

Окислительная конверсия метана

В.С.Арутюнов, О.В.Крылов

*Институт химической физики им. Н.Н.Семенова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Косыгина, 4, факс (495) 651–2191*

Рассмотрены литературные данные по различным аспектам окислительной конверсии метана, опубликованные с 1998 по 2004 г.

Библиография — 296 ссылок.

Оглавление

I. Введение	1216
II. Окислительная конверсия метана в синтез-газ и водород	1217
III. Парциальное окисление метана в оксигенаты	1229
IV. Окислительная конденсация метана и другие процессы	1237

I. Введение

Начало XXI века внесло существенные изменения во взгляды на будущее мировой энергетики и роль различных источников углеводородного сырья. Стало очевидным, что нефтяная эпоха не может длиться вечно и ее закат уже достаточно близок.¹ Альтернативные возобновляемые источники энергии, прежде всего солнечная энергия, остаются энергетикой малых мощностей. Несмотря на декларативные усилия в этом направлении, из-за низкой плотности потока энергии они принципиально не могут обеспечить быстро растущие потребности мировой экономики. Возобновляемые биоресурсы планеты уже с трудом обеспечивают потребности населения в продовольствии и также не способны решить проблемы мировой энергетики. Термоядерная энергетика пока так и не состоялась, и по самым оптимистичным прогнозам станет реальностью не ранее конца столетия. Атомная энергетика несет с собой хорошо известные проблемы и вызывает серьезные опасения с точки зрения экологии и безопасности, хотя в ближайшие годы ей, видимо, нет альтернативы. Таким образом, до конца XXI века человечеству реально придется рассчитывать в основном на ископаемые углеводородные ресурсы — уголь и природный газ. Поэтому важное значение приобретают их рациональное использование и создание новых ресурсосберегающих и экологически чистых технологий. Необходимы серьезные усилия по совершенствованию химических процессов конверсии

газообразного и твердого углеводородного сырья в более удобные виды энергоносителей и перспективные химические продукты.

Уже не вызывает сомнения, что важную роль в экономике XXI в. будут играть природный газ и газохимические процессы, которыми постепенно придется замещать используемое ныне нефтяное сырье и существующие нефтехимические технологии. Прошедший 7-й Симпозиум по конверсии природного газа (NGCS7) — крупнейший мировой форум, посвященный проблемам переработки природного газа и легких углеводородов,^{2,3} — продемонстрировал мощный прорыв в области технологических разработок и коммерциализации процессов химической конверсии природного газа. За три года, прошедшие после предыдущего Симпозиума ведущими компаниями были введены в строй несколько крупных пилотных установок. Начата реализация ряда гигантских проектов. Суммарное производство жидких продуктов должно составить около 2 млн баррелей в сутки при общем потреблении газа примерно 166 млрд м³ в год. Более 20 крупнейших мировых компаний, связанных с добычей и переработкой нефти и газа, активно патентуют результаты исследований в этой области, а общее число патентов по различным аспектам GTL-технологий (технологий «gas-to-liquid») достигло 8000.⁴ О высокой научной активности свидетельствуют несколько сотен докладов по применению катализа в переработке природного газа, представленных на 13-м Международном конгрессе по катализу.

Главной тенденцией последнего времени стало стремление ведущих компаний расширить круг продуктов химической конверсии природного газа, не ограничиваясь производством только моторных топлив. В частности, расширение рынка сбыта продуктов химической конверсии газа может произойти за счет увеличения производства полимеров, технологические возможности которого были продемонстрированы рядом компаний.

Мировым центром газохимических технологий сейчас становится Катар. Государственной компанией Qatar Petroleum заключены соглашения с крупнейшими нефтегазовыми фирмами и разработчиками — Sasol, Chevron, ConocoPhillips, Shell, ExxonMobil и др. — на общую сумму около 23 млрд долл. при объеме производства жидких продуктов

В.С.Арутюнов. Доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией окисления углеводородов ИХФ РАН.

Телефон: (495)939–7287

Область научных интересов: окисление, пиролиз и галогенирование углеводородов, кинетика и механизм газофазных реакций.

О.В.Крылов. Доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник лаборатории комплексных гетерогенных катализаторов того же института. Телефон: (495)939–7168

Область научных интересов: химическая физика поверхности, гетерогенный катализ, молекулярная спектроскопия.

Дата поступления 10 марта 2005 г.

около 700 тыс. баррелей в сутки. Общие вложения в инфраструктуру газовой отрасли этой маленькой страны должны составить порядка 60 млрд долл. Высокую активность в создании газохимических предприятий проявляют также Иран и другие ближневосточные страны, Нигерия, Австралия, Тринидад и др. К сожалению, российские газо- и нефтедобывающие компании продолжают ориентироваться исключительно на экспорт первичного сырья, несмотря на то, что для России, являющейся мировым лидером по объему ресурсов и добычи природного газа, его переработка имеет стратегическое значение. Ни одна отечественная газо- и нефтедобывающая компания, ни одна государственная или академическая структура не проявила сколько-нибудь значительного интереса к работе симпозиума NGCS7. Однако без активной поддержки крупными компаниями отечественным ученым будет трудно обеспечить высокий уровень исследований в этой технически сложной сфере, требующей дорогостоящего современного оборудования.

Поддержку фундаментальных исследований в этой области должна стимулировать специфика отечественной газовой отрасли: основной объем газа добывается из труднодоступных удаленных месторождений (Уренгой, Ямбург) в районах с суровым климатом, где использование существующих зарубежных технологий малорентабельно или практически невозможно. Кроме того, Россия имеет значительный резерв в виде почти 600 малоресурсных или низконапорных месторождений, до сих пор не вовлеченных в промышленную эксплуатацию из-за отсутствия приемлемых технологий транспортировки или переработки таких ресурсов.

Согласно исследованиям, проведенным компанией Foster Wheeler Energy Ltd по заказу фирмы SASOL,⁵ а также данным работы⁶, типичный завод по конверсии природного газа в жидкие продукты производительностью 30 000 баррелей в сутки (1.4 млн т в год), использующий технологии окислительной конверсии природного газа и синтеза Фишера–Тропша и размещенный непосредственно на побережье для удобства транспортировки произведенной продукции морем, требует удельных капитальных затрат в размере 25 тыс. долл. за баррель ежедневной продукции (примерно 530 долл. за тонну годовой продукции). Как показали технико-экономические оценки,⁷ строительство завода по конверсии природного газа в условиях газопромыслов Ямала потребовало бы более 4 млрд долл. при сроке окупаемости около 20 лет, что практически исключает возможность реализации подобных проектов.

Все ныне действующие производства и разрабатываемые проекты базируются на предварительной конверсии природного газа, основным компонентом которого является метан, в синтез-газ — смесь монооксида углерода и водорода. На этот технологически сложный и энергозатратный процесс приходится от 50 до 75% общей стоимости основных химических продуктов, получаемых из природного газа: аммиака, метанола, GTL-продуктов и др., что и определяет их высокую себестоимость и высокую капиталоемкость производства. Даже небольшое удешевление синтез-газа приводит к заметному снижению затрат на производство конечных продуктов. Поэтому основные усилия в исследовании процессов окислительной конверсии метана направлены на снижение себестоимости синтез-газа, в том числе за счет применения окислительной конверсии, и на разработку принципиально иных способов окислительной конверсии метана, не связанных с получением синтез-газа.

Число публикаций, посвященных различным аспектам окислительной конверсии метана, увеличивается с каждым годом. Поскольку литературные данные по окислительной конверсии метана, опубликованные до 1998 г., были по-

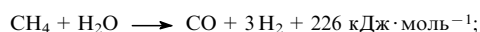
дробно рассмотрены в монографии авторов⁸ и в их более ранних обзорах, в данном обзоре представлены только исследования, выполненные за последние 6–7 лет.

II. Окислительная конверсия метана в синтез-газ и водород

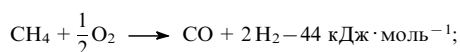
В последние годы резко возрос интерес к водородному топливу, в особенности к возможности его применения в транспортных средствах.⁹ Хотя в настоящее время около 97% производимого объема автомобильных топлив является продуктом переработки нефти, ожидается, что уже в конце следующего десятилетия в двигателях массовых автомобилей будет применяться водородное топливо. Предполагается использовать водород как в виде добавок к органическому топливу, так и для непосредственного сжигания в двигателях внутреннего сгорания, а также для питания топливных элементов. Главным источником водорода является синтез-газ ($\text{CO} + \text{H}_2$).

Существуют три метода получения синтез-газа:

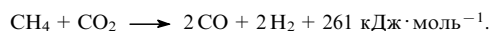
- 1) паровая конверсия метана (ПКМ)



- 2) парциальное окисление метана (ПОМ)



- 3) углекислотная («сухая») конверсия метана (УКМ)



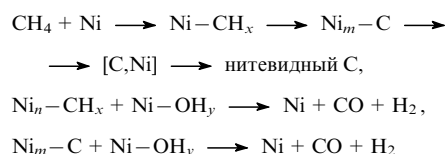
В промышленности широко применяется лишь первая реакция, на основе которой производят почти 95% синтез-газа. Наиболее известным исключением является завод компании Shell в Бинтулу (Малайзия), на котором используется некаталитический процесс ПОМ. Кроме того, предложены различные модификации, в которых так или иначе сочетаются эти реакции. Независимо от способа получения синтез-газа, наиболее актуальными проблемами по-прежнему остаются детализация механизма реакции, подбор активных и стабильных катализаторов и технологическая организация самого процесса.

1. Паровая конверсия метана

После внедрения в 1966 г. в промышленность процесса ПКМ на никелевых катализаторах началось последовательное решение проблем отравления катализаторов серой, коксообразования и уменьшения размеров реактора. В процессе SPARG, разработанном фирмой Haldor Topsøe, проблема отравления серой была решена за счет снижения общей активности катализатора или использования предварительного конвертора. Наиболее активными оказались нанесенные никелевые, а также кобальтовые катализаторы, промотированные основными оксидами. В настоящее время активность катализаторов уже не является лимитирующим фактором в процессах ПКМ и основные усилия направлены на улучшение тепло- и массообмена, оптимизацию процесса и минимизацию размеров реактора.

Теория ПКМ рассмотрена в работах^{10–12}. Паровая конверсия сопровождается зауглероживанием никелевого катализатора, так как при разложении метана образуются углеродные волокна, рост которых приводит к разрушению катализатора, затрудняет взаимодействие газового потока с поверхностью и ухудшает теплообмен.

Для построения упрощенной схемы процесса были использованы представления об ансамблях на поверхности металлов.¹³

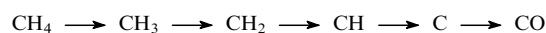


($m > n$).

Ключевой проблемой механизма ПКМ является состояние и реакционная способность поверхностного углерода. Адсорбированные атомы углерода не реагируют с газобразными молекулами и растворяются в Ni, образуя углеродные нити, блокирующие поверхность. Безуглеродный режим достигается, когда концентрация растворенного углерода $[\text{C}, \text{Ni}]$ меньше равновесной концентрации углерода. Этого соотношения можно добиться, увеличивая соотношение пар/углерод (и тем самым адсорбцию водяного пара и скорость поверхностной реакции) и уменьшая скорость и степень активации и диссоциации CH_4 .

Фирма Topsoe лидирует не только в разработке технологии получения синтез-газа, но и в применении новых физических методов для изучения механизма этой реакции. Исследование *in situ* методом электронной микроскопии на приборе с атомарным разрешением, специально разработанным по заказу фирмы,¹⁴ позволило подробно изучить механизм активации метана на Ni. Молекулы CH_4 взаимодействуют со ступеньками на нанокристаллах Ni, образуя графитоподобные кластеры, которые затем перестраиваются в многослойную углеродную нанотрубку. Одновременно с ростом нанотрубки перестраивается и никелевая частица, изменяя свою форму и размер. После полного капсулирования Ni рост нанотрубки прекращается, и катализатор отравляется. Синтез-газ образуется при взаимодействии групп CH_x с группами OH, получающимися при адсорбции H_2O . Предложена схема, объясняющая промотирующее действие MgO , La_2O_3 , Ce_2O_3 и щелочей, которые увеличивают адсорбцию воды. Общая адсорбция H_2O на $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ или на $\text{Ni}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ выше, чем на Ni/MgO , но на последнем, согласно данным об изотопном обмене с D_2O ,¹⁴ образуется больше групп OH. Это объясняет причину низкого коксообразования на MgO . В этом случае количество групп OH растет, хотя скорость диссоциации CH_4 уменьшается более чем на порядок. На Co величина x в группах CH_x больше, чем на Ni, а на Ni/MgO — больше, чем на Ni/SiO_2 .

В работе¹⁵ механизм ПКМ изучали на уровне элементарных процессов, используя в качестве катализаторов поверхности монокристаллов Ni. Результаты экспериментов согласуются с квантово-химическими расчетами по методу DFT (Density Function Theory). Сопоставление реакций, протекающих на гладкой поверхности монокристалла Ni(111) и на ступенчатой поверхности Ni(211), показало, что энергия активации всех стадий последовательности



на ступенчатой поверхности ниже, чем на гладкой, но для разных звеньев этой последовательности различие в энергиях активации не одинаково. Реакция ПКМ является структурно чувствительной. Грань Ni(111) проявляет каталитическую активность в реакции ПКМ, но она неактивна в процессе отложения углерода, а на грани Ni(211) активно протекает и каталитическая реакция, и отложение углерода. В целом, наличие ступенек и других дефектов невыгодно для реакции ПКМ.

