

Салаев Михаил Анатольевич

**МИКРОКИНЕТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ
ПРОЦЕССА ПАРЦИАЛЬНОГО ОКИСЛЕНИЯ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ В
ГЛИОКСАЛЬ НА СЕРЕБРОСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ**

02.00.04 – физическая химия

Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата
химических наук

Работа выполнена на кафедре физической и коллоидной химии государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Томский государственный университет»

Научный руководитель:

Доктор химических наук, профессор

Курина Лариса Николаевна

Официальные оппоненты:

Доктор химических наук, профессор

Кравцов Анатолий Васильевич

Кандидат химических наук

Галанов Сергей Иванович

Ведущая организация:

Российский университет дружбы народов, г. Москва

Защита состоится «30» декабря 2010 г. в 12.00 час. в ауд. 311 на заседании диссертационного совета Д 212.267.06 в Томском государственном университете по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина 36, факс (3822) 529-895.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Томского государственного университета.

Автореферат разослан «29» ноября 2010 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 212.267.06,
кандидат химических наук, доцент



Т.И. Изаак

Актуальность работы. Разработка и внедрение новых каталитических технологий в настоящее время осуществляется на основании детального исследования механизма и кинетики протекающих процессов. Продуктами сильно экзотермических гетерогенных каталитических реакций, одной из которых является процесс парциального окисления этиленгликоля в глиоксаль, реализующийся в промышленности на массивных и нанесенных медных и серебряных катализаторах, являются высоко реакционноспособные вещества, свойства которых (например, способность к полимеризации) не позволяют применять традиционные методы исследования кинетики и механизма. В связи с этим значительное внимание уделяется новым подходам, в которых при получении выражений для скорости исследуемого процесса используется набор данных, полученных с применением комплекса физико-химических методов исследования состава, структуры и свойств катализатора, а также квантово-химических методов расчета ключевых реакций, совокупность которых описывает изучаемый процесс. Кинетические выражения, полученные с учетом представлений о протекании процессов на атомарном уровне, могут быть использованы при составлении макрокинетической модели и математическом моделировании исследуемых гетерогенных каталитических процессов.

В настоящее время значительную популярность приобрели методы микрокинетики, позволяющие выводить выражения для кинетики исследуемого процесса на основе данных «surface science» исследований с применением методов физико-химического исследования реакционноспособных поверхностных интермедиатов, статистической термодинамики и квантовой химии. Информация о промежуточных реакционно-способных соединениях позволяет в максимальной степени приблизить получаемые выражения скорости процесса к реально наблюдаемым закономерностям, что, в свою очередь, обеспечивает корректное масштабирование процесса до промышленных условий. Корректная микрокинетическая модель пригодна для определения роли макрофакторов в исследуемых процессах, поскольку адекватно описывает основные параметры процессов во всем диапазоне условий их реализации.

Указанные подходы ранее не применялись для процесса парциального окисления этиленгликоля в глиоксаль. В рамках освоения технологии получения глиоксаля парциальным каталитическим окислением этиленгликоля на высокоэффективных катализаторах нового поколения актуальность настоящей работы, направленной на изучение механизма и кинетических закономерностей процесса, не вызывает сомнений.

Целью настоящей работы является разработка микрокинетической модели процесса парциального окисления этиленгликоля в глиоксаль на серебряносодержащих катализаторах с использованием данных физико-химических исследований поверхностных интермедиатов, а также методов статистической термодинамики и квантовой химии.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Разработка микрокинетической модели процесса парциального окисления этиленгликоля в глиоксаль на серебряносодержащих катализаторах на основе литературных данных и результатов проведенных экспериментальных исследований в широком диапазоне условий.
2. Детализация механизма взаимодействия реагентов, участвующих в процессе парциального окисления этиленгликоля в глиоксаль, с активным центром, представляющим собой четырехатомный кластер серебра, и определение структуры образующихся интермедиатов с использованием методов теории функционала плотности.
3. Определение роли физических макрофакторов в процессе парциального окисления этиленгликоля в глиоксаль на серебряносодержащих катализаторах на примере теплопроводности реакционной смеси и каталитического слоя.
4. Определение роли химических макрофакторов в процессе парциального окисления этиленгликоля в глиоксаль на серебряносодержащих катализаторах на примере

взаимодействия с основными газообразными продуктами процесса (водород и оксиды углерода).

Научная новизна. Впервые на основе литературных данных и результатов проведенных экспериментальных исследований разработана микрокинетическая модель процесса парциального окисления этиленгликоля в глиоксаль на серебросодержащих катализаторах, позволяющая оценить кинетические параметры основной реакции.

Впервые для процесса парциального окисления этиленгликоля в глиоксаль на серебросодержащих катализаторах с использованием методов теории функционала плотности проведены квантово-химические расчеты взаимодействий активного центра, представляющего собой четырехатомный кластер серебра, с основными реагентами. Рассчитаны структуры переходных состояний, энергии активации и энергетические профили для основных маршрутов превращения этиленгликоля.

Впервые исследована роль физических и химических макрофакторов в процессе парциального окисления этиленгликоля в глиоксаль на серебросодержащих катализаторах. Показано, что введение водорода в исходную парогазовую смесь позволяет снизить температуру формирования активной поверхности катализатора и обеспечить «мягкий» режим зажигания каталитического слоя. Установлено, что монооксид углерода участвует в процессах «блокировки» активных центров на поверхности катализатора, снижая конверсию исходных веществ.

Практическая значимость работы заключается в углублении представлений о механизме процесса парциального окисления этиленгликоля в глиоксаль на серебросодержащих катализаторах. Использование методов теории функционала плотности позволило определить переходные состояния, маршруты реализации основных и побочных реакций в изучаемом процессе. Выведенные кинетические уравнения могут быть использованы при макрокинетическом и математическом моделировании процесса парциального окисления этиленгликоля в глиоксаль. Результаты определения роли физических и химических макрофакторов в изучаемом процессе являются необходимыми для реализации процесса в промышленном масштабе.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Микрокинетическая модель процесса парциального окисления этиленгликоля в глиоксаль на серебросодержащих катализаторах, полученная на основе теоретических и экспериментальных исследований.
2. Энергетическая диаграмма основных маршрутов превращения этиленгликоля. Структурные, спектральные и термодинамические характеристики систем, содержащих кластер серебра и адсорбированные молекулы и/или интермедиаты, на уровнях теории HF/DGDZVP и B3LYP/DGDZVP.
3. Роль водорода в снижении температуры перехода процесса в адиабатический режим и обеспечении выделения тепла в системе для ведения процесса в адиабатических условиях.
4. Роль CO в изучаемом процессе, заключающаяся в конкурентной адсорбции на окисленных участках поверхности катализатора, что препятствует восстановлению ионных форм серебра водородом, снижая конверсию этиленгликоля и выход целевого продукта.

Личный вклад автора. Личный вклад автора состоял в общей постановке задач, выполнении экспериментальных исследований, проведении расчетов с использованием методов статистической термодинамики и квантовой химии, анализе и интерпретации полученных результатов, написании публикаций.

Апробация работы. Результаты работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях: XVII, XVIII, XIX International Conference on Chemical Reactors “CHEMREACTOR” (2006, Athens, Greece; 2008, Malta; 2010, Vienna, Austria), XLVII-ая Международная научная студенческая конференция «Студент и научно-технический прогресс» (2009, г. Новосибирск), 2-ая школа-конференция молодых ученых

“Функциональные наноматериалы в катализе и энергетике” (2009, г. Екатеринбург), 6th World congress on oxidation catalysis (2009, Lille, France), International-Mexican Congress on Chemical Reaction Engineering (2010, Ixtapa-Zihuatanejo, México).

Работа выполнялась при финансовой поддержке Федерального агентства по науке и инновациям (грант ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России 2007-2012 гг.», ГК № 02.523.12.3023); Федерального агентства по образованию (грант ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России», ГК № П998); Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере (ГК № 4861/p7341, ГК № 6581/p7341); в рамках хоздоговора №2147 с ОАО «ФНПЦ «Алтай».

Публикации. Основные результаты работы опубликованы в 10 работах, в том числе, 2 статьях, рекомендованных перечнем ВАК.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения, списка цитируемой литературы. Материал работы изложен на 140 страницах, включая 25 таблиц, 18 рисунков и список литературы из 239 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Объекты и методы исследования. В настоящей работе использовано два типа серебрясодержащего катализатора. Образец нанесенного катализатора (4,5 % мас. Ag) был приготовлен золь-гель методом. Активный компонент, стабилизированный полифосфатом, на поверхности носителя организовывается в виде нейтральных и заряженных кластеров серебра типа Ag_4 , Ag_4^{2+} , Ag_2^+ , Ag_6 , Ag_8^{2+} , а также в виде частиц с распределением по размерам $5 \div 20$ нм [1].

