

УДК 542.943.7+547.211

ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ КОНДЕНСАЦИЯ МЕТАНА — НОВЫЙ ПУТЬ СИНТЕЗА ЭТАНА, ЭТИЛЕНА И ДРУГИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Минаев Х. М., Усаев Н. Я., Удут В. Н., Ходаков Ю. С.

За последние 5 лет химия метана обогатилась данными о возможности получения C_2 и других углеводородов путем окислительной конденсации метана на ряде каталитических систем. Доступность исходных веществ (CH_4 и O_2) открывает широкую перспективу замены нефтяного сырья на природный газ в одностадийном синтезе ценных соединений и в первую очередь этилена. В настоящем обзоре систематизированы результаты подбора эффективных катализаторов и обобщены сведения, раскрывающие механизм образования продуктов глубокого окисления и окислительной конденсации метана.

Библиография — 118 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	385
II. Катализаторы окислительной конденсации метана	386
III. О механизме окислительных превращений метана	397

I. ВВЕДЕНИЕ

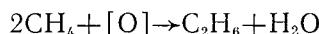
Метан, как исходное сырье для получения ценных продуктов, давно привлекает внимание химиков [1], однако высокая стабильность CH_4 затрудняет его переработку [2]. Сейчас основная часть (более 90%) добываемого природного газа используется в качестве топлива, хотя существуют промышленные способы конверсии метана в синтез-газ, хлорпроизводные, ацетилен [3]. Активация молекул CH_4 , например, в производстве ацетилена достигается при высоких температурах (около 1500°) [1], что также обусловлено и термодинамическими факторами данного процесса.

В связи с проблемой вовлечения метана в химические превращения большой интерес представляют работы [4—6] по активации CH_4 в сравнительно мягких условиях под действием комплексов переходных металлов. Так, при 90 — 120° и давлении CH_4 100 атм в водном растворе $PtCl_4^{2-}$ и $PtCl_6^{2-}$ метан окисляется в CH_3OH и CH_3Cl при стехиометрическом восстановлении $Pt(IV)$ в $Pt(II)$ [4]. Яркую практическую направленность имеют исследования [6] окислительных превращений метана под действием кислорода, в частности, в метанол и формальдегид. На одном из наиболее активных молибденсодержащих катализаторов при 450 — 500° и давлении 50 атм выходы CH_3OH и CH_3O в расчете на прореагировавший метан достигают 50 — 75 и 4 — 8% соответственно при общей конверсии CH_4 до 3,5%. Известны также способы [6] газофазного окисления метана кислородом воздуха с добавками инициаторов (оксидов азота), но низкие выходы целевых продуктов затрудняют их практическую реализацию. С целью повышения селективности образования метанола и формальдегида предложено [6] использование в качестве окислителя N_2O , что позволяет избежать глубокого окисления CH_4 , хотя уровень конверсии метана при этом не повышается и составляет $\sim 2\%$.

При окислении метана с помощью N_2O на высококремнистых цеолитах наблюдается образование алифатических и ароматических углеводородов при температуре реакции 300 — 600° [7—12]. Зависимость выхода углеводородов различных классов от температуры и степени декатерионирования цеолитов указывает на то, что первичный продукт окисле-

ния CH_4 — метанол [8] подвергается превращениям, которые характерны для катализа высококремнистыми цеолитами (ЦВК) [7]. Следует отметить, что замена N_2O на кислород в тех же условиях приводит к образованию только продуктов глубокого окисления CH_4 [8]. Интересны исследования [13—15] окислительного сочетания метана с веществами, молекулы которых содержат метильные группы (толуол, ацетонитрил); в результате образуются винильные производные (стирол, нитрил акриловой кислоты). Вероятно, как и в предыдущем случае, в реакцию сочетания вступают кислородсодержащие продукты окисления CH_4 (CH_3OH , CH_2O), выход которых, к сожалению, невелик.

Новое направление в химии метана возникло в результате работ Митчелла [16—18] и Келлера и Басина [19], в которых обнаружены C_2 и другие углеводороды после контакта CH_4 с оксидами ряда металлов при температуре выше 600° . Образование в этих условиях, например, этана происходит по реакции окислительной конденсации CH_4 :



Участие кислорода (в данном случае кислорода из оксида, выполняющего функцию твердого окислителя) является условием, необходимым для устранения термодинамических ограничений формирования связи $\text{C}-\text{C}$ из молекул CH_4 [19].

Результаты [16—19] стимулировали исследования окислительной конденсации метана, открывающей прямой путь получения из природного газа ряда углеводородов и, в частности, этилена, синтез которого до сих пор базируется на переработке нефтяного сырья. В настоящем обзоре обобщены и систематизированы результаты подбора каталитических систем для окислительной конденсации метана и проанализированы данные, касающиеся условий и механизма протекания реакций, приводящих к образованию C_2 и других углеводородов из CH_4 .

II. КАТАЛИЗАТОРЫ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ КОНДЕНСАЦИИ CH_4

Целенаправленный поиск эффективных катализаторов окислительной конденсации CH_4 , который проводится одновременно многими исследовательскими группами в СССР, Японии, США, ФРГ, позволил установить основные закономерности каталитических превращений метана на системах различного химического состава. Среди изученных катализаторов выделяются три основных класса, охватывающие оксидные системы, оксидные системы с щелочными добавками и катализаторы, содержащие соединения галогенов. Такая классификация отражает не только усложнение каталитических систем, но также учитывает рост их эффективности при образовании C_2 и других углеводородов в окислительных превращениях метана.

1. Оксидные системы

В 1982 г. были опубликованы результаты систематического исследования [19] окислительной конденсации метана в присутствии оксидов различных металлов, нанесенных на $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в количестве 5—10 масс. %. Реакцию проводили на катализаторах, предварительно обработанных кислородом. Наибольшую активность в образовании C_2 -углеводородов (этан и этилен) проявили оксиды Mn, Ti, Cd и Pb (табл. 1). Менее активными оказались катализаторы, содержащие Zn, Ti, Zr, Mo, Fe, Cr, W, Cu, Ag, Pt, Ce и V. По мнению авторов [19], реакция протекает с участием кислорода оксидов, в результате чего на поверхности катализатора формируются частицы CH_3 , взаимодействие которых приводит к образованию молекул C_2H_6 . Этан в свою очередь может подвергаться окислительному дегидрированию в этилен. Для регенерации оксида после контакта с CH_4 его необходимо подвергать обработке O_2 -содержащим газом при температуре реакции.

Таблица 1

Активность некоторых оксидов металлов, нанесенных на $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в окислительной конденсации метана в этан и этилен при 800°C [19]

Металл	Конверсия CH_4 , %		
	$\text{C}_2\text{-углеводороды}$	CO_2	общая
Исходный носитель	0,2	1,6	1,8
Mn	5,0	6,0	11,0
Cd	4,0	6,0	10,0
Sn	0,4	8,0	8,4
Tl	3,0	3,8	6,8
Pb	2,0	2,6	4,6
Bi	0,4	4,0	4,4

Процессы получения $\text{C}_2\text{-углеводородов}$ из CH_4 в условиях последовательной подачи CH_4 , инертного газа и O_2 , предложены в патентах [20—30]. В качестве катализаторов, выполняющих по сути дела функцию твердого окислителя, использовались оксиды Sb, Ge, Bi, Pb, In и Mn, нанесенные на SiO_2 . При 700 — 800°C конверсия CH_4 и селективность образования $\text{C}_2\text{-углеводородов}$ составили $0,25$ — $1,06$ и $38,5$ — $83,3\%$ соответственно. Очевидно последовательная подача реагирующих веществ в зону катализа препятствует достижению удовлетворительной производительности процесса, хотя селективность по $\text{C}_2\text{-углеводородам}$ относительно высока.

Хинсен и Баернс [31—34] изучили возможность окислительной конденсации CH_4 в присутствии O_2 на Pb-, Bi-, Sb-, Sn- и Mn-содержащих катализаторах. Среди этих систем наиболее активным катализатором оказался 34 масс.% $\text{PbO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. На этом катализаторе при 750°C и содержании CH_4 и O_2 в реакционной смеси 50,9 и 5,2 об.% соответственно суммарный выход C_2H_6 и C_2H_4 составил около 5%. С увеличением концентрации PbO в катализаторе повышается селективность образования продуктов конденсации CH_4 (рис. 1), что связывается с блокировкой кислотных центров носителя, ответственных за глубокое окисление углеводородов [34]. От содержания PbO зависит также и площадь поверхности катализатора, которая уменьшается от 166 (для индивидуального носителя) до $6 \text{ m}^2/\text{г}$ в случае 47 масс.% $\text{PbO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, что очевидно вызвано спеканием катализатора при температуре реакции. Отмечается влияние природы носителя на стабильность Pb-катализаторов [35]. Использование оксидов алюминия и титана позволяет получить системы, не изменяющие своих каталитических свойств после 20—25 ч работы; время жизни катализаторов на основе SiO_2 существенно меньше, что обусловлено уносом соединений свинца и спеканием катализаторов.

Росту селективности процесса в присутствии Pb-систем способствует повышение температуры реакции и увеличение отношения $\text{CH}_4 : \text{O}_2$ [31]. Наряду с $\text{C}_2\text{-углеводородами}$ в продуктах реакции содержатся незначительные количества формальдегида и пропилена; продукты глубокого окисления представлены, главным образом, диоксидом углерода. Лишь в случае $\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{SnO}$ и $\text{Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3$, которые ускоряли в основном глубокое окисление, селективность образования CO превышала 5% [31].

Миначев и др. показали [36, 37], что эффективность Mn-систем в окислительной конденсации CH_4 может быть существенно повышена путем замены носителя $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ на силикагель. В присутствии Mn/SiO_2 , содержащего оптимальное количество Mn в виде оксида (10 масс.%), при 750°C , объемной скорости (v) подачи газовой смеси 1000 ч^{-1} и соотношении $\text{CH}_4 : \text{воздух} = 0,65$ (мол.) конверсия CH_4 в $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_2\text{H}_6$ составляет 6,3% [36]. Возможность окислительной конденсации CH_4 на Mn/SiO_2 подтверждена в работе [38]. Хотя $\text{PbO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [31] и Mn/SiO_2 [36] имеют близкую активность по суммарному выходу $\text{C}_2\text{-углеводородов}$.