В работе¹⁶ было показано, что при низкой энергии связи металла с углеродом наблюдается и низкая конверсия метана. Оптимальная энергия связи $\text{M}-\text{C}$ составляет $160-169 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$, а металла с водородом ($\text{M}-\text{H}$) — $64-67 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$. Эти значения было предложено ис-

пользовать в качестве критерия при подборе промоторов для Ni-катализаторов.

а. Катализаторы

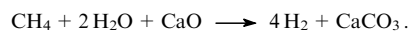
В процессах ПКМ по-прежнему применяются в основном нанесенные никелевые катализаторы. Усовершенствования касаются главным образом формы гранул. Были разработаны катализаторы в виде сложных колец с несколькими отверстиями. Поскольку лимитирующим фактором технологического процесса ПКМ часто является теплопередача на стенках трубок реактора, для улучшения теплопередачи применяют, в частности, нанесение тонкого слоя катализатора непосредственно на стенку реактора.

Катализатор ПКМ, активный при низком соотношении $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_4$, был получен на основе перовскита $\text{LaNi}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ ($0 < x < 1$).¹⁷ При 800°C селективность образования CO достигала 96%. В условиях ПКМ в большинстве каталитически активных систем ($0.2 < x < 0.4$) образуется перовскит LaFeO_3 и мелкодисперсные частицы Ni. При таком составе катализатора образование углерода является минимальным.

По данным работы¹⁸, хорошим носителем для Ni- и Rh-катализаторов является CaAl_2O_4 . На $\text{Ni}/\text{CaAl}_2\text{O}_4$ и $\text{Rh}/\text{CaAl}_2\text{O}_4$ равновесная конверсия достигалась при 400 и 480°C соответственно, причем объемная скорость газа была в 10 раз больше, чем в обычных промышленных реакторах.

б. Кинетика и механизм

Удаление водорода или CO из зоны реакции способствует сдвигу равновесия ПКМ вправо и тем самым повышению выхода конечных продуктов. Для удаления водорода можно применять металлическую мембрану.^{19, 20} При этом уменьшается и отравление катализатора сероводородом, присутствующим в метане. Удаление из зоны реакции CO_2 может быть осуществлено путем его связывания адсорбентом, например CaO .²¹



В этом случае необходима регенерация адсорбента, например разложение CaCO_3 . В одну стадию можно получить газ, содержащий более 95% сухого H_2 . После 25 циклов наблюдалось очень небольшое снижение активности.

Интенсивные исследования ПКМ проводятся в Институте катализа СО РАН. Были получены данные²² о том, что скорость реакции уменьшается с увеличением количества катализатора $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ или $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$. По мнению авторов, это подтверждает гипотезу о гомогенно-гетерогенном механизме реакции. Максимальная активность $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ соответствует активности металлического никеля в виде проволоки. При больших количествах катализатора протекает чисто гетерогенный процесс (800°C). Добавление водорода снижает энергию активации и ускоряет углеобразование.

Нанесение катализатора $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ толстым слоем на поверхность трубчатого реактора ПКМ облегчает теплопередачу на стенках трубки.²³ В работе²⁴ рассмотрен трубчатый теплообменный реактор ПКМ. На его внешней поверхности, на которую нанесен катализатор $\text{Ni}-\text{Cr}$ — пена на перовските, протекает глубокое окисление метана, а на внутренней поверхности на катализаторе Ni — пена — паровая конверсия. Комбинация экзотермической и эндотермической реакций, разделенных только стенкой, позволяет создать реактор, близкий к термонеutralному.

Кинетика ПКМ изучена на катализаторе $\text{Ni}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.²⁰ Скорость реакции была пропорциональна парциальному давлению водорода p_{H_2} . Лимитирующей стадией является поверхностное взаимодействие $\text{CH}_4_{\text{адс}} + \text{H}_2\text{O}_{\text{адс}}$, и реакция протекает по механизму Ленгмюра — Хиншельвуда. Как

отмечено в публикации²⁰, первая работа²⁵ по паровой конверсии СО была опубликована на 9 лет раньше часто цитируемой статьи²⁶.

в. Особенности технологии

В области технологической разработки процессов ПКМ заметным событием стал пуск компанией BP на Аляске крупной пилотной установки, базирующейся на оригинальной технологии. Ее производительность составляет 300 баррелей в сутки жидких GTL-продуктов, а стоимость — 86 млн долл. Процесс ПКМ может обеспечить снижение себестоимости синтез-газа за счет отказа от использования дорогостоящего кислорода. Согласно приводимым разработчиками данным,² им удалось создать более компактный аппарат ПКМ, занимающий значительно меньшую площадь и имеющий на 75% меньший вес по сравнению с другими аналогичными установками.

Новым интересным направлением работ в области ПКМ является «микроканальная» (MPT) технология (Micropore Processing Technology), разработанная фирмой Velocys Inc, которая позволяет резко повысить интенсивность тепло- и массообмена. MPT-риформер состоит из большого числа взаимно пересекающихся микроканалов диаметром менее 1 мм. Слои, в которых циркулирует теплоноситель или протекает процесс горения топлива, и слои, в которых осуществляется конверсия природного газа с поглощением тепла, последовательно чередуются. Увеличение интенсивности теплообмена почти в сто раз по сравнению с обычными аппаратами ПКМ позволяет значительно уменьшить размеры оборудования и сократить время реакции. Последнее обстоятельство при паровом риформинге особенно важно, так как процессы образования сажи обычно протекают значительно медленнее, чем сам риформинг. Поскольку в MPT-реакторах равновесные концентрации достигаются менее чем за 10 мс, это позволяет избежать образования сажи, повысить производительность и снизить затраты. Испытания, проводившиеся в течение нескольких месяцев, продемонстрировали стабильность работы MPT-риформера. При такой конструкции увеличение производительности достигается простым наращиванием числа слоев с микроканалами и не требует масштабирования протекающих в них процессов. Принцип MPT-реактора применим и к последующим стадиям переработки синтез-газа — синтезу Фишера–Тропша или синтезу метанола.²⁷

Несмотря на интенсивное исследование различных альтернативных способов конверсии метана в синтез-газ и большое число основанных на них технологических разработок, реакция ПКМ остается главным промышленным методом получения синтез-газа. Хотя эта реакция сильно эндотермична, она занимает первое место и среди кандидатов на роль источника водорода для водородной экономики. Паровая конверсия метана — высокотехнологичный процесс, обеспечивающий более низкую себестоимость производства H_2 , чем при его получении из биомассы, а также при использовании ядерной, солнечной, электрической энергии или энергии ветра.

2. Парциальное окисление метана (ПОМ)

Несмотря на успехи в области технологического применения паровой конверсии метана, наиболее популярными направлениями научных исследований являются парциальное окисление и комбинированная парокислородная конверсия метана. Помимо снижения энергозатрат, эти методы позволяют получать синтез-газ состава $H_2:CO = 2:1$, что наиболее выгодно для синтеза Фишера–Тропша и получения метанола. Основные проблемы связаны с необходимостью

использования дорогостоящего кислорода, взрывоопасностью и возможностью локальных перегревов. Коммерциализацию процесса ПОМ затрудняют также большие размеры реактора. Поэтому не прекращается интенсивный поиск альтернативных технологий окислительной конверсии метана в синтез-газ.

В России разрабатывается газозажигательный метод окисления метана в синтез-газ с использованием модифицированного дизельного или компрессионного двигателя, являющегося одновременно химическим реактором.^{28,29} Процесс, реализованный в 1998 г. на промышленной установке, отличается высокой производительностью единицы реакционного объема ($10\,000\text{ м}^3$ синтез-газа в час). Его очевидными преимуществами являются возможность использования природного газа низкого давления (в том числе из скважин, уже не пригодных для промышленной эксплуатации) и угольного метана, а также то, что для окисления используется воздух. Как следствие этого, синтез-газ содержит ~60% азота, что затрудняет его дальнейшую переработку. Однако этот процесс позволяет одновременно получать электроэнергию, что придает ему дополнительную привлекательность, хотя перспективы его широкого распространения пока неясны.³⁰

Еще одной российской разработкой в области окислительной конверсии метана является генератор синтез-газа, созданный на основе ракетных технологий. Производительность единицы объема аппарата в десятки раз выше, чем у обычных промышленных установок. Оба процесса основаны на газозажигательном окислении метана при высоких температурах с получением смеси практически равновесного состава. Однако при высокой удельной производительности аппаратов состав синтез-газа трудно регулировать.³⁰ На базе генератора синтез-газа на основе ракетных технологий создана³¹ опытно-промышленная установка по производству моторного топлива производительностью по перерабатываемому метану $432\text{ кг} \cdot \text{ч}^{-1}$. Однако примером наиболее успешного промышленного применения газозажигательного высокотемпературного ($1100\text{--}1200^\circ\text{C}$) процесса ПОМ остается завод компании Shell в Бинтулу (Малайзия). Возможно, в связи с достигнутыми соглашениями о строительстве при участии Shell гигантского предприятия в Катаре³² эта технология получит дальнейшее развитие.

а. Катализаторы

В основном в процессе ПОМ применяют нанесенные на различные носители никелевые катализаторы^{33–39} (реже кобальтовые^{40,41}), или катализаторы на основе драгоценных металлов.^{42–44} Большинство известных исследований направлены на увеличение не столько активности и селективности, сколько стабильности Ni на различных оксидных носителях, а также на повышение устойчивости катализатора к отравлению углеродом. Изучение нанесенных Ni-катализаторов показало, что Ni/CeO₂ и Ni/TiO₂ значительно менее активны и селективны, чем Ni/ZrO₂ и Ni/Al₂O₃, но они меньше отравляются углеродом.³³ Никелевые катализаторы, нанесенные на перовскиты CaTiO₃, SrTiO₃ и BaTiO₃ методом твердофазной кристаллизации, более активны и стабильны, чем катализаторы, приготовленные методом пропитки.^{34,35} Высокая дисперсность Ni способствует уменьшению коксообразования. Наибольшей дисперсностью обладает Ni/SrTiO₃. Очень стабильным и активным оказался катализатор Ni/CeO₂–ZrO₂.

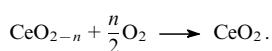
Введение добавок оксидов Li и La в катализатор Ni/ γ -Al₂O₃ повышает его стабильность и подавляет спекание, приводящее к потере активности.^{36,37} Катализатор LiLaNiO/ γ -Al₂O₃ не только проявляет высокую активность и устойчивость к отложению углерода, но также обладает стабильной пористой и кристаллической структурой, не изменяющейся

после 500-часового испытания при 800°C. Активность и стабильность никелевого катализатора значительно возрастают в результате промотирования добавками CeO₂ или Y₂O₃.^{38, 39} Диоксид церия уменьшает взаимодействие Ni с Al₂O₃ и подавляет рост кристаллов Ni, так что последние остаются в виде малых частиц. Отложение углерода уменьшается, а стабильность катализатора возрастает.

Из числа изученных носителей для кобальтового катализатора пригодным оказался только MgO.^{40, 41} Катализатор 24% Co/MgO после прокаливания при 800°C проявлял высокую и стабильную активность. По данным рентгенофазового анализа (РФА) при $T > 800^\circ\text{C}$ образуются только твердые растворы Co_xMg_{1-x}O, а при $T < 800^\circ\text{C}$ получаются Co₃O₄ и MgCo₂O₄.

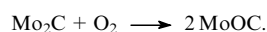
Высокой активностью и селективностью обладают катализаторы на основе платиновых металлов, особенно родия. Исследование Rh-катализаторов показало,⁴² что легко восстанавливаемые носители — CeO₂, Nb₂O₅, Ta₂O₅, MnO₂, UO₂ — не обеспечивают столь же высокую стабильность и селективность, как невосстанавливаемые — MgO, γ-Al₂O₃, La₂O₃, Y₂O₃, SiO₂. Лучшее других проявил себя катализатор Rh/MgO. По мнению авторов работ^{43, 44}, его высокая стабильность обусловлена сильным взаимодействием Rh с MgO. В процессе приготовления нанесенных Rh-катализаторов возникают промежуточные соединения, легкость образования которых изменяется в ряду MgRh₂O₄ > LaRhO₃ > YRhO₃ > RhTaO₄.⁴⁵ Катализаторы Rh/MgO и Rh/La₂O₃ сохраняли свою активность и селективность в течение 100 ч при 750°C, а катализаторы Rh/Y₂O₃ и Rh/Ta₂O₅ быстро дезактивировались, но зато были активными при более высокой температуре (900°C). Стабильность и селективность Rh/Al₂O₃ возрастают с увеличением содержания родия.⁴⁶ Родиевые катализаторы, нанесенные на гексаалюминаты BaAl₁₂O₁₉, SrAl₁₂O₁₉ и CaAl₁₂O₁₉, активны и селективны, но менее стабильны, чем Rh/α-Al₂O₃. Высокую активность и стабильность проявили сложные La–Co–Ni-перовскиты с добавкой 5% Rh, нанесенные на сотовый корундовый монолит с каналами диаметром ~1 мм.⁴⁷ Углеобразование на них при 850°C пренебрежимо мало.