Образец поликристаллического серебряного катализатора получен электролизом расплавов солей нитратов щелочных металлов, содержащих $AgNO_3$, в Институте высокотемпературной электрохимии УрО РАН (г. Екатеринбург). Удельная поверхность поликристаллического катализатора, измеренная с помощью адсорбции азота, составляла $0,5 \text{ м}^2/\text{г}$.

Каталитическая активность образцов изучалась на проточной каталитической установке с неподвижным слоем катализатора. Анализ газообразных и жидких продуктов осуществлялся с применением методов газовой и высокоэффективной жидкостной хроматографии на хроматографах «Кристалл-5000.1» и Agilent 1200.

Для квантово-химических расчетов использована кластерная модель, представляющая собой систему, содержащую четырехатомный кластер серебра, имеющий плоскую геометрию, и газофазную молекулу и/или интермедиат(ы). Молекула и/или интермедиат(ы) помещались над поверхностью кластера в четырех положениях – «ator» (A), «bridge» (B), «hollow, above» (C), «hollow, in-plane» (D) (Рис. 1). В исходных структурах адсорбаты в положениях «ator», «bridge» и «hollow, in-plane» размещались на расстояниях не менее 1.4 \AA . Расстояние между соседними атомами серебра в исходной структуре составляло 4.086 \AA .

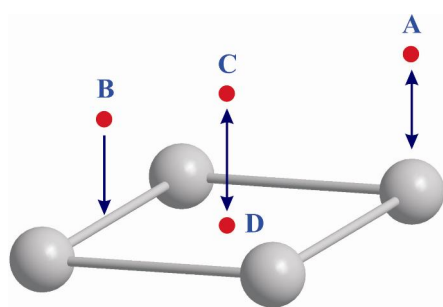


Рисунок 1 – Схема исходной системы для расчетов

Для сравнения выполнен расчет исходного состояния кластера серебра, в котором атомы размещены в вершинах тетраэдра с теми же геометрическими параметрами. Расчеты выполнены на уровнях теории HF/DGDZVP и B3LYP/DGDZVP. Геометрия всех полученных структур полностью оптимизирована. Во всех случаях проверена природа стационарной точки посредством расчетов колебательных частот. Большая часть оптимизированных структур соответствовала глобальному энергетическому минимуму и имела только действительные частоты. Термодинамические

параметры рассчитываемых систем были скорректированы с учетом нулевой колебательной энергии и приведены к нормальным условиям (298.15 К, 1 атм) с использованием термических поправок к энтальпии и свободной энергии. Отсутствие мнимых колебательных частот подтверждало основное состояние системы. Для случаев, когда структура имела мнимые частоты, проводился IRC расчет для определения наличия переходного состояния. Энергия адсорбции молекул на поверхности кластера определялась как разность полной энергии системы молекула/поверхность и суммы энергий изолированной молекулы и кластера серебра.*

Внешнедиффузионный режим реализации процесса парциального окисления этиленгликоля в глиоксаль на серебросодержащих катализаторах. В сопоставимых условиях проведена оценка каталитической активности массивного и нанесенного золь-гель катализаторов. Показано, что нанесенный катализатор проявляет высокую селективность по глиоксалу в выбранном диапазоне температур, минимально участвуя в неселективных процессах. Выходы газообразных продуктов (главным образом, водорода и оксидов углерода) для нанесенного катализатора значительно меньше, чем в случае массивных катализаторов. Кроме того, в отличие от массивного катализатора при использовании нанесенного образца процесс характеризуется высокой стабильностью и устойчивостью к действию окислительно-восстановительной среды. Показано, что в низкотемпературной области для массивного серебра наблюдается более высокая селективность по глиоксалу при низких значениях конверсии исходных веществ, чем в режиме внешней диффузии (50 и 35 %, соответственно). Это в совокупности с проблемами разделения водных смесей этиленгликоля и глиоксаля не позволяет использовать указанный режим для промышленной реализации процесса. Тем не менее, зависимости основных показателей процесса для двух изучаемых катализаторов от температуры носят схожий характер, что позволяет говорить о близости механизмов участия серебра в различном состоянии в изучаемом процессе. Таким образом, дальнейшие исследования проводились на нанесенном катализаторе.

На рисунке 2 представлены данные, отражающие типичный экспериментальный температурный профиль, полученный при лабораторных исследованиях нанесенного катализатора (Рис. 2а), а также соответствующий профиль конверсии этиленгликоля (Рис. 2б). В ходе экспериментов использовался следующий мольный состав реакционной смеси: $(\text{CH}_2\text{OH})_2:\text{H}_2\text{O}:\text{O}_2:\text{N}_2 = 1.0:3.4:1.2:10$ для лабораторного масштаба. Высота слоя катализатора в представленном эксперименте составила 20 мм, средний диаметр частиц катализатора – 0,75 мм. В эксперименте температура печи изменялась от 523 до 683 К с шагом 10 К и выдержкой в течение 10 мин при каждой температуре. Температура входного потока реагентов поддерживалась постоянной и равной 523 К. Профиль на рисунке 2а разделен на три зоны в соответствии с режимами реализации процесса.

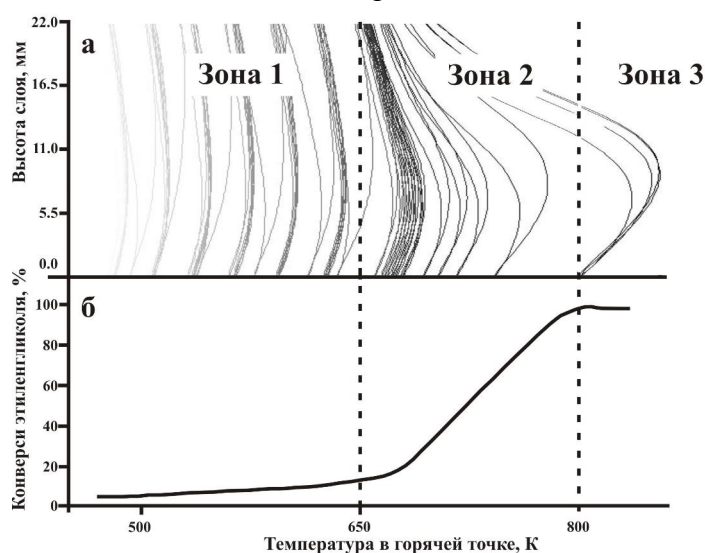


Рисунок 2 – Типичный экспериментальный профиль температур и соответствующий ему профиль конверсии этиленгликоля

* Расчеты выполнены автором с использованием программного пакета Gaussian'03 в Томском государственном педагогическом университете при участии д.х.н., профессора Полещука О.Х.

Температурные профили *зоны 1* соответствуют кинетической области. Анализ продуктов методом ВЭЖХ показал, основными продуктами здесь являются глиоксаль, гликолевый альдегид, формальдегид, что свидетельствует о наличии одноцентровой адсорбции этиленгликоля наряду с двухцентровой. В этих условиях следует ожидать высокой степени покрытия поверхности катализатора молекулами адсорбированного спирта, что не позволяет вновь налетающим из газовой фазы молекулам адсорбироваться на поверхности катализатора.

Зажигание катализатора происходило в условиях, когда каталитический слой прогревался полностью (Рис. 2а, *зона 2*). При этих условиях по длине реактора наблюдается неоднородный профиль температур, что связано с резким увеличением скорости экзотермических процессов, в частности, горением водорода, глубоким окислением этиленгликоля и др. При реализации нестационарного режима процесса динамика изменения температурных кривых при постоянной температуре реакторной печи обусловлена влиянием макрофакторов (диффузия, теплопроводность и др.), приводящих к постепенной перестройке и формированию активной поверхности катализатора. Преимущественное двухцентровое взаимодействие этиленгликоля обеспечивает повышение селективности по целевому продукту. При достижении «light-off» температуры наблюдается резкое повышение выходов водорода и оксидов углерода. В ходе экспериментов установлено, что температура зажигания массивного серебряного катализатора на 80-100 К ниже, чем для нанесенного, что может быть также связано с его большей суммарной активностью, главным образом, в направлении глубокого окисления этиленгликоля. Диффузионные ограничения в этой зоне становятся более существенными. Процессы торможения адсорбцией этиленгликоля, характерные для *зоны 1*, не наблюдаются. Преобладающим продуктом становится глиоксаль, содержание гликолевого альдегида и формальдегида снижается (до 1 %). Наблюдается образование небольших количеств органических кислот. Основное количество тепла, необходимое для обеспечения адиабатических условий реализации процесса, выделяется за счет окисления водорода.