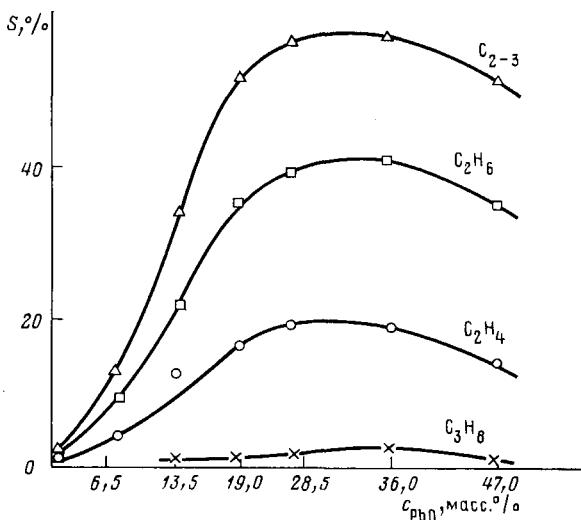


Рис. 1. Селективность (S) образования продуктов окислительной конденсации CH_4 на $\text{PbO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с различным содержанием (c), PbO [80]; $T=740^\circ$, $p_{\text{CH}_4}=70,9$ кПа, $p_{\text{O}_2}=7,1$ кПа

дов, они заметно отличаются по селективности образования этана и этилена. Мольное отношение $\text{C}_2\text{H}_4 : \text{C}_2\text{H}_6$ в случае Mn-катализатора превышает 1,3, а для $\text{PbO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ оно лежит в пределах 0,23–0,95. В целом, состав образующихся C_2 -углеводородов зависит, как будет показано ниже, не только от природы катализатора, но и от условий проведения реакции.

При изучении каталитических свойств большой группы индивидуальных оксидов при 700° , низком соотношении $\text{O}_2 : \text{CH}_4 = 0,022$ (мол.) и сильном разбавлении реакционной смеси гелием (82%) установлен следующий ряд активности: $\text{Sm} > \text{Pb} > \text{Bi} > \text{Ho} > \text{Gd} > \text{Fr} > \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Y} > \text{La}, \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Dy}, \text{Lu}, \text{Ca} > \text{Zn} > \text{Pr}, \text{Tb}, \text{Ce}, \text{Sc}, \text{Ge}, \text{In}, \text{Sn}$. В этих условиях оксиды редкоземельных элементов (РЗЭ) обладают селективностью по C_2 -углеводородам более 75%, а для наиболее активного Sm_2O_3 эта величина достигает 93%. Следует отметить, что на Sm_2O_3 выход C_2 -углеводородов не снижается даже после 180 ч работы катализатора [39]. Заметная активность оксидов РЗЭ (на примере Sm_2O_3 и La_2O_3) подтверждена данными [40–44]. Обнаружено, что эффективность La_2O_3 возрастает при добавлении оксида алюминия [44] и увеличении доли аморфной фазы катализатора. Согласно [44], активные центры окислительной конденсации CH_4 связаны с ионами алюминия, диспергированными в La_2O_3 .

В ряде работ [45–50] продемонстрирована способность систем на основе щелочноземельных металлов ускорять синтез C_2 -углеводородов из CH_4 . Для индивидуальных оксидов $\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}$ и Ba наблюдается [45] закономерное увеличение активности и селективности с ростом атомной массы металла (табл. 2). При переходе от MgO к BaO (750°) выход C_2H_4 и C_2H_6 возрастает с 4,4 до 15,2%, а селективность с 11,7 до 45,4%. Отмечается [45], что в случае SrO и BaO в первые часы работы катализаторов в продуктах реакции отсутствует CO_2 , что связано с переходом оксидов в карбонаты. Сопоставление оксидных и карбонатных катализаторов в равных условиях показало близость их свойств в окислении (табл. 2). На примере MgO показана возможность увеличения как активности, так и селективности катализатора путем предварительного прокаливания при 1000° (табл. 2), вызывающего уменьшение поверхности оксида в ~4 раза [48]. На каталитические свойства оксидов щелочноземельных металлов влияют также и другие факторы. Об этом свидетельствует повышение активности MgO после добав-

Таблица 2

Катализитические свойства катализаторов окислительной конденсации CH_4 , содержащих щелочноземельные металлы

Состав катализатора	Условия реакции			$B, \%$	$S, \%$	Ссылки
	$T, ^\circ\text{C}$	Соотношение компонентов, мольное	v			
MgO	800	$\text{CH}_4:\text{O}_2 = 5$	0,074 моль/г·с	5,2	50,0	[49]
	900	»	*	6,3	70	[47]
	700	$\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{He} = 45,5:1:206,8$	—	—	38	[39]
	750	$\text{CH}_4:\text{возд.}:\text{He} = 1:2,5:33,3$	55,25 мл/мин	4,4 **	11,7 **	[48]
	750	»	»	9,0 ***	26,1 ***	[48]
CaO	750	»	»	9,4	28,9	[45]
	800	»	»	12,8	39,1	[45]
	800	$\text{CH}_4:\text{O}_2 = 5$	0,074 моль/г·с	8,8	72,5	[49]
	700	$\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{He} = 45,5:1:206,8$	—	****	70	[39]
SrO	750	$\text{CH}_4:\text{возд.}:\text{He} = 1:2,5:33,3$	55,25 мл/мин	10,0	39,0	[45]
	800	»	»	16,3	52,7	[45]
SrCO ₃	750	»	»	8,5	22,7	[45]
BaO	750	»	»	15,2	45,4	[45]
	800	»	»	16,6	44,6	[45]
	800	$\text{CH}_4:\text{O}_2 = 5$	0,074 моль/г·с	4,3	69,0	[49]
0,2 мольн.% Ca/MgO	750	$\text{CH}_4:\text{возд.}:\text{He} = 1:2,5:33,3$	55,25 мл/мин	4	—	[48]
0,2 мольн.% Sr/MgO	750	»	»	4	—	[48]
0,2 мольн.% Ba/MgO	750	»	»	7,5	—	[48]
40 масс.% BaO/Al ₂ O ₃	700	—	—	5	38	[50]
BaCO ₃	800	$\text{CH}_4:\text{возд.}:\text{He} = 7,6:1:29,4$	64,6 мл/мин	7,1	90,5	[45]
	800	$\text{CH}_4:\text{возд.}:\text{He} = 1:2,5:33,3$	55,25 мл/мин	18,2	48,4	[45]

Обозначения: B — выход C_2 -углеводородов; S — селективность по C_2 -углеводородам;

* $\tau_{\text{конт}} = 0,5$ с; ** прокалка при 800°C ; *** прокалка при 1000°C ;

**** скорость образования 0,2 моль/(мин·м²).

ления небольшого количества соединения Ba (0,2 мол.%) (табл. 2), что сопровождается увеличением площади поверхности катализатора с 70 до 200 м²/г [48].

Таким образом, окислительное превращение CH_4 в C_2 -углеводороды может протекать в присутствии разнообразных оксидных катализаторов. Трудно выделить какую-либо группу металлов, которая значительно превосходила бы другие по активности и селективности. Тем не менее следует отметить, что в литературе, за редким исключением, отсутствуют данные об использовании оксидных катализаторов, содержащих *d*-переходные металлы, которые проявляют высокую активность в глубоком окислении углеводородов [51, 52].

2. Оксидные системы с добавками соединений щелочных металлов

Широко известно [53] модифицирующее действие добавок щелочных металлов на катализаторы различных процессов, в том числе и парциального окисления органических веществ. Повышение активности и селективности катализаторов под действием щелочных металлов обусловлено рядом причин, основными из которых являются нейтрализация кислотных центров носителя, изменение его адсорбционных характеристик, ослабление связи кислорода с активными компонентами и предотвращение коксообразования [53].

Промотирующее действие щелочных добавок на катализаторы конверсии CH_4 выявлено в условиях последовательности [54–79] и одно-

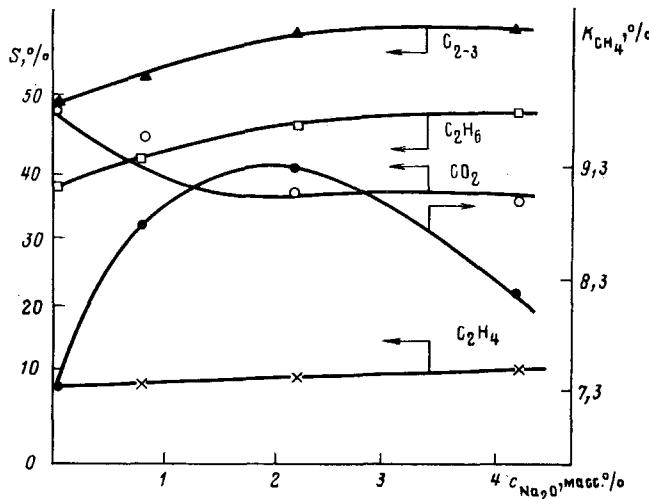


Рис. 2. Влияние щелочной добавки на катализические свойства 22 мас.-% $\text{PbO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в окислительной конденсации CH_4 [80]; $T=750^\circ$, $p_{\text{CH}_4}=70,9$ кПа, $p_{\text{O}_2}=7,1$ кПа; K — конверсия CH_4

временной подачи CH_4 и O_2 [80–98]. Например, при контактировании CH_4 с Mn-системами, модифицированными добавками Li, Na, K, Rb, Cs, выход продуктов окислительной конденсации CH_4 выше, чем в случае непромотированных твердых окислителей [25, 26]. Конверсия CH_4 , определенная через 2 мин после начала опыта при 800° , составила 7% в присутствии 10 масс.% Mn/SiO_2 при селективности образования углеводородов 55,6%. Добавка 1,7 масс.% Na (в виде ацетата) к катализатору повышает конверсию CH_4 и селективность процесса до 9 и 89,9% соответственно. Авторы [37, 54] отмечают, что эффективность изученных Mn-систем зависит от природы промотирующей добавки и носителя, а также от способа их приготовления.

