-ZSM-5 [17]. Таким образом, модифицирование Cu-ZSM-5 палладием в количестве 0.5 мас. % не влияет на состав продуктов реакции. Некоторые из перечисленных жидких ( $CH_3OH$ ,  $HCOOH$ ,  $CH_3OOH$ ) и газообразных ( $CO_2$ ) продуктов детектировали в большей части работ по пероксидному окислению метана [11–15, 31–34].

Каталитические характеристики образцов H-ZSM-5, Cu-ZSM-5 и Cu, Pd-ZSM-5 суммированы в табл. 2. Их сопоставление показывает, что катионы  $Cu^{2+}$  в составе Cu-ZSM-5 действительно тормозят превращение метана в муравьиную кислоту: селективность образования  $HCOOH$  понижается (с 62 до 49%), тогда как селективность по метанолу повышается практически вдвое в сравнении с H-ZSM-5. В образце H-ZSM-5 каталитически активными являются катионы  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ , содержащиеся в нем в следовых количествах (0.09 мас. % Fe). [16, 17]. С одной стороны, влияние ионов  $Cu^{2+}$  на поведение H-ZSM-5 согласуется с результатами работы [12]. Рост селективности по  $CO_2$  (с 5 до 9%) и двукратное увеличение конверсии  $H_2O_2$ , напротив, демонстрируют активность ионов  $Cu^{2+}$  в разложении  $H_2O_2$  и окислении образовавшейся муравьиной кислоты до  $CO_2$ .

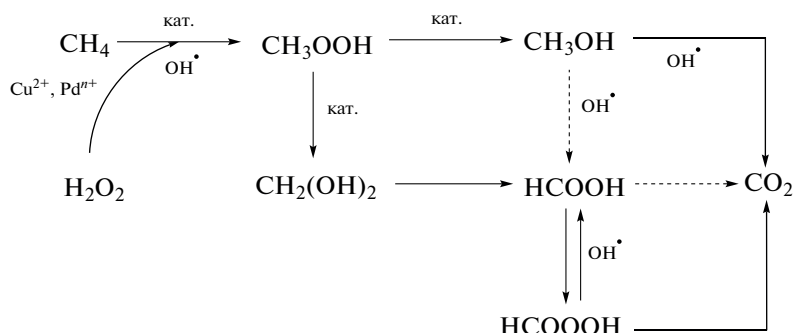
Рис. 2 иллюстрирует кинетику накопления основных продуктов реакции и изменения селективности пероксидного окисления метана на примере образца Cu/Pd-ZSM-5. Приведенные на рис. 2 данные свидетельствуют, что метилгидропероксид и формальдегид накапливаются в незначительном количестве при изученных временах реакции. Согласно результатам Hammond с соавт. [11] и нашим предыдущим работам [16, 17]  $CH_3OOH$  – весьма реакционноспособное вещество, и поэтому его концентрация может резко снижаться уже за первые 2–5 мин реакции. В большем количестве на начальном этапе реакции регистрируется метанол; его количество продолжает расти на протяжении всего эксперимента, однако после 30 мин скорость накопления  $CH_3OH$  замедляется. Через 30 мин реакции начинается активное накопление муравьиной кислоты в продуктах реакции и увеличение выхода углекислого газа, причем к концу эксперимента  $HCOOH$  уже преобладает в продуктах реакции. Схема последовательного превращения метана в метанол и муравьиную кислоту, предполагаемая на основании обнаруженных промежуточных и конечных продуктов реакции и кинетики их накопления, приведена ниже (схема 1).



**Таблица 2.** Пероксидное окисление метана на биметаллических Cu- и Pd-содержащих цеолитах типа ZSM-5\*

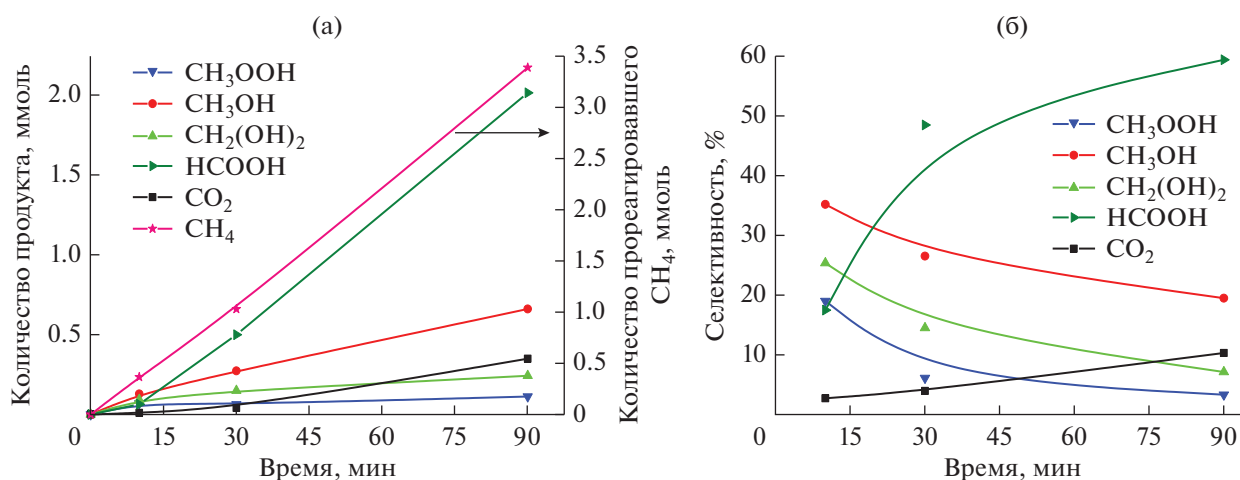
№	Катализатор	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		CH <sub>4</sub>		TOF(H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )/ TOF(CH <sub>4</sub> )	Селективность, %				
		X(H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ), %	TOF, ч <sup>-1</sup>	X(CH <sub>4</sub> ), %	TOF, ч <sup>-1</sup>		CH <sub>3</sub> OOH	CH <sub>3</sub> OH	CH <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub>	HCOOH+ HCOOOH	газы
1	H-ZSM-5	14.6	2200	0.56	447	4.9	8	14	8	<b>62</b>	5
2	Cu-ZSM-5	30.1	430	<b>0.73</b>	54	8.0	2	<b>31</b>	6	49	9
3	Cu-Pd/ZSM-5	<b>80.1</b>	900	0.52	30	<b>30.0</b>	3	23	7	45	<b>20</b>
4	Cu/Pd-ZSM-5	47.5	534	<b>0.82</b>	47	11.6	3	19	7	<b>59</b>	10
5	Pd/Cu-ZSM-5	54.0	600	<b>0.79</b>	46	13.0	3	21	7	<b>56</b>	13