В *зоне 3* процесс реализуется в стационарном режиме (Рис. 2). В условиях внешней диффузии селективность по глиоксалу и конверсии исходных веществ достигают высоких значений (80 и 100%, соответственно) за счет резкого увеличения скорости селективного превращения этиленгликоля. Наблюдается слабая зависимость скорости реакции от температуры и значительный перепад между температурой в каталитическом слое и температурой реакционной смеси, входящей в каталитический слой. С практической точки зрения существует несколько преимуществ реализации процесса синтеза глиоксаля парциальным окислением этиленгликоля во внешнедиффузионном режиме по сравнению с кинетическим. Ввиду того, что смесь этиленгликоля, глиоксаля и воды сложно разделять на индивидуальные компоненты, кинетический режим реализации процесса является менее предпочтительным. Кроме того, прямой рецикл смеси продуктов в реактор невозможен ввиду высокой реакционной способности молекул глиоксаля. При температурах выше 370 К в испарительной системе происходит полимеризация и/или поликонденсация глиоксаля, непрореагировавшего этиленгликоля, а также других реакционноспособных продуктов процесса (главным образом, формальдегида, гликолевого альдегида, органических кислот и др.). Важно отметить, что побочные реакции могут также протекать в кинетическом режиме.

Увеличение селективности процесса в диффузионном режиме связано, во-первых, с существенной разницей температур на активных и неактивных поверхностях. Для комплексных процессов, когда целевая реакция переходит в диффузионный режим, а побочные реакции осуществляются на неактивных поверхностях (стенки реактора, термопарный карман, опорная решетка, неактивный слой), это позволяет существенно увеличить селективность процесса. Повышению селективности также способствует низкая теплопроводность элементов каталитического слоя, позволяющая поддерживать

большой градиент температур между активными и неактивными поверхностями. Во-вторых, для побочных реакций, протекающих в кинетическом режиме на тех же центрах, что и целевая реакция, в условиях наличия диффузионных ограничений для целевой реакции, активность катализатора в большей степени влияет на побочные реакции. Это позволяет за счет изменения активности катализатора управлять селективностью процесса.

Микрокинетическая модель процесса парциального окисления этиленгликоля в глиоксаль на серебросодержащих катализаторах

С учетом экспериментальных данных по составу продуктов, а также на основе представлений о механизме реализации процесса синтеза глиоксаля окислением этиленгликоля на серебре [2-5], а также данных по физическому и химическому взаимодействию серебра с участниками процесса механизм может быть описан следующей совокупностью реакций (Таблица 1). При микрокинетическом моделировании использованы допущения о том, что (1) изучаемые реакции имеют механизм, описываемый в рамках кинетики Лэнгмюра-Хиншельвуда, (2) элементарные реакции являются микроскопически обратимыми, (3) все активные центры являются идентичными и число активных центров является постоянным при любых условиях реакции, (4) каждое промежуточное соединение покрывает только один активный центр, и все взаимодействия между интермедиатами практически отсутствуют.

Согласно литературным данным [2-5] лимитирующими реакциями будут процессы дегидрирования и окисления 2-оксоэтокси-частицы, приводящие к образованию целевого продукта, а также CO_2 через поверхностный формиат. Отсутствие в предлагаемом механизме стадий образования некоторых побочных продуктов связано с необходимостью упрощения конечных уравнений кинетической модели процесса.

Таблица 1 – Механизм реакции, уравнения для скоростей и равновесия, использованные в микрокинетическом моделировании

№.№	Стадия процесса	Выражение для степени покрытия/скорости реакции
1.	$(\text{CH}_2\text{OH})_2 + 2\text{Z} = \text{Z}_2(\text{CH}_2\text{OH})_2$	$\theta_{\text{Z}_2(\text{CH}_2\text{OH})_2} = K_1 \cdot P_{(\text{CH}_2\text{OH})_2} \cdot \theta_z^2$
2.	$\text{O}_2 + \text{Z} = \text{ZO}_2$	$\theta_{\text{ZO}_2} = K_2 \cdot P_{\text{O}_2} \cdot \theta_z$
3.	$\text{ZO}_2 + \text{Z} = 2\text{ZO}$	$\theta_{\text{ZO}} = (K_2 \cdot K_3 \cdot P_{\text{O}_2})^{1/2} \cdot \theta_z$
4.	$\text{Z}_2(\text{CH}_2\text{OH})_2 + \text{ZO} = \text{Z}_2(\text{CH}_2\text{O})_2 + \text{ZH}_2\text{O}$	$\theta_{\text{Z}_2(\text{CH}_2\text{O})_2} = K_1 \cdot (K_2 \cdot K_3)^{1/2} \cdot K_4 \cdot K_9 \cdot \frac{P_{(\text{CH}_2\text{OH})_2} \cdot P_{\text{O}_2}^{1/2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}} \theta_z^2$
5.	$\text{Z}_2(\text{CH}_2\text{O})_2 = \text{Z}(\text{OCHCH}_2\text{O}) + \text{ZH}$	$\theta_{\text{Z}(\text{OCHCH}_2\text{O})} = K_1 \cdot (K_2 \cdot K_3)^{1/2} \cdot K_4 \cdot K_5 \cdot K_9 \cdot K_{10}^{1/2} \frac{P_{(\text{CH}_2\text{OH})_2} \cdot P_{\text{O}_2}^{1/2}}{P_{\text{H}_2\text{O}} \cdot P_{\text{H}_2}} \theta_z$
6.	$\text{Z}(\text{OCHCH}_2\text{O}) = (\text{CHO})_2 + \text{ZH}$	$r_6 = k_{ef,1} \cdot \left(\frac{P_{(\text{CH}_2\text{OH})_2} \cdot P_{\text{O}_2}}{P_{\text{H}_2}^{1/2} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}} - \frac{P_{(\text{CHO})_2} \cdot P_{\text{H}_2}^{1/2}}{K_{np,1}} \right) \cdot \theta_z$, $k_{ef,1} = k_6 \cdot K_1 \cdot (K_2 \cdot K_3)^{1/2} \cdot K_4 \cdot K_5 \cdot K_9 \cdot K_{10}^{1/2}$, $K_{np,1} = K_1 \cdot (K_2 \cdot K_3)^{1/2} \cdot K_4 \cdot K_5 \cdot K_6 \cdot K_9 \cdot K_{10}$
7.	$\text{Z}(\text{OCHCH}_2\text{O}) + \text{ZO} = \text{ZHCOO} + \text{H}_2\text{CO} + \text{Z}$	$r_7 = k_{ef,2} \cdot \left(\frac{P_{(\text{CH}_2\text{OH})_2} \cdot P_{\text{O}_2}}{P_{\text{H}_2}^{1/2} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}} - \frac{P_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{H}_2}^{1/2} \cdot P_{(\text{CH}_2\text{O})}}{K_{np,2}} \right) \cdot \theta_z^2$, $k_{ef,2} = k_7 \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4 \cdot K_5 \cdot K_9 \cdot K_{10}^{1/2}$, $K_{np,2} = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4 \cdot K_5 \cdot K_7 \cdot K_8 \cdot K_9 \cdot K_{10}$

8.	$ZHCOO = CO_2 + ZH$	$\theta_{ZHCOO} = \frac{P_{CO_2} \cdot P_{H_2}^{1/2} \cdot \theta_z}{K_8 \cdot K_{10}^{1/2}}$
9.	$ZH_2O = H_2O + Z$	$\theta_{ZH_2O} = \frac{1}{K_9} \cdot P_{H_2O} \cdot \theta_z$
10.	$2ZH = H_2 + 2Z$	$\theta_{ZH} = \left(\frac{P_{H_2}}{K_{10}} \right)^{1/2} \cdot \theta_z$
$\theta_z = 1 - \theta_{Z_2(CH_2OH)_2} - \theta_{ZO_2} - \theta_{ZO} - \theta_{Z_2(CH_2O)_2} - \theta_{ZH_2O} - \theta_{ZH} - \theta_{Z(O=CHCH_2O)} - \theta_{Z(HCOO)}$		

Z – активный центр поверхности катализатора, $Z_2(CH_2OH)_2$ и $Z_2(CH_2O)_2$ – двухцентровая адсорбция этиленгликоля и этилендиокси-частицы, соответственно, ZH , $ZHCOO$, $Z(O=CHCH_2O)$, ZO , ZO_2 – адсорбированные на поверхности атомарный водород, формиат-частица, 2-оксоэтокси-частица, атомарный и молекулярный кислород, соответственно, K_i – константы адсорбционного равновесия соответствующих стадий, рассчитанные из молекулярных парциальных функций; k_i – константы скорости, r_i – скорости реакций лимитирующих стадий процесса.