Добавление Na (в виде нитрита натрия) к $\text{PbO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ в количестве до 4 масс.% повышает селективность катализатора на ~10%, а общая конверсия CH_4 проходит через максимум при содержании Na_2O в катализаторе ~2 масс.% [80] (рис. 2). Согласно [80], эффект Na обусловлен нейтрализацией кислотных центров носителя, которые, как уже отмечалось, способствуют глубокому окислению углеводородов. В соответствии с этим промотирующее действие добавок Na проявляется в большей степени для катализаторов, приготовленных на основе кислотных носителей ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, алюмосиликат) [80]. О важной роли кислотно-основных свойств носителя свидетельствуют результаты [35], согласно которым, производительность Pb-катализаторов резко возрастает при замене кислотных носителей на щелочные (CaO , SrO , BaO и особенно MgO).

Влияние щелочных компонентов следует учитывать при использовании в качестве носителей таких материалов, как цеолиты, в состав

Таблица 3

Окислительная конденсация CH_4 на катализаторах 10 масс.% Mn/носитель [37];
 $T = 750^\circ \text{C}$, CH_4 :воздух = 0,65 (мол.), $v = 1000 \text{ ч}^{-1}$

Носитель	K_{CH_4}		по $\text{C}_2\text{H}_6 + \text{C}_2\text{H}_4$, %	$\text{C}_2\text{H}_4 : \text{C}_2\text{H}_6$, (мол.)
	Общая	в $\text{C}_2\text{H}_6 + \text{C}_2\text{H}_4$		
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	14,9	0,4	2,6	0,08
SiO_2	20,6	6,3	30,6	1,31
NaЦВК ($X = 71$) *	25,6	13,3	51,9	2,18
NaY ($X = 4,4$)	17,3	4,1	23,8	1,22
NaA ($X = 2$)	17,9	3,7	20,7	1,01

* $X = \text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (мол.)

Таблица 4

Каталитические свойства 10 масс.% Mn/ SiO_2 с добавками 4 масс.% ацетатов щелочных или щелочноземельных металлов (M) в окислительной конденсации CH_4 [81];
 $T = 800^\circ \text{C}$, CH_4 :воздух = 0,55 (мол.), $v = 2000 \text{ ч}^{-1}$

M	K_{CH_4} , %	S, %		B, %	
		C_2H_4	C_2H_6	$\text{C}_2\text{-углеводороды}$	C_2H_4
—	16,4	41,3	7,3	8,0	6,8
Li	25,4	28,8	14,7	11,1	7,3
Na	23,9	67,5	3,0	16,9	16,1
K	11,3	49,9	13,5	7,2	5,6
Cs	11,2	39,0	14,4	6,0	4,4
Mg	11,5	16,0	11,6	3,2	1,8
Ca	13,5	13,4	10,5	3,3	1,8

которых обычно входят катионы Na^+ [37]. Вероятно, с этим связана большая эффективность цеолитного катализатора Mn/NaЦВК¹ по сравнению с Mn/ SiO_2 (табл. 3). Свойства цеолитных катализаторов, структура которых разрушается при температуре окислительной конденсации CH_4 (700 – 800°) зависят, по-видимому, и от содержания алюминия в цеолите. С уменьшением отношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в носителе, т. е. с ростом содержания алюминия, выход C_2 -углеводородов снижается, хотя и остается более высоким, чем в присутствии катализатора на основе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (табл. 3).

Систематическое исследование влияния щелочных добавок на катализаторы Mn/ SiO_2 [81] показало, что наибольшим промотирующим эффектом обладает натрий (табл. 4). При 800° и $v=2000 \text{ ч}^{-1}$ на Mn/ SiO_2 , содержащем 4 масс.% Na, выход этиана и этилена достигает 16,9% при селективности образования C_2 -углеводородов более 70%. Добавка лития в виде ацетата к Mn/ SiO_2 также повышает общую конверсию CH_4 (до 25,4%), но процесс становится менее селективным из-за увеличения выхода CO_2 . Другие щелочные элементы (K и Cs), повышают селективность катализаторов, но снижают их активность. Модификация Mn/ SiO_2 соединениями щелочноземельных металлов (Mg и Ca) вызывает заметное уменьшение конверсии CH_4 и селективности образования C_2H_4 и C_2H_6 (табл. 4). Влияние добавок щелочных и щелочноземельных элементов на свойства Mn-катализаторов [37, 81], возможно, обусловлено снижением кислотности каталитических систем, а также изменением валентного состояния Mn и прочности связи Mn–O.

Промотирующий эффект щелочных металлов выявлен для оксидов самария [82], цинка [83] и висмута, нанесенных на различные носи-

¹ ЦВК — цеолит высококремнистый.

тели [84]. Закономерности изменения каталитических свойств Sm_2O_3 и ZnO после добавления соединений щелочных металлов (Li , Na , K , Rb и Cs) близки между собой. Эффективность промотирующей добавки в обоих случаях снижается с увеличением атомной массы щелочного металла [82, 83]. При интерпретации действия щелочных добавок следует иметь в виду, что промотор (Li), нанесенный на инертный носитель (SiO_2), неактивен в превращении CH_4 (рис. 3). Добавление Li к Sm_2O_3 в количестве 20 моль.-% позволяет при 750° конвертировать до 21% CH_4 в C_2 -углеводороды с селективностью 57%. Такой выход C_2H_4 и C_2H_6 сохраняется в интервале концентраций промотора от 10 до 30 моль.-%, в то время как максимальная селективность окислительной конденсации CH_4 наблюдается при 5–10 моль.-% [82]. Согласно

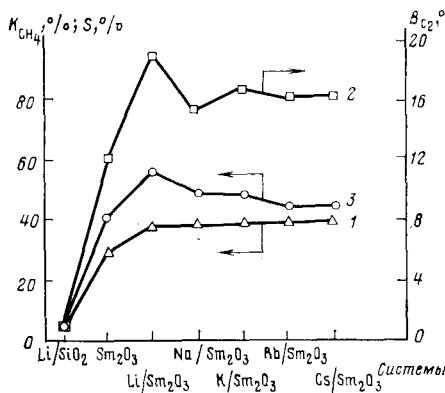


Рис. 3

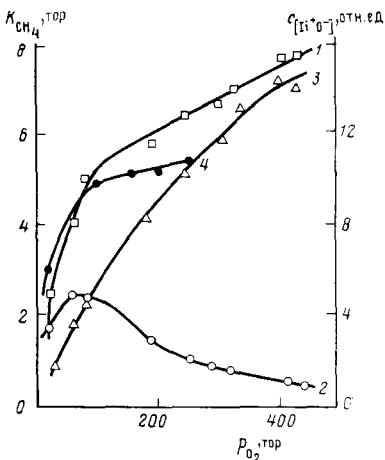


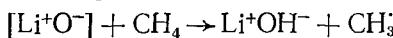
Рис. 4

Рис. 3. Эффект щелочных добавок (20 моль.-%) на конверсию CH_4 (1), выход (2) и селективность образования (3) C_2 -углеводородов в присутствии Sm_2O_3 -катализаторов окислительной конденсации CH_4 [82]; $T=750^\circ$, $p_{\text{CH}_4}=5,1$ кПа, $p_{\text{O}_2}=2,1$ кПа, $p_{\text{He}}=94,1$ кПа

Рис. 4. Зависимость конверсии CH_4 и концентрации центров $[\text{Li}^+\text{O}^-]$ от парциального давления O_2 [86]; 1 — общая конверсия CH_4 ; 2 — конверсия в $\text{C}_2\text{H}_6 + \text{C}_2\text{H}_4$; 3 — конверсия в $\text{CO}_2 + \text{CO}$; $p_{\text{CH}_4}=300$ тор., $T=620^\circ$, катализатор 7% мас. Li/MgO

[83], повышение активности и селективности ZnO наблюдается при увеличении доли Li в катализаторе до 12,5 моль.-%; дальнейший рост концентрации (вплоть до 40 моль.-%) не изменяет каталитических свойств ZnO . Наибольший выход C_2 -углеводородов (23,9%) при селективности 66,8% в присутствии Li/ZnO достигается при высоком разбавлении реакционной смеси гелием (>80 об.-%) и мольном соотношении $\text{CH}_4 : \text{O}_2 = 2$ [83].

Важные результаты, касающиеся природы промотирующего действия щелочных добавок, получены в работах [85, 86]. В катализаторах окислительной конденсации CH_4 на основе MgO с добавками карбоната лития методом ЭПР зарегистрированы центры $[\text{Li}^+\text{O}^-]$, содержащие активный кислород. Эти центры образуются лишь при температуре выше 500° в атмосфере O_2 -содержащего газа. Их концентрация существенно возрастает с увеличением парциального давления O_2 до 13,3 кПа (рис. 4). По мнению авторов [85, 86] центры $[\text{Li}^+\text{O}^-]$ участвуют в отрыве атомов Н от CH_4 с образованием метильных радикалов:



Радикалы CH_3^\cdot являются интермедиатами реакций парциального и глубокого окисления CH_4 . Регенерация активных центров Li/MgO происходит после дегидратации Li^+OH^- и адсорбции O_2 , сопровождающейся диссоциацией связи $\text{O}-\text{O}$. Эти процессы эндотермичны, поэтому они

протекают в области высоких температур [86]. Среди изученных катализаторов наиболее активным оказался 7 масс.% Li/MgO, на котором при 720° и мольном соотношении компонентов реакционной смеси CH₄ : O₂ : He = 2 : 1 : 23 выход C₂-углеводородов достигал 19% при селективности 50,3%. Система Li/MgO может служить примером непосредственного участия промотора — щелочного металла в формировании активных центров окислительной конденсации метана.

По данным [87], наибольшее промотирующее действие на MgO оказывают добавки нитрата Na, влияние нитратов других щелочных металлов (Li, K, Rb, Cs) проявлялось в меньшей степени. На катализаторе оптимального состава (15 мол.% Na/MgO) при 800° и объемном соотношении CH₄ : воздух : He = 1 : 2,5 : 33,3 C₂-углеводороды образуются с выходом 22,4% и селективностью 56,8%. Увеличение содержания Na существенно снижает термостабильность кристаллической решетки MgO: после прокаливания при 800° площадь поверхности MgO составляет 70 м²/г, а у образцов с 15–20 мол.% Na — всего лишь 1–2 м²/г. Авторы [87] полагают, что на поверхности катализатора протекают реакции генерации радикалов CH₃[·], глубокого окисления углеводородов и гибели метильных радикалов. Уменьшение поверхности каталитической системы в большей степени замедляет последние две реакции, что приводит к повышению выхода C₂-углеводородов и селективности процесса. По-видимому, промотирующее действие щелочной добавки обусловлено, наряду с другими факторами, модификацией носителя, приводящей к оптимальной морфологии поверхности катализатора.