\* Условия: 50°C, 30 бар, 90 мин, 1 М H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 2.7 г/л катализатора. Примечание. Полужирным шрифтом выделены максимальные и близкие к максимальным значения достигаемых показателей процесса.

**Схема 1.** Схема окислительного превращения метана в присутствии Cu, Pd-ZSM-5 и H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Схожие закономерности накопления продуктов реакции характерны и для образцов Pd/Cu-ZSM-5 и Cu-Pd/ZSM-5. Впрочем, для катализатора Cu-Pd/ZSM-5, в сравнении с образцами с последовательным нанесением металлов, отмечается минимальный период индукции накопления муравьиной кислоты (1 мин вместо 3–5 мин), но меньшая скорость ее накопления в про-

дуктах реакции и более низкие ее концентрации за время эксперимента (0.97 против 1.85–2.00 ммоль), в то время как выделение CO<sub>2</sub> в 1.5–2 раза выше и начинает регистрироваться при меньшем времени эксперимента (1 мин против 9–15 мин). Образование CO<sub>2</sub> в значительных количествах указывает на большую склонность первичных продуктов реакции к окислению в присутствии

**Рис. 2.** Профили накопления (а) и изменения селективности (б) основных продуктов реакции пероксидного окисления метана на катализаторе Cu/Pd-ZSM-5. Условия: 50°C, 30 бар CH<sub>4</sub>, 1 М H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 2.7 г/л катализатора.

катализатора Cu–Pd/ZSM-5, чем при участии Cu/Pd-ZSM-5 и Pd/Cu-ZSM-5. Таким образом, модифицирование Cu-ZSM-5 палладием и последовательность его введения оказывают воздействие на концентрацию продуктов реакции пероксидного окисления метана (табл. 2), вероятно, из-за изменения способности системы Cu, Pd-ZSM-5/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в целом к формированию активных частиц окислителя (из H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) и активации метана.

Сопоставление каталитических характеристик Cu-ZSM-5 и Cu, Pd-ZSM-5 (табл. 2) показывает, что добавление палладия и последовательность его введения в Cu-ZSM-5 влияют на достигаемые конверсии H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и CH<sub>4</sub>. Так, совместное нанесение катионов Pd(II) и Cu(II) приводит даже к уменьшению активности катализатора: конверсия CH<sub>4</sub> составляет 0.52% для Cu–Pd/ZSM-5 против 0.73% для Cu-ZSM-5. Одновременно значительно (с 30 до 80%) возрастает конверсия пероксида водорода, что свидетельствует о неселективном расходовании окислителя. Двукратное увеличение селективности по газовым продуктам реакции (с 9 до 20%) также подтверждает разложение H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> с образованием существенного количества радикалов OH•, так как считается, что OH• способствует глубокому окислению метана [11, 14].

При последовательном нанесении катионов металлов активность биметаллических образцов Cu/Pd-ZSM-5 и Pd/Cu-ZSM-5, оцениваемая по конверсии метана, выше, чем у монометаллического образца Cu-ZSM-5 (0.82 и 0.79% против 0.73%) и цеолита H-ZSM-5 (только 0.56%). Неселективное расходование H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> на катализаторах, полученных последовательным нанесением Pd(II) и Cu(II), снижается по сравнению с образцом Cu–Pd/ZSM-5, но остается выше, чем в присутствии монометаллического катализатора Cu-ZSM-5 и цеолита H-ZSM-5. Упомянутые экспериментальные результаты свидетельствуют о способности одного или нескольких состояний палладия промотировать пероксидное окисление метана, катализируемое Фентон-подобной системой из ионов Cu(II)/Cu(I) в составе Cu-ZSM-5 и H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [17], и одновременно проводить разложение пероксида водорода. То, что металлический Pd может ускорять разложение H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, доказано в [28, 30]. В единичных работах рассматривались каталитические свойства Pd-ZSM-5 и Pd/TiO<sub>2</sub> в пероксидном окислении метана [31, 33]. Добавление в качестве сокатализатора соединений меди (CuO и других [34]) к Pd-ZSM-5 (с изолированными ионами Pd<sup>2+</sup> [34]) приводило к замедлению превращения CH<sub>4</sub> в оксигенаты, в том числе, и в муравьиную кислоту [34], т.е. по существу CuO участвовал в разложении избытка H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и ингибировал образование радикалов OH•. Добавление Pd(II) в наши образцы Cu-ZSM-5, в отличие от результатов ра-

боты [34], наоборот, способствует увеличению селективности по продуктам более глубокого окисления, таким как муравьиная кислота (на 7–10% для Cu/Pd-ZSM-5 и Pd/Cu-ZSM-5) и CO<sub>2</sub> (на 1–4%). Это указывает на вклад палладия в окисление CH<sub>4</sub> в HCOOH, возможно, за счет образования активных частиц окислителя при разложении H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> с участием одного из состояний палладия (изолированных ионов Pd(II), PdO или Pd), выявленных в биметаллических катализаторах.