Полученные выражения для скоростей стадий 6 и 7 выбранного механизма достаточно адекватно описывают наблюдаемые явления (в частности, значительное влияние ингибирующей силы, также подтверждающееся экспериментально). Указанные выражения содержат константы адсорбционного равновесия, одним из способов определения которых является расчет с использованием методов статистической термодинамики. Для проведения подобных расчетов помимо данных по колебательным спектрам для каждого компонента выбранного механизма используются данные об энергиях основного состояния соответствующих форм. Рассчитать этот показатель можно с использованием методов теории функционала плотности.

Результаты расчетов энергий взаимодействия и основного состояния газофазных и адсорбированных компонентов процесса парциального окисления этиленгликоля в глиоксаль на серебросодержащих катализаторах с использованием методов теории функционала плотности. В рамках настоящей работы на уровнях теории HF/DGDZVP и V3LYP/DGDZVP определены структурные, спектральные и термодинамические характеристики систем, содержащих кластер серебра Ag_4 и адсорбаты (интермедиаты), совокупность которых образует использованный для микрокинетического моделирования механизм. Показано, что оцененные параметры индивидуальных газофазных молекул удовлетворительно описываются на уровне теории HF/DGDZVP и хорошо коррелируют с экспериментальными данными для уровня теории V3LYP/DGDZVP.

На примере взаимодействия четырехатомного кластера серебра ($E_{Ag_4} = -20798,00261$ а.е.) с молекулярным и атомарным кислородом показана высокая предсказательная способность уровня теории V3LYP/DGDZVP. По результатам расчетов определены энергии основного состояния, а также места на поверхности, наиболее предпочтительные для адсорбции (Таблица 2). Полученные данные хорошо согласуются с экспериментальными значениями. Таким образом, несмотря на то, что используемая кластерная модель не позволяет в полной мере описать неоднородную поверхность реального катализатора, межслоевые взаимодействия атомов, релаксацию приповерхностных слоев и др., и предназначена для имитации участка поверхности катализатора (например, активный центр, образованный кластером из атомов серебра), она позволила получить адекватные и имеющие физический смысл значения энергий взаимодействия компонентов процесса с серебром.

Таблица 2 – Результаты квантово-химических расчетов для процесса парциального окисления этиленгликоля в глиоксаль (B3LYP/DGDZVP)

Рассчитываемая система	$E_{(i)}$, а.у.	$E_{(rad)}$, а.у.	TE, а.у.
Химическая адсорбция			
$Ag_4 + O_{(bridge)}$	-	-74,9808133	-20873,1959938
$Ag_4 + O_{(atop)}$	-	-74,9808133	-20873,1739922
$Ag_4 + O_{(hollow)}$	-	-74,9808133	-20873,1914162
$Ag_4 + EDO_{(atop)}$	-	-229,0488961	-21027,0915874
$Ag_4 + 2OEO_{(atop)}$	-	-228,3937144	-21026,4880023
$Ag_4 + H_{(atop)}$	-	-0,500534628	-20798,5801483
$Ag_4 + CO_{3(atop)}$	-	-263,6785991	-21061,8774616
$Ag_4 + HCOO_{(bridge)}$	-	-189,1154774	-20987,2392178
Физическая адсорбция			
$Ag_4 + O_{2(hollow, above, singlet)}$	-150,2889675	-	-20948,3562707
$Ag_4 + EG_{(atop)}$	-230,2863191	-	-21028,3051076
$Ag_4 + H_2O_{(atop)}$	-76,43584321	-	-20874,4552158
$Ag_4 + H_{2(atop)}$	-1,176160392	-	-20799,1814933
$Ag_4 + CO_{2(atop)}$	-188,6161784	-	-20986,6190848
$Ag_4 + CO_{(atop)}$	-113,3279921	-	-20911,3491229
Сложные системы			
Рассчитываемая система	$E_{(i)}$, а.у.	$E_{(rad)}$, а.у.	TE, а.у.
$Ag_4 + 1O_{(atop)} + 1O_{(bridge)}$	0	-149,9616266	-20948,3699387
$Ag_4 + 1O_{(bridge)} + H_2(hollow, above)$	-1,176160392	-74,9808133	-20874,3728759
$Ag_4 + 1O_{(atop)} + 1H_{(atop)}$	0	-75,48134792	-20873,7789869
$Ag_4 + 1O_{(hollow)} + H_2O_{(atop)}$	-76,43584321	-74,9808133	-20949,6360228
$Ag_4 + 1O_{(bridge)} + CO_{2(hollow, above)}$	-188,6161784	-74,9808133	-21061,8774571
$Ag_4 + 1O_{(bridge)} + CO_{(above)}$	-113,3279921	-74,9808133	-20986,5916060
$Ag_4 + 1O_{(bridge)} + EG_{(hollow, above)}$	-230,2863191	-74,9808133	-21103,5052282
$Ag_4 + 1O_{(atop)} + EDO_{(atop)}$	0	-304,0297094	-21102,2762345
$Ag_4 + 1O_{(hollow)} + 2OEO_{(atop)}$	0	-303,3745277	-21101,6676005

Здесь $E_{(i)}$ – энергия основного состояния газофазных молекул, $E_{(rad)}$ – энергия адсорбированных радикалов, TE – полная энергия рассчитываемой системы; EDO, 2OEO – этилендиокси- и 2-оксоэтокси-частицы.

На основании полученных результатов построены энергетические профили основных превращений, совокупность которых образует использованный в настоящей работе механизм. На рисунке 3 представлена результирующая энергетическая диаграмма, на которой отмечены взаимодействия ключевых компонентов процесса парциального окисления этиленгликоля в глиоксаль на серебросодержащих катализаторах. Диаграмма отражает протекание процессов образования глиоксаля и CO_2 при участии атомов кислорода, адсорбированных в различных положениях. Процесс образования глиоксаля протекает посредством взаимодействия исходных веществ с атомом кислорода, находящимся в энергетически более выгодном положении («bridge»). Образование CO_2 осуществляется при участии атома кислорода, адсорбированного в положении «hollow». Подобное разделение атомов кислорода хорошо согласуется с представлениями об участии трех форм кислорода (O_α , O_β и O_γ) в окислительных процессах, реализующихся на серебре.

Учитывая литературные данные по механизму процесса превращения метанола в формальдегид [6] можно предположить, что для использованной модели атом кислорода в положении «bridge» соответствует форме адсорбированного кислорода типа O_γ , фактически отвечающей за процессы прямого дегидрирования. Атомарный кислород в положении «hollow» может выполнять функции кислородного центра типа O_α , участвующего в процессах образования продуктов глубокого окисления. Соответственно,

атомарный кислород в положении «атор» (на диаграмме не представлен) может играть роль O_β , который, по сути, является донором вышеназванных форм кислорода.

Таким образом, по результатам выполненных на уровне теории B3LYP/DGDZVP расчетов взаимодействий участников процесса парциального окисления этиленгликоля в глиоксаль определены структуры поверхностных образований, предпочтительные места адсорбции реагентов. Полученные данные хорошо согласуются с имеющимися экспериментальными представлениями и могут быть использованы при расчетах параметров разработанной микрокинетической модели с использованием методов статистической термодинамики.

