

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА  
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 544.46.544.47:544.344

ИЗОВАЛЕНТНЫЕ ЗАМЕЩЕНИЯ  
В КОМПОЗИТЕ-КАТАЛИЗАТОРЕ Na/W/Mn/SiO<sub>2</sub>

© 2019 г. Г. Д. Нипан<sup>1,\*</sup>, А. С. Локтев<sup>1,2,3</sup>, А. Г. Дедов<sup>1,2,3</sup>, И. И. Моисеев<sup>1,2,3</sup>

<sup>1</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

<sup>2</sup>Российский государственный университет нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина,  
Ленинский пр-т, 65/1, Москва, 119991 Россия

<sup>3</sup>Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Ленинский пр-т, 29, Москва, 119991 Россия

\*E-mail: nipan@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 31.01.2019 г.

После доработки 31.01.2019 г.

Принята к публикации 15.03.2019 г.

Методом рентгенофазового анализа исследованы изовалентные аналоги композита-катализатора Na/W/Mn/SiO<sub>2</sub>, синтезированные твердофазным способом: Li/Na(Rb)/W/Mn/SiO<sub>2</sub>, Na(Li, Rb, Cs)/Mo/Mn/SiO<sub>2</sub>, Na/W/Re/SiO<sub>2</sub> и Na/W/Mn/GeO<sub>2</sub>, а также неизовалентные Mg(Ca, Sr, Ba)/W/Mn/SiO<sub>2</sub>. Композиты Li/Na/W/Mn/SiO<sub>2</sub> и Li/Rb/W/Mn/SiO<sub>2</sub> с эквимольным содержанием щелочных элементов при неаддитивном изменении полиморфизма матрицы SiO<sub>2</sub> и образовании смешанных вольфраматов демонстрируют одинаково высокий выход продуктов окислительной конденсации метана (23–24%), сопоставимый с наблюдаемым при использовании Na/W/Mn/SiO<sub>2</sub>. Замещение W на Mo, Mn на Re, Si на Ge в композите Na/W/Mn/SiO<sub>2</sub>, а также Na на Mg, Ca, Sr и Ba приводит к изменению фазового состава композита и снижению его каталитической активности.

**Ключевые слова:** фазовые превращения, многокомпонентные системы, оксидные композиты, изовалентное замещение, окислительная конденсация метана

DOI: 10.1134/S0044457X19090150

ВВЕДЕНИЕ

Феномен композита Na/W/Mn/SiO<sub>2</sub>, позволяющего в процессе окислительной конденсации метана (ОКМ) конвертировать 25% CH<sub>4</sub> в C<sub>2+</sub>-продукты (этилен, этан, пропан и более тяжелые углеводороды), до сих пор не получил непротиворечивого объяснения, хотя первые публикации о катализаторе состава 5% Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>/1.9% Mn/SiO<sub>2</sub> (вес. %) появились более четверти века назад [1].

При фиксированных параметрах процесса (температура, общее давление, парциальное давление метана и кислорода, время контакта с катализатором) активность Na/W/Mn/SiO<sub>2</sub> в ОКМ связывали с содержанием Na (0.4–2.3%), W (2.2–8.9%) и Mn (0.5–3.0%) [2]. Тестирование 1536 образцов позволило установить концентрационную область составов (0.04–2.03 Na, 0.09–8.55 W и 4.81–9.62 вес. % Mn), при которых композиты Na/W/Mn/SiO<sub>2</sub> поддерживают стабильную эффективность ОКМ, однако выход C<sub>2+</sub> не превысил 24% [3].