Таким образом, среди изученных биметаллических катализаторов наиболее активным и селективным в окислении метана оказался образец Cu/Pd-ZSM-5, в который Cu(II) вводили после Pd(II). Одновременно с этим он был менее активным в разложении пероксида водорода (47.5%). Сопоставление с литературными данными [17, 32, 34] показывает, что катализаторы Cu, Pd-ZSM-5 проявляют сравнимую [17], а в ряде случаев даже большую [32, 34] активность в пероксидном окислении метана. Однако по селективности образования метанола они уступают описанным в литературе образцам на основе Pd и Cu [32, 34], обеспечивая высокую селективность по муравьиной кислоте (табл. 3). Различие в поведении каталитических систем Cu/Pd-ZSM-5 (настоящая работа) и (2% CuO + Pd-ZSM-5) [34] может быть связано с разным электронным и структурным состоянием каталитически активных катионов.

#### *Кинетика пероксидного окисления метана с участием Cu/Pd-ZSM-5*

Наиболее активный катализатор Cu/Pd-ZSM-5 испытан при варьировании параметров процесса для определения основных маршрутов пероксидного окисления метана и оптимизации процесса по продуктам реакции. Рис. 3 демонстрирует влияние температуры, давления, концентрации катализатора и начальной концентрации окислителя на количество образующихся продуктов, общую селективность по жидким продуктам (оксигенатам) и селективности образования метанола и муравьиной кислоты.

При повышении температуры от 40 до 60°C (рис. 3а) втрое (с 1.8 до 5.4 ммоль) возрастает общее количество образующихся жидких продуктов окисления метана и увеличивается (от 45 до 62%) селективность по муравьиной кислоте, между тем общая селективность по жидким продуктам незначительно (на 2%) снижается, в основном за счет уменьшения селективности по метанолу (с 24 до 17%). Следовательно, при выбранных условиях образующиеся жидкие продукты – преимущественно CH<sub>3</sub>OH и HCOOH – достаточно стабильны в интервале температур 40–60°C, их дальнейшее окисление до CO<sub>2</sub> изменяется очень слабо. Одновременно с этим при подъеме темпе-

**Таблица 3.** Сопоставление результатов пероксидного окисления метана с литературными данными\*

№	Катализатор	TOF(H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ), ч <sup>-1</sup>	TOF(CH <sub>4</sub> ), ч <sup>-1</sup>	S(CH <sub>3</sub> OH), %	S(HCOOH), %	Источник
1	Cu-ZSM-5-17	410	75	32	31	[17]
2	Cu-Pd/ZSM-5-17	920	57	26	33	Настоящая работа
3	Cu/Pd-ZSM-5-17	650	45	26	49	
4	Pd/Cu-ZSM-5-17	730	67	28	47	
5	2.5% Pd + 2.5% Cu/TiO <sub>2</sub>	513	0.59	18	0	
6	2.5% Au + 2.5% Pd/ 1.0% Cu/TiO <sub>2</sub>	832	1.40	83	0	[32]
7	0.01 мас. % Pd/ZSM-5 + + 2 мас. % CuO	—	15	78	6	[34]

\* Условия: время реакции – 0.5 ч, 50°C, 30 бар CH<sub>4</sub>. Прочерк означает, что данные отсутствуют.

ратуры всего на 10°C (от 50 до 60°C) в 2 раза увеличивается конверсия пероксида водорода, которая достигает 99% при 60°C за 90 мин эксперимента.

Давление метана (рис. 3б) оказывает слабое влияние на селективность и выход продуктов реакции. Так, при повышении давления CH<sub>4</sub> в 2 раза (с 20 до 40 бар) количество жидких продуктов реакции возрастает всего на 16% (с 3.1 до 3.7 ммоль), селективность по общему количеству жидких продуктов – с 85 до 91%, селективность по CH<sub>3</sub>OH – с 17 до 24.5%, а по муравьиной кислоте находится в пределах 56–58%. Конверсия пероксида водорода снижается с 49 до 45%. Полученные экспериментальные данные указывают, что в выбранном интервале давлений метана реакция его окисления пероксидом водорода имеет нулевой порядок по CH<sub>4</sub>. В этом случае наблюдаемое незначительное увеличение количества образующихся оксиганатов объясняется изменением растворимости CH<sub>4</sub> в воде и возрастанием количества метана, адсорбированного на поверхности катализатора. Так, растворимость метана в воде при 40°C повышается в 1.5 раза при изменении давления от 20 до 40 бар [56]. Некоторое падение селективности по CO<sub>2</sub> с ростом давления CH<sub>4</sub> обусловлено конкурентным ингибированием метаном адсорбции метанола. Это согласуется с наблюдаемым в [11] понижением стабильности CH<sub>3</sub>OH, адсорбированного на поверхности ZSM-5(Si/Al = 15), в среде CH<sub>4</sub> в сравнении с гелием.