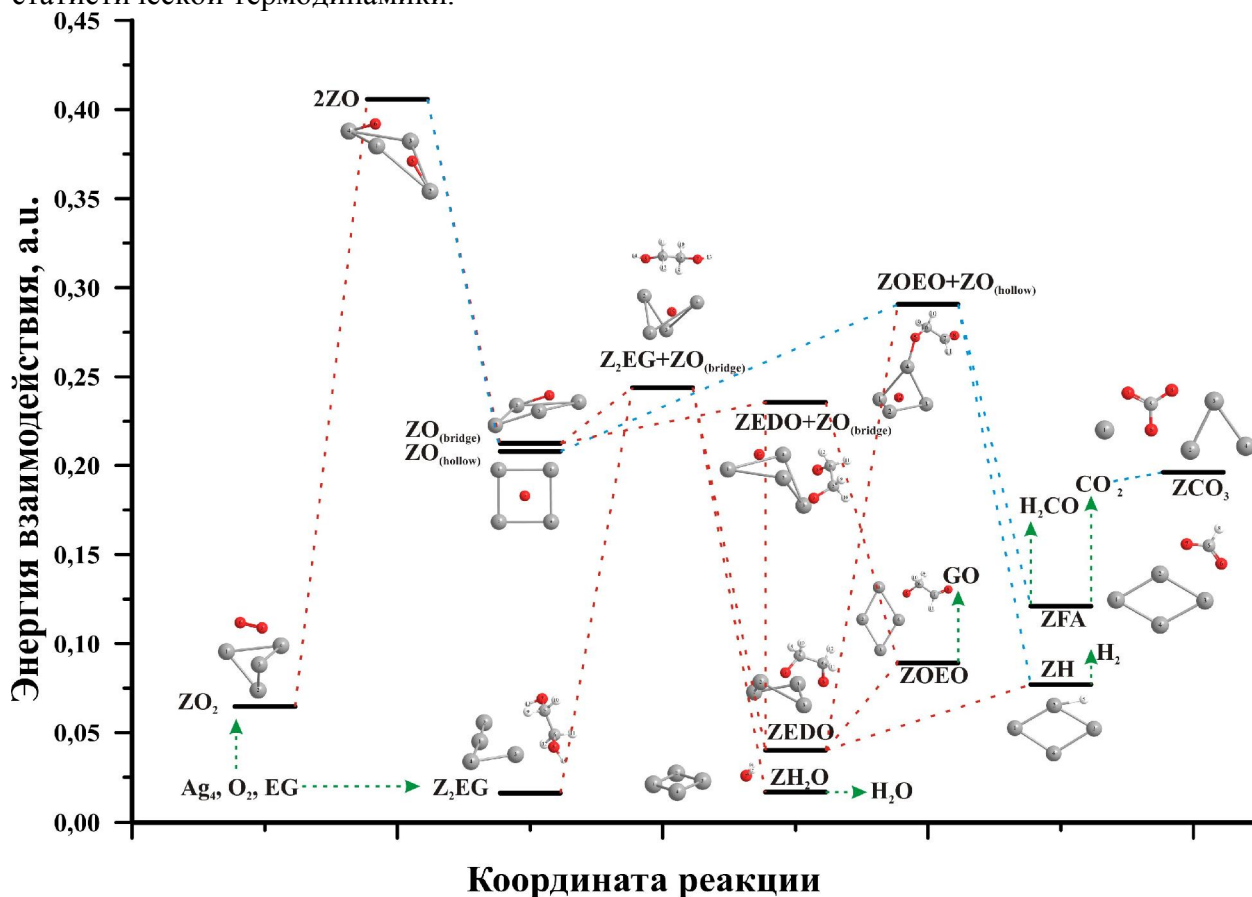


Рисунок 3 – Энергетическая диаграмма для выбранного механизма процесса парциального окисления этиленгликоля в глиоксаль

Результаты статтермодинамических расчетов и определения констант адсорбционного равновесия. Для статтермодинамических расчетов в предположении идеального газа были использованы литературные данные по колебательным частотам для газофазных молекул и адсорбированных форм и соответствующим ротационным константам. Используются данные по энергиям основного состояния, полученные на уровне теории B3LYP/DGDZVP ввиду большей точности последнего по сравнению с HF/DGDZVP. В таблице 3 представлены результаты расчета констант адсорбционного взаимодействия, а также результаты термохимических расчетов тепловых эффектов соответствующих реакций.

В целом, рассчитанные тепловые эффекты имеют адекватные значения и согласуются с экспериментом. Однако для молекулярного водорода получены заниженные значения теплового эффекта, что обусловлено структурой использованного базисного набора DGDZVP. В расчетах константы адсорбционного равновесия стадии адсорбции молекулярного кислорода использованы литературные данные ($\Delta H_{298} = -40$ кДж/моль [7]) ввиду того, что в настоящей работе определены тепловые эффекты диссоциативной адсорбции молекулярного кислорода.

Таблица 3 - Результаты статтермодинамических расчетов по определению констант адсорбционного равновесия

Стадия	Значение константы, Па ⁻¹	ΔH_{298} , кДж/моль	Стадия	Значение константы, Па ⁻¹	ΔH_{298} , кДж/моль
1	$2,30 \cdot 10^{-7}$	-36,81	6	$1,11 \cdot 10^5$	108,62
2	$4,50 \cdot 10^{-4}$	-168,89	7	$1,90 \cdot 10^{27}$	-212,65
3	$9,05 \cdot 10^5$	-87,34	8	14,0	95,86
4	$4,70 \cdot 10^8$	-125,91	9	$4,50 \cdot 10^6$	37,82
5	$2,30 \cdot 10^{-5}$	50,89	10	$9,61 \cdot 10^2$	-49,22

Результаты микрокинетического моделирования. На рисунке 4 представлены температурные зависимости рассчитанных степеней покрытий и энергии активации для стадии 6 использованного механизма. Степени покрытия всеми интермедиатами рассчитаны при составе парогазовой смеси 22,28 % этиленгликоля, 25,72 % кислорода, 18,09 % глиоксаля, 0,46 % CO₂, 30,69 % воды, 0,76 % формальдегида и 2 % водорода, соответствующим составу между входом и выходом реактора.

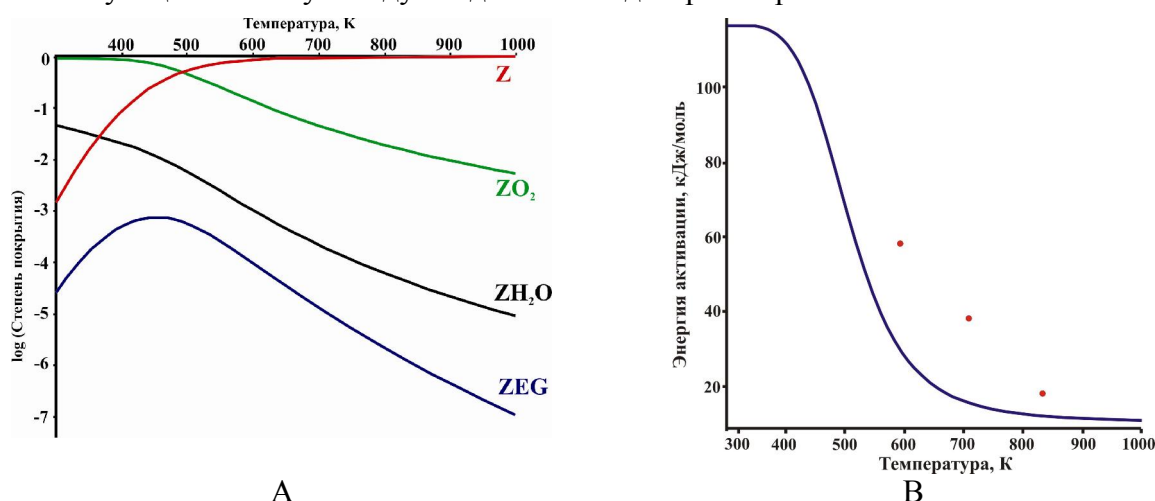


Рисунок 4 - Температурные зависимости степеней заполнения (А) и рассчитанной энергии активации для стадии 6 (В)

• - экспериментальные значения кажущейся энергии активации

Полученные температурные зависимости для степеней заполнения поверхности катализатора соответствующими формами хорошо согласуются с имеющимися представлениями. Так, диссоциативно адсорбированный кислород может принимать участие в процессах образования различных кислородных структур на поверхности катализатора (например, озониды). Энергия активации определена также с учетом рассчитанных степеней покрытия. Порядок реакции по этиленгликолю и кислороду определяется, как $\alpha_{EG} = 1$ и $\alpha_{O_2} = 1 - \theta_{ZO_2}$. Особенности процесса парциального окисления этиленгликоля в глиоксаль на серебросодержащих катализаторах не позволяют получить надежные и в достаточной степени, избавленные от влияния макрофакторов, кинетические данные, ввиду высокой экзотермичности процесса, высокой реакционной способности и склонности к полимеризации целевого продукта. Тем не менее, использованный математический аппарат позволяет обработать экспериментальные данные, полученные в неизотермических условиях, и рассчитать значения энергий активации лимитирующей стадии 6 для всех температурных зон реализации процесса. Расчетные значения энергии активации достаточно хорошо согласуются с типичными величинами для каждой температурной области.