В литературе имеются сведения [45, 88, 89] о том, что соединения других щелочноземельных металлов (Ca, Sr, Ba) также чувствительны к щелочным добавкам. Так, показано, что каталитические свойства MgO и CaO, модифицированных 5 мол.% Li, Na, K или Cs [88], изменяются сходным образом: выход C₂H₄ и C₂H₆ и селективность их образования снижаются с увеличением ионного радиуса щелочного металла (r_{M^+}). Эти зависимости объясняны с учетом результатов рентгенофазного анализа образцов, которые подвергались прокаливанию при 950°. Если r_{M^+} меньше или равен ионному радиусу щелочноземельного элемента (M^{2+}), то образуются растворы замещения с защелачиванием дефектов в катионной подрешетке. Когда же $r_{M^+} > r_{M^{2+}}$, то M^+ может входить в междоузлия, что вызывает увеличение дефектности решетки MO вплоть до ее аморфизаций. Последнее способствует поглощению CO₂ и, следовательно, блокировке поверхности катализатора, приводящей к снижению его активности [88]. Эти суждения о роли аморфизации решетки MO и хемосорбции CO₂ в дезактивации катализаторов отличаются от предположений, высказанных в работе [45]. Как уже отмечалось (см. табл. 2), образование BaCO₃ из BaO в условиях окислительной конденсации не влияет на выход C₂-углеводородов, а добавление соединений Li, Na, K или Rb к CaCO₃ несколько повышает его активность, но снижает селективность по C₂H₄ и C₂H₆ [45].

На основании рассмотренных данных можно заключить, что повышение эффективности большинства катализаторов различной природы в результате модификации щелочными добавками может быть вызвано рядом причин. В случае кислотных систем их действие связано с нейтрализацией кислотных центров, ускоряющих глубокое окисление углеводородов. Взаимодействие соединений щелочных металлов с катализаторами при высоких температурах (700–1000°), вероятно, вызывает различные изменения в кристаллической решетке и в состоянии каталитической поверхности. Это чаще всего приводит к аморфизации и спеканию катализатора, что обеспечивает формирование оптимальной поверхности каталитической системы. Кроме того, катионы щелочных металлов, по-видимому, способствуют образованию центров, содержащих активный кислород, за счет создания дефектов и изменения величины эффективного заряда ионов, локализованных на поверхности катализатора.

3. Галогенсодержащие катализаторы

Исследование различных катализитических систем, промотированных солями щелочных металлов, показало, что их катализитические свойства существенно зависят от природы аниона добавляемой соли [81, 99–102]. На Sm_2O_3 [99] выход продуктов окислительной конденсации возрастает с 12,4% до 19,5–22,3% после введения хлорида, гидроксида, нитрата или карбоната лития (табл. 5). Добавки LiBr и LiF почти не изменяют конверсию CH_4 в C_2 -углеводороды. За исключением бромида, соединения лития повышают селективность образования C_2H_4 и C_2H_6 , причем селективность у $\text{LiCl}/\text{Sm}_2\text{O}_3$ самая высокая (69%). Обращает на себя внимание тот факт, что образующиеся на этом катализаторе C_2 -углеводороды состоят главным образом (на 84,4%) из этилена. Доля C_2H_4 на других катализаторах заметно ниже и в случае $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{Sm}_2\text{O}_3$ составляет менее 50%. Авторы [99] полагают, что наблюдаемые эффекты вызваны подавлением глубокого окисления углеводородов добавками LiCl .

Большое значение для понимания природы катализитического действия рассматриваемых систем имеет то обстоятельство, что добавки солей щелочных металлов к оксидным катализаторам, имеющим различный химический состав, вызывают близкие по характеру изменения их активности и селективности в окислительном превращении метана [81, 99, 100]. Действительно, как и в случае оксида самария, модифицированного соединениями лития [99–101], эффективность Mn-катализаторов [81] существенно повышается при введении в их состав солей натрия (табл. 6). Природа галогенидов влияла и на распределение продуктов окислительной конденсации CH_4 (табл. 5 и 6). Например, катализаторы, модифицированные LiF и NaF , уступают по селективности в образовании C_2H_4 другим галогенсодержащим системам. Аналогичная картина [100] наблюдается и для $\text{NiO} + \text{LiX}$ ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$). Наибольший, промотирующий эффект вызывают добавки хлоридов Li и

Таблица 5

Катализитические свойства Sm_2O_3 , модифицированного соединениями Li [99];
 $T = 750^\circ$, $p_{\text{CH}_4} = 5$ кПа, $p_{\text{O}_2} = 2$ кПа, $p_{\text{He}} = 94$ кПа

Катализатор	K_{CH_4} , %		S , %	$\text{C}_2\text{H}_4 : \text{C}_2\text{H}_6$, мол.
	общая	в $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_2\text{H}_6$		
Sm_2O_3	30,2	12,4	41,2	1,24
$\text{LiBr}/\text{Sm}_2\text{O}_3$	30,4	11,6	38,2	1,98
$\text{LiCl}/\text{Sm}_2\text{O}_3$	28,8	19,9	69,0	5,39
$\text{LiF}/\text{Sm}_2\text{O}_3$	26,5	13,9	52,6	1,00
$\text{LiOH}/\text{Sm}_2\text{O}_3$	38,2	19,5	51,1	1,09
$\text{LiNO}_3/\text{Sm}_2\text{O}_3$	37,5	19,5	51,9	1,17
$\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{Sm}_2\text{O}_3$	41,2	22,3	54,1	0,95

Таблица 6

Влияние природы аниона вводимой Na-соли на катализитические свойства Mn/SiO_2 в окислительной конденсации метана [81];
 $T = 800^\circ$; CH_4 :воздух = 0,55 (мол), $v = 2000$ ч⁻¹

Соль	K_{CH_4} , %		S , %	$\text{C}_2\text{H}_4 : \text{C}_2\text{H}_6$, мол.
	общая	в $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_2\text{H}_6$		
—	16,4	8,0	48,6	5,7
CH_3COONa	23,9	16,9	70,5	20,1
NaF	22,3	9,8	43,9	2,9
NaCl	33,3	25,8	77,5	17,4
NaBr	26,8	19,2	71,6	26,4

Таблица 7

Влияние LiCl (20 мол. %) на катализитические свойства оксидов переходных металлов [101]; $T = 750^\circ$, $p_{\text{CH}_4} = 5,1 \text{ кПа}$, $p_{\text{O}_2} = 2,55 \text{ кПа}$, $p_{\text{He}} = 93,7 \text{ кПа}$

Металл	$K, \%$		$S, \%$	$B, \%$	
	CH_4	O_2		$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_2\text{H}_6$	C_2H_4
Ti	47,6	40	82,8	14,6	13,6
Cr	26,1	85	0	0	0
Mn	47,3	95	64,7	30,6	28,1
Fe	22,2	92	0	0	0
Co	48,0	91	35,6	17,0	15,4
Ni	25,9	57	71,8	18,6	14,5
Cu	49,5	80	20,6	10,2	10,2
Zn	22,0	49	68,9	15,2	9,4

Na; в случае $(\text{Mn} + \text{NaCl})/\text{SiO}_2$ выход C_2 -углеводородов достигает 25,8% при селективности их образования 77,5% (табл. 6). Одновременное повышение активности и селективности Mn-катализатора нельзя объяснить лишь подавлением глубокого окисления углеводородов, как это предполагалось для $\text{LiCl}/\text{Sm}_2\text{O}_3$ [99, 100]. По-видимому, присущие в катализаторе ионы Cl^- в результате окислительно-восстановительных превращений переходят в хлороганические соединения, ускоряющие образование C_2H_4 и C_2H_6 .

Изменение каталитических свойств ряда оксидов переходных металлов (табл. 7) в результате их модификации добавками LiCl изучено в работах [100, 101]. Следует подчеркнуть, что индивидуальные оксиды в выбранных условиях вели лишь глубокое окисление CH_4 , а LiCl/SiO_2 не проявлял заметной активности в превращении метана [100]. Сочетание LiCl и оксидов металлов (за исключением Fe и Cr) дает эффективные каталитические системы. Так, в присутствии LiCl/оксид Mn конверсия CH_4 в C_2 -углеводороды составляет 30,6% при селективности 64,7%. Для всех катализаторов характерно высокое содержание C_2H_4 в продуктах окислительной конденсации CH_4 (см. табл. 7), причем оно зависит от парциального давления реагентов. В случае LiCl/оксид Mn снижение $p_{\text{CH}_4 + \text{O}_2}$ с 85,5 до 7,65 кПа повышает долю C_2H_4 в C_2 -углеводородах от 67 до 92% при одновременном увеличении выхода $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_2\text{H}_6$ в ~2 раза [100, 101]. На важную роль хлоридного компонента в каталитических системах указывает также снижение активности LiCl/NiO во времени, что, по мнению авторов [100, 101], вызвано удалением LiCl из зоны катализа. С этим согласуются патентные данные о возможности активации метиленхлоридом твердого окислителя $\text{NaMnO}_2/\text{MgO}$, используемого в циклическом превращении CH_4 [103].

Оксиды щелочноземельных металлов (Mg и Ca), в присутствии которых степень превращения CH_4 в C_2H_4 и C_2H_6 при 800° составляет ~5%, повышают свою эффективность после добавления LiCl [100]. Это особенно заметно для MgO-систем: выход и селективность образования C_2 -углеводородов возрастают с 4,8 до 19,4% и с 22,4 до 69,7% соответственно, т. е. LiCl одновременно оказывает промотирующее действие и подавляет глубокое окисление CH_4 . В случае оксидов SiO_2 и Al_2O_3 , неактивных в окислительной конденсации CH_4 , добавки LiCl увеличивают выход C_2 -углеводородов лишь до 3,6–3,7% [100]. Общая конверсия CH_4 при переходе от Al_2O_3 к $\text{LiCl}/\text{Al}_2\text{O}_3$ возрастает в ~2 раза (до 26,7%), главным образом за счет образования CO_2 . Это единственный пример аномального влияния LiCl на каталитические свойства оксидных систем в окислительном превращении CH_4 .