Не менее важную роль при ОКМ играют фазовые превращения в композите Na/W/Mn/SiO<sub>2</sub> [4]. В результате совместной кристаллизации крем-

незема SiO<sub>2</sub>, вольфрамата натрия Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> и оксида марганца Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> формируется эффективный композит-катализатор на основе кристобалита – полиморфной модификации SiO<sub>2</sub>, метастабильной ниже 1300°C [5]. Кристаллический Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>, сублимирующий на воздухе с потерей Na<sub>2</sub>O, при температурах ОКМ плавится [6]. Образующийся расплав инконгруэнтно испаряется и способствует превращению кристобалита в стабильные тридимит [7] или кварц [8]. Благодаря разной растворимости Na<sub>2</sub>O в полиморфных кристаллических модификациях SiO<sub>2</sub> [9] между ними происходит обмен катионами Na<sup>+</sup> и, соответственно, диффузия анионов кислорода, поддерживающая процесс ОКМ. Кроме того, в ОКМ участвует подвижный “решеточный” кислород нестехиометрического биксбиита Mn<sub>2</sub>O<sub>3±δ</sub> [10], который при низком парциальном давлении кислорода переходит в гаусманит Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и манганозит MnO – оксиды, образующие с WO<sub>3</sub> каталитически инертный гюбнерит MnWO<sub>4</sub>.

Изовалентные катионные замещения в фазах, составляющих Na/W/Mn/SiO<sub>2</sub>, позволяют оценить вклад каждого элемента при фазообразова-

нии композита-катализатора. В ряде работ вместо Na в композит вводили Li, K, Rb или Cs [11–15], а также в качестве прекурсора при синтезе использовали соли аммония  $\text{NH}_4^+$  [13]. В композитах  $\text{Li}(\text{K}, \text{Rb}, \text{Cs})_2\text{WO}_4/55\text{SiO}_2$  [11] вольфраматы не были определены экспериментально, образовывался кристобалит (в случае Li с кварцем [16]), а добавление Mn не только увеличивало, но и снижало выход  $\text{C}_{2+}$  при ОКМ [11]. Заметно отличался состав  $\text{Li}_2\text{WO}_4\text{--Mn/SiO}_2$  и  $\text{K}_2\text{WO}_4\text{--Mn/SiO}_2$  [12] в образцах с мольным соотношением, тождественным 5 вес. %  $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{--}2$  вес. %  $\text{Mn/SiO}_2$ : совместно с  $\text{Li}_2\text{WO}_4$  (примесь  $\text{Li}_6\text{WO}_6$  или  $\text{Li}_6\text{W}_2\text{O}_9$  [16]) и биксбиитом  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  кристаллизовался только кварц, а с  $\text{K}_2\text{WO}_4$  и  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  – кристобалит с примесью тридимита [12]. Детальный анализ композитов  $2\text{Li}(\text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs})/\text{W}/2.14\text{Mn}/91\text{SiO}_2$  (соответствует 5%  $\text{Na}_2\text{WO}_4/2.0\%$   $\text{Mn/SiO}_2$ ), синтезированных керамическим методом, показал, что вольфраматы  $\text{Li}(\text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs})_2\text{WO}_4$  на кристаллическом носителе  $\text{SiO}_2$  (кристобалит + кварц для Li, Na, кристобалит + тридимит для Na, K, Rb, Cs) обладают разной структурой [13], следовательно, изовалентное замещение Na на Li, K, Rb и Cs приводит к изменению фазового состава композита. Сохраняется только биксбиит  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  (в случае  $\text{K/W/Mn/SiO}_2$  образуется криптомелан  $\text{KMn}_8\text{O}_{16}$  [13]), присутствие которого, наряду с  $\text{MnWO}_4$  и  $\text{WO}_3$ , в композите  $\text{W}/2.14\text{Mn}/91\text{SiO}_2$  обеспечивает выход  $\text{C}_{2+}$ -продуктов при ОКМ 10–15% [13]. При зольгель синтезе в свежеприготовленных Li-композитах отмечено образование  $\text{Li}_6\text{W}_2\text{O}_9$  [17]. Исходные композиты 5%  $\text{Li}(\text{Na}, \text{K}, \text{Cs})_2\text{WO}_4/4\%$   $\text{Mn/SiO}_2$  помимо кварца с примесью кристобалита (Li) или кристобалита с примесью тридимита (Na, K, Cs) содержали вольфраматы  $\text{Li}(\text{Na}, \text{K})_2\text{WO}_4$  (кроме  $\text{Cs}_2\text{WO}_4$ ), но в процессе ОКМ появлялся  $\text{MnWO}_4$  [14]. Кроме того, установлено, что в композитах  $2\text{Na}(\text{K}, \text{Rb})/\text{W}/2.14\text{Mn}/91\text{SiO}_2$  вместе с кристобалитом, тридимитом и биксбиитом  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  могут кристаллизоваться вольфраматы с разным соотношением катионов:  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ ,  $\text{K}_6\text{W}_2\text{O}_9$  и  $\text{Rb}_2\text{W}_2\text{O}_7$  [15].