Для упрощения использовано приближение MARI (англ. – “most abundant reaction intermediate” – «наиболее распространенная реакционная промежуточная форма») в предположении, что молекулярно адсорбированный кислород является наиболее

распространенной реакционной формой. Указанные упрощения позволяют получить адекватные температурные зависимости степеней заполнения, что в совокупности с данными квантово-химических расчетов указывает на общую адекватность предложенной

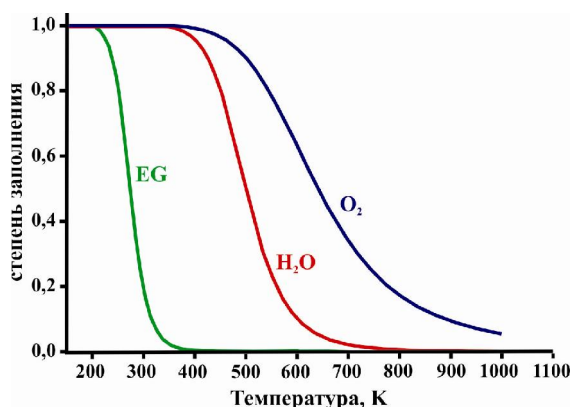


Рисунок 5 - Изобары хемосорбции при атмосферном давлении

микрокинетической модели и предположенного механизма изучаемого процесса. Полученная температурная зависимость степени заполнения хорошо согласуется с данными ряда экспериментальных исследований о низких степенях заполнения различными адсорбированными формами в зоне высоких температур. Кроме того, использование приближения MARI позволило в значительной степени упростить выражение для скорости лимитирующей стадии. Изобары хемосорбции указанных исходных сырьевых компонентов (этиленгликоль, кислород, вода), рассчитанные с использованием полученных значений констант адсорбционного

равновесия, также согласуются с имеющимися расчетными и экспериментальными данными (Рис. 5).

Исследование влияния роли физических и химических макрофакторов в процессе парциального окисления этиленгликоля в глиоксаль на нанесенном серебросодержащем катализаторе. В предыдущих разделах показано, что реализация процесса парциального окисления этиленгликоля в глиоксаль на серебросодержащих катализаторах в режиме внешней диффузии позволяет достигать более высоких значений выходов целевого продукта по сравнению с кинетическим режимом. Разработанная микрокинетическая модель дает наглядное представление о различных режимах реализации процесса. Для установления роли макроскопических факторов в зоне высоких температур необходимо исследовать влияние состава и теплопроводности исходной парогазовой смеси на показатели конверсии исходных веществ и селективности по целевому продукту. Существенное влияние оказывает также теплопроводность каталитического слоя.

Исследование влияния макрофакторов физической и химической природы в настоящей работе выполнено на примере изучения влияния теплопроводности сред (реакционная смесь и материал каталитического слоя), участвующих в каталитическом процессе синтеза глиоксаля парциальным окислением этиленгликоля. В качестве инертного разбавителя реакционной смеси вместо азота использовались гелий и CO₂. Показано, что варьирование теплопроводности исходной парогазовой смеси оказывает слабое влияние на показатели конверсии этиленгликоля и селективности по глиоксалу как для добавок гелия в реакционную смесь, так и для добавок диоксида углерода. Установлено, что при использовании гелия в качестве инертного разбавителя в реакционной смеси возможен переход побочных реакций в кинетический режим, что приводит к незначительному снижению конверсии этиленгликоля и повышает конверсию кислорода за счет увеличения подвижности его молекул (Рис. 6). Увеличение содержания CO₂ в исходной смеси более 80 % приводит к резкому повышению выхода CO₂ в продуктах превращения этиленгликоля с учетом вычитания фона. Это может быть связано с участием CO₂ в процессах образования различных поверхностных структур, вероятность формирования которых подтверждена с использованием квантово-химических методов расчета (рис. 3), и/или его накоплением на поверхности катализатора.

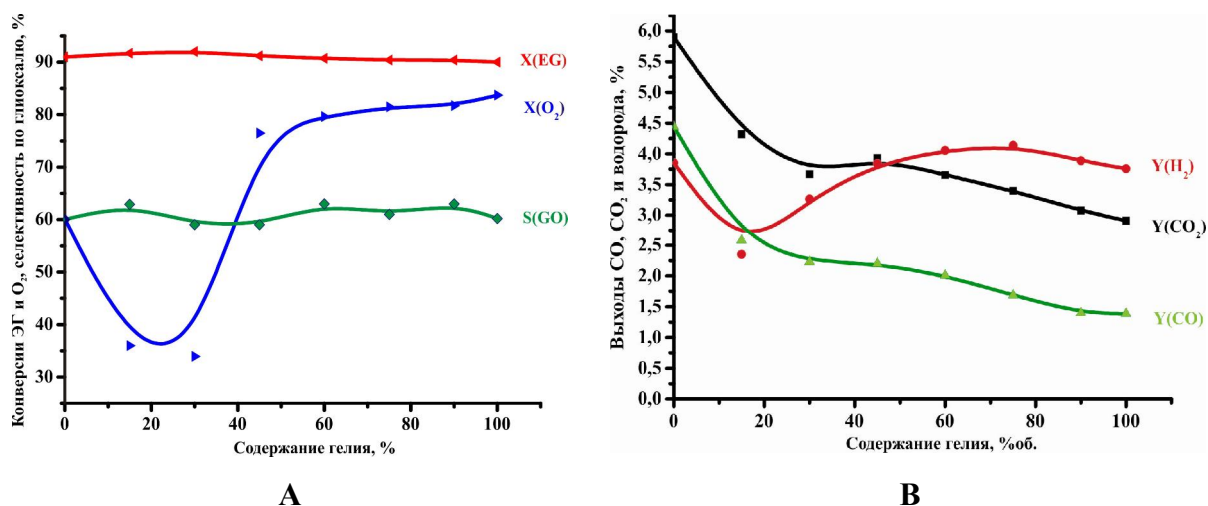


Рисунок 6 – Зависимость конверсий этиленгликоля (X(EG)) и кислорода (X(O₂)), а также селективности по глиоксалию (S(GO)) (А) и выходов (Y_i) CO, CO₂ и H₂ (В) от процентного содержания глиеля в исходной реакционной смеси

Влияние теплопроводности твердой фазы исследовано при использовании двух типов каталитических слоев. В первом случае слой поликристаллического серебряного катализатора распределялся над слоем нанесенного катализатора (использовано массовое соотношение 1:6), во втором случае указанные слои перемешивались. Благодаря лобовому разогреву в первой системе наблюдалось значительное снижение температуры зажигания каталитического слоя (до 585 К), в то время как для перемешанного слоя температура зажигания снижалась незначительно. При выходе процесса на стационарный режим в зоне высоких температур в первой системе наблюдается выход на адиабатические условия, сопровождающийся частичным спеканием верхнего слоя катализатора. Вероятно, при этом на поликристаллическом серебре образуются достаточно высокие выходы водорода (более 15 %), который, попадая на слой нанесенного катализатора, дожигается на нём. При этом наблюдаются низкие выходы целевого продукта (~25-27 %) и высокие выходы продуктов глубокого окисления (16,5 %об. CO и 21,5 %об. CO₂). Для смешанного слоя спекание верхней части слоя не наблюдалось. Выход глиоксалия составлял ~60 % при содержании оксидов углерода на уровне 7,6 %об. CO, а также 7,1 %об. CO₂ при 3%-ном выходе водорода. Равномерное распределение гранул более теплопроводного поликристаллического серебра по слою катализатора позволяет снизить температуру зажигания каталитического слоя. Однако характер процессов, протекающих на гранулах массивного серебра, обуславливает образование больших количеств побочных продуктов по сравнению с индивидуальным нанесенным катализатором.