Содержание катализатора (рис. 3в) в реакционном растворе влияет на количество оксиганатов, образующихся в реакции при 50°C и давлении CH<sub>4</sub> в 30 бар. Так, при 3-кратном (от 1.35 до 4.05 г/л) увеличении концентрации катализатора количество продуктов реакция возрастает в 2.5 раза. Это свидетельствует о протекании реакции в кинетическом режиме в выбранных нами условиях проведения реакции. Вместе с тем, при повышении концентрации катализатора от 2.7 до 4.05 г/л

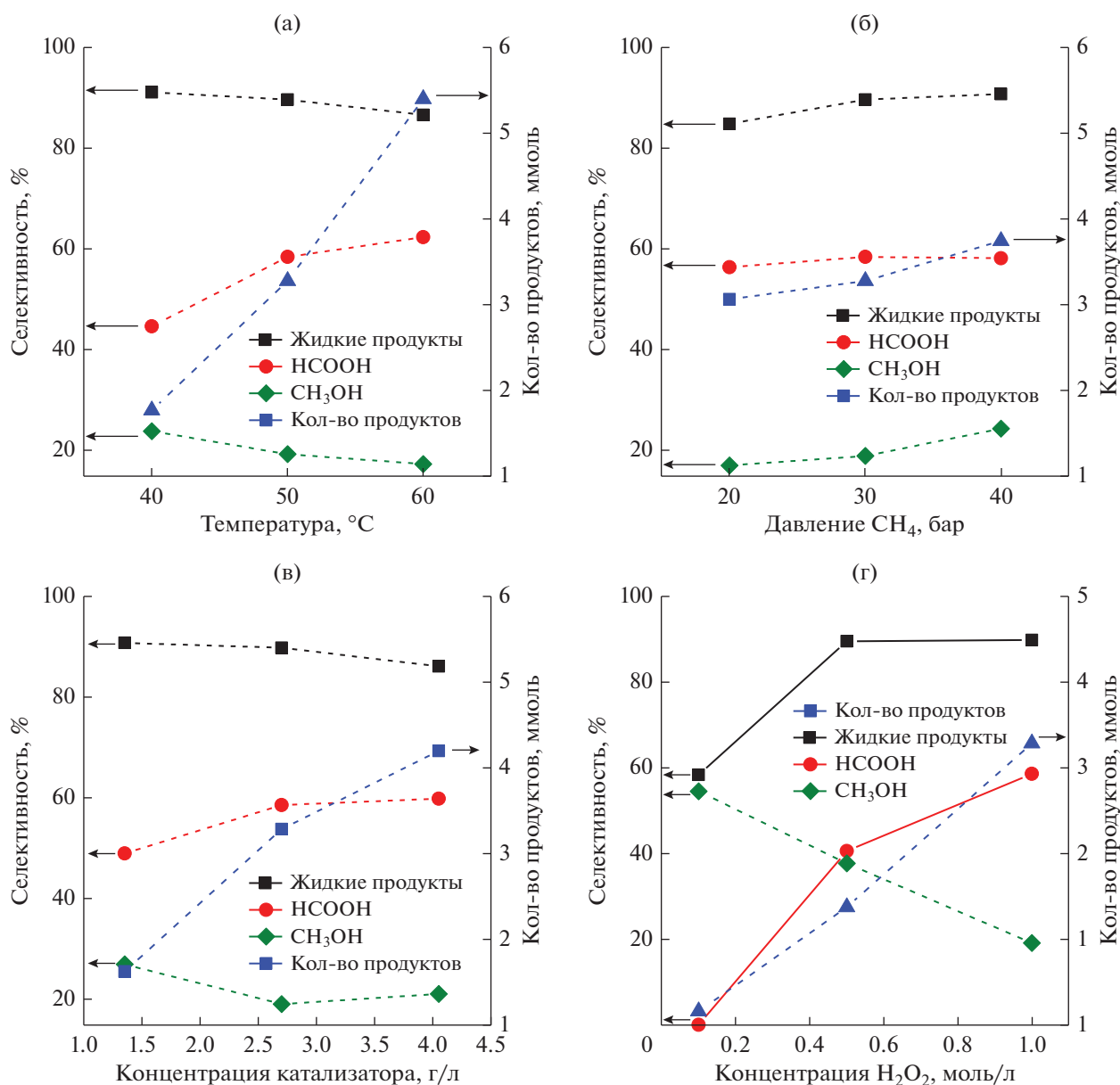
селективности по CO<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>OH и HCOOH практически не изменяются.

Общее количество образующихся продуктов реакции пероксидного окисления метана прямолинейно возрастает с начальной концентрацией H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (рис. 3г). Ранее аналогичный результат был получен для ZSM-5(Si/Al = 15) [11], на основании чего авторы предположили участие гидропероксидной (–OOH) частицы в иницировании процесса окисления CH<sub>4</sub> в первичный продукт – CH<sub>3</sub>OOH.

Полученные экспериментальные результаты позволяют сделать предположение, что пероксидное окисление метана на биметаллических Cu, Pd-содержащих цеолитах и монометаллическом Cu-ZSM-5 протекает по схожим маршрутам. Первоначально образуется метилгидропероксид, который далее окисляется до CH<sub>3</sub>OH и муравьиной кислоты, а они затем окисляются до углекислого газа (схема 1). На металлическом палладии идет процесс неселективного разложения пероксида водорода с появлением дополнительного количества радикалов OH•, что способствует образованию продуктов реакции глубокого окисления, в частности CO<sub>2</sub>. Следовательно, для достижения высокой селективности по CH<sub>3</sub>OH и HCOOH необходимо исключить факторы, способствующие образованию свободных радикалов OH•: подъем температуры (>50°C) и высокие концентрации биметаллического катализатора Cu/Pd-ZSM-5, активного в разложении H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

*Взаимосвязь между электронным и структурным состояниями активного компонента и каталитическими характеристиками Cu, Pd-ZSM-5*

Сопоставление электронного и структурного состояний каталитически активных металлов в моно- и биметаллических образцах с обеспечиваемыми ими каталитическими характеристиками



**Рис. 3.** Влияние температуры (а), давления (б), концентрации катализатора (в) и концентрации  $\text{H}_2\text{O}_2$  (г) на общее количество образующихся продуктов и на селективность по метанолу, муравьиной кислоте и суммарно по жидким оксигенатам, получаемым в реакции пероксидного окисления метана с участием  $\text{Cu}/\text{Pd-ZSM-5}$  за 90 мин. В каждом эксперименте варьировали только один параметр, остальные соответствовали условиям, при которых проводилось сравнение катализаторов:  $50^\circ\text{C}$ , 30 бар  $\text{CH}_4$ , 1 М  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 2.7 г/л катализатора.