Изовалентное замещение W на Mo не изменяет фазовый состав композита при температурах ниже  $600^\circ\text{C}$ , так как совместно с кристобалитом, тридимитом и  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  образуется  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ , изоморфный кубическому  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  [6, 18, 19]. Однако в отличие от вольфрамата, сохраняющего кубическую структуру вплоть до плавления при температурах ОКМ, молибдат при  $600^\circ\text{C}$  претерпевает полиморфное превращение и плавится гексагональная модификация  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  [18]. В идентичных условиях ОКМ расплав  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  испаряется быстрее, чем  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  (кристаллы не обнаруживаются после 500 ч ОКМ [1]), так как парциальное давление над  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  почти на два порядка вы-

ше [20]. В конечном итоге каталитическая эффективность  $\text{Na}/\text{Mo}/\text{Mn}/\text{SiO}_2$  в ОКМ снижается по сравнению с  $\text{Na}/\text{W}/\text{Mn}/\text{SiO}_2$  [6, 18, 19], хотя сообщается о высоком выходе  $\text{C}_{2+}$ -продуктов для композита 4%  $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{--}10\%$   $\text{Mn--O/SiO}_2$  [21].

При неизовалентном замещении Na на щелочноземельные элементы Mg, Ca и Ba не происходит кристаллизации кремнезема, и, как следствие, композиты, содержащие моноклинный (вероятно)  $\text{MgWO}_4$  [11] или тетрагональные  $\text{CaWO}_4$  [11, 12] и  $\text{BaWO}_4$  [12], каталитически малоактивны [11, 12]. В присутствии Mn образуется  $\text{MnWO}_4$  [12]. При температурах ОКМ эти вольфраматы не плавятся и парциальные давления над ними ниже чувствительности экспериментальных методов [20].

В результате замещения Mn в  $\text{Na}/\text{W}/\text{Mn}/\text{SiO}_2$  на V, Cr, Fe, Co, Zn вместе с кристобалитом и  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  получали соответствующие простые оксиды [22], но каталитическая эффективность полученных композитов в ОКМ-процессе сопоставима с эффективностью газофазных реакций в пустом реакторе [23].

При проведении ОКМ с использованием различных подложек для смеси 2%  $\text{Mn}_x\text{O}_y\text{--}5\%$   $\text{Na}_2\text{WO}_4$  показано, что в качестве матрицы для композита-катализатора структура кристобалита  $\text{SiO}_2$  предпочтительней, чем структуры флюорита  $\text{ZrO}_2$ , рутила  $\text{TiO}_2$  и анатаза  $\text{TiO}_2$  [24].

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В настоящей работе исследовано фазовое состояние оксидных композитов с заданным соотношением катионов  $\text{M}^I : \text{M}^{VI} : \text{M}^{III} : \text{M}^{IV} = 2 : 1 : 2.14 : 91$  при изовалентном замещении в  $\text{Na}/\text{W}/\text{Mn}/\text{SiO}_2$ . Синтезированы композиты:

- $\text{Li}/\text{Na}/\text{W}/2.14\text{Mn}/91\text{SiO}_2$  и  $\text{Li}/\text{Rb}/\text{W}/2.14\text{Mn}/91\text{SiO}_2$  с эквиволярным соотношением щелочных элементов для определения их взаимовлияния на кристаллизацию кремнезема,
- $2\text{Li}(\text{Na}, \text{Rb}, \text{Cs})/\text{Mo}/2.14\text{Mn}/91\text{SiO}_2$  для оценки возможности изоморфного замещения вольфраматов на молибдаты,
- $2\text{Mg}(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})/\text{W}/2.14\text{Mn}/91\text{SiO}_2$  с неизовалентным замещением для подавления кристаллизации  $\text{MnWO}_4$ ,
- $2\text{Na}/\text{W}/2.14\text{Re}/91\text{SiO}_2$  для проверки влияния поливалентности оксидов Mn,
- $2\text{Na}/\text{W}/2.14\text{Mn}/91\text{GeO}_2$  для моделирования полиморфных превращений в матрице.