Биметаллические катализаторы Pt–Co/α-Al₂O₃ были более селективны в реакции CO + H₂, чем их монометаллический платиновый аналог.⁴⁸ Кроме того, на них в течение 80 ч не образовывался кокс. По данным РФА в условиях катализа образуются фазы Pt и Co. Добавка CeO₂ к катализатору Pt/Al₂O₃ увеличивает дисперсность платины, подавляет глубокое окисление и значительно повышает активность и селективность каталитической системы в процессе ПОМ. Реакция протекает по окислительно-восстановительному механизму:



Парциальное окисление метана изучено⁴⁹ в стационарном и переходном режимах при 400–475°C на оксидном катализаторе Y–ZrO₂. В продуктах реакции найдены CO, CO₂, H₂, H₂O, CH₂O, HCO₂H и следы углеводородов C₂. Реакция протекает через промежуточное образование CH₂O.

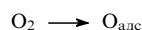
Новым классом катализаторов для ПОМ являются карбиды молибдена и вольфрама. Карбид молибдена β-Mo₂C активен только при повышенном давлении; при атмосферном давлении он неустойчив. На его поверхности образуются окисленные формы MoO_xC_y. При 900°C и давлении 0.8 МПа конверсия CH₄ составляла 83%, а конверсия O₂ достигала почти 100%, что соответствует термодинамическому равновесию.⁵⁰ Реакция ПОМ протекает по окислительно-восстановительному механизму с участием поверхностных оксикарбидов:



Активными и стабильными оказались также Ni-содержащие карбиды.⁵¹ При взаимодействии Ni(NO₃)₂ с WO₃ образуется NiWC_x, отличающийся по каталитическим свойствам как от NiC, так и от W.

6. Механизм

Механизм каталитического ПОМ изучался в последние годы более детально по сравнению с другими реакциями превращения метана. Согласно многочисленным данным (см. монографию⁸ и цитированную в ней литературу), реакция может протекать по двум механизмам: 1) последовательному — через глубокое окисление метана до CO₂ и H₂O и его последующую паровую и углекислотную конверсию; 2) прямому — через полную диссоциацию метана и кислорода на поверхности



и последующее взаимодействие адсорбированных атомов



Механизм ПОМ был исследован на уровне элементарного акта при изучении взаимодействия CH₄ с адсорбированным кислородом методом молекулярных пучков.^{51, 52} На грань Pt(110), заполненную атомами O со структурой (1 × 2), воздействовали пучком молекул CH₄. При температуре поверхности ниже 280°C образовывался CO₂, а выше 280°C — CO. Образуется также H₂, но появления H₂O не обнаружено. Зафиксирован и короткоживущий хемосорбированный молекулярный кислород.

При использовании для изучения ПОМ на Pt/MgO реактора ТАР (Temporary Analysis of Products) было показано,⁵³ что метан диссоциирует на частично восстановленной поверхности Pt. Адсорбция CO₂ включает образование слабо связанного предшественника, который затем превращается в карбонат и бикарбонат. В условиях реакции CO находится в двух адсорбционных состояниях: слабосвязанном подвижном и хемосорбированном. Окисление CO протекает на островках кислорода. В условиях реакции этот поверхностный кислород может превращаться в подповерхностный и наоборот.

С помощью ТАР-реактора на поверхности Pt/SiO₂ было обнаружено два вида кислорода.⁵⁴ Если на катализатор при 600–1000°C раздельно вводить импульсы CH₄ и O₂ со значительным промежутком времени между ними, то образуются 94% CO и 99% H₂ при конверсии CH₄ + O₂ ~90%. Если же использовать совместные импульсы CH₄ + O₂, то основными продуктами становятся CO₂ и H₂O. На основании этих экспериментов был сделан вывод, что на поверхности Pt существуют стабильный подповерхностный кислород и лабильный поверхностный кислород, который участвует в глубоком окислении.

В работе⁵⁵ показано, что активность нанесенных катализаторов Pt/Ce–ZrO₂ связана с их способностью запасать и отдавать кислород. Удаление углерода с катализатора происходит с помощью CeO_x по окислительно-восстановительному механизму.

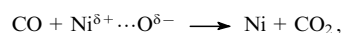
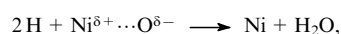
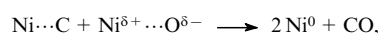
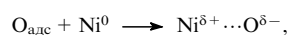
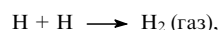
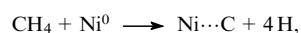
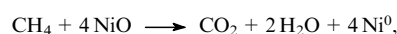
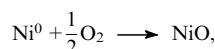
Кинетика ПОМ в большинстве случаев соответствует первому порядку по метану и нулевому по кислороду. Однако на катализаторе Pd/Si₃N₄ при 700–900°C и больших соотношениях CH₄:O₂ наблюдался нулевой порядок по

метану и порядок выше первого по O_2 .⁵⁶ Согласно этим данным, CO является первоначальным продуктом, а поверхность покрыта в основном углеродистыми соединениями, а не кислородом.

Парциальное окисление метана было изучено на катализаторе Ni/Al_2O_3 .⁵⁷ В ИК-спектрах после адсорбции метана при низкой температуре наблюдались полосы при 2998 и 3005 см^{-1} , приписанные хемосорбированному метану. При нагревании до 250°C эти полосы исчезали, а в газовой фазе появлялись CO , H_2O , CO_2 и H_2 , что, по мнению авторов, указывает на принадлежность этих полос промежуточным соединениям. Изучение температурно-программированного разложения (ТПР) метана и ИК-спектроскопическое исследование показали, что углерод на Ni/Al_2O_3 образуется в основном в реакции Будуара.⁵⁸ Скорость разложения CH_4 проходит через максимум при $\sim 700^\circ\text{C}$.

Механизм ПОМ на $Ni/\gamma-Al_2O_3$ был изучен импульсным методом, а также методами ТПР и РФЭС.⁵⁹ В условиях реакции при 800°C в катализаторе присутствуют как Ni , так и NiO . Восстановление NiO начинается при $520-560^\circ\text{C}$. На восстановленных центрах происходит диссоциация CH_4 , далее протекает реакция $C + O \rightarrow CO$ и восстановление NiO атомами C . По другим данным,⁶⁰ полученным методом отклика, метан и кислород в процессе ПОМ на Ni/Al_2O_3 диссоциируют на Ni -центрах с образованием карбида Ni_3C и оксида NiO соответственно. При их взаимодействии образуется CO .

На восстановленном катализаторе $Ni/\alpha-Al_2O_3$ протекает диссоциация метана (прямой механизм), а на NiO/Al_2O_3 — окисление CH_4 до CO_2 и H_2O и восстановление NiO до металла (последовательный механизм).^{61,62} В предлагаемой схеме учтены оба механизма, но основным является прямой механизм.

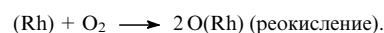
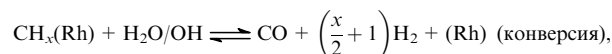
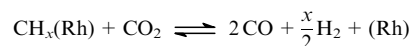
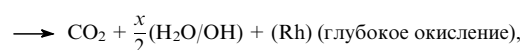
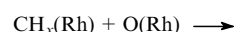
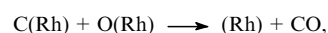
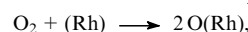
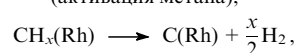
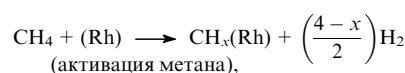


Методом ИК-спектроскопии диффузного отражения показано,⁶³ что на Ni/La_2O_3 реакция ПОМ протекает по последовательному механизму, но при очень низких давлениях O_2 возможен также прямой механизм. Оксид La_2O_3 образует оксикарбонаты типа $La_2O_2CO_3$, которые способствуют удалению углерода с поверхности Ni . Оксикарбонаты не разлагаются в атмосфере гелия или кислорода при 600°C . В условиях реакции образуются также фазы Ni , NiO и Ni_3C . Предположительно⁶⁴ двум маршрутам реакции соответствуют две лимитирующие стадии: диссоциация CH_4 и взаимодействие NiO и Ni_3C с образованием CO .

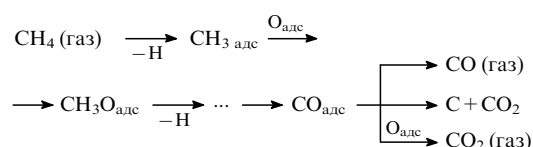
В большинстве работ, в которых измеряли кинетический изотопный эффект (КИЭ), величина КИЭ, равная отношению k_{CH_4}/k_{CD_4} , превышала единицу. На $Pt/\alpha-Al_2O_3$ в реакции $CH_4 + CO_2$ при $550-650^\circ\text{C}$ с образованием CO $k_{CH_4}/k_{CD_4} > 1$, но КИЭ в прямом ПОМ не наблюдался.⁶⁵ Отсюда был сделан вывод, что лимитирующей стадией является не диссоциация CH_4 , а поверхностная реакция между адсорбированными CH_x и O с образованием CO . Это означает, что CO образуется не напрямую из CH_4 и O_2 , а в процессе УКМ ($CH_4 + CO_2$) или ПКМ ($CH_4 + H_2O$).

Исследование ПОМ на Rh -губке, $Rh/\alpha-Al_2O_3$ и Rh/SiC с помощью ТАР-реактора показало,^{66,67} что на полностью окисленных частицах Rh реакция протекает по последовательному механизму, а на восстановленных частицах — по прямому. При увеличении давления O_2 отклики CO , CO_2 и H_2O сдвигаются в сторону малых времен контакта. Количество образующихся продуктов, CO и H_2 , возрастает по мере удаления кислорода с поверхности.

В другом исследовании механизма ПОМ на Rh -черни с помощью ТАР-реактора и ИК-спектроскопии было найдено,⁶⁸ что при 700°C насыщение металлических центров кислородом ингибирует диссоциацию CH_4 . Метан диссоциирует на восстановленных центрах, а образовавшийся углерод реагирует с кислородом, давая CO_2 . Активными центрами являются частично восстановленный Rh^+ или дисперсные частицы Rh . Предложен следующий механизм:



Реакция ПОМ на $RhSiO_2$ была изучена методами ТПР, ИК-, ЯМР-спектроскопии и РФЭС.⁶⁹ В ИК-спектрах обнаружены лишь полосы адсорбированного на поверхности CO . Тем не менее, предложен следующий механизм:



Более детальное исследование механизма ПОМ с помощью ИК- и рамановской спектроскопии *in situ* позволило наблюдать за CO , CO_2 и другими кислородными соединениями на поверхности. На Rh -катализаторах обнаружены различные формы адсорбированного CO , а на Ru -катализаторах — адсорбированный CO_2 и большие количества O^{2-} . В соответствии с этим считают, что на Rh/SiO_2 основным маршрутом реакции является прямой путь, а на Ru/SiO_2 и на Ru/Al_2O_3 — последовательный (горение $\rightarrow$ конверсия).⁷⁰

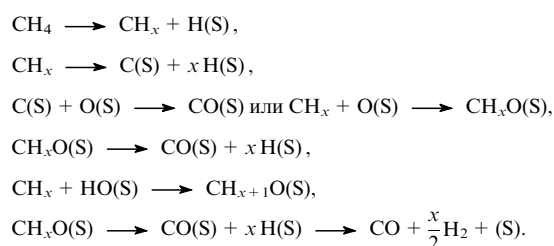
В ИК-спектрах, полученных *in situ* в условиях ПОМ на $Rh/\alpha-Al_2O_3$ и $Rh/\gamma-Al_2O_3$, обнаружено⁷¹ поверхностное соединение, которому соответствует полоса поглощения 2000 см^{-1} . Его концентрация коррелирует со скоростью образования CO . Высказано предположение, что окисление CH_4 протекает через образование поверхностного гидрида $H-Rh-CO$. Активными центрами являются частично восстановленные кластеры оксида с ионами Rh^+ . Между Rh и OH -группами носителя осуществляется спилловер водорода. Согласно результатам измерения КИЭ,⁷² на $Rh/\gamma-Al_2O_3$ при низких концентрациях Rh (0.05%) реализуется последовательный механизм ПОМ (горение $\rightarrow$ риформинг). При высо-

ких концентрациях Rh (1%) и температуре ниже 500°C механизм ПОМ включает комбинацию риформинга и прямого окисления. Выше 650°C доминирующим механизмом является прямая диссоциация метана.

В работах ^{73–75} обнаружено различие в механизме ПОМ на родиевых и иридиевых катализаторах. При импульсном напуске $2\text{CH}_4 + \text{O}_2$ на Rh/TiO₂ и Rh/Al₂O₃ разогрев наблюдался в начале слоя катализатора, а на Ir/TiO₂ — в конце слоя. Отсюда был сделан вывод, что в первом случае реализуется последовательный механизм, начинающийся с наиболее экзотермичной стадии глубокого окисления, а во втором — прямой. При 650°C лучшим из трех исследованных катализаторов оказался Rh/TiO₂.