Результаты [100, 101] позволяют сопоставить влияние природы щелочных металлов, хлориды которых использовали для модификации оксидов никеля, самария и европия. На Ni-катализаторах с 20 мол. %

MCl ($M=Li, Na$ и Cs) выход C_2 -углеводородов уменьшается с 18,6% (см. табл. 7) до 6,2 и 5,9% с увеличением атомной массы M . В то же время понижается доля C_2H_4 в продуктах конденсации CH_4 с 78,0 до 58,0 и 42,4%, хотя симбатного изменения селективности в ряду этих катализаторов не наблюдается. Системы на основе Eu_2O_3 , содержащие $LiCl$ и $NaCl$, практически не отличаются по выходу C_2H_4 и C_2H_6 , но селективность катализатора с добавкой $NaCl$ несколько выше, чем у образца, промотированного $LiCl$. Среди Sm_2O_3 -катализаторов, модифицированных хлоридами Na , K и Cs , наиболее активными оказались Na - и Cs -системы. Катализатор KCl/Sm_2O_3 имеет более высокую селективность по C_2 -углеводородам, уступая другим Sm_2O_3 -системам по общей конверсии CH_4 (в ~2 раза). Эти данные свидетельствуют о том, что хлориды Li и Na обладают наибольшим промотирующим эффектом, хотя природа носителя здесь также играет существенную роль.

Для приготовления галогенсодержащих катализаторов окислительной конденсации CH_4 в качестве активных компонентов галогенидов возможно использование двух- и трехвалентных металлов, которые наносят на пемзу, кизельгур, оксиды Ti , Zn , Mg , Ca [102]. При 750° и объемном соотношении CH_4 : воздух = 2 : 1 высокую эффективность проявляют нанесенные на пемзу $BaBr_2$, $MgCl_2$, $CaCl_2-MgCl_2$, $CaCl_2-LiCl-CeCl_3$ и $CaCl_2-LiCl-PrCl_3$. Выход продуктов конденсации CH_4 на этих системах лежит в пределах 13–15% при селективности 80–90%. Катализаторы, представляющие собой расплавы индивидуальных солей или галогениды щелочных металлов ($LiCl$, $CsCl$, KBr и KI) на носителях, обладают в тех же условиях меньшей активностью. Обращает на себя внимание высокая концентрация углеводородов C_3 , C_4 в продуктах конденсации CH_4 на ряде катализаторов с галогенидами двухвалентных металлов. Так, в присутствии $BaBr_2$ /пемза и $CaBr_2/MgO$ на долю бутенов приходится 46,8 и 24,1% соответственно. Селективность рассматриваемых систем по C_3 -, C_4 -углеводородам зависит от природы используемых солей и носителей. Для катализаторов, полученных нанесением $BaBr_2$ на пемзу, CaO , ZnO и карбид кремния, содержание C_3 - C_4 -углеводородов в продуктах конденсации CH_4 снижается с 46,8 до 3,9%. Это показывает возможность регулирования глубины окислительной конденсации CH_4 путем варьирования состава катализаторов.

Таким образом, галогенсодержащие катализаторы по своей эффективности в окислительной конденсации превосходят другие катализитические системы. Промотирующая функция галогенидных компонентов обусловлена рядом факторов. Вероятным является участие этих компонентов в образовании интермедиатов окислительной конденсации CH_4 и в подавлении процессов глубокого окисления углеводородов. На последнее обстоятельство указывают, в частности, результаты по дезактивации Pd - и Pt -катализаторов глубокого окисления CH_4 под действием Cl^- и Br^- -производных метана и этана [104]. Эти соединения адсорбируются преимущественно на центрах, ответственных за активацию кислорода, вступающего в реакцию с CH_4 . Дополнительным доводом в пользу концепции об ингибиции глубокого окисления углеводородов служат данные о резком изменении селективности оксидов ряда переходных металлов в окислительном превращении CH_4 после добавления галогенидных солей, которое приводит к преимущественному образованию продуктов окислительной конденсации CH_4 . С другой стороны, эти системы более эффективны, чем галогениды непереходных металлов, нанесенные на инертные носители, что свидетельствует о взаимодействии галогенидного компонента с соединениями переходных металлов в условиях катализа. По-видимому, такое взаимодействие вызывает образование активных галогенных частиц, способствующих конденсации CH_4 . Это согласуется с уменьшением активности катализаторов в результате уноса галогенидного компонента и возможностью повышения их активности при добавлении в реакционную смесь летучих соединений галогенов. Для рассматриваемых катализаторов характерно высокое содержание этилена в образующихся

C_2 -углеводородах, т. е. присутствие галогенов оказывает влияние на различные стадии каталитического процесса, в том числе на стадии, ответственные за распределение продуктов конденсации CH_4 .

III. О МЕХАНИЗМЕ ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ МЕТАНА

Сопоставление свойств катализаторов различных классов позволяет выявить ряд общих закономерностей окислительной конденсации CH_4 . Наиболее важным является то, что на всех катализаторах образование C_2 -углеводородов происходит только при температуре выше 550–600°. На рис. 5 представлена типичная температурная зависимость выхода продуктов глубокого и парциального окисления CH_4 в присутствии Mn-катализатора [37]. До 600° единственными продуктами являются

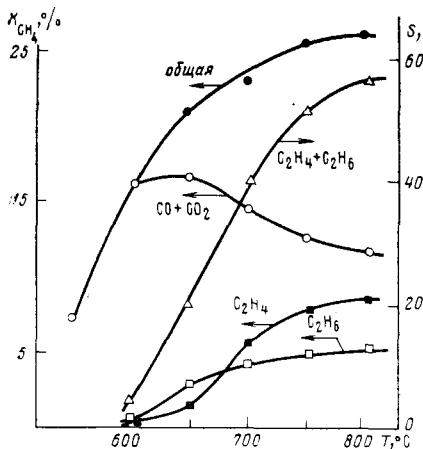


Рис. 5

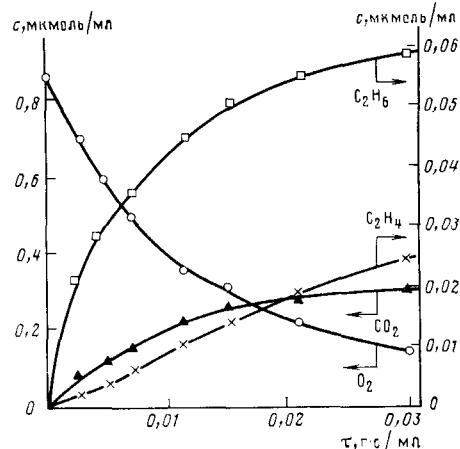


Рис. 6

Рис. 5. Влияние температуры на выход продуктов окислительных превращений CH_4 [81]; 10 масс.% Mn/NaЦВК ($X=71$), CH_4 : воздух = 2 : 3 (мол.), $v=1000$ ч⁻¹

Рис. 6. Зависимость выхода продуктов окислительной конденсации метана от времени контакта (τ) на $PbO/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [80]; $T=700^\circ$, $c_{CH_4}=5,0$ мк/моль/мл; $p_{CH_4}=40$ кПа

ются оксиды углерода и H_2O , причем в этих условиях кислород газовой смеси конвертируется почти полностью (более 95%). При более высоких температурах наблюдается образование C_2H_6 и C_2H_4 , выход которых возрастает вплоть до 800°. Одновременно повышается селективность по C_2 -углеводородам и окислительная конденсация CH_4 становится преобладающим процессом при температуре выше 750°. Следует отметить, что на Mn/NaЦВК при 700–800° этилен образуется в больших количествах, чем этан, что может быть связано с увеличением скорости дегидрирования C_2H_6 при переходе в область высоких температур.

Как показано для катализаторов $PbO/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [80] и Li/MgO [86], увеличение времени контакта (τ) приводит к росту выхода продуктов глубокого и селективного окисления CH_4 . На Pb -системе (рис. 6) выход этилена линейно изменяется во всем интервале значений τ , а конверсия CH_4 в C_2H_6 при больших временах контакта стремится к некоторому пределу. Это приводит к увеличению отношения C_2H_4/C_2H_6 , указывая на последовательное образование C_2H_4 из C_2H_6 . Для Li/MgO [86] отмечено, что кривые образования продуктов окисления CH_4 при 620° не проходят через начало координат. Поскольку диффузионные затруднения на Li/MgO маловероятны из-за низкой площади поверхности катализатора ($2 \text{ м}^2/\text{г}$) и отсутствия микропор, авторы [86] связывают наблюдаемые зависимости с возможностью превращения CH_4 по цепному механизму.

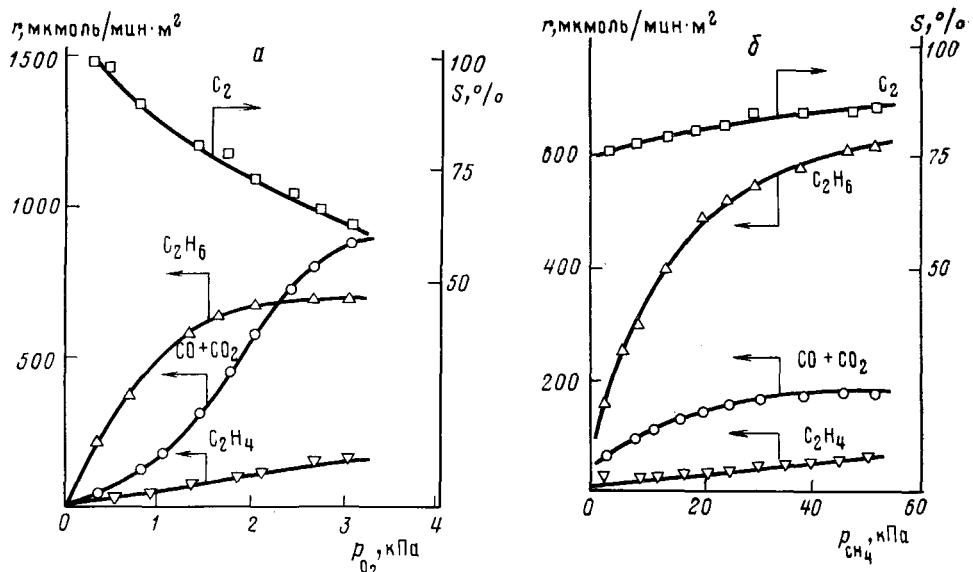
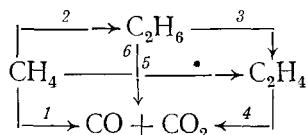


Рис. 7. Влияние парциальных давлений O_2 (а) и CH_4 (б) на скорость образования продуктов окислительного превращения CH_4 (r) и селективность по C_2 -углеводородам [105]; катализатор Sm_2O_3 , $T=700^\circ$, $p_{CH_4}=18,2$ кПа, $p_0=0,98$ кПа

Характер окислительного превращения CH_4 , наряду с температурой реакции, определяется временем контакта и соотношением компонентов реакционной смеси [37, 80, 83, 105]. Кинетические зависимости (рис. 7, а), полученные при малых конверсиях O_2 на Sm_2O_3 [105], показывают, что селективность по C_2 -углеводородам устойчиво возрастает с уменьшением p_{O_2} и приближается к 100% при $p_{O_2} < 0,3$ кПа. Повышению селективности окислительной конденсации CH_4 и скорости образования продуктов превращения CH_4 благоприятствует увеличение p_{CH_4} (или отношения $CH_4 : O_2$), что наиболее отчетливо проявляется в интервале p_{CH_4} от 0 до 30 кПа (рис. 7, б).