Ряд синтезированных композитов испытан в ОКМ.

Твердофазный синтез композитных материалов и оценку их каталитической активности про-

водили по методикам, описанным в работе [13]. РФА композитов в интервале углов  $2\theta = 10^\circ\text{--}60^\circ$  выполняли на дифрактометрах Bruker Advance D8 ( $\text{CuK}\alpha$ -излучение), Rigaku MiniFlex 600 ( $\text{CuK}\alpha$ ), STOE STADI P ( $\text{CuK}\alpha$ ) и ДРОН-3М ( $\text{CuK}\alpha$ ).

Методики проведения каталитических экспериментов по ОКМ и анализа продуктов реакции аналогичны описанным в [13, 16, 17]. В обогреваемый кварцевый реактор подавали смесь  $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 2\text{--}3$ ;  $W = 50\text{--}60$  л/(г катализатора в час);  $t = 840\text{--}900^\circ\text{C}$ . Загрузка катализатора 0.1 г.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Замещение половины атомов Na на Li в составе композита Na/W/Mn/SiO<sub>2</sub> (катализаторы Li–Na/W/Mn/SiO<sub>2</sub>) не оказало существенного влияния на результаты ОКМ. На натриевом композите [13] конверсия метана составляла 37%, селективность по C<sub>2+</sub>-продуктам – 62%, а их выход – 23%. При катализе Li–Na/W/Mn/SiO<sub>2</sub> конверсия метана возросла до 44%, селективность по C<sub>2+</sub>-продуктам снизилась до 52%, в результате их выход (24%) практически не изменился. При замене Na на смесь Li и Rb каталитическая эффективность композита в ОКМ усредняется и также мало отличается от результатов на Na/W/Mn/SiO<sub>2</sub> [13]: конверсия метана составила 43%, селективность по C<sub>2+</sub>-продуктам – 52%, их выход – 22%.

Фазовые составы композитов Li–Na и Li–Rb претерпевают некоторые изменения по сравнению с композитами, содержащими только Na, Li или Rb (рис. 1, дифрактограммы 1–5). При сохранении основной фазы кристобалита в композитах Li–Na и Li–Rb подавляется кристаллизация кварца, биксбиита Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и вольфраматов Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>, Li<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>, Li<sub>6</sub>W<sub>2</sub>O<sub>9</sub> и Rb<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> (рис. 1, кривые 1–5). При отсутствии MnWO<sub>4</sub> кристаллизуются смешанные вольфраматы – орторомбический NaLiWO<sub>4</sub> [25] (рис. 1, кривая 2) и кубический RbLiWO<sub>4</sub> [26] (рис. 1, кривая 4). Во избежание неверной интерпретации, связанной с образованием смешанных силикатов, были синтезированы силикаты брутто-составов LiNaSiO<sub>3</sub>, Li<sub>3</sub>NaSiO<sub>4</sub>, LiRbSiO<sub>3</sub> и Li<sub>2</sub>Rb<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>. В первом случае, в соответствии с [27], получили смесь фаз: орторомбической Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> и гексагональной Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>. В случае Li<sub>3</sub>NaSiO<sub>4</sub> образовалась гомогенная тетрагональная фаза (рис. 1, кривая б) [28]. Для состава LiRbSiO<sub>3</sub> получена новая фаза (рис. 1, кривая 7) с орторомбической структурой ( $a = 14.38$ ,  $b = 13.46$ ,  $c = 5.28$  Å). Триклинная фаза Li<sub>2</sub>Rb<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, охарактеризованная в [29], не образовалась в условиях синтеза на воздухе, но среди неидентифицированных рефлексов (самый интенсивный при  $2\theta = 30.00^\circ$ ) отсутствуют принадлежащие орторомбической фазе LiRbSiO<sub>3</sub>, что