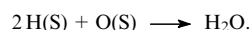
Исследование реакции $\text{CH}_4 + ^{18}\text{O}_2$ на Ru/SiO₂ и Ru/Al₂O₃ показало, ⁷⁶ что в обоих случаях ПОМ протекает по последовательному механизму: сначала образуется $\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$, а затем C^{18}O и C^{16}O .

По данным ИК-спектроскопического и изотопного ($^{16}\text{O}_2$ – $^{18}\text{O}_2$) исследования в переходном режиме на катализаторе Ru/TiO₂, модифицированном Ca^{2+} , лимитирующей стадией ПОМ является взаимодействие CH_4 с поверхностью Ru, сопровождающееся образованием CH_x .⁷⁷ Соседние Ru-центры и атомарный кислород участвуют в последующем отщеплении H от CH_x . Первоначально молекула CO образуется при взаимодействии углерода с кислородом на Ru-центрах, а CO₂ — при окислении CO на окисленных центрах. В ИК-спектрах обнаружены полосы групп OH (3600 см⁻¹) и широкая полоса при 1995 см⁻¹, приписанная карбонилгидридам H–Ru–CO или H₂Ru–CO. Предлагается следующий механизм реакции:



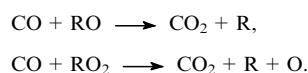
Здесь и далее (S) — поверхность. Существуют два различных состояния работающего катализатора Ru/TiO₂: неактивное при низких значениях $P_{\text{CH}_4}/P_{\text{O}_2}$ и высокоактивное и селективное (селективность до 90%) при высоких соотношениях $P_{\text{CH}_4}/P_{\text{O}_2}$. Селективность увеличивается с ростом $P_{\text{CH}_4}/P_{\text{O}_2}$ и температуры.

Теоретический расчет ⁷⁸ показал, что адсорбированный кислород способствует диссоциации CH_4 на Pt, Cu, Ag и Au и не способствует ей на Ru, Os, Ir, Rh и Pd. Различия в селективности образования H₂ связаны с разной стабильностью групп OH на металлах. На поверхностях, обогащенных кислородом, достигается более высокая селективность образования CO₂. Последний легче образуется на Ir, Pd и Pt, чем на Ru, Os и Rh. Низкую селективность образования H₂ на Pd и Pt объясняют легкостью протекания реакции



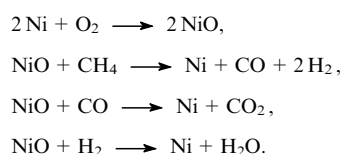
В работе ⁷⁹ было выполнено кинетическое моделирование газофазных реакций в условиях ПОМ на катализаторе 0.3% Rh/α-Al₂O₃ при 780–1130°C и давлении 800 кПа. Рассмотрено 40 элементарных реакций, и отмечена важная роль газофазных реакций в общей схеме. Захват свободных радикалов стенкой реактора или инертным разбавителем (например, непористым Al₂O₃) подавляет конверсию. Наряду с синтез-газом, в газовой фазе образуются углеводороды C₂. Конверсия O₂ возрастает, а селективность образования C₂H₆ уменьшается при разбавлении катализатора инертным материалом.

В работах ^{80–82}, выполненных в Институте химической физики РАН, показано, что в процессе ПОМ сложным образом сочетаются гетерогенные и гомогенные реакции. На губчатом Ni и на катализаторе Pt/ZrO₂ при малом времени контакта (<0.01 с) после напуска реакционной смеси, начиная с 600°C, возникает «горячее пятно», которое быстро перемещается навстречу газу во фронтальный слой и даже выходит за его пределы. Если перед слоем катализатора поместить кварцевую вату, разогрев на ней будет выше (~900°C), чем в самом катализаторе. Очевидно, катализатор генерирует активные частицы (скорее всего, свободные радикалы), диффундирующие навстречу потоку и инициирующие реакции в газовой фазе до катализатора, где смесь еще богата O₂, но его содержания недостаточно для чисто газофазного горения. При этом процесс протекает селективно с преимущественным образованием CO+H₂, а CO₂ образуется в результате последующих радикальных реакций:



Общая селективность процесса соответствует селективности реакции в слое перед катализатором, но ее можно изменить, если, например, поместить перед слоем активного катализатора порцию менее активного MgO, способного вести глубокое окисление до CO₂. Если же поменять местами активный катализатор и MgO, никакого изменения селективности не произойдет. Селективность не изменяется и в том случае, если перед катализатором поместить неактивный SiO₂.

Опыты на Pt/ZrO₂ с добавкой $^{13}\text{CO}_2$ к реакционной смеси $\text{CH}_4 + \text{O}_2$ показали, ^{80,81} что метка не переходит в продукты реакции. Следовательно, реакция протекает по прямому механизму. Но на губчатом Ni обнаружено образование ^{13}CO . По мнению авторов работы ⁸⁰, это связано с протеканием окислительно-восстановительных реакций с участием H₂, H₂O, CO, CO₂.



Из них только первые две реакции относятся к процессу ПОМ. Ключевым фактором, определяющим различия между губчатым Ni и Pt/ZrO₂, является разная способность этих активных металлов окисляться с помощью CO₂. Это возможно для Ni и маловероятно для Pt.

Резюмируя рассмотренные в этом разделе результаты, можно констатировать, что многочисленные исследования механизма ПОМ, выполненные с использованием различных физических методов — ИК- и рамановской спектроскопии, РФЭС, ТАР-реактора, изотопных методов, молекулярных пучков — позволяют сделать вывод, что процесс протекает по двум четко различаемым механизмам: прямому и последовательному. Протеканию ПОМ по прямому механизму способствуют высокие температуры, малые времена контакта, восстановление катализаторов до металлического состояния. При низких температурах и больших временах контакта на окисленных поверхностях нанесенных катализаторов окисление CH_4 протекает преимущественно по последовательному механизму.

в. Особенности технологии

При рассмотрении кинетической модели ПОМ на катализаторе Pt/MgO был зафиксирован сильный разогрев на входе в

реактор, вызванный глубоким окислением метана.⁸³ При 600°C на входе и линейной скорости 3 м·с⁻¹ во входном слое образуется горячее пятно с температурой до 1400°C при 0.1 МПа и до 2200°C при 2.5 МПа. Применяя носитель с высокой теплопроводностью, температуру в горячем пятне можно снизить до 1100°C при 0.1 МПа и до 1800°C при 2.5 МПа.

Оригинальный реактор для проведения ПОМ в пилотной установке с подвижным слоем катализатора был предложен в работе⁸⁴. Газ из малого сопла, входящий в слой порошкообразного катализатора Ni/La₂O₃/Al₂O₃, вызывает фонтанирование последнего. Частицы катализатора вылетают с поверхности порошка в газ и падают обратно. Время контакта составляет <0.5 с, температура 850–1000°C, давление 0.2–0.8 МПа, размер частиц 120–150 мкм.

Использование в ПОМ кислорода является одним из основных факторов, способствующих повышению стоимости синтез-газа и взрывоопасности процесса. Поэтому в последние годы прилагаются большие усилия для разработки технологий, основанных на применении проницаемых для кислорода высокотемпературных керамических мембран. Это позволяет совместить процессы генерации синтез-газа и сепарации воздуха, исключив из технологической схемы дорогостоящее оборудование для получения кислорода. По имеющимся оценкам, такая технология получения синтез-газа позволит сэкономить от 20 до 50% средств. Мембраны должны быть прочными, одна их сторона при температурах выше 900°C должна быть устойчивой в высокоокислительной атмосфере, а другая — в высоковосстановительной; кроме того, они должны проявлять стойкость к отравлению, коррозии, деформациям и выдерживать высокий перепад давлений. Были изготовлены непористые мембраны, состоящие, например, из обладающих переменным зарядом перовскитов ABO₃, в которых один катион сравним по размерам с анионом, а второй намного меньше.⁸⁵ Замещение одного катиона другим, низшей валентности, вызывает дисбаланс заряда и, таким образом, способствует появлению вакансии []_{O²⁻}. Поток ионов сквозь мембрану пропорционален $(\sigma/L) \cdot (P_{O_2})_1 / (P_{O_2})_2$, где σ — площадь мембраны, L — ее толщина, $(P_{O_2})_1 / (P_{O_2})_2$ — градиент концентраций кислорода на мембране. Для улучшенных мембран характерно наличие плато проницаемости (диффузии) в интервале температур от 650 до 1000°C. Для таких мембран возникновение «горячих пятен» и температурных градиентов менее опасно. На неперовскитной мембране SrFeCo₃O_x значительная конверсия была достигнута при 750–850°C.

Пять компаний — Amoco, BP, Sasol, Statoil и Praxair — в 1997 г. начали осуществлять большую программу исследований кислородно-проницаемых мембран, пригодных для получения водорода (процесс OTM Syngas — Oxygen Transport Membrane Synthesis Gas). Завершен первый этап работ.^{86,87} Еще одна исследовательская группа, возглавляемая фирмой Air Products и включающая ChevronTexaco, Ceramates и других партнеров, в сотрудничестве с Департаментом энергетики США разработала технологию промышленного производства ион-проницаемых мембран (Ion Transport Membrane — ITM) для получения синтез-газа. Керамические непористые многокомпонентные ITM-мембраны производятся из оксидов металлов; они обладают одновременно ионной и электронной проводимостью. В их основе лежат перовскиты (La_{1-x}Ce_x)FeO_{3-y}, с нанесенными благородными металлами. Мембраны работают при температурах выше 800°C и давлениях до ~30 атм и при исключительно большом потоке газа, обеспечивая высокую селективность по кислороду. Достигнут значительный прогресс в подборе материалов, разработке конструкции, спосо-

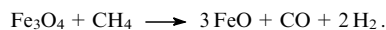
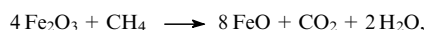
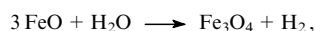
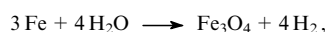
бов изготовления мембран и нанесения на них катализатора, что является необходимым условием коммерциализации технологии ITM Syngas. Экономические оценки свидетельствуют о больших перспективах данной технологии.⁸⁸

Еще одним типом мембран, применяемых в процессе ПОМ, являются мембраны, проницаемые для водорода.^{89,90} В этом случае, как и на мембранах, проницаемых для O₂, добавление водяного пара к CH₄ эффективно снижает коксообразование и повышает выход продукта. Отвод водорода сдвигает равновесие и позволяет достигать высокой конверсии. При определенных условиях может быть получен чистый водород без примеси CO. Хорошие результаты дает применение мембраны из пленки Pd/Ag/Al₂O₃ толщиной 5 мкм: при 578°C конверсия превышала равновесную на 20%.

Высокая стоимость производства синтез-газа и водорода заставляет искать новые пути их получения. Окислительно-восстановительные методы основаны на раздельном взаимодействии: металл взаимодействует с водяным паром, образуя оксид и водород, а оксид реагирует с метаном, образуя CO₂, H₂O и металл. Подобный раздельный процесс является, по существу, модификацией старинного железо-парового метода, когда водород получали взаимодействием железа с водяным паром, а оксид железа восстанавливали генераторным газом. Теперь же в качестве восстановителя предлагается использовать метан.

В работе⁸⁶ изучен циклический процесс ПОМ на перовскитных катализаторах La_{1-x}Sr_xFeO₃. Перовскитный катализатор циркулировал между двумя реакторами при температуре 800–900°C. В одном реакторе метан подвергался окислению решеточным кислородом в синтез-газ, в другом — перовскит реокислялся воздухом. Длительность цикла составляла несколько минут. Преимуществами циклического процесса являются взрывобезопасность и отсутствие необходимости в кислородной установке. Позднее исследование подобного циклического процесса на Pt, нанесенной на оксиды Ce, Zr, La, Sm, было выполнено в Институте катализа СО РАН.⁵⁵

Ряд докладов, в которых рассматривался раздельный процесс ПОМ, был представлен на VI симпозиуме по переработке природного газа. Фирмой Snamprogetti было исследовано несколько каталитических систем металл–оксид, лучшей из которых оказалась система чистое железо–оксиды железа.⁹¹ На ней протекают следующие реакции:



Технология фирмы Snamprogetti позволяет получить чистый водород без промежуточного выделения синтез-газа. В работе⁹² для осуществления аналогичного процесса использовали модифицированные оксиды Cu–Cr–FeO_x и Cu–Ni–FeO_x. Добавки к оксиду железа снижают температуру восстановления FeO_x от 600–700 до 300–400°C и предотвращают спекание оксида. Медь и никель также создают центры, на которых происходит активация метана.

В работе⁹³, в которой исследовали подобную систему PbO–Pb, была изучена кинетика восстановления PbO/Al₂O₃ метаном в интервале температур 760–927°C. Порядок реакции по метану оказался равным 1, а кажущаяся энергия активации ~40 ккал·моль⁻¹. При степени восстановления PbO 0.5–0.6 происходило резкое изменение селективности превращения метана: при меньших степенях образовывался только CO₂, при больших — преимущественно CO.