(конверсия метана и селективность по продуктам) в пероксидном окислении метана позволяет сделать несколько предположений.

Во-первых, прослеживается тенденция к увеличению достигаемых конверсий  $\text{H}_2\text{O}_2$  (от 47.5 до 80%) с ростом силы слабых  $\text{Cu}^{2+}$ -ЛКЦ и  $\text{Pd}^{2+}$ -ЛКЦ/ $\text{Al}^{3+}$ -ЛКЦ, идентифицируемых по ТПД- $\text{NH}_3$  в виде пиков десорбции при 309–350 и 275–285 $^\circ\text{C}$  в образцах  $\text{Cu}, \text{Pd-ZSM-5}$ . Сила упомянутых центров в катализаторах изменяются в ряду:  $\text{Cu}/\text{Pd-ZSM-5}$  (285/309 $^\circ\text{C}$ ) <  $\text{Pd}/\text{Cu-ZSM-5}$

(275/318 $^\circ\text{C}$ ) <  $\text{Cu-Pd}/\text{ZSM-5}$  (-/345 $^\circ\text{C}$ ). Их относительное количество изменяется слабо и находится в пределах 10–14% от всего количества центров, регистрируемых по десорбции  $\text{NH}_3$ . Однако в последовательность изменения силы слабых  $\text{Cu}^{2+}$ -ЛКЦ, обсуждаемую выше для биметаллических катализаторов, плохо вписывается монометаллический образец  $\text{Cu-ZSM-5}$ , который обеспечивает конверсию  $\text{H}_2\text{O}_2$  на уровне 30% против 47.5% на  $\text{Cu}/\text{Pd-ZSM-5}$  при близкой силе слабых  $\text{Cu}^{2+}$ -ЛКЦ (275/311 $^\circ\text{C}$ ).

Пик десорбции аммиака при 270–295°C в профиле ТПД-NH<sub>3</sub> катализатора Cu-ZSM-5 связывают обычно с несколькими структурами, среди которых основными считаются слабые кислотные центры (SiOH) и внекаркасные катионы Al<sup>3+</sup> [38]. С другой стороны, при разложении профиля ТПД-NH<sub>3</sub> образца Cu-ZSM-5 всегда выделяют еще одну компоненту в области 320–400°C, которую приписывают разложению комплексов [Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> [38]. Смещение максимума в область меньших температур связывают [38] с изменением электронного состояния Cu<sup>2+</sup> от изолированного иона до би/полиядерных структур с внекаркасным кислородом. Это предположение о структуре Cu<sup>2+</sup>-ЛКЦ в Cu-ZSM-5 можно перенести и на биметаллические катализаторы Cu,Pd-ZSM-5.

В таком случае природа пиков с максимумом при 311°C в профиле ТПД-NH<sub>3</sub> Cu-ZSM-5 и 309–350°C в профиле Cu,Pd-ZSM-5 описывается структурами [Cu<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>. Присутствие Pd<sup>2+</sup>, по-видимому, увеличивает силу Cu<sup>2+</sup>-ЛКЦ в составе [Cu<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> по сравнению с аналогичными центрами в монометаллическом катализаторе Cu-ZSM-5, но степень этого изменения зависит от способа введения активного компонента.

Вторая корреляция прослеживается между силой Cu<sup>2+</sup>-ЛКЦ, природа которых соответствует изолированным ионам Cu<sup>2+</sup>, и конверсией H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. В биметаллических катализаторах вышеуказанные центры идентифицируются по пику десорбции NH<sub>3</sub> в области от 355 до 415°C, то есть их сила больше, чем у структур [Cu<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> [38]. Судя по температурам десорбции NH<sub>3</sub>, сила центра возрастает в том же ряду катализаторов: Cu/Pd-ZSM-5 (355°C) < Pd/Cu-ZSM-5 (395°C) < Cu-Pd/ZSM-5 (415°C).

Прямых корреляций между силой БКЦ (SiOHAl), их количеством и каталитическими характеристиками биметаллических образцов в разложении H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и окислении CH<sub>4</sub> в оксигенаты не обнаружено.

Таким образом, можно предположить, что чем больше сила Cu<sup>2+</sup>-ЛКЦ (как в составе структур [Cu<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>, так и изолированных ионов Cu<sup>2+</sup>), тем легче он катализирует разложение H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Cu-ZSM-5 (X<sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub> = 30%) < Cu/Pd-ZSM-5 (47.5%) < Pd/Cu-ZSM-5 (54%) < Cu-Pd/ZSM-5 (80%)) и генерацию радикалов OH•, приводя к окислению первичных продуктов реакции – CH<sub>3</sub>OH и HCOOH – в CO<sub>2</sub> (Cu-ZSM-5 (9% CO<sub>2</sub>) < Cu/Pd-ZSM-5 (10% CO<sub>2</sub>) < Pd/Cu-ZSM-5 (13% CO<sub>2</sub>) < Cu-Pd/ZSM-5 (20% CO<sub>2</sub>)).