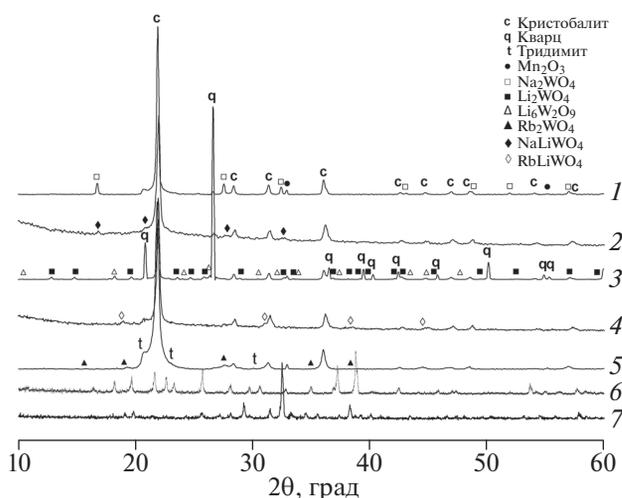


Рис. 1. Дифрактограммы композитов и индивидуальных фаз Na/W/Mn/SiO<sub>2</sub> (1), Li/Na/W/Mn/SiO<sub>2</sub> (2), Li/W/Mn/SiO<sub>2</sub> (3), Li/Rb/W/Mn/SiO<sub>2</sub> (4), Rb/W/Mn/SiO<sub>2</sub> (5), Li<sub>3</sub>NaSiO<sub>4</sub> (6) и LiRbSiO<sub>3</sub> (7).

косвенно свидетельствует о возможном существовании другой полиморфной модификации Li<sub>2</sub>Rb<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> с низкой симметрией.

Молибденсодержащие композиты при тех же соотношениях катионов 2 : 1 : 2.14 : 91, методиках твердофазного синтеза и условиях проведения ОКМ, что и для вольфрамсодержащих композитов [13], кристаллизуются значительно хуже и обладают меньшей каталитической активностью. На Na/Mo/Mn/SiO<sub>2</sub>-композите конверсия метана составила 34%, селективность по C<sub>2+</sub>-продуктам – 32%, а выход C<sub>2+</sub> – 11%. Фазовые составы 2Li/Mo/2.14Mn/91SiO<sub>2</sub> (кристобалит, низкотемпературный силикат Li<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, моноклинный MnMoO<sub>4</sub> и биксбиит Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) и 2Li/W/2.14Mn/91SiO<sub>2</sub> (кварц, кристобалит, полиморфные модификации Li<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> и биксбиит Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) значительно отличаются. В композитах 2Na(Rb,Cs)/Mo/2.14Mn/91SiO<sub>2</sub> кристобалит образуется в сочетании с тридимитом, биксбиитом Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и молибдатами: кубическим Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>, гексагональным Rb<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> и орторомбическим Cs<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>. Снижение содержания натрия в два раза по сравнению с 2Na/Mo/2.14Mn/91SiO<sub>2</sub> (рис. 2, кривая 1) привело к получению малоактивного композита Na/Mo/2.14Mn/91SiO<sub>2</sub>, в котором дополнительно кристаллизовался MnMoO<sub>4</sub> (рис. 2, кривая 2).

В исследованных нами композитах 2Mg(Ca, Sr, Ba)/W/2.14Mn/91SiO<sub>2</sub>, характеризующихся двукратным по сравнению с описанным в [11, 12] увеличением содержания щелочноземельных элементов, кристаллизуются моноклинный MgWO<sub>4</sub> или тетрагональные CaWO<sub>4</sub> (рис. 2, кривая 3), SrWO<sub>4</sub> (рис. 2, кривая 4) и BaWO<sub>4</sub> (рис. 2, кривая 5). Во всех ком-