3. Окисление метана при миллисекундных временах контакта

Окислительные каталитические реакции, протекающие при малых (миллисекундных) временах контакта τ , были известны и даже применялись в промышленности еще в первой половине XX в. (реакция Андрусова: $\text{NH}_3 + \text{CH}_4 + \text{O}_2$). Систематическое исследование таких реакций было проведено в последние годы Шмидтом.^{94,95} Он показал преимущества окисления углеводородов, в том числе в процессе ПОМ, на монолитных катализаторах (сетки, пенные металлические блоки, блоки со сквозными каналами) при малых временах контакта и, соответственно, при больших объемных скоростях потока, что позволяет достичь очень высокой производительности.

Каталитическое окисление углеводородов на монолитных катализаторах при малых τ эффективно протекает в простых по конструкции и небольших по размеру реакторах; при этом не образуется углерод.^{94,95} Характерной особенностью таких процессов являются высокие градиенты температуры и концентрации. Как правило, температурные градиенты составляют величины порядка 10^6 град·с⁻¹ и 10^5 град·см⁻¹. Эти процессы являются автотермическими и протекают в почти адиабатических условиях, так как энергия, выделяющаяся в экзотермических реакциях, быстро разогревает газы и катализатор до $\sim 1000^\circ\text{C}$, а скорость выделения тепла слишком велика, чтобы могло происходить эффективное охлаждение через стенки.

Аксиальный профиль температуры в миллисекундном реакторе зависит от соотношения газофазных и поверхностных реакций. Часто реализуется двухзонная структура реакции, однако на блоках и на сетках реакция протекает по-разному. В первом металлическом слое блочных катализаторов толщиной ~ 1 мм происходит высокоэкзотермическая реакция окисления углеводородов до CO_2 и H_2O , сопровождающаяся разогревом до температур выше 1000°C . Если углеводородом является метан, образуется синтез-газ. На оставшемся слое монолита протекают эндотермические реакции, например прямое дегидрирование C_2H_6 до C_2H_4 . На Pt–Sn-катализаторе при добавлении к смеси этана с кислородом небольших количеств водорода удалось добиться 85%-ной селективности образования C_2H_4 . На катализаторах в виде сетки или спирали при миллисекундных τ лишь часть молекул успевает соприкоснуться с поверхностью, нагреться (до 900 – 1000°C) и окислиться. Остальные «проскакивают» катализатор, не нагреваясь; в объеме после катализатора они реагируют с нагретыми частицами при промежуточных температурах. В этом случае возможно образование пероксидных радикалов и гидропероксидов.

Очень большие аксиальные и радиальные градиенты концентрации и температуры при малых временах контакта создают трудно прогнозируемые условия для протекания реакций в газовой фазе. Тем не менее переход от лабораторных миллисекундных реакторов к реакторам промышленных масштабов, по мнению Шмидта,⁹⁴ не представляет затруднений. Для этого нужно просто увеличить диаметр реактора, сохранив линейную скорость газа. Предполагается, что увеличение диаметра реактора до 30 см при объемной скорости 10^6 ч⁻¹ обеспечит производительность в несколько тонн продукта в день, а при увеличении диаметра до 180 см — до 1000 т в день.

В Институте химической физики РАН были обнаружены нелинейные процессы, такие как автоколебания и автоволны, возникающие при осуществлении ПОМ на никелевых катализаторах.⁸⁰ Анализ этих явлений позволяет предположить, что важную роль в их возникновении играют кислород и углерод, запасенные в катализаторе.

В Институте катализа СО РАН разработан реактор на основе керамического монолита с микроканалами, покрытыми Al_2O_3 и сплавом Ni–Co–Cr–O.⁹⁶ Катализатор проявляет высокую термическую и механическую устойчивость в условиях высокотемпературного ПОМ.

В реакторе с кипящим слоем катализатора Ni/ α - Al_2O_3 , рассчитанном на малые времена контакта,⁹⁷ при 800°C и линейной скорости газа 0.75 – 1.50 м·с⁻¹ была достигнута устойчивая и полная конверсия метана. Выходы H_2 и CO составляли 97% от термодинамически возможных значений. Реактор с кипящим слоем описан также в работе⁹⁸.

Механизм ПОМ на Pt-сетке при 800 – 1100°C был изучен с помощью ТАР-реактора.⁹⁹ Эксперименты, в которых осуществлялась поочередная подача импульсов CH_4 и O_2 , показали, что CO и H_2 — это продукты первоначальной реакции CH_4 и O_2 на Pt. В отсутствие O_2 в газе конверсия метана в CO составляла 97%, а в H_2 — 96% от максимально возможной. При малых конверсиях кислород из объема Pt диффундирует к поверхности и образует CO при взаимодействии с углеродом, т.е. реакция протекает по прямому механизму.

Микроструктурный сотовый родиевый катализатор был изготовлен из Rh-фольги.¹⁰⁰ Окисление осуществлялось кислородом при давлении 2 МПа. Высокая теплопроводность Rh обеспечивает хорошее распределение тепла, лучшее, чем на Pt–Rh-сетках. Температура катализатора в условиях реакции достигала 1080 – 1200°C . На снимках, полученных с помощью электронного микроскопа, видна коррозия Rh в условиях ПОМ.

Окислительная конденсация и парциальное окисление метана были изучены при $\tau < 5$ мкс.¹⁰¹ На Rh/ α - Al_2O_3 селективность образования продуктов C_2 была низкой, но на Pt/ α - Al_2O_3 она достигала 20%, причем в основном образовывался ацетилен. Движущей силой процесса, по мнению авторов работы¹⁰², является особый температурный профиль вдоль слоя катализатора: температура на входе составляла 200°C , а на выходе — $\sim 1500^\circ\text{C}$. При такой высокой температуре преобладают гомогенные реакции. Предложенная схема окисления метана в синтез-газ включает 277 гомогенных и 19 гетерогенных стадий. Выводы, сделанные на основе анализа этой модели, сопоставляли с экспериментальными данными, полученными при 750 – 1150°C и давлениях до 3.5 МПа. При $\tau > 10$ мс, высоких температурах и давлениях преобладают гомогенные реакции. Адиабатический разогрев достигает 1365°C , а реальная температура «горячего пятна» в слое катализатора, измеренная методом эмиссионной термографии, может быть еще выше.

В работе¹⁰³ показано, что в реакциях ПОМ и УКМ на катализаторе Rh/MgO/ Al_2O_3 при 750°C и $\tau = 12$ мс селективность образования CO и H_2 составляет 95%. Этот катализатор более селективен, чем Rh/MgO/ Al_2O_3 . Последний лучше активизирует CH_4 и хуже O_2 .

На Rh/ α - Al_2O_3 при временах контакта < 12 мс температура катализатора ($> 650^\circ\text{C}$) достаточно велика, чтобы началась реакция ПОМ и даже углекислотная конверсия метана. При $\tau > 12$ мс образования синтез-газа не наблюдалось.

Изучение окисления метана в синтез-газ на Pt-сетке при температурах 680 – 930°C и временах контакта от 0.2 до 0.02 мс показало, что конверсия CH_4 и O_2 лимитируется их транспортом к катализатору, а селективность образования CO определяется реакцией на поверхности.¹⁰⁴ Водород образовывался только при 1000°C .

4. Углекислотная конверсия метана

а. Катализаторы

Углекислотная конверсия метана протекает при более высокой температуре ($\sim 900^\circ\text{C}$), чем ПКМ и ПОМ. Интерес к ней

обусловлен тем, что она позволяет получать синтез-газ состава $\text{CO}:\text{H}_2 = 1:1$, необходимый для синтеза диметилового эфира.

Как и в ПКМ и ПОМ, в УКМ применяют чаще всего нанесенные никелевые катализаторы. Кроме них, как и в процессах ПКМ и ПОМ, хотя и реже, используют катализаторы на основе Co, Fe, Pt, Pd, Rh, Ir. Во многих работах сопоставляют активность металлических катализаторов на различных носителях. Основные носители — MgO , La_2O_3 и др. — более устойчивы к отравлению, чем кислотные, и, по-видимому, участвуют в активации CO_2 . Биметаллические катализаторы активнее и стабильнее, чем монометаллические. Показано,^{105, 106} что активность и стабильность катализаторов 2% $\text{Ni/La}_2\text{O}_3$ и 2% Ni/ZrO_2 значительно возрастают при добавлении 0.2% Rh.

В работах японских исследователей^{107, 108} была обнаружена очень высокая активность и устойчивость к отложению углерода катализатора $\text{Ni}_{0.03}\text{Mg}_{0.97}\text{O}$. Сопоставление каталитических свойств твердых растворов $\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$ и нанесенных катализаторов Ni/MgO показало, что на первых образцах образуется значительно меньше углерода. Это объясняется малыми размерами частиц Ni, а также основностью поверхности и взаимодействием Ni с носителем. Размеры частиц Ni в $\text{Ni}_{0.03}\text{Mg}_{0.97}\text{O}$ составляют 3–4 нм, в $\text{Ni}_{0.10}\text{Mg}_{0.90}\text{O}$ — 6–8 нм, а в Ni/MgO — 3–10 нм. Степень восстановления металла в катализаторе 30% Ni/MgO выше, чем в 10% Ni/MgO . По данным РФА, катализатор состоит из трех фаз: Ni, MgO и твердого раствора с высоким содержанием NiO. На Ni/MgO наблюдалось образование углеродных нанотрубок. Катализатор $\text{Ni}_{0.03}\text{Mg}_{0.97}\text{O}$ менее других изменяется в процессе работы.¹⁰⁹

В Институте химической физики РАН и Институте нефтехимических процессов АН Азербайджана было обнаружено, что углекислотная конверсия метана происходит на оксидных Mn-содержащих катализаторах.¹¹⁰ Впоследствии реакцию стали проводить на нанесенных металлических катализаторах. На $\text{Ni}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$,¹¹¹ $\text{Co}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (см.¹¹²) и $\text{Pt}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (см.¹¹³) реакцию $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$ изучали в проточном и импульсном режимах с использованием дифференциального сканирующего калориметра. Обработка $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ водородом при 700°C приводила к частичному восстановлению NiO до Ni. Метан практически не реагирует с окисленными Ni или Co, но активно взаимодействует с катализатором в восстановленном состоянии, образуя H_2 и поверхностный углерод, который способен медленно реагировать с решеточным кислородом и быстро — с адсорбированным кислородом. Также быстро CO_2 реагирует с поверхностным углеродом, образуя CO, и медленно — с металлом (M), образуя CO и MO. Таким образом, основной маршрут углекислотной конверсии метана на $\text{Ni}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Co}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ включает диссоциативную адсорбцию CH_4 с образованием $\text{C} + 2\text{H}_2$ и взаимодействие этого углерода с CO_2 по обратной реакции Будуара. Побочными маршрутами являются взаимодействие продуктов хемосорбции CH_4 с кислородом катализатора, а также диссоциативная адсорбция CO_2 на металле. Конкурентная реакция поверхностного углерода с адсорбированным кислородом уменьшает конверсию CO_2 в основной реакции, поэтому присутствие O_2 в реакционной смеси вызывает снижение скорости реакции $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$ (отравление катализатора кислородом).

Изучен широкий набор катализаторов на основе Ni/MgO .¹¹⁴ Высокую активность проявил Ni/MgO с добавками CeO_2 , CuO , Cr_2O_3 , MnO_2 , которые в условиях катализа могут подвергаться окислению и восстановлению. Наиболее активным оказался катализатор $\text{Ni/MgO}-\text{Cr}_2\text{O}_3$. При составе 6% Ni — 1% $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ конверсия на этом катализаторе близка к равновесной уже при 700°C. Даже небольшие количества Ni и Cr_2O_3 взаимно промотируют друг друга.

В аналогичном исследовании¹¹⁵ нанесенных кобальтовых катализаторов была обнаружена высокая активность и стабильность системы $\text{Co}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Катализатор 5% $\text{Ni}/\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$, полученный осаждением никеля на уже сформированный алюминат CaAl_2O_4 , проявляет более высокую активность и менее подвержен отложению углерода, чем катализатор, полученный смешением солей Ca, Ni и Al.¹¹⁶ Наблюдаемые различия приписывают образованию на поверхности этих катализаторов разных количеств NiO. Была изучена УКМ при 650°C на катализаторе $\text{Ni}/\text{CaO}-\text{SiO}_2$, который готовили пропиткой солями Ni SiO_2 , модифицированного CaO .¹¹⁷ При этом возрастает дисперсность металла. Образующиеся углеродные волокна дезактивируют катализатор.

Оксид ZrO_2 в катализаторе $\text{Ni/ZrO}_2/\text{MgO}$ стабилизирует состояние никеля на носителе.¹¹⁸ Температура восстановления NiO повышается с ростом содержания MgO. Катализатор Ni/ZrO_2 без MgO очень мало активен; добавление лишь 1% MgO приближает конверсию к равновесной.

Калий оказывает промотирующее действие на катализатор $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Как было показано,¹¹⁹ добавка калия мало влияет на скорость диссоциации CO_2 и скорость взаимодействия CH_x с $\text{O}_{\text{адс}}$. Основной эффект калия — диспергирование: он разделяет частицы Ni на малые ансамбли и таким образом подавляет углеобразование. Добавка MnO также уменьшает углеобразование.¹²⁰ Соосажденный катализатор $\text{Ni}-\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ активнее пропиточного $\text{Ni}-\text{MnO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и описанного выше $\text{Ni}_{0.03}\text{Mg}_{0.97}\text{O}$.