Роль химических макрофакторов определялась путем исследования влияния взаимодействия катализатора с компонентами исходной реакционной смеси, являющимися основными побочными продуктами (водород и монооксид углерода). Содержание водорода в исходной смеси задавалось на уровне 5 и 10 % от рассчитанного количества азота при стандартном разбавлении реакционной смеси. Фоновые газы вычитались из полученных результатов. Кривая «0 % H₂» соответствует типичным условиям реализации изучаемого процесса и используется для сравнения. Все данные получены в неизотермических условиях, параметры в каждой точке определялись при достижении системой одного из стационарных состояний для соответствующих температурных зон. Показано, что выделение водорода наблюдалось в зоне температур зажигания используемого каталитического материала (Рис. 7). Установлено, что для случаев, когда в исходной смеси содержалось 5 и 10 %мол. водорода, наблюдается образование дополнительных количеств водорода (менее 1 %). Полученные данные свидетельствуют о том, что в условиях присутствия водорода в исходной смеси,

происходит генерация водорода соответствующими активными центрами поверхности катализатора. Выделяющееся при горении водорода тепло оказывается достаточным для обеспечения адиабатического режима в реакторе синтеза глиоксаля. Действие водорода,

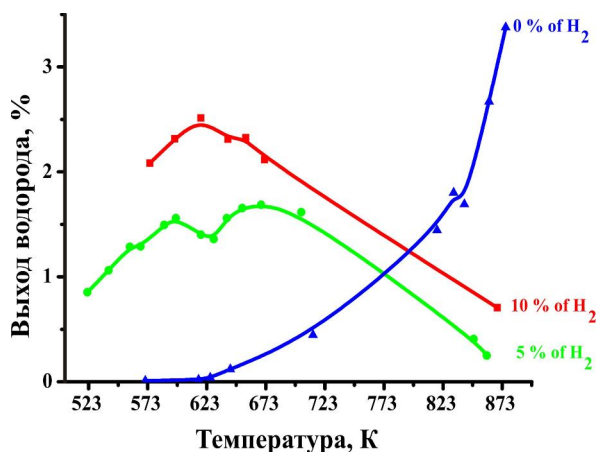


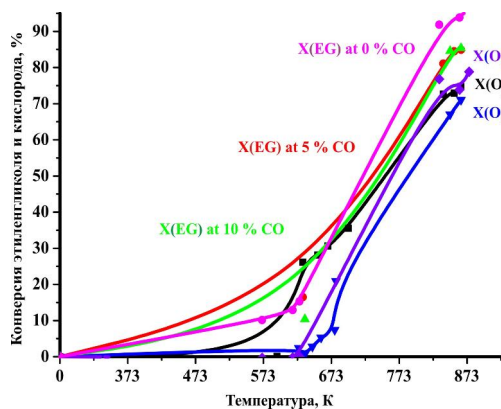
Рисунок 7 – Влияние содержания водорода в исходной смеси на выход водорода (значения представлены за вычетом фона)

добавляемого в исходную парогазовую смесь, по сути, заключается в формировании дополнительного количества селективных центров образования глиоксаля. Водород взаимодействует с фосфатом серебра с образованием кластеров и/или частиц Ag^0 , выступающих в качестве активных центров образования глиоксаля [8].

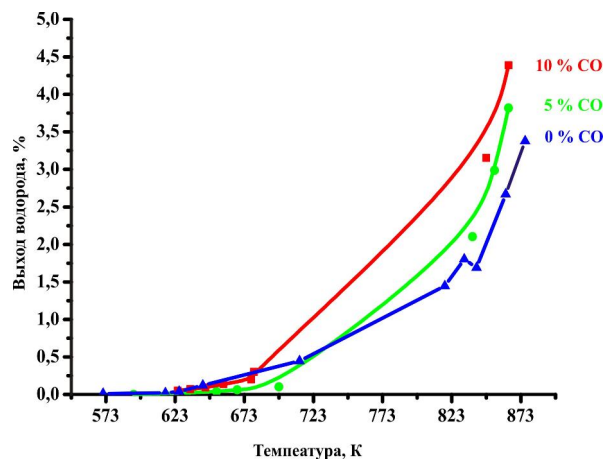
За счет действия дополнительно введенного в реакцию смесь водорода на поверхности катализатора при более низкой температуре образуются селективные центры окисления этиленгликоля до глиоксаля. Это приводит к понижению температуры загорания

каталитического слоя по сравнению со стандартными условиями. Необходимо отметить, что предварительное восстановление катализатора (до взаимодействия с окислительно-восстановительной реакционной смесью) в токе водорода не оказывает подобного эффекта. Таким образом, интенсификация процесса в зоне низких температур может быть обеспечена за счет введения в реакцию смесь небольших количеств водорода, участвующих в динамических переходах ионного и металлического состояний серебра ($Ag^+ \rightleftharpoons Ag^0$). Кроме того, функцией дополнительно введенного водорода в состав реакционной смеси является промотирование реакций его образования. При этом введение дополнительного количества водорода в исходную реакционную смесь позволяет снизить нагрузку на центры, ответственные за селективное превращение этиленгликоля в глиоксаль, при сохранении их производительности.

В настоящей работе исследование влияния добавок CO на основные показатели процесса проводилось по двум направлениям. В первой части экспериментов производилось замещение 5 и 10 % рассчитанного количества азота на CO в составе исходной реакционной смеси. Установлено, что высокое содержание CO в реакционной смеси приводит к снижению стабильности кластеров и/или наночастиц активного



А



В

Рисунок 8 – Влияние содержания CO в исходной реакционной смеси на конверсию исходных веществ и выход водорода

компонента, и, как следствие, снижению конверсии этиленгликоля (Рис. 8). При увеличении содержания СО в исходной парогазовой смеси наблюдается повышение выхода H_2 . Результаты проведенных квантово-химических расчетов показывают, что энергия взаимодействия молекулы СО с 4-х атомным кластером серебра превышает энергию взаимодействия последнего с водородом. Можно предположить, что выделение водорода в указанных системах осуществляется за счет преимущественного взаимодействия молекул СО с серебром, вытеснения водорода и «блокировки» активных центров. Кроме того, при введении СО в исходную смесь не наблюдается образование значительных дополнительных количеств СО (не более 0,5 %об.). Это может свидетельствовать о снижении нагрузки на активные центры, ответственные за генерацию СО, в указанных условиях.

С учетом результатов исследования влияния водорода можно сделать вывод, что H_2 и СО оказывают противоположное действие на процессы формирования активной поверхности наноструктурированного катализатора. Молекулы СО играют роль блокиратора активной поверхности, что приводит к снижению конверсии исходных реагентов. Это подтверждается уменьшением конверсии этиленгликоля в зоне температур зажигания каталитического слоя при увеличении содержания добавок монооксида углерода в исходной смеси.

Во второй части экспериментов исследовано взаимодействие поверхности катализатора с СО в присутствии малых количеств кислорода (5 %об.) в реакционной смеси (восстановительные условия). В ходе реализации процесса окисления СО установлено, что реакция инициируется в зоне температур зажигания катализатора для основного процесса. Это может быть связано со способностью катализатора «прирабатываться» к условиям ведения процесса (возможно, имеет место «эффект памяти поверхности»). В зоне зажигания катализатора в процессе синтеза глиоксаля (~623-673 К) наблюдается одновременное увеличение выхода CO_2 и конверсии O_2 , а также снижение выхода СО, что подтверждает наличие процесса окисления СО в этих условиях. Однако небольшие значения выхода CO_2 свидетельствуют о том, что на поверхности использованного в настоящей работе нанесенного серебряного катализатора процесс окисления СО протекает слабо, что обусловлено высокой селективностью катализатора по целевому продукту. Кроме того, вероятны процессы взаимодействия СО с активными центрами поверхности катализатора, приводящие к образованию относительно прочно адсорбированных форм, блокирующих активные центры.

В результате можно предположить следующий механизм процессов с участием СО и водорода на поверхности серебросодержащих катализаторов: молекула СО прочнее адсорбируется на частицах Ag и фосфатных структурах по сравнению с водородом. Однако монооксид углерода не способен осуществить восстановление ионов серебра, координированных фосфатом, до металлического состояния.

Таким образом, проведенное исследование подтверждает существенную роль химических макрофакторов в процессе парциального окисления этиленгликоля в глиоксаль на серебросодержащих катализаторах. Взаимодействия с побочными продуктами в ходе процесса приводят к формированию и перестройке активной поверхности катализатора, «блокировке» активных центров, частичной дезактивации и образованию нецелевых участков поверхности. Подготовка поверхности в мягких условиях (т.е. введение добавок газообразного водорода в реакционную смесь) обеспечит снижение температуры зажигания каталитического слоя, а также формирование большего числа селективных центров на поверхности катализатора.