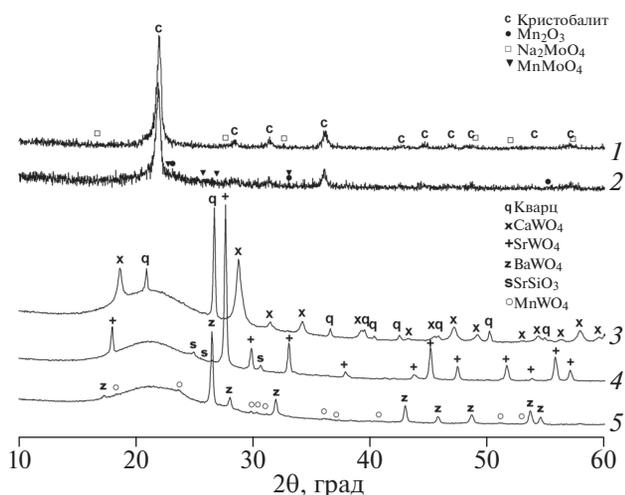


Рис. 2. Дифрактограммы композитов Na/Mo/Mn/SiO<sub>2</sub> (1, 2), Ca/W/Mn/SiO<sub>2</sub> (3), Sr/W/Mn/SiO<sub>2</sub> (4) и Ba/W/Mn/SiO<sub>2</sub> (5).

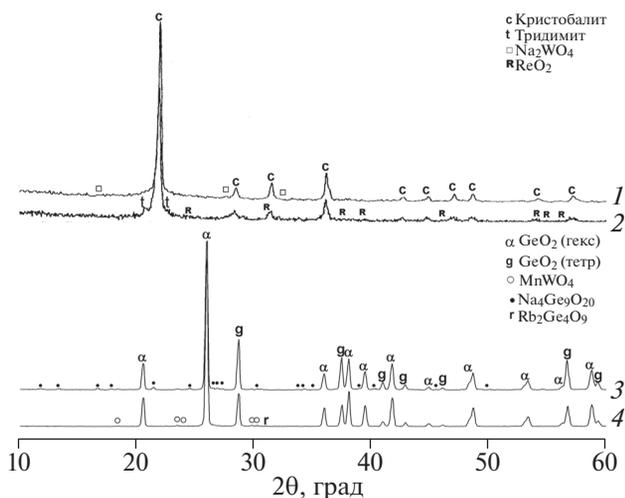


Рис. 3. Дифрактограммы композитов Na/W/Re/SiO<sub>2</sub> (1, 2), Na/W/Mn/GeO<sub>2</sub> (3) и Rb/W/Mn/GeO<sub>2</sub> (4).

позитах сохраняется аморфный кремнезем, хотя в Mg- и Ca-композитах кристаллизуется кварц (рис. 2, кривая 3), в Sr-композите — SrSiO<sub>3</sub> (рис. 2, кривая 4), в Ba-композите — MnWO<sub>4</sub> (рис. 2, кривая 5), а манганиты щелочноземельных элементов не образуются [30]. Высокое содержание щелочноземельного элемента не приводит к повышению каталитической активности [11, 12], и если сравнивать, например, композиты с кварцем, то в Ca/W/Mn/SiO<sub>2</sub>, в отличие от Li/W/Mn/SiO<sub>2</sub>, не обнаруживается биксбиит Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. В проведенных нами экспериментах по ОКМ на Sr/Mn/W/SiO<sub>2</sub> конверсия метана не превышала 23–24%, а выход C<sub>2+</sub> — 10%. Композит Mg/Mn/W/SiO<sub>2</sub> показал аналогичные результаты.

При изовалентном замещении Mn на Re возникает инертный в ОКМ композит Na/W/Re/SiO<sub>2</sub>, в котором кристаллизуются кристобалит и кубический Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> (рис. 3, кривая 1). В результате повышения температуры отжига с 850 до 950°C образуются тридимит, орторомбический ReO<sub>2</sub> (рис. 3, кривая 2) и, вероятно, поливольфраматы натрия, например Na<sub>2</sub>W<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, которым принадлежат дополнительные рефлексы.