Было показано,¹²¹ что для получения устойчивого катализатора $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ следует несколько раз повторить процедуру отложения на нем углерода из метана с последующим удалением углерода путем обработки образца диоксидом углерода. Этот метод основан на предположении, что активные центры катализа отличаются от центров образования угольных нитей. Повторение циклов отложение — удаление снижает общее зауглероживание.

Катализатор $\text{Ni/CeO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ проявил более высокую активность, чем $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и Ni/CeO_2 .^{122, 123} Добавка CeO_2 уменьшает взаимодействие Ni с носителем, облегчает восстановление и увеличивает дисперсность Ni. Благодаря добавке CeO_2 атом углерода легче реагирует с кислородсодержащими веществами после диссоциации адсорбированного CO_2 , и коксообразование снижается.

Высокоактивными катализаторами УКМ являются перовскиты $\text{LaNi}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_y$, обеспечивающие полную конверсию CH_4 и CO_2 при 800°C.¹²⁴ В условиях катализа смешанная перовскитная структура разрушается, но при $x < 0.5$ катализаторы могут быть регенерированы путем прокаливания. При $0.3 < x < 0.8$ образуются сплавы Ni с Fe разного состава. Предполагается, что образование сплавов предотвращает отравление катализатора углеродом благодаря торможению диффузии углерода сквозь частицы Ni.

Каталитическая активность и устойчивость к образованию кокса перовскитов состава $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_3$ ($x = 0.01, 0.1$) и $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ ($x = 0.1$) при 600°C и атмосферном давлении зависит от типа перовскита и от его стехиометрии.¹²⁵ Так, LaNiO_3 проявляет высокую каталитическую активность, а LaNiO_4 совершенно неактивен. Максимальной активностью среди стронцийзамещенных катализаторов обладает $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{O}_3$ и $\text{La}_{1.8}\text{Ni}_{0.2}\text{NiO}_4$. Рентгенофазовый анализ показал, что в условиях УКМ катализатор превращается в смесь фаз $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_2$ и SrCO_4 с металлическим Ni. Это может быть вызвано замещением решеточного кислорода, которое ускоряется в восстановительной атмосфере при соотношении $\text{CH}_4:\text{CO}_2 = 1:1$. Предполагают, что высокая активность обусловлена наличием двух центров: La_2O_3 служит для активации CO_2 , а Ni — для активации CH_4 .

Была изучена УКМ на Ni-катализаторах, нанесенных на $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, SiO_2 , MgO , ZrO_2 и модифицированных переходными металлами (Co, Cu, Fe), а также щелочными промоторами (Na, K).¹²⁶ Каталитическая активность Ni/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ очень близка, но последний быстрее закоксуывается в силу своих кислотных свойств. Носители располагаются в следующий ряд по своей устойчивости к коксообразованию: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 > \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{SiO}_2 > \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 > \text{ZrO}_2 > \text{MgO}$. Катализаторы с добавкой переходного металла образуют ряд активности Ni-Co > Ni > Ni-Cu > Ni-Fe, а катализаторы со щелочными промоторами — ряд Ni > Ni-Na > Ni-K. Добавки металлов затрудняют восстановление Ni, но увеличивают его дисперсность. После 12 ч работы Ni-катализатор без модификатора полностью дезактивировался, тогда как активность Ni-Co-катализатора, напротив, сильно увеличилась при полном отсутствии коксообразования.

Кобальтовые катализаторы по активности и стабильности близки к никелевым.¹²⁶ Наиболее активен Co/MgO/SiO₂, содержащий 50% MgO. Для системы Co/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ характерны такие же закономерности, как и для Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Стабильность и активность катализатора зависят от содержания Co и температуры прокаливания. При высоком содержании кобальта происходит дезактивация, вызванная отложением углерода.

Активность катализатора Co/TiO₂ сильно зависит от температуры его восстановления.¹²⁷ Лишь катализатор, восстановленный при $T > 850^\circ\text{C}$, обладает хорошей активностью и стабильностью. Малые добавки Pt и Ru улучшают эти показатели.

В работе¹²⁸ изучалась активность и стабильность катализаторов, полученных нанесением Co, Ni, Ru, Rh, Ir и Pt на SiO₂ или Al₂O₃, при 400–750°C. Определяющее значение имели природа металла и, в меньшей степени, свойства носителя. При 450°C дезактивация наблюдалась лишь на нанесенном иридии; при 750°C дезактивировались из-за спекания и другие металлы. Наиболее устойчивыми к дезактивации были Ni, Co и Rh. Катализаторы, нанесенные на Al₂O₃, по активности располагаются в ряд Rh > Ni > Ir > Ru > Pt > Co. Активность катализаторов на SiO₂ намного ниже.

Металлы платиновой группы более активны в УКМ, чем Fe, Co, Ni, и менее подвержены углетотложению из-за меньшей растворимости в них углерода.¹²⁹ Низко- и среднетемпературную (400–800°C) УКМ проводили на Ni-, Co-, Ru-, Rh-, Ir- и Pt-катализаторах, нанесенных на SiO₂ и Al₂O₃. При 500°C дезактивировались только иридиевые катализаторы, а при 800°C из-за спекания происходила дезактивация многих катализаторов. Наиболее стабильными были Ni-, Co- и Rh-катализаторы. По активности исследованные катализаторы образуют ряд Rh > Ni > Ir > Ru > Pt. Значительно менее активны катализаторы, нанесенные на SiO₂.

Активными и стабильными катализаторами УКМ при 600°C проявили себя Pt/ZrO₂, Rh/ZrO₂ и Rh/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.¹³⁰ Активность Pt/ZrO₂ определяется протяженностью доступных для реагентов границ островков нанесенной платины. Активность же Rh/ZrO₂ и Rh/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ зависит от общего числа атомов Rh на поверхности и не зависит от природы носителя. Активность Pt/SiO₂ значительно ниже. Выдвинуто предположение, что ZrO₂ способствует диссоциации CO₂, что облегчает удаление углерода.

Как и в процессе ПОМ, карбиды молибдена и вольфрама активны в УКМ при повышенных давлениях и температурах.^{131–133} Активность карбидов металлов при температуре 950°C и давлении 0.8 МПа изменяется в ряду Mo₂C ~ VC ~ WC > NbC > TaC. По стабильности нанесенные карбиды молибдена располагаются в ряд Mo₂C/Al₂O₃ > Mo₂C/SiO₂ > Mo₂C/TiO₂. При низких давлениях дезактива-

цию вызывает окисление карбида. Из карбидных катализаторов — Mo₂C/SiO₂, WC/SiO₂, Mo₂C/Al₂O₃ и Mo₂C/ZrO₂ — наиболее активным в процессе УКМ оказался первый из них.¹³⁴ Превращение Mo₂C в MoO₃ приводит к дезактивации катализатора. Активность Mo₂C в расчете на единицу массы катализатора на один–два порядка меньше активности металлических катализаторов вследствие более низкой удельной поверхности.

Таким образом, исследовано большое количество каталитических систем, но в подавляющем большинстве работ изучались активные и стабильные катализаторы УКМ одного типа, а именно металлы VIII группы, чаще всего Ni и Co, нанесенные на основные оксиды (MgO, MnO, CaO). Наиболее активны и стабильны Rh-катализаторы, но родий дорог. Из числа оксидов-носителей преимущество следует отдать умеренно основным оксидам, подвергающимся окислению–восстановлению, например MnO. В паре металл–оксид металла металл активирует молекулу CH₄, а оксид — молекулу CO₂.

6. Кинетика

Кинетические данные по УКМ на материале более 60 статей обсуждаются в обзоре¹³⁵.

Значения энергии активации E_a , определяемые по расходованию CH₄ и CO₂, лежат в интервалах соответственно от 30 до 350 и от 35 до 130 кДж·моль^{–1}, а определяемые по выходу CO и H₂ — в интервалах соответственно от 30 до 318 и от 38 до 250 кДж·моль^{–1}. Наиболее сильно выпадающие значения E_{CH_4} относятся к реакциям на Re/Al₂O₃ (350 кДж·моль^{–1}). Авторы обзора¹³⁵ считают, что из числа достоверных данных следует также исключить величины E_a , полученные в работе¹³⁶ для реакции на Pt/MgO. В этой работе $E_{\text{CO}} > E_{\text{CH}_4}$, тогда как во всех остальных случаях наблюдалось обратное соотношение. При этом $E_{\text{CO}} = 921$ кДж·моль^{–1}, хотя обычно эта величина составляет 230 ± 20 кДж·моль^{–1}, что довольно близко к энергии активации диссоциации CH₄ на Ni(110) и Ni(111) (233 ± 27 и 221 ± 20 кДж·моль^{–1} соответственно). В каталитических реакциях с участием благородных металлов E_a ближе к 314–337 кДж·моль^{–1}. На кажущуюся энергию активации сильно влияет реакция паровой конверсии CO, что отражается, по-видимому, в увеличении E_{CO} с ростом объемной скорости. При этом конверсия сильно снижается, и влияние обратной реакции (гидрирование CO до CH₄) становится менее значительным.

В работе¹³⁵ приведены также данные об активности различных катализаторов, выраженные через число оборотов реакции (ч.о.) при 450°C. Полученные экстраполяцией значения ч.о. изменяются в пределах от 0.1 до 1.0. Большие значения ч.о. были найдены для катализаторов Ru/TiO₂ (4.3–7.3) и Ru/Al₂O₃ (1.5–4.3). Числа оборотов реакций на кристаллах Rh на различных носителях располагаются в следующий ряд:¹³⁷ ZrO₂ > TiO₂ > Al₂O₃ > La₂O₃ ~ SiO₂ > MgO.

В подавляющем числе исследований скорость УКМ была пропорциональна P_{CH_4} , в то время как P_{CO_2} входит в кинетические уравнения, приводимые в разных работах, и в числитель, и в знаменатель с показателем степени n от 0 до 2.¹³⁸

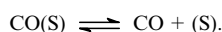
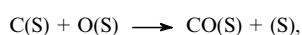
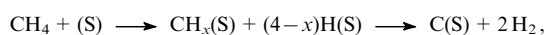
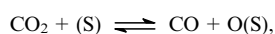
Положительный кинетический изотопный эффект $k_{\text{CH}_4}/k_{\text{CD}_4}$, наблюдавшийся в УКМ на Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$,¹³⁹ Ni/SiO₂ (см.¹⁴⁰) и Ni/La₂O₃,¹⁴¹ указывает, что взаимодействие кислорода с катализатором является лимитирующей стадией, а диссоциация CO₂ осуществляется легко. На Ni/Al₂O₃ и Ni/La₂O₃ величина КИЭ растет с температурой, причем на Ni/La₂O₃ значение КИЭ гораздо выше, чем на Ni/Al₂O₃.

Для реакции УКМ в кипящем слое¹⁴² наиболее пригоден высокодисперсный, прочный и стабильный катализатор

Ni/La/ α -Al₂O₃. При 700–900°C и 16–40 кПа энергия активации равна 90 кДж·моль^{–1}. Для описания реакции предложена кинетическая модель типа Лэнгмюра–Хиншельвуда. Равновесие достигается при больших временах контакта. Реакция УКМ в кипящем слое была осуществлена также на катализаторе Ni_{0.15}Mg_{0.85}O (см.¹⁴³). Благодаря газификации углерода в этих условиях даже при повышенном давлении углеобразование происходит в меньшей степени. На снимках катализатора, полученных с помощью электронного микроскопа, видно, что угольные нити образуются из катализатора в неподвижном слое, а на катализаторе в кипящем слое это явление не наблюдается.

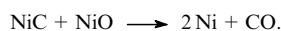
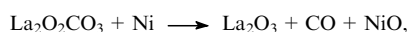
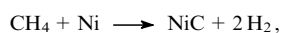
в. Механизм

Во многих исследованиях было показано, что ключевым фактором в механизме УКМ является образование углерода и его реакции на поверхности металлов. Наиболее распространено представление об образовании на поверхности адсорбированных частиц C, H, O, CO и их реакциях между собой, которые приводят к CO и H₂.¹³⁵ Оксид углерода получается из метана или из CO₂.



Кинетическая модель образования и газификации углерода в условиях УКМ и ПКМ на никелевых катализаторах рассмотрена в работах^{144, 145}. При 500–550°C углеродные нити образуются в основном по реакции Будуара. Эта реакция ускоряется в присутствии щелочей, когда на поверхности повышается концентрация атомов O и уменьшается диссоциация метана. В газификации нитевидного углерода участвуют CO₂, H₂O и H₂. Одновременно протекают два конкурирующих процесса: рост углеродных нитей (нанотрубок), включающий растворение углерода в Ni, диффузию углерода и его сегрегацию на другой стороне частицы, и сокращение длины нити в результате газификации.