С учетом большей способности ионов Cu<sup>+</sup> к взаимодействию с H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в сравнении с Cu<sup>2+</sup> [57], а также различия в активностях металлического Pd и PdO [28, 30], необходимо сопоставить окислительно-восстановительные свойства катализаторов. Как видно из рис. 1в, наиболее легко ионы

Cu<sup>+</sup> формируются при восстановлении водородом в катализаторе Cu-Pd/ZSM-5 – уже при 100°C. Для двух других биметаллических катализаторов соответствующие температуры несколько выше (130–150°C), но эти значения существенно ниже, чем для образца Cu-ZSM-5 (210°C). Отношения H<sub>2</sub>/Pd, определенные в экспериментах ТПВ-H<sub>2</sub> с катализаторами Cu,Pd-ZSM-5, свидетельствуют, что часть Pd в биметаллических катализаторах находится в металлическом состоянии. Таким образом, высокая склонность биметаллических катализаторов к формированию Cu<sup>+</sup> и металлического Pd может также объяснять их высокую активность в разложении H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> с формированием свободного OH• радикала, активно участвующего в окислении первичных продуктов реакции пероксидного окисления метана.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что при одинаковом химическом составе биметаллического катализатора изменение последовательности введения активного компонента (катионов Cu<sup>2+</sup> и Pd<sup>2+</sup>) методом поликонденсации в порах цеолита H-ZSM-5 позволяет контролировать кислотные и окислительно-восстановительные свойства образца и тем самым воздействовать на его каталитические характеристики в пероксидном окислении метана в оксигенаты.

Обнаружено, что последовательность введения каталитически активных металлов не влияет на формирующие при синтезе электронные состояния металлов. По данным ТПВ-H<sub>2</sub> и ЭСДО основными состояниями каталитически активного компонента являются ассоциаты изолированных ионов Cu<sup>2+</sup>/Pd<sup>2+</sup> и полядерные гидроксо/оксо кластеры ионов Cu<sup>2+</sup>/Pd<sup>2+</sup>, расположенные в каналах и на поверхности кристаллитов цеолита. Предполагается также присутствие Pd в металлическом состоянии. Соотношение между количеством изолированных ионов Cu<sup>2+</sup>/Pd<sup>2+</sup> и количеством полядерных структур ионов Cu<sup>2+</sup>/Pd<sup>2+</sup> зависит от последовательности введения активных металлов в цеолит.

Выявлено, что катализатор Cu/Pd-ZSM-5, в который ионы Cu<sup>2+</sup> вводили после Pd<sup>2+</sup>, способен превращать метан в метанол и муравьиную кислоту с большей эффективностью и селективностью, чем биметаллический образец Cu-Pd/ZSM-5, полученный введением Cu<sup>2+</sup> и Pd<sup>2+</sup> из совместного раствора. Образец Cu/Pd-ZSM-5 менее активен в разложении пероксида водорода, что позволяет минимизировать нежелательное окисление первичных продуктов окисления метана в CO<sub>2</sub>. Предполагается, что перечисленные различия в каталитических свойствах биметаллических образцов связаны с меньшей силой Cu<sup>2+</sup>-ЛКЦ и с большей устойчивостью ионов Cu<sup>2+</sup> и полядерных PdO-подобных кластеров к восстановлению

в образце Cu/Pd-ZSM-5, чем в катализаторе Cu-Pd/ZSM-5.

В сравнении с монометаллическим катализатором Cu-ZSM-5, ассоциированные ионы  $\text{Cu}^{2+}$  легче восстанавливаются до  $\text{Cu}^+$  (при 100–155°C вместо 210–275°C) в биметаллических катализаторах Cu,Pd-ZSM-5. Сила  $\text{Cu}^{2+}$ -ЛКЦ (в составе структур  $[\text{Cu}_2\text{O}_2]^{2+}$  и изолированных ионов  $\text{Cu}^{2+}$ ) оказалась выше в биметаллических катализаторах. Оба фактора влияют на образование свободных радикалов  $\text{OH}\cdot$  при разложении  $\text{H}_2\text{O}_2$ , приводя к нежелательному окислению продуктов реакции –  $\text{CH}_3\text{OH}$  и  $\text{HCOOH}$  – в  $\text{CO}_2$  в присутствии биметаллических катализаторов.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант № 17-73-30032).