Использование в качестве матрицы оксида германия вместо кремнезема также не позволяет получить эффективный катализатор ОКМ. При использовании в ОКМ Na/W/Mn/GeO<sub>2</sub> выход C<sub>2+</sub> не превышал 6%, а в присутствии Rb/W/Mn/GeO<sub>2</sub> — 8%. Как и в случае SiO<sub>2</sub>, композиты Na/W/Mn/GeO<sub>2</sub> (рис. 3, кривая 3) и Rb/W/Mn/GeO<sub>2</sub> (рис. 3, кривая 4) содержат носитель в виде двух полиморфных модификаций: гексагональной, подобной α-кварцу, и тетрагональной (аргутит), кристаллизующейся, подобно тридимиту, только в присутствии щелочного элемента. Однако, в отличие от Na/W/Mn/SiO<sub>2</sub> и Rb/W/Mn/SiO<sub>2</sub> [13], оксиды щелочных металлов взаимодействуют с GeO<sub>2</sub> с образованием новых фаз Na<sub>4</sub>Ge<sub>9</sub>O<sub>20</sub> (рис. 3, 3) и Rb<sub>2</sub>Ge<sub>4</sub>O<sub>9</sub> (рис. 3, кривая 4), а вместо биксбиита Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> появляется гюбнерит MnWO<sub>4</sub> (рис. 3, кривые 3 и 4).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Одинарное изовалентное замещение W на Mo, Mn на Re, Si на Ge в композите Na/W/Mn/SiO<sub>2</sub>, как и неизовалентное замещение Na на Mg, Ca, Sr и Ba, приводит к изменению фазового состава композита, что служит одной из причин снижения его каталитической активности в реакции ОКМ. Двойное изовалентное замещение Na на Li, Rb и Cs, а W на Mo дает такой же результат. Каталитическая активность в ОКМ сохраняется в композитах Li/Na/W/Mn/SiO<sub>2</sub> и Li/Rb/W/Mn/SiO<sub>2</sub> с эквивалентным содержанием щелочных элементов при неаддитивном изменении полиморфизма матрицы SiO<sub>2</sub> и образовании смешанных вольфраматов.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований (синтез композитов и определение фазового состава), при поддержке Президиума РАН, программа № 33 “Углеродная энергетика: химические аспекты” (проведение каталитических экспериментов) и Минобрнауки России (государственное задание “Ведущие исследователи на постоянной основе”, проект 4.6718.2017/6.7, анкета № 1422).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Li S.* // *J. Nat. Gas Chem.* 2003. V. 12. № 1. P. 1.
2. *Ji S., Xiao T., Li S. et al.* // *Appl. Catal. A: Gen.* 2002. V. 225. № 1–2. P. 271.  
[https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(01\)00864-X](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(01)00864-X)
3. *Li Z., Wang S., Hong W. et al.* // *Chem. NanoMat.* 2018. V. 4. № 5. P. 487.  
<https://doi.org/10.1002/cnma.201800019>
4. *Nipán G.D.* // *Inorg. Mater.* 2014. V. 50. № 10. P. 1012. [*Нипан Г.Д.* // Неорганические материалы. 2014. Т. 50. № 10. С. 1096.]  
<https://doi.org/10.1134/S0020168514100112>
5. *Palermo A., Varquez J.P.H., Lee A.F. et al.* // *J. Catal.* 1998. V. 177. № 2. P. 259.  
<https://doi.org/10.1006/jcat.1998.2109>
6. *Hou S., Cao Y., Xiong W. et al.* // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2006. V. 45. № 21. P. 7077.  
<https://doi.org/10.1021/ie060269c>
7. *Simon U., Görke O., Berthold A. et al.* // *Chem. Eng. J.* 2011. V. 168. № 3. P. 1352.  
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.02.013>