По данным РФЭС, Оже-спектроскопии и исследований углекислотной конверсии метана импульсным методом были сделаны выводы о промежуточном образовании карбидов на кобальтовых катализаторах.¹⁴⁶ К таким же выводам привели результаты экспериментов с ¹³CH₄ и C¹⁸O₂ на Ni/La₂O₃, Ni/ γ -Al₂O₃, Ni/CaO и Ni/CaO–La₂O₃.^{147, 148} Углерод может также образовывать нанотрубки. Предполагается, что активные центры катализатора Ni/La₂O₃ находятся на границе Ni и La₂O₃. Здесь протекают реакции



По этим данным в системе Ni/La₂O₃ диссоциация CH₄ происходит на Ni и является лимитирующей стадией, а активация CO₂ — на La₂O₃. На Ni/Al₂O₃, наоборот, активация CO₂ является более медленной стадией, чем активация CH₄.

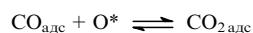
Механизм начальных стадий УКМ на Ni, нанесенном на SiO₂, La₂O₃ или La₂O₃·SiO₂, был изучен импульсным методом отклика.¹³⁹ На NiO адсорбция CO₂ конкурирует с диссоциацией CH₄. Диоксид углерода на La₂O₃ адсорбируется с образованием формиатов и карбонатов, которые затем разлагаются с выделением CO и восстановлением кислородных вакансий. Кислород для образования CO из CH₄

обеспечивается его переносом от La₂O₃ к Ni. Метан восстанавливает NiO и образует вакансии в La₂O₃.

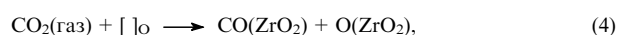
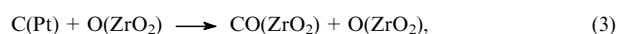
Реакцию УКМ на катализаторе Ni–La₂O₃/цеолит (5 Å) изучали методами рентгеновской дифракции, Фурье-ИК-спектроскопии *in situ*, трансмиссионной электронной микроскопии (ТЭМ), ЭПР и химических ловушек.^{149, 150} Опыты с ¹³CH₄ показали, что углерод образуется как из CH₄, так и из CO при его диспропорционировании, но вклад CO при высоких температурах выше. По данным ТЭМ основная часть углерода откладывается в виде углеродных нанотрубок. Адсорбция CO₂ облегчается в присутствии водорода. Эксперименты с импульсным введением метана после восстановления катализатора водородом показали, что наличие кислорода на поверхности может способствовать диссоциации CH₄. Применение химических ловушек (CD₃I) и ИК-спектроскопии диффузного рассеяния позволило зафиксировать образование соединений CD₃CO₂H и CD₃CHO. В опытах с ловушками CH₃I при образовании CH₃CO₂H промежуточными соединениями были HCO₂ или CH_xO. Медленной стадией является диссоциация связи C–H в CH_xO, что указывает на образование активных интермедиатов HCO₂ и HCO. Тот факт, что число подвергшихся превращению молекул CO₂ примерно пропорционально числу атомов H на катализаторе, свидетельствует об активации CO₂ с участием H_{адс}. Конверсия CH₄ выше на катализаторе, обработанном CO₂, и это является подтверждением участия кислорода в диссоциации CH₄. Изучение механизма УКМ на Rh/Al₂O₃ методом ИК-спектроскопии *in situ* показало,⁵⁴ что активной формой, приводящей к продукту реакции, является линейная форма адсорбированного CO₂.

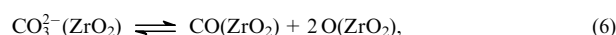
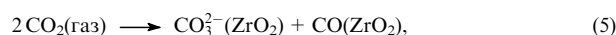
На Pt/ α -Al₂O₃ диссоциация CH₄ протекает так же, как на Ni или Co, но механизм активации CO₂ иной.¹⁵¹ Углерод, образующийся на Pt, в отличие от карбидного и нитевидного углерода на Ni и Co, является «графитным» и обладает низкой реакционной способностью. На таком углероде CO₂ не подвергается активации и с ним не реагирует. Возможно, первоначально образуется другой короткоживущий углерод, который отличается от графитного и реагирует с CO₂. Такой углерод может быть истинным интермедиатом УКМ. Если на Ni и Co кислород является ядом, то на Pt он активирует реакцию УКМ за счет удаления графитного углерода.

На Pt/ZrO₂ и ZrO₂ УКМ была изучена с помощью ТАР-реактора и ИК-спектроскопии.^{152, 153} При 700°C CH₄ и CO₂ адсорбируются независимо друг от друга. Продукты разложения CH₄ извлекают кислород из ZrO₂. В избытке кислорода образуется CO₂. Селективность образования CO или CO₂ определяется одной и той же реакцией



и зависит от содержания кислорода на поверхности. В условиях реакции в ИК-спектрах наблюдались полосы поглощения карбонатов CO₃^{2–}, бидентатных карбонатов, линейных СО- и ОН-групп. После подачи импульсов CO₂ на поверхности остаются только поверхностные группы ОН, но они не реакционноспособны. Очевидно O*_{адс}, остающийся после адсорбции CO₂, реагирует с CH₄. Природа O* не установлена. Это могут быть группы O_{адс}, ОН_{адс} и даже CO₃адс. На Pt/ZrO₂ метан диссоциирует на C_{адс} и H_{адс}, но на ZrO₂ такая диссоциация не происходит. Возможно, ZrO₂ частично восстанавливается и образует сплав Pt_{1–x}Zr_x, на котором и происходит активация CO₂. На Pt/ZrO₂ протекают следующие реакции:¹⁵²



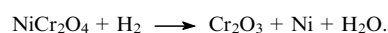
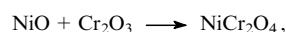


где $[\text{O}]$ — кислородная вакансия в ZrO_2 . Адсорбированные атомы Н образуют с кислородом поверхности группы ОН, которые являются источником H_2 и H_2O . Медленной стадией реакции является замещение вакансии решеточного кислорода на CO_2 с образованием молекулы СО (реакция (4) в приведенной схеме).

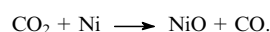
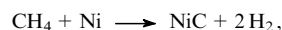
Выполнен большой цикл работ по изучению УКМ на Ni/SiO_2 , $\text{Ni/La}_2\text{O}_3$, $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$, Ru/SiO_2 и $\text{Ru/Al}_2\text{O}_3$.^{128, 152–163} Применены методы изотопного обмена, РФЭС, ИК-спектроскопии, ферромагнитного резонанса, электронной микроскопии. Согласно полученным данным, на Ni/SiO_2 диссоциация CH_4 приводит к образованию H_2 и накоплению углерода на поверхности. При диссоциации $^{13}\text{CO}_2$ сразу образуется газообразный ^{13}CO и адсорбированный кислород. Последний реагирует с ^{12}CO из $^{12}\text{CH}_4$, давая вторую молекулу монооксида углерода ^{12}CO (лимитирующая стадия). На Ru самой медленной стадией является диссоциация CH_4 , а CO_2 напрямую реагирует с углеродом, образуя две молекулы СО. При введении импульсов $^{13}\text{CO}_2$ и $^{12}\text{CH}_4$ на выходе наблюдаются два импульса: ^{12}CO и ^{13}CO . Вводя последовательно серию импульсов CO_2 , можно удалить весь адсорбированный углерод, и тогда скорость реакции падает до нуля. В этом случае на поверхности накапливается минимальное количество кислорода, а следовательно, подавляется и окисление H_2 . Диоксид кремния представляет собой довольно инертный носитель и в реакции УКМ не участвует.

Методом ТАР-реактора было доказано,¹⁶⁴ что на катализаторе Ru/C углерод носителя вступает во взаимодействие с CO_2 . В Ru/C с добавкой MgO рядом с Ru образуется MgCO_3 , что благоприятствует окислению углерода после диссоциации метана. Группы ОН на границе MgO-Ru препятствуют дезактивации катализатора.

Предложен окислительно-восстановительный механизм УКМ на Ni -катализаторах.¹¹⁴ Окисление и восстановление NiO в составе катализатора $\text{NiO-Cr}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ протекает через промежуточное формирование шпинели по суммарному стехиометрическому уравнению



Диссоциация метана и активация CO_2 происходят, по видимому, на Ni или NiC .



На разных катализаторах механизм УКМ различен: на чистых металлах и металлах, нанесенных на нейтральные носители типа SiO_2 , более вероятна полная диссоциация CH_4 и CO_2 , а на металлах на основных носителях — промежуточное образование карбонатов.

Существуют также предположения о промежуточном образовании в процессе УКМ метильных радикалов. Для выяснения этой возможности на катализаторе Rh/SiO_2 адсорбировали свободные радикалы CH_3 , полученные разложением азометана.¹⁶⁵ ИК-Спектроскопически было установлено, что образовавшиеся частицы $\text{CH}_3\text{O}_{\text{адс}}$ при температуре выше 10°C реагируют с CO_2 из газовой фазы. Кокс на катализаторе не отлагается. Большая часть CH_3 адсорбируется на SiO_2 , а Rh участвует в дальнейших превращениях. Существование радикалов CH_3 на поверхности Ni/SiO_2 в условиях УКМ подтверждено также методами ТПВ и

ТПР.¹⁶⁶ Кроме того, наблюдалось образование C_2H_6 . Радикалы CH_3 на поверхности могут взаимодействовать с адсорбированными атомами О, давая CH_3O и далее CO и H_2 .

Результаты большинства работ указывают на двухцентровый механизм УКМ: CH_4 активируется на металлических компонентах катализатора, диссоциируя на $\text{C} + 2\text{H}_2$ (или $\text{CH}_x + \text{H}_2$), а активация CO_2 происходит с участием оксидного компонента. Продукт реакции — молекула СО — образуется двумя путями: при окислении поверхностного углерода и при восстановлении CO_2 . Источниками образования углерода на поверхности являются две реакции: диссоциация CH_4 и реакция Будуара. На оксидах переходных металлов, нанесенных на основные оксиды, возможно протекание УКМ по окислительно-восстановительному механизму.

г. Особенности технологии

Предпринимались попытки проведения УКМ с разделением стадий активации CH_4 и CO_2 в мембранном реакторе.¹⁶⁷ Мембрану из $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3$ готовили электроосаждением металла на носитель. Испытания, проведенные при $350\text{--}600^\circ\text{C}$, показали, что конверсия CH_4 в этом случае на 4–20% больше, чем в обычном процессе на том же катализаторе, а выход H_2 возрастает с 3 до 18%. Однако на работе мембраны сильно сказывается коксообразование, и авторы не дали положительного ответа на вопрос о целесообразности ее использования.

Для осуществления УКМ и ПОМ использовалась также проницаемая для кислорода мембрана $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}$.¹⁶⁸ В процессе кислородной конверсии при 850°C и больших соотношениях $\text{CH}_4:\text{O}_2$ степень превращения CH_4 и селективность образования СО составили более 98%. В процессе УКМ высокая активность и селективность достигались при 900°C . При использовании смеси $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 + \text{O}_2$ в течение более 100 ч наблюдалась стабильная конверсия CH_4 (90–92%) и CO_2 (94–96%) при селективности образования СО, близкой к 100%.

Продолжаются исследования возможности получения в реакции УКМ чистого водорода из синтез-газа с использованием мембран. Для этого применяли катализаторы $\text{Ni/La}_2\text{O}_3$, $\text{Ni-Rh/La}_2\text{O}_3$,¹⁰⁵ Ni/ZrO_2 и $\text{Ni-Rh/La}_2\text{O}_3$.¹⁰⁶ При 700°C биметаллические Ni-Rh -катализаторы были значительно активнее монометаллических, однако монометаллический Rh катализатор стабильнее.

5. Автотермическая конверсия (АТК)

Комбинация двух или трех видов окислительной конверсии метана — ПКМ, ПОМ и УКМ — может привести к повышению эффективности использования сырья, улучшению теплового баланса и позволяет корректировать состав синтез-газа. С этой целью часто в одном реакторе проводят экзотермическую реакцию глубокого окисления CH_4 и эндотермические реакции ПКМ и/или УКМ. В реакторах автотермической конверсии метана осуществляют последовательный двухстадийный процесс: сначала глубокое окисление метана, а затем УКМ плюс ПКМ с последующей конверсией водяного газа.

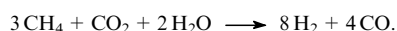
В работе¹⁶⁹ рассмотрена АТК метана при высоком давлении (4–10 МПа), что удобно для дальнейшего синтеза метанола и диметилового эфира. Первой стадией является сжигание CH_4 в газовой горелке, второй — УКМ и ПКМ в кипящем слое катализатора. Расчет показал, что при повышении давления необходимо увеличивать температуру на выходе, но это может привести к спеканию катализатора и разрушению кипящего слоя. В кинетическом расчете учитывалось 49 промежуточных веществ и 277 элементарных реак-

ций, в том числе реакции с участием углеводородов C_2 . Положительная роль повышенного давления заключается в уменьшении выхода C_2H_2 и снижении сажеобразования.

Кислородно-углекислотная конверсия метана на Pt/ZrO_2 , Pt/Al_2O_3 и Ni/Al_2O_3 в температурном интервале $550-800^\circ C$ изучена в работе¹⁷⁰. Выходы CO и H_2 из смеси $CH_4 + CO_2 + O_2$ (от 3 до 11% O_2) при всех температурах были выше, чем из смеси $CH_4 + CO_2$, а отложение углерода меньше. Кроме того, было проще бороться с образованием «горячего пятна» на катализаторе. При содержании в смеси 11% O_2 выходы CO и H_2 приближались к их выходам в условиях кислородной конверсии $CH_4 + O_2$ (95% при $800^\circ C$).