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят сотрудника ИК СО РАН А.Б. Аюпова за помощь в исследовании текстурных свойств катализаторов.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Rosenzweig A.C., Nordlund P., Takahara P.M., Frederick C.A., Lippard S.J. // *Chem. Biol.* 1995. V. 2. P. 409.
- Lieberman R.L., Rosenzweig A.C. // *Nature.* 2005. V. 434. P. 177.
- Chen K.H.-C., Chen C.-L., Tseng C.-F., Yu S.S.-F., Ke S.-S., Lee J.-F., Nguyen H.-T., Elliott S.J., Alben J.O., Chan S.I. // *J. Chin. Chem. Soc.* 2004. V. 51. P. 1081.
- Smeets P.J., Woertink J.S., Sels B.F., Solomon E.I., Schoonheydt R.A. // *Inorg. Chem.* 2010. V. 49. P. 3573.
- Olivos-Suarez A.I., Szecsenyi A., Hensen E.J.M., Ruiz-Martinez J., Pidko E.A., Gascon J. // *ACS Catal.* 2016. V. 6. P. 2965.
- Smeets P.J., Groothaert M.H., Schoonheydt R.A. // *Catal. Today.* 2005. V. 110. P. 303.
- Vanelderden P., Hadt R.G., Smeets P.J., Solomon E.I., Schoonheydt R.A., Sels B.F. // *J. Catal.* 2011. V. 284. P. 157.
- Kulkarni A.R., Zhao Z., Siahrostami S., Norskov J.K., Studt F. // *Catal. Sci. Technol.* 2018. V. 8. P. 114.
- 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. // *Nature Commun.* 2015. V. 6. P. 1.
- Gabrienko A.A., Kolganov A.A., Arzumanov S.S., Yashnik S.A., Kriventsov V.V., Freude D., Stepanov A.G. // *J. Phys. Chem. C.* 2021. V. 125. P. 2182.
- 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. // *Chem. A. Eur. J.* 2012. V. 18. P. 15735.
- 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. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2012. V. 51. P. 5129.
- 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. // *ACS Catalysis.* 2013. V. 3. P. 1835.
- Hammond C., Dimitratos N., Jenkins R.L., Lopez-Sanchez J.A., Kondrat S.A., Ab Rahim M.H., Forde M.M., Thetford A., Taylor S.H., Hagen H., Stangland E.E., Kang J.H., Moulijn J.M., Willock D.J., Hutchings G.J. // *ACS Catal.* 2013. V. 3. P. 689.
- Hammond C., Hermans I., Dimitratos N. // *ChemCatChem.* 2015. V. 7. P. 434.
- Taran O.P., Yashnik S.A., Boltenkov V.V., Parkhomchuk E.V., Sashkina K.A., Ayusheev A.B., Babushkin D.E., Parmon V.N. // *Top. Catal.* 2019. V. 62. № 5–6. P. 491.
- Yashnik S.A., Boltenkov V.V., Babushkin D.E., Taran O.P., Parmon V.N. // *Top. Catal.* 2020. V. 63. № 1. P. 203.
- Kuzmin A.O., Elizarova G.L., Matvienko L.G., Savinova E.R., Parmon V.N. // *Mendeleev Comm.* 1998. № 6. P. 210.
- Elizarova G.L., Matvienko L.G., Kuzmin A.O., Savinova E.R., Parmon V.N. // *Mendeleev Comm.* 2001. V. 11. P. 15.
- Elizarova G.L., Одегова Г.В., Матвиенко Л.Г., Талзи Е.П., Коломейчук В.Н., Пармон В.Н. // *Кинетика и катализ.* 2003. Т. 44. № 2. С. 227.
- Яшник С.А., Исмагилов З.Р. // *Кинетика и катализа.* 2016. Т. 57. № 6. С. 777. (Yashnik S.A., Ismagilov Z.R. // *Kinet. Catal.* 2016. V. 57. № 6. P. 776.)
- Yashnik S., Ismagilov Z. // *Appl. Catal. B: Env.* 2015. V. 170–171. P. 241.
- Yashnik S., Ismagilov Z. // *Appl. Catal. A: Gen.* 2021. V. 615. P. 118054.
- Яшник С.А., Ануфриенко В.Ф., Сазонов В.А., Исмагилов З.Р., Пармон В.Н. // *Кинетика и катализ.* 2012. Т. 53. № 3. С. 377. (Yashnik S.A., Anufrienko V.F., Sazonov V.A., Ismagilov Z.R., Parmon V.N. // *Kinet. Catal.* 2012. V. 53. № 3. P. 363.)
- Jiang X., Wang X., Nie X., Koizumi N., Guo X., Song C. // *Catal. Today.* 2018. V. 316. P. 62.
- Yang J., Fan Y., Li Z.-L., Peng Z., Yang J.-H., Liu B., Liu Z. // *Mol. Catal.* 2020. V. 492. P. 110992.
- Menegazzo F., Signoretto M., Ghedini E., Strukul G. // *Catalysts.* 2019. V. 9. P. 251.
- Gaikwad A.G., Sansare S.D., Choudhary V.R. // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2002. V. 181. P. 143.
- Choudhary V.R., Samanta C., Jana P. // *Appl. Catal. A: Gen.* 2007. V. 332. P. 70.
- Wang F., Xia C., De Visser S.P., Wang Y. // *J. Am. Chem. Soc.* 2019. V. 141. P. 901.
- Ab Rahim M.H., Forde M.M., Jenkins R.L., Hammond C., He Q., Dimitratos N., Lopez-Sanchez J.A., Carley A.F., Taylor S.H., Willock D.J., Murphy D.M., Kiely C.J., Hutchings, G.J. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2012. V. 52. № 4. P. 1280.