8. *Koirala R., Büchel R., Pratsinis S.E., Baiker A.* // *Appl. Catal. A: Gen.* 2014. V. 484. P. 97.  
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.07.013>
9. *Polyakova I.G.* // *Glass: Selected Properties and Crystallization.* Berlin–Boston: Walter de Gruyter GmbH, 2014. P. 197–268.
10. *Казенас Е.К., Цветков Ю.В.* Испарение оксидов. М.: Наука, 1997. 543 с.
11. *Palermo A., Varquez J.P.H., Lambert R.M.* // *Catal. Lett.* 2000. V. 68. № 3–4. P. 191.  
<https://doi.org/10.1023/A:1019072512423>
12. *Ji S., Xiao T., Li S. et al.* // *J. Catal.* 2003. V. 220. № 1. P. 47.  
[https://doi.org/10.1016/S0021-9517\(03\)00248-3](https://doi.org/10.1016/S0021-9517(03)00248-3)
13. *Dedov A.G., Nipán G.D., Loktev A.S. et al.* // *Appl. Catal. A: Gen.* 2011. V. 406. № 1–2. P. 1.  
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.06.022>
14. *Gholipour Z., Malekzadeh A., Ghiasi M. et al.* // *Iranian J. Sci. Technol.* 2012. V. 36. № A2. P. 189.
15. *Ismagilov I.Z., Matus E.V., Popkova V.S. et al.* // *Kinetics and Catalysis.* 2017. V. 58. № 5. P. 622. [*Исмагилов И.З., Матус Е.В., Попкова В.С. и др.* // Кинетика и катализ. 2017. Т. 58. № 5. С. 634.]  
<https://doi.org/10.1134/S0023158417050068>
16. *Nipán G.D.* // *Inorg. Mater.* 2015. V. 51. № 4. P. 389. [*Нипан Г.Д.* // Неорганические материалы. 2015. Т. 51. № 4. С. 442. <https://doi.org/10.7868/S0002337X15040107>] <https://doi.org/10.1134/S002016851504010X>
17. *Nipán G.D., Loktev A.S., Parkhomenko K.V. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2013. V. 58. № 8. P. 887. [*Нипан Г.Д., Локтев А.С., Пархоменко К.В. и др.* // Журн. неорганической химии. 2013. Т. 58. № 8. С. 999.]  
<https://doi.org/10.1134/S0036023613080160>
18. *Hou S., Cao Y., Xiong W. et al.* // *Chin. J. Catal.* 2006. V. 27. № 7. P. 553.
19. *Mahmoodi S., Ehsani M.R., Ghoreisi S.M.* // *J. Ind. Eng. Chem.* 2010. V. 16. P. 923.  
<https://doi.org/10.1016/j.jiec.2010.09.007>
20. *Казенас Е.К.* Термодинамика испарения двойных оксидов. М.: Наука, 2004. 551 с.
21. *Семикин К.В., Кузичкин Н.В.* // *Изв. СПбГТИ (ТУ).* 2014. № 23. С. 52.
22. *Malekzadeh A., Dalai A.K., Khodadadi A., Mortazavi Y.* // *Catal. Commun.* 2008. V. 9. № 5. P. 960.  
<https://doi.org/10.1016/j.catcom.2007.09.026>
23. *Beck B., Fleisher V., Arndt S. et al.* // *Catal. Today.* 2014. V. 238. P. 212.  
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.11.059>
24. *Yildiz M., Simon U., Otremba T. et al.* // *Catal. Today.* 2014. V. 228. P. 5.  
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.12.024>
25. *Choudhary S.N., Choudhary R.N.P.* // *Mater. Lett.* 1998. V. 34. № 3–6. P. 411.
26. *Okada K., Ossaka J.* // *Acta Crystallogr.* 1980. V. B36. P. 657.
27. *Konar B., Hudon P., Jung I.-H.* // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2018. V. 38. P. 2074.  
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.10.024>
28. *Nowitzki B., Hoppe R.* // *Rev. Chim. Miner.* 1986. V. 23. № 2. P. 217.
29. *Hofmann R., Nowitzki B., Hoppe R.* // *Z. Naturforsch.* 1985. V. 40b. P. 1441.
30. *Янкин А.М., Балакирев В.Ф., Федорова О.М., Голиков Ю.В.* Манганиты редкоземельных и щелочно-земельных элементов. Физико-химический анализ. Екатеринбург: УрО РАН, 2009. 290 с.