Исходя из состава продуктов, образующихся в результате глубокого окисления и окислительной конденсации CH_4 , можно предложить схему, отражающую возможные превращения углеводородов:



О вкладе отдельных реакций в общий процесс позволяют судить данные работы [86] и [105], в которых изучены превращения индивидуальных углеводородов в условиях окислительной конденсации CH_4 . В табл. 8 представлены результаты опытов по окислению CH_4 , C_2H_6 и C_2H_4 на Sm_2O_3 . Исходные парциальные давления C_2H_6 и C_2H_4 соответствуют давлениям этих веществ в смеси, полученной при окислении CH_4 . Видно, что

Таблица 8

Парциальное давление продуктов окисления метана над Sm_2O_3 [105];
 $T = 710^\circ$, масса $Sm_2O_3 = 3,3$ мг, $v = 37,5$ мл/мин

Исходный углеводород	Парциальное давление соединения, кПа					
	O_2	CH_4	C_2H_6	C_2H_4	CO_2	CO
CH_4	$9,2 \cdot 10^{-1}$	7,7	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$0,2 \cdot 10^{-3}$
C_2H_6	$9,2 \cdot 10^{-1}$	0	$1,3 \cdot 10^{-2}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$9,5 \cdot 10^{-4}$	$2,4 \cdot 10^{-4}$
C_2H_4	$9,2 \cdot 10^{-1}$	0	0	$2,0 \cdot 10^{-6}$	$6,4 \cdot 10^{-8}$	0

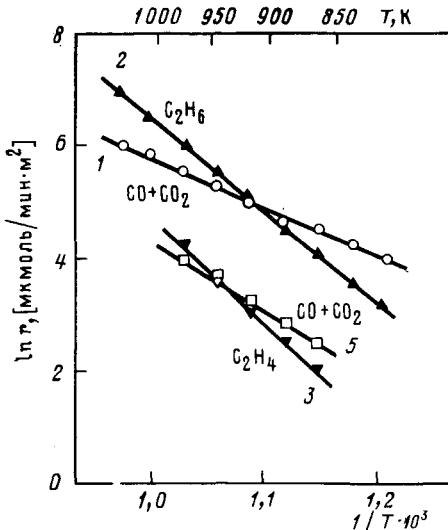


Рис. 8

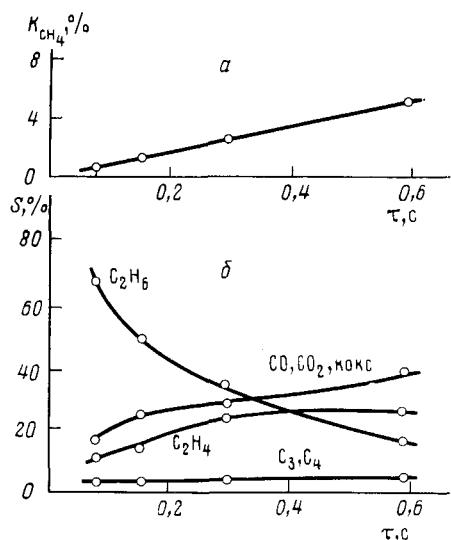


Рис. 9

Рис. 8. Зависимости Аррениуса для реакций глубокого и селективного окисления CH_4 (1, 2) и C_2H_6 (3, 5) на Sm_2O_3 [105]; (номера соответствуют номерам реакций, представленным в схеме); $p_{\text{CH}_4} = 18,2 \text{ кПа}$, $p_{\text{O}_2} = 0,98 \text{ кПа}$

Рис. 9. Зависимость конверсии и селективности превращения CH_4 от времени контакта с твердым окислителем 5 масс.% Mn/SiO_2 при 800° [109]; (данные получены через 1 мин. после начала опыта)

основное количество CO и CO_2 образуется в результате прямого окисления CH_4 (схема, реакция 1). Это находится в соответствии с данными для Li/MgO , на котором выход CO и CO_2 при окислении CH_4 в 3,6 раза больше, чем в случае окисления C_2H_6 . То, что парциальные давления CO и CO_2 при окислении C_2H_4 (табл. 8) значительно меньше, чем при окислении C_2H_6 говорит о большем участии в глубоком окислении этана (реакция 5) по сравнению с этиленом (реакция 4).

Сопоставление скоростей образования C_2H_4 из CH_4 и C_2H_6 (табл. 8) показывает, что они мало отличаются друг от друга, т. е. C_2H_4 образуется из этана — первичного продукта окислительной конденсации CH_4 , а не по реакции 6 (схема).

Кажущиеся энергии активации ($E_{\text{акт}}$), рассчитанные по данным рис. 8 [105], для глубокого окисления CH_4 и C_2H_6 , окислительной конденсации CH_4 в C_2H_6 и окислительного дегидрирования C_2H_6 в C_2H_4 на Sm_2O_3 , составляют 66, 94 и 135 и 173 кДж/моль соответственно. Более высокие $E_{\text{акт}}$ образования C_2H_6 и C_2H_4 по сравнению с $E_{\text{акт}}$ глубокого окисления углеводородов указывают на то, что повышение температуры способствует селективному превращению CH_4 в C_2 -углеводороды. Важным обстоятельством является то, что подобные различия выявлены для целого ряда катализаторов, содержащих оксиды Pb [80], Ba , Cd , Sn , Sb , Tl [89, 106]. В сопоставимых условиях $E_{\text{акт}}$ селективного превращения CH_4 находится в узком интервале значений для катализаторов различной химической природы. Следовательно, механизм образования C_2 -углеводородов может включать стадии, характерные для широкого круга катализитических систем, например, формирование радикалов CH_3^\cdot на поверхности катализатора и переход их в газовую фазу [86]. В пользу гетерогенно-гомогенного механизма говорит близость $E_{\text{акт}}$ образования C_2 -углеводородов и метильных радикалов [89, 106], существование которых подтверждено методом ЭПР [47, 107].

О важной роли CH_3 -частиц в окислительной конверсии CH_4 свидетельствуют данные изотопного обмена между CD_4 и CH_4 на оксидных катализаторах [84, 108]. Оказалось, что только один атом водорода обменивается при адсорбционно-десорбционном цикле молекулы CH_4 , что объ-

яснено диссоциативным превращением CH_4 на поверхности оксида с образованием частиц CH_3^\cdot и H^\cdot . Удаление водорода облегчает формирование C_2H_6 из радикалов CH_3^\cdot , поэтому активный катализатор, по мнению авторов [84], должен сочетать в себе функции, обеспечивающие диссоциацию CH_4 и окисление H^\cdot .

В настоящее время большинство исследователей считают, что активные центры оксидных катализаторов, на которых генерируются CH_3^\cdot -частицы, содержат кислород в том или ином состоянии [86, 105, 109–114]. Так, в работе [109] образование радикалов CH_3^\cdot рассматривается как результат взаимодействия CH_4 с кислородом кристаллической решетки оксидов. Этот вывод сделан на основании того, что количество кислорода, входящего в продукты реакции после контакта CH_4 с твердым окислителем, превышает количество кислорода поверхностного слоя в 10–20 раз, т. е. в реакцию вступает кислород, находящийся в объеме оксида. В условиях катализа формирование основной части радикалов CH_3^\cdot происходит, вероятно, с участием кислорода поверхностного слоя оксида, убыль которого восполняется за счет O_2 газовой фазы. В случае Li/MgO [86] активные центры, как уже отмечалось, регенерируются при взаимодействии O_2 с дефектами структуры MgO . Это вызывает появление координационно ненасыщенных частиц O^- , концентрация которых коррелирует с содержанием Li^+ в катализаторе и скоростью образования радикалов CH_3^\cdot (см. рис. 4).

Другое состояние активного кислорода зафиксировано на La_2O_3 после обработки в атмосфере O_2 -содержащего газа при 650° и быстром охлаждении до -196° [43]. Спектры ЭПР оксида содержали линии, g -факторы которых ($g_{\parallel}=2,047$, $g_{\perp}=1,994$) характерны для супероксидного иона O_2^- . К выводу об участии двухатомных кислородных частиц (O_2 , O_2^- или O_2^{2-}) в разрыве связи $\text{C}-\text{H}$ в молекуле CH_4 пришли авторы [111, 112] на основании кинетических исследований окислительной конденсации CH_4 в присутствии Sm_2O_3 . Это согласуется с тем, что пероксиды Na_2O_2 , SrO_2 и BaO_2 способны окислять CH_4 в C_2 -углеводороды при относительно невысоких температурах (200 – 450°) [113, 114]. Взаимодействие CH_4 с пероксидным кислородом Na_2O_2 затрагивает поверхностные и глубинные слои решетки Na_2O_2 , о чем свидетельствует соотношение кислорода в продуктах реакции и во внешнем слое окислителя [113]. Сопоставление кажущихся $E_{\text{акт}}$ окислительной конденсации CH_4 (59 кДж/моль) и разложения BaO_2 (142–192 кДж/моль) указывает на участие в реакции пероксидных ионов O_2^{2-} , а не газообразного O_2 , образующегося при термической диссоциации BaO_2 [89, 114]. Таким образом, на состояние активного кислорода может оказывать влияние природа промотора и используемого оксида. Вместе с тем, для ряда катализаторов, например таких, которые содержат хлориды, нельзя исключить генерацию радикалов CH_3^\cdot при взаимодействии CH_4 с галогенидными компонентами реакционной системы [81, 100].