32. *Ab Rahim M.H., Armstrong R.D., Hammond C., Dimitratos N., Freakley S.J., Forde M.M., Morgan D.J., Lalev G., Jenkins R.L., Lopez-Sanchez J.A., Taylor S.H., Hutchings G.J.* // Catal. Sci. Technol. 2016. V. 6. P. 3410.
33. *Lewis R.J., Bara-Estaun A., Agarwal N., Freakley S.J., Morgan D.J., Hutchings G.J.* // Catal. Lett. 2019. V. 149. № 11. P. 3066.
34. *Huang W., Zhang S., Tang Y., Li Y., Nguyen L., Li Y., Shan J., Xiao D., Gagne R., Frenkel A.I., Tao F.F.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2016. V. 55. P. 13441.
35. *Park E.D., Hwang Y.-S., Lee C.W., Lee J.S.* // Appl. Catal. A: Gen. 2003. V. 247. P. 269.
36. *Kang J., Puthiaraj P., Ahn W., Park E.D.* // Appl. Catal. A: Gen. 2020. V. 602. P. 117711.
37. *Yashnik S.A., Salnikov A.V., Vasenin N.T., Anufrienko V.F., Ismagilov Z.R.* // Catal. Today. 2012. V. 197. P. 214.
38. *Yashnik S.A., Ismagilov Z.R.* // Top. Catal. 2019. V. 62. P. 179.
39. *Sendel E.* Colorimetric Determination of Traces of Metals. New York: Interscience Publishers, Inc., 1959.
40. *Брек Д.* Цеолитовые молекулярные сита. Москва: Мир, 1976. 781 с.
41. *Baerlocher Ch., Meier W.M., Olson D.H.* Atlas of zeolite framework types, 5th revised edn. Amsterdam: Elsevier, 2001. 132 p.
42. *Krivoruchko O.P., Larina T.V., Shutilov R.A., Gavrilov V.Yu., Yashnik S.A., Sazonov V.A., Molina I.Yu., Ismagilov Z.R.* // Appl. Catal. B: Env. 2011. V. 103. P. 1.
43. *Yashnik S.A., Anufrienko V.F., Ismagilov Z.R.* // Catal. Today. 2005. V. 110. P. 320.
44. *Gaspar A.B., Dieguez L.C.* // Appl. Catal. A: Gen. 2000. V. 201. P. 241.
45. *Lomot D., Juszczyk W., Pielaszek J., Kaszkur Z., Bakuleva T.N., Karpinski Z.* // New J. Chem. 1995. V. 19. P. 263.
46. *Adelman B.J., Sachtler W.M.H.* // Appl. Catal. B: Env. 1997. V. 14. P. 1.
47. *Pieterse J.A.Z., Booneveld S.* // Appl. Catal. B: Env. 2007. V. 73. P. 327.
48. *Gu Y., Zelinsky R.P., Chen Y.-R., Epling W.S.* // Appl. Catal. B: Env. 2019. V. 258. P. 118032.
49. *Homeyer S.T., Sachtler W.M.H.* // J. Catal. 1989. V. 117. P. 91.
50. *Reifsnnyder S.N., Otten M.M., Lamb H.H.* // Catal. Today. 1998. V. 39. 317.
51. *Yashnik S.A., Urzhuntsev G.A., Stadnichenko A.I., Svintsitskiy D.A., Ishchenko A.V., Boronin A.I., Ismagilov Z.R.* // Catal. Today. 2019. V. 323. P. 257.
52. *Yashnik S.A., Ismagilov Z.R.* // Top. Catal. 2012. V. 55. P. 818.
53. *Яшник С.А., Суrowцова Т.А., Ищенко А.В., Каичев В.В., Исмаилов З.Р.* // Кинетика и катализа. 2016. Т. 57. № 4. С. 535. (Yashnik S.A., Surovtsova T.A., Ishchenko A.V., Kaichev V.V., Ismagilov Z.R. // Kinet. Catal. 2016. V. 57. № 4. P. 528.)
54. *Lesiak M., Binczarski M., Karski S., Maniukiewicz W., Rogowski J., Szubiakiewicz E., Berlowska J., Dziugan P., Witonska I.* // J. Mol. Catal. A: Chem. 2014. V. 395. P. 337.
55. *Liu Y., He Y., Zhou D., Feng J., Li D.* // Catal. Sci. Technol. 2016. V. 6. P. 3027.
56. *Намиот А.Ю.* Растворимость газов в воде. Справочное пособие. Москва: Изд. Недра, 1991. 167 с.
57. *Masarwa M., Cohen H., Meyerstein D., Hickman D.L., Bakac A., Espenson J.H.* // J. Am. Chem. Soc. 1988. V. 110. P. 4293.

## Liquid-Phase Methane Peroxide Oxidation in the Presence of Cu-ZSM-5: Effect of Modification with Palladium

S. A. Yashnik<sup>1</sup>, \*, V. V. Boltenev<sup>1</sup>, D. E. Babushkin<sup>1</sup>, T. A. Surovtsova<sup>1</sup>, and V. N. Parmon<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Borshkov Institute of Catalysis SB RAS, Pr. Akad. Lavrentieva, 5, Novosibirsk, 630090 Russia*

\*e-mail: yashnik@catalysis.ru

In the reaction of liquid-phase peroxide oxidation of methane, the properties of Cu-ZSM-5 catalysts modified with Pd were studied. The catalysts were prepared by the polycondensation of Cu<sup>2+</sup> and Pd<sup>2+</sup> ions in the zeolite pores. Solutions of ammonia or ammonia complexes of one of the introduced metals were used as an alkaline agent promoting the polycondensation of hydrated metal ions. The electronic states of Cu<sup>2+</sup> and Pd<sup>2+</sup> ions, acidic and redox properties, as well as textural characteristics of the catalysts were studied. It has been shown that associated Cu<sup>2+</sup> ions and polynuclear hydroxo/oxo complexes of Cu<sup>2+</sup>/Pd<sup>2+</sup> ions located in channels and on the surface of zeolite crystallites are formed in pores during polycondensation. It has been established that the addition of Pd affects the redox, acidic, and catalytic properties of Cu-ZSM-5, but this effect does not always have a positive effect on the selectivity of the process with respect to liquid oxygenates: methanol and formic acid. Among the bimetallic catalysts, the most active and selective for liquid oxidation products was the Cu/Pd-ZSM-5 catalyst synthesized by introducing [Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> ions after Pd<sup>2+</sup> ions. It is assumed that its catalytic characteristics are associated with the lower strength of the Cu<sup>2+</sup>-LAS and with the greater resistance of isolated Cu<sup>2+</sup> ions and polynuclear PdO-like clusters to reduction compared to the sample obtained by the simultaneous introduction of Cu<sup>2+</sup> and Pd<sup>2+</sup> ions.

**Keywords:** Cu-ZSM-5, palladium, peroxide oxidation of methane, biomimetic catalyst