ВЫВОДЫ

1. Впервые разработана микрокинетическая модель процесса парциального окисления этиленгликоля в глиоксаль на серебросодержащих катализаторах, на основании которой определены значения кинетических параметров лимитирующих стадий. Полученные значения хорошо согласуются с имеющимися экспериментальными результатами. На основании разработанной модели получена температурная зависимость распределения поверхностных форм и вызванное этим изменение кинетики протекающих процессов. Выведенные уравнения скорости для лимитирующих стадий подтверждаются экспериментально наблюдаемыми явлениями.
2. Показано, что использованная четырехатомная кластерная модель позволяет получать имеющие физический смысл и согласующиеся с экспериментом значения тепловых эффектов поверхностных превращений. Установлено, что уровень теории V3LYP/DGDZVP имеет хорошую предсказательную способность при относительно небольших затратах времени и компьютерных ресурсов и применим при расчетах систем, содержащих атомы серебра. Использованный уровень теории позволяет определить структуры поверхностных образований, переходные состояния, предпочтительные места адсорбции, а также параметры взаимодействия участников процесса. На основании полученных результатов составлены энергетические профили для основных маршрутов превращения этиленгликоля.
3. Установлено, что роль водорода в изучаемом процессе заключается в обеспечении выделения тепла в системе для ведения процесса в адиабатических условиях. Введение добавок водорода в состав реакционной смеси на стадии зажигания каталитического слоя позволяет снизить температуру перехода процесса в адиабатический режим, а также сформировать активную поверхность катализатора, содержащую большее количество селективных центров в процессе синтеза глиоксаля.
4. Предложен механизм «блокировки» активных центров, заключающийся в конкурентной адсорбции СО на окисленных участках поверхности катализатора, что препятствует восстановлению ионных форм серебра водородом, снижая выход целевого продукта. Полученные данные подтверждаются результатами проведенных квантово-химических расчетов.
5. Показано, что равномерное распределение теплопроводного материала по слою катализатора позволяет снизить температуру зажигания каталитического слоя. Однако характер процессов, протекающих на гранулах поликристаллического серебра, обуславливает снижение селективности по глиоксалью по сравнению с индивидуальным нанесенным катализатором.

Список цитируемой литературы.

1. Т.И. Изаак, О.В. Бабкина, И.Н. Лапин, Е.В. Леонова, О.В. Магаев, А.В. Данилов, А.С. Князев, В.А. Светличный, О.В. Водянкина, Г.М. Мокроусов, Н.Е. Богданчикова. Формирование наночастиц серебра в структурированных матрицах и перспективы использования композитных материалов на их основе // Нанотехника, 2006, № 4, с. 34-44.
2. Magaev O.V., Knyazev A.S., Vodyankina O.V., Dorofeeva N.V., Salanov A.N., Boronin A.I. Active surface formation and catalytic activity of phosphorous-promoted electrolytic silver in the selective oxidation of ethylene glycol to glyoxal // Applied Catalysis A: General, 2008, 344, p.142–149.
3. Capote A.J., Madix R.J. O-H and C-H Bond Activation in Ethylene Glycol by Atomic Oxygen on Ag(110): Heterometallacycle Formation and Selective Dehydrogenation to Glyoxal // J. Amer. Chem. Soc., 1989, 111, 3750.

4. Кондратьев Д.В. Закономерности каталитического синтеза карбонильных соединений окислением одноатомных и двухатомных спиртов. Дисс. ... канд.хим.наук. М., МИТХТ, 1992 – 150 с.
5. Capote A.J., Madix R.J. Carbon-carbon bond activation in the 1,2-ethanedioxy heterometallacycle by atomic oxygen on Ag(110). *Surface Science*, 214, 1989, p. 276-288.
6. Nagy A. The role of subsurface oxygen in silver-catalyzed partial oxidation reaction. PhD Thesis. Technical University of Eindhoven, The Netherlands. 1999. – 149 p.
7. Andreasen A., Lynggaard H., Stegelmann C., Stoltze P. A microkinetic model of the methanol oxidation over silver // *Surface Science*. – 2003. – v. 544. – p. 5-23.
8. Knyazev A.S., Magaev O.V., Vodyankina O.V., Titkov A.I., Salanov A.N., Koshcheev S.V., Boronin A.I. Role of Phosphates in Promotion of Silver Catalysts for Partial Oxidation: II. Formation of Active Sites in the Structure of Silver Phosphate under the Action of a Reductive Medium // *Kinetics and Catalysis*, v. 46, No. 1, 2005, p. 151–156.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНО В СЛЕДУЮЩИХ РАБОТАХ:

1. Салаев М.А., Полещук О.Х., Курина Л.Н. Теоретический анализ адсорбции молекулярного кислорода на кластере серебра Ag₄ // *Бутлеровские сообщения*. 2010. Т.21.№7. с. 34-41.
2. Князев А.С., Шмотин В.С., Магаев О.В., Салаев М.А., Малышева М.А., Водянкина О.В., Курина Л.Н. Модифицированные катализаторы окисления спиртов // *Фундаментальные исследования*, М.: Академия Естествознания. 2005. №1. с.52.
3. M.A. Salaev, D.A. Kokova, D.V. Novikov, A.A. Krejker, T.V. Menshchikova, A.S. Knyazev, O.V. Vodyankina, L.N. Kurina. On the kinetics and regularities of ethylene glycol oxidation into glyoxal // *XIX International Conference on Chemical Reactors “CHEMREACTOR-19”*, Vienna, Austria, 2010. p. 309-310.
4. Salaev M.A., Kokova D.A., Novikov D.V., Krejker A.A., Knyazev A.S., Vodyankina O.V., Kurina L.N. The role of macrofactors in partial oxidation of ethylene glycol into glyoxal // *Abstracts of International-Mexican Congress on Chemical Reaction Engineering (IMCCRE 2010)*, 2010, Ixtapa-Zihuatanejo, Guerrero, México. p. 112-113.
5. Knyazev A.S., Malkov V.S., Magaeva A.A., Salaev M.A., Krejker A.A., Boronin A.I., Salanov A.N., Vodyankina O.V., Kurina L.N. Partial oxidation of C2-C4 alcohols over Cu- and Ag-containing catalysts // *Abstracts of International-Mexican Congress on Chemical Reaction Engineering (IMCCRE 2010)*, 2010, Ixtapa-Zihuatanejo, Guerrero, México. p. 83-84.
6. Vodyankina O.V., Knyazev A.S., Magaev O.V., Kreiker A.A., Salaev M.A., Stadnichenko A.I., Boronin A.I. New trends in design of catalysts for ethylene glycol oxidation into glyoxal // *Abstracts of the 6th World congress on oxidation catalysis*, 2009, Lille, France. p. 130-131.
7. Кокова Д.А., Салаев М.А., Князев А.С. Детализация механизма парциального окисления этиленгликоля // *Материалы XLVII-ой Международной научной студенческой конференции «Студент и научно-технический прогресс»*, 2009, Новосибирск. с. 3-4.
8. Кокова Д.А., Князев А.С., Крейкер А.А., Магаев О.В., Мальков В.С., Салаев М.А. Промотирование реакционной смеси процесса парциального окисления этиленгликоля // *Материалы 2-ой школы-конференции молодых ученых “Функциональные наноматериалы в катализе и энергетике”*, 2009, г. Екатеринбург, Россия. с. 188.
9. Salaev M.A., Krejker A.A., Magaev O.V., Knyazev A.S., Borisova E.S., Khanaev V.M., Vodyankina O.V., Kurina L.N. Mathematic modeling of the process of ethylene glycol oxidation *XVIII International Conference on Chemical Reactors “CHEMREACTOR-18”* Malta, September 29 – October 3, 2008. p.133-134.

10. Salaev M.A., Shmotin V.S., Knyazev A.S., Vodyankina O.V., Kurina L.N. Experimental study of the features of the ethylene glycol oxidation process // XVII International Conference on Chemical Reactors "CHEMREACTOR-17", Athens, Greece. p. 534-536.

Автор выражает глубокую признательность и благодарность за творческое сотрудничество при реализации различных этапов настоящей работы д.х.н., профессору Куриной Л.Н., д.х.н., профессору Полещуку О.Х., д.х.н., профессору Водянкиной О.В., к.х.н., доценту Князеву А.С., м.н.с. ЛКИ ХФ Крейкеру А.А., м.н.с. ЦКП СКИ Князевой С.Л., аспиранту Коковой Д.А. и магистранту Новикову Д.В.