Вопрос о месте рекомбинации метильных радикалов рассматривается в ряде работ [16, 19, 86, 106]. Авторы [19] предполагают, что этан образуется в результате димеризации CH_3^\cdot -частиц на поверхности твердого окислителя с последующим дегидрированием адсорбированного C_2H_6 в C_2H_4 . Другая точка зрения высказана в работе [109] на основании кинетических данных, полученных при циклическом окислении CH_4 на Mn/SiO_2 (рис. 9). Экстраполяция представленных зависимостей показывает, что с уменьшением времени контакта селективность образования всех продуктов (за исключением этана) стремится к нулю. Увеличение селективности по C_2H_6 в данных условиях авторы [109] объясняют газофазным взаимодействием радикалов CH_3^\cdot , поскольку прочная адсорбция этих частиц на поверхности Mn/SiO_2 должна приводить также к образованию C_2H_4 и продуктов глубокого окисления.

Вывод о газофазной димеризации радикалов CH_3^\cdot сделан также авторами [86, 106], изучавшими каталитическое превращение CH_4 в присутствии газообразного кислорода. Согласно предложенному механизму [86], радикалы CH_3^\cdot после возникновения на поверхности переходят в га-

зовую фазу, где они образуют C_2H_6 . Метильные частицы могут также взаимодействовать с кислородом, давая метилпероксидные радикалы $CH_3O_2^{\cdot}$, являющиеся интермедиатами глубокого окисления. Это согласуется как с увеличением выхода CO и CO_2 при повышении парциального давления O_2 [37, 83, 105], так и с тем фактом, что основное количество оксидов углерода в условиях окислительной конденсации CH_4 образуется из метана, а не из C_2H_6 или C_2H_4 [86, 105] (табл. 8). Следует отметить, что частицы $CH_3O_2^{\cdot}$ достаточно стабильны до $\sim 500^\circ$, как это установлено для газофазного окисления CH_4 кислородом [116]. Поэтому снижение концентрации O_2 и повышение температуры способствует распаду $CH_3O_2^{\cdot}$ на O_2 и CH_3^{\cdot} , что в конечном счете приводит к увеличению селективности по C_2 -углеводородам [43]. Газофазное окисление, вероятно, не является единственным путем образования CO и CO_2 в условиях катализитического превращения CH_4 . На гетерогенное протекание глубокого окисления указывают значительные количества оксидов углерода, образующихся при взаимодействии CH_4 с твердым окислителем в отсутствие газофазного кислорода [109]. Лансфорд и др. [86] допускают, что глубокое окисление включает взаимодействие радикалов CH_3^{\cdot} с ионами O^{2-} -катализатора. К сожалению, данных, позволяющих судить о природе поверхностных интермедиатов и центров, ответственных за их глубокое окисление, недостаточно.

Наряду с генерацией радикалов CH_3^{\cdot} и образованием оксидов углерода, к реакциям, протекающим на поверхности катализаторов, можно отнести окислительное дегидрирование этана. Косвенно об этом свидетельствуют многочисленные данные (см. гл. II) о зависимости отношения C_2H_4/C_2H_6 от состава катализаторов, используемых в одинаковых условиях. В частности, введение дегидрирующих добавок (ZnO , NiO) в PbO/Al_2O_3 увеличивает долю этилена в продуктах окислительной конденсации CH_4 [115]. Высказано мнение [89], что при использовании PbO/Al_2O_3 образование этана из CH_4 и этилена из C_2H_6 (в отличие от глубокого окисления) происходит на одних и тех же активных центрах. Согласно [86], первая стадия дегидрирования C_2H_6 на Li/MgO протекает с участием ионов O^- и возникающие при этом радикалы $C_2H_5^{\cdot}$ превращаются в C_2H_4 под действием аниона O^{2-} решетки оксида. Как было показано в предыдущем разделе, доля этилена в C_2 -углеводородах, образующихся на галогенсодержащих катализаторах, значительно выше, чем в случае оксидных систем. В работе [100] предполагается, что дегидрирование C_2H_6 ускоряется в газовой фазе радикалами Cl^{\cdot} , хотя прямые подтверждения этому пока не получены.

Несомненный интерес, как с точки зрения выяснения природы реакций, протекающих при окислительной конденсации CH_4 , так и с практической стороны, представляют данные об образовании наряду с C_2H_6 и C_2H_4 углеводородов, содержащих три и более атома углерода. Наиболее часто углеводороды C_3 , C_4 наблюдаются при циклическом проведении окислительного превращения CH_4 [109]. Как показали кинетические исследования [109], увеличение времени контакта CH_4 с твердым окислителем Mn/SiO_2 повышает содержание этилена, пропилена и бутенов и снижает долю этана в продуктах конденсации CH_4 (рис. 9), что свидетельствует о последовательном образовании олефинов C_2-C_4 из C_2H_6 . Кроме того, выход C_3H_6 и C_4H_8 заметно возрастает при добавлении к CH_4 этилена и пропилена соответственно. Отсюда следует, что глубина окислительной конденсации CH_4 контролируется интенсивностью реакций между образовавшимися олефинами и радикалами CH_3^{\cdot} [109]. Отсутствие заметных количеств углеводородов C_3 , C_4 в условиях катализа, возможно, связано с высокой концентрацией кислорода в газовой фазе и на поверхности катализатора, что способствует глубокому окислению этих углеводородов и интермедиатов, участвующих в их образовании. Можно ожидать, что дальнейшее изучение механизма окислительных превращений в системе CH_4-O_2 — катализатор приведет к получению новых результатов, шире раскрывающих синтетические возможности окислительной конденсации метана.

* * *

Решение проблемы активации метана и селективного превращения его в ценные продукты имеет фундаментальное и прикладное значение. Стремительно нарастающий поток информации о прямом синтезе C_2 и других углеводородов из CH_4 свидетельствует о том, что, по существу, сформировалось новое направление в химии метана. Безусловно, практическая реализация окислительной конденсации CH_4 требует еще решения ряда сложных научных и прикладных задач. Совершенствование катализитического превращения CH_4 связано в первую очередь с более глубоким пониманием механизма реакции, природы активных центров катализитических систем и процессов их дезактивации. Но уже сейчас достигнуты значительные успехи в области разработки эффективных катализаторов и подбора оптимальных условий проведения окислительной конденсации CH_4 .

На наиболее активных и селективных катализаторах конверсия CH_4 за один проход может составлять до 40% при селективности по C_2 -углеводородам 70—80% [81, 116]. Важно, что такие результаты получены для смесей с высокими концентрациями исходных веществ и при значительных объемных скоростях. В ряде случаев образующиеся C_2 -углеводороды содержат до 95 об.% этилена, что представляет исключительный интерес в связи с постоянно растущими потребностями в этом полупродукте, мировое производство которого, по прогнозам на 1990 г. [117], достигнет около 45 млн. т.

Получение этилена из природного газа позволит сократить расход нефтяного сырья в этом производстве. Кроме того, этилен, образующийся при окислительном превращении CH_4 , можно, не выделяя из газовой смеси, почти полностью конвертировать в другие олефины и ароматические углеводороды [118] на цеолитах типа пентасил [7]. Таким образом, окислительная конденсация CH_4 открывает путь синтеза различных соединений, получаемых в настоящее время при переработке нефти. Вероятно, в будущем роль подобных процессов значительно возрастет, поскольку ресурсы метана можно восполнять за счет биохимического разложения разнообразных органических веществ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Фастовский В. Г. Метан. М.: Гос. научно-техн. изд-во нефтяной и горно-топливной литературы, 1947.
2. Сталь Д., Вестрам Э., Зинке Г./Химическая термодинамика органических соединений. М.: Мир, 1971. С. 186.
3. Лебедев Н. Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. М.: Химия, 1981.
4. Шилов А. Е., Шульпин Г. Д./Природа. 1985. № 8. С. 128.
5. Григорян Э. А./Успехи химии. 1984. Т. 53. С. 348.
6. Pitchai R., Klier K./Catal. Rev. Sci. and Eng. 1986. V. 28. P. 13.
7. Миначев Х. М., Кондратьев Д. А./Успехи химии. 1983. Т. 52. С. 1921.
8. Anderson J. R., Tsai P./Appl. Catal. 1985. V. 19. P. 141.
9. Ионе К. Г., Степанов В. Г., Романников В. Н., Шепелев С. С./Химия твердого топлива. 1982. № 6. С. 35.
10. Романников В. Н., Ионе К. Г./Кинетика и катализ. 1984. Т. 25. С. 92.
11. Шепелев С. С., Ионе К. Г./Там же. 1984. Т. 25. С. 347.
12. Пат. 93453 Европа//С. А. 1984. V. 100, 71054.
13. Хчаян Х. Е., Ревенко О. М., Борисоглебская А. В., Фрадков Ю. З./Нефтехимия. 1981. Т. 21. С. 83.
14. Хчаян Х. Е., Шаталова А. Н., Темкин О. Н., Ревенко О. М./Там же. 1981. Т. 21. С. 303.
15. Хчаян Х. Е., Битман Г. Л., Ращупкина Л. В. и др. А. с. 1074854 СССР//Б. И. 1984. № 7. С. 86.
16. Пат. 417810 США//С. А. 1980. V. 92, 146938.
17. Пат. 4205194 США//С. А. 1981. V. 94, 106257.
18. Пат. 4239658 США//С. А. V. 94, 106257.
19. Keller G. E., Bhasin M. M./J. Catal. 1982. V. 73. P. 9.
20. Пат. 4443644 США//С. А. 1984. V. 101, 9892.
21. Пат. 4443645 США//С. А. 1984. V. 101, 9891.

22. Пат. 4443646 США//С. А. 1984. В. 101, 195008.
23. Пат. 4443647 США//С. А. 1984. В. 101, 9890.
24. Пат. 4443648 США//С. А. 1984. В. 101, 9889.
25. Пат. 4443649 США//С. А. 1984. В. 101, 9888.
26. Пат. 2156842 Великобритания//РЖХим. 1986, 10Н10.
27. Пат. 4523060 США//РЖХим. 1986, 6П260.
28. Пат. 4554395 США//С. А. 1986. В. 104, 209157.
29. Пат. 4560821 США//С. А. 1986. В. 104, 188706.
30. Пат. 1398385 Великобритания//С. А. 1976. В. 84. 7402.
31. *Hinsen V. W., Baerns M.*//Chem.-Ztg. 1983. В. 107. С. 223.
32. Пат. 3237079 ФРГ//РЖХим. 1984. 24П210.
33. Пат. 4608449 США//С. А. 1986. В. 104. 7497.
34. *Baerns M.*//Nachr. Chem., Techn. Lab. 1985. В. 33. С. 292.
35. *Asami K., Hashimoto S., Shikada T. et al.*//Chem. Lett. 1986. Р. 1233.
36. Миначев Х. М., Усачев Н. Я., Ходаков Ю. С. и др./Изв. АН СССР. Сер. хим. 1985. С. 1686.
37. Миначев Х. М., Усачев Н. Я., Ходаков Ю. С. и др./Там же. 1987. С. 504.
38. Гулиев И. А., Нуриев Ш. А., Джамалова С. А. и др./Деп. в ВИНИТИ 11.05.86, № 3393-В.
39. *Otsuka K., Jinno K., Morikawa A.*//Chem. Lett. 1985. Р. 499.
40. Пат. 6138627 Япония//С. А. 1986. В. 105, 103447.
41. Пат. 189079 Европа//С. А. 1986. В. 105, 135942.
42. *Imai H., Tagawa T.*//J. Chem. Soc. Chem. Communns. 1986. Р. 52.
43. *Lin C. H., Campbell K. D., Wang J.-X., Lunsford J. H.*//J. Phys. Chem. 1986. В. 90. Р. 534.
44. *Imai H., Tagawa T., Kamide N.*//VIII Japan — USSR Catalytical Seminar. Catalysis by New Materials. Tokyo, 1986. Р. 139.
45. *Aika K., Moriyama T., Takasaki N., Iwamatsu E.*//J. Chem. Soc. Chem. Communns. 1986. Р. 1210.
46. Сулайманов А. И., Алиев С. М., Соколовский В. Д. Деп. в ВИНИТИ 11.10.85, № 7220-В.
47. *Driscoll D. E., Martir W., Wang J.-X., Lunsford J. H.*//J. Amer. Chem. Soc. 1985. В. 107. Р. 58.
48. *Iwamatsu E., Moriyama T., Takasaki N., Aika K.*//J. Chem. Soc. Amer. Communns. 1987. Р. 19.
49. *Yamagata E., Tanaka K., Sasaki S., Okazaki S.*//Chem. Lett. 1987. Р. 81.
50. Синеев М. Ю., Корнек В. Н., Крылов О. В.//Тез. докл. IV Всесоюз. конф. по механизму катализитических реакций. М., 1986. Ч. 2. С. 27.
51. Марголис Л. Я., Крылов О. В.//Глубокое катализитическое окисление углеводородов. (Проблемы кинетики и катализа, Т. 18). М.: Наука, 1981. С. 120.
52. Каденаци Б. М., Шибанова М. Д.//Там же. С. 124.
53. *Mross W. D.*//Catal. Rev. Sci. and Eng. 1983. В. 25. Р. 591.
54. *Jones C. A., Leonard J. J., Sofranko J. A.*//J. Catal. 1987. В. 103. Р. 311.
55. Пат. 4450310 США//РЖХим. 1985. 6Н6.
56. Пат. 4489215 США//РЖХим. 1985. 16Н6.
57. Пат. 4499322 США//С. А. 1986. В. 104, 209957.
58. Пат. 4499323 США//С. А. 1985. В. 102, 151958.
59. Пат. 4499324 США//РЖХим. 1985. 23П294.
60. Пат. 4495374 США//С. А. 1985. В. 102, 116407.
61. Пат. 4517398 США//РЖХим. 1986, 6Н7.
62. Пат. 4547608 США//С. А. 1986. В. 104, 71534.
63. Пат. 4544785 США//РЖХим. 1986, 15Н22.
64. Пат. 4544786 США//РЖХим. 1986, 12Н8.
65. Пат. 4544787 США//РЖХим. 1986, 15Н194.
66. Пат. 4547607 США//С. А. 1986. В. 104, 209947.
67. Пат. 4547610 США//С. А. 1986. В. 104, 71535.
68. Пат. 4547611 США//РЖХим. 1986, 12Н12.
69. Пат. 4544395 США//РЖХим. 1986, 12Н13.
70. Пат. 4556749 США//С. А. 1986. В. 104, 53400.
71. Пат. 4567307 США//С. А. 1986. В. 105, 155993.
72. Пат. 2148935 Великобритания//С. А. 1985. В. 103, 144646.
73. Пат. 147327 Европа//С. А. 1986. В. 105, 26143.
74. Междунар. пат. 00804//С. А. 1985. В. 103, 8825.
75. Междунар. пат. 04821//С. А. 1986. В. 104, 71539.
76. Междунар. пат. 04866//С. А. 1986. В. 104, 91876.
77. Междунар. пат. 04867//С. А. 1986. В. 104, 71538.
78. Междунар. пат. 04054//С. А. 1986. В. 105, 229642.
79. *Garsia E. Y., Rivera G. L., Resasco D. E.*//React. Kinet. and Catal. Lett. 1985. В. 28. Р. 431.
80. *Hinsen W., Bytyn W., Baerns M.*//Proc. VIII Int. Congr. on Catal. Berlin (West), 1984. В. 3. Р. 581.
81. Миначев Х. М., Усачев Н. Я., Удугт В. Н. и др./Изв. АН СССР. Сер. хим. 1987. С. 2124.
82. *Otsuka K., Lin Q., Hatano M., Morikawa A.*//Chem. Lett. 1986. Р. 467.
83. *Matsuura I., Utsumi Y., Nakai M., Doi T.*//Ibid. 1986. Р. 1981.
84. *Emish I. T., Amenomiya I.*//J. Phys. Chem. 1986. В. 90. Р. 4785.

85. Ito T., Lunsford J. H./*Nature* (London). 1985. V. 314. P. 721.
86. Ito T., Wang J.-H., Lin C.-H., Lunsford J. H./*J. Amer. Chem. Soc.* 1985. V. 107. P. 5062.
87. Moriyama T., Takasaki N., Ewamatsu E., Aika K./*Chem. Lett.* 1986. P. 1165.
88. Синев М. Ю., Ширяев П. А., Корчак В. Н., Крылов О. В./Докт. В нефтехимического симп. соц. стран. Бургас (НРБ), 1986. С. 101.
89. Синев М. Ю. Дис. ... канд. хим. наук. М.: Институт хим. физики АН СССР, 1987.
90. Пат. 198251 Европа//С. А. 1986. V. 105, 229636.
91. Пат. 4620057 США//С. А. 1987. V. 106, 52112.
92. Пат. 3508571 ФРГ//С. А. 1987. V. 106, 5592.
93. Пат. 3406751 ФРГ//С. А. 1986. V. 104, 7497.
94. Пат. 4523049 США//С. А. 1985. V. 103, 87486.
95. Roos J. A., Bakker A. G., Bosch H. et al./*Catal. Today*. 1987. V. 1. P. 133.
96. Jones C. A., Leonard J. J., Sofranko J. A./*Energy Fuels*. 1986. V. 1. P. 12.
97. Patterson W. R./*Appl. Catal.* 1986. V. 24. P. 329.
98. Ross J./*Ibid.* 1986. V. 23. P. 218.
99. Otsuka K., Lin Q., Hatano M., Morikawa A./*J. Chem. Soc. Chem. Communns.* 1986. P. 586.
100. Otsuka K., Hatano M., Lin Q., Morikawa A./VIII Japan—USSR Catalytical Seminar. *Catalysis by New Materials*. Tokyo, 1986. P. 1.
101. Otsuka K., Lin Q., Hatano M., Morikawa A./*Chem. Lett.* 1986. P. 903.
102. Пат. 3503664 ФРГ//С. А. 1986. V. 105, 153683.
103. Пат. 4544784 США//РЖХИМ. 1986, 10119.
104. Gullis C. F., Willatt B. M./*J. Catal.* 1984. V. 86. P. 187.
105. Otsuka K., Jinno K., Morikawa A./*Ibid.* 1986. V. 100. P. 353.
106. Синев М. Ю., Воробьев Г. А., Корчак В. Н./*Кинетика и катализ*. 1986. Т. 27. С. 1164.
107. Driscoll D. J., Lunsford J. H./*J. Phys. Chem.* 1985. V. 89. P. 4415.
108. Quanzhi L. J., Amenomiya Y./*Appl. Catal.* 1986. V. 23. P. 173.
109. Sofranko J. A., Leonard J. J., Jones C. A./*J. Catal.* 1987. V. 103. P. 302.
110. Otsuka K., Yokoyama S., Morikawa A./*Chem. Lett.* 1985. P. 319.
111. Otsuka K., Lin Q., Morikawa A./*Inorg. chim. acta*. 1986. V. 23. P. 118.
112. Otsuka K., Jinno X./*Ibid.* 1986. V. 121. P. 237.
113. Otsuka K., Said A. A., Jinno K., Komatsu T./*Chem. Lett.* 1987. P. 77.
114. Синев М. Ю., Корчак В. Н., Крылов О. В./*Кинетика и катализ*. 1986. Т. 27. С. 1274.
115. Налбандян А. Б., Варданян И. А./Современное состояние проблемы газофазного окисления органических соединений. Ереван: Изд-во АН АрмССР, 1986. С. 195.
116. Otsuka K., Komatsu T./*J. Chem. Soc. Chem. Communns.* 1987. P. 388.
117. Information Chimie. 1984. V. 249. P. 123.
118. Otsuka K., Komatsu T./*Chem. Lett.* 1986. P. 1955.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского АН СССР, Москва;
Московский институт нефти и газа
им. И. М. Губкина