Наиболее перспективным способом осуществления автотермической конверсии метана является сочетание в одном реакторе процессов ПОМ, ПКМ, УКМ и глубокого окисления метана. Основные трудности в создании таких реакторов связаны с тем, что указанные реакции протекают при разных температурах, а это создает проблему пространственного разделения участков катализатора, на которых происходит выделение и поглощение тепла. В качестве возможного решения в работах японских исследователей предлагается проводить конверсию смеси $CH_4 + CO_2 + O_2$ в кипящем слое. При этом, однако, не всегда удается получить необходимый конечный состав смеси $CO + H_2$.

Показано,¹⁷¹ что добавка CO_2 к смеси $CH_4 + H_2O$ позволяет оптимизировать синтез метанола. Таким образом, применение углекислотной конверсии метана позволяет сделать процесс в целом дешевле, чем при использовании паровой конверсии. Процесс выгоден только в том случае, если имеются большие объемы относительно чистого CO_2 . Необходимое для синтеза метанола соотношение $H_2 : CO = 2 : 1$ достигается, если $CO_2 : CH_4 = 1 : 3$ в соответствии со стехиометрией реакции



В 2002 г. в Японии был пущен пилотный завод по производству синтетических жидких углеводородов (СЖУ) мощностью 7 баррелей в сутки, на котором отработан новый катализатор комбинированной конверсии CO_2/H_2O и основанный на нем процесс JNOC (Japan National Oil Cogrogration). Для этого процесса используется трубчатый конвертор, не требующий добавления кислорода. Получаемый синтез-газ сбалансирован по соотношению H_2 и CO для производства СЖУ, метанола и диметилового эфира. По сравнению с обычным процессом при более низком молярном отношении CO_2 и H_2O к углероду в подаваемом газе уменьшается потребление энергии. Полагают, что данная технология будет эффективной при использовании ее на небольших месторождениях природного газа с высоким содержанием CO_2 , а также при переработке отходящих газов, содержащих много CO_2 , на заводах по производству сжиженного природного газа.¹⁷²

В работе¹⁷³ описан «интегрированный по теплу» реактор АТК с катализатором Rh/Al_2O_3 . Катализатор наносили на внутреннюю и внешнюю поверхности керамической трубки. Поток смеси $CH_4 + O_2$ сначала поступал внутрь трубки, где происходило глубокое окисление метана, а затем на внешнюю поверхность, где протекали реакции УКМ и ПКМ. В результате достигалось значительное уменьшение температуры «горячего пятна» в реакторе (ниже $900^\circ C$). Процесс удается оптимизировать, изменяя число слоев катализатора на внутренней и внешней сторонах трубки.

Механизм автотермической конверсии на катализаторах Pt/CeO_2 , Pt/ZrO_2 и $Pt/CeZrO_2$ рассмотрен в работе¹⁷⁴. Реакция протекает по последовательному механизму: сначала происходит горение метана, затем несгоревший метан подвергается паровой и углекислотной конверсии. Лучший катализатор — $Pt/Ce_{0.18}Zr_{0.82}O_2$ — обладает большой кисло-

родной емкостью, что облегчает окислительно-восстановительный процесс. Без CeO_2 катализатор быстро дезактивируется.

В связи с перспективой широкого использования водорода на автотранспорте растет интерес к получению синтез-газа и водорода из более тяжелых, в том числе жидких, углеводородов. Была осуществлена паровая и автотермическая конверсия *n*-гептана на катализаторе 15% Ni/Al_2O_3 при $700^\circ C$.¹⁷⁵ При более низкой температуре происходит термический крекинг. Активный и селективный катализатор паровой конверсии этана в синтез-газ получен путем введения кобальта в $Cu-Zr$ -флюоритный катализатор.¹⁷⁶ Восстановление Co приводит к генерированию наночастиц этого металла, взаимодействующих с оксидами. Показана также возможность достижения высокой селективности образования H_2 (26–27%) при газофазном окислении метана, катализируемом NO_x (20% CH_4 , 10% O_2 , 0.06% NO).¹⁷⁷ Конверсия метана в проточном кварцевом реакторе при температурах $700-800^\circ C$ и временах пребывания 0.6–3.7 с составляла 34%.

III. Парциальное окисление метана в оксигенаты

1. Гомогенное окисление метана и этана

Продолжается изучение кинетики и механизма гомогенного парциального окисления метана в метанол (Direct Methane to Methanol, DMTM), а также кинетики парциального окисления ближайших гомологов метана. В настоящее время установлены основные детали механизма, оптимальные условия проведения реакции и реальный выход оксигенатов при окислении метана в струевых реакторах лабораторного масштаба.^{178–180} Проанализировано влияние давления на процесс парциального окисления метана в метанол.¹⁷⁹ К числу наиболее важных факторов относятся критический переход реакции в стационарный разветвленно-цепной режим,⁸ повышение роли нелинейных газофазных реакций и изменение относительного вклада гетерогенных процессов.

Поскольку разветвленно-цепной процесс окисления имеет выраженный нелинейный характер, увеличение общего давления, сопровождаемое ростом парциального давления реагентов, вызывает не только возрастание общей скорости, но и повышение вклада нелинейных газофазных реакций, приводящих к образованию метанола. Снижение скорости диффузии с ростом давления уменьшает вклад гетерогенных процессов, ведущих к образованию преимущественно продуктов глубокого окисления. Изучение прямого гомогенного окисления метана в лабораторном струевом реакторе из нержавеющей стали и кварца в диапазоне давлений 15–80 атм свидетельствует о существенном влиянии материала поверхности реактора на процесс окисления.¹⁷⁹

В работе¹⁸¹ выполнено комплексное исследование зависимости основных показателей процесса DMTM от таких параметров, как давление, температура, соотношение CH_4/O_2 , степень разбавления инертным газом. Опыты проводили в реакторах из плавленого кварца диаметром от 1 до 10 мм при времени пребывания в реакторе около 10 с и полной конверсии кислорода. Полученные результаты хорошо согласуются с известными данными.^{8, 181} При давлении около 100 атм и соотношении $CH_4 : O_2 = 16.3$ в смеси, разбавленной He на 63%, выход основных продуктов — CH_3OH , CO , CO_2 и H_2O — превышал 95%. Остальные продукты не идентифицировались. При температуре выше $460^\circ C$ конверсия кислорода скачкообразно увеличивалась до 100%. Конверсия метана практически совпадала с содержанием кислорода в смеси. Средняя селективность образования

метанола находилась на уровне 50%, что соответствует этому показателю в других работах. Интересно, что оптимальная, по оценке авторов, селективность достигалась при относительно высокой концентрации кислорода ($\sim 6\%$ по отношению к метану). Селективность образования СО была в среднем в три раза выше селективности образования CO_2 . При температурах выше пороговой селективность образования метанола проходила через небольшой максимум вблизи 470°C , после чего монотонно снижалась с ростом температуры (35% при 490°C).

Как и почти во всех предыдущих исследованиях, снижение давления сопровождалось быстрым уменьшением селективности образования метанола (35% при 17 атм) и повышением температуры, при которой достигается максимальная селективность (535°C при 17 атм). При увеличении степени разбавления смеси гелием наблюдался рост температуры, необходимой для полной конверсии кислорода: с 445°C в отсутствие гелия до 530°C при его содержании 80%. При содержании He 90% реакция не начиналась даже при температуре 554°C . Еще более интересным наблюдением является монотонный рост селективности образования метанола при уменьшении степени разбавления смеси: с 35% при содержании He 80% до 63% при отсутствии разбавления. Возможно, причина этого состоит не в разбавлении как таковом, а в сопутствующем снижении температуры, необходимой для протекания процесса. Как и во всех предыдущих работах^{178–180}, селективность образования метанола увеличивалась с ростом соотношения $\text{CH}_4 : \text{O}_2$.

Десятикратное увеличение диаметра реактора потребовало повышения температуры процесса до 495°C , что, по-видимому, объясняется более высокой энергией активации гомогенного зарождения радикалов по сравнению с процессом гетерогенного зарождения. Одновременно несколько увеличивалась селективность образования метанола, что также представляется вполне естественным, учитывая роль каталитического процесса образования на поверхности продуктов глубокого окисления метана. Следует отметить, что в этих условиях при температурах до 500°C и временах реакции ~ 10 с достаточно высокие концентрации оксидов углерода (до 25% СО и до 8% CO_2 по отношению к метану) почти не сказывались на конверсии метана и селективности образования метанола. Об этом свидетельствует практическое совпадение результатов, полученных в экспериментах с однократным проходом смеси через реактор и с рециркуляцией газов после отделения метанола и воды.

Среди последних исследований процесса DMTM можно отметить экспериментальную работу¹⁸². Газофазное окисление проводили в струевом реакторе с кварцевой вставкой внутренним диаметром 6.7 мм и длиной нагреваемой части 270 мм при давлениях 1.0–5.0 МПа и температурах 380 – 500°C . Особое внимание было уделено тому, чтобы полностью исключить контакт реагентов и продуктов с металлическими поверхностями реактора и термпары. Состав продуктов (CH_3OH , СО, CO_2 , C_2H_6 и C_2H_4) вполне типичен для этой реакции, однако среди них отсутствует формальдегид.

Резкий рост конверсии реагентов при увеличении температуры и относительно слабое влияние температуры на выход метанола после достижения полной конверсии кислорода согласуется с предыдущими результатами.^{8, 178, 180, 181} Это характерно для температурной зависимости выхода CH_3OH в разветленно-цепном процессе неполного окисления метана. Снижение выхода и селективности образования метанола при температурах выше 480°C в условиях медленной струи при времени пребывания в нагретой части реактора 45–90 с и небольшом диаметре реактора, вероятно, связано с гетерогенным разложением CH_3OH . Во всяком случае, заметное разложение метанола наблюдалось в практически

идентичных условиях на пирексе уже при температурах 475 – 500°C (см.⁸). Очевидно, этим же объясняется отсутствие в продуктах реакции формальдегида, который образуется в таких условиях, но менее устойчив к гетерогенному разложению.

Согласно экспериментальным данным,¹⁸² при повышении температуры конверсия кислорода становится немного меньше 100%. Присутствие небольших количеств кислорода в конечных продуктах уже отмечалось ранее.⁸ Возможно, это связано с его образованием в гетерогенных реакциях разложения кислородсодержащих продуктов, например пероксидов.

Относительно высокий выход метанола в работе¹⁸² в определенной степени коррелирует с результатами исследований других авторов.^{183, 184} Обращает на себя внимание тот факт, что в этих работах при относительно низких температурах, давлениях и размерах реактора, имеющего кварцевую или сапфировую поверхность, которая изолирует металлические части реактора, время пребывания смеси в реакционной зоне составляло минуту и более. Поскольку описываемые результаты заметно расходятся не только с результатами экспериментов, проведенных при более высокой скорости потока реагентов, но и с выводами, вытекающими из кинетического моделирования газофазного процесса,⁸ можно предположить, что в данном случае более существенный вклад вносят гетерогенные процессы на поверхности реактора. При указанных выше температурах и давлениях ни кварц, ни Al_2O_3 не могут рассматриваться как инертные материалы по отношению к реагирующей метан-кислородной смеси, хотя механизм и скорость протекающих на них процессов существенно иные, чем на поверхности металлов. Относительно низкая температура в условиях этих опытов также способствует увеличению вклада гетерогенных реакций в гомогенно-гетерогенный процесс окисления метана.⁸ Время пребывания реагентов в реакторе следует считать достаточно большим, если иметь в виду скорость поперечной и продольной диффузии, и этим может объясняться заметное влияние, которое оказывает на процесс наличие даже незначительных металлических поверхностей в любой части реактора. Если эти предположения справедливы, то обнадеживающие, на первый взгляд, результаты рассматриваемых работ, к сожалению, не дают оснований для благоприятной оценки перспектив реализации данного варианта процесса в промышленных масштабах, так как в нем принципиально предполагается использование очень медленных потоков и большой величины отношения поверхности к объему реактора.

Таким образом, на сегодня механизм газофазного процесса DMTM в общих чертах уже ясен. Многочисленными экспериментами показано, что при температурах ~ 450 – 500°C и давлениях не ниже 70–80 атм в струевых условиях при времени реакции несколько секунд и конверсии метана за проход до 5–6% можно стабильно достигать селективности образования метанола до 50%.^{8, 180} Для практической реализации этого процесса основные усилия, видимо, должны быть направлены на усовершенствование технологии, чтобы максимально использовать очевидные преимущества (простоту, стабильность, нечувствительность к примесям) и компенсировать не менее очевидные недостатки (низкую конверсию за проход, невысокую селективность). В качестве одного из вариантов было предложено использовать DMTM в составе единого энергохимического процесса, в котором совмещается производство метанола и получение электроэнергии.¹⁸⁵ Это дает дополнительный эффект, позволяя до предела упростить технологию и снизить себестоимость производства метанола, одновременно уменьшив удельную эмиссию NO_x при выработке электроэнергии из природного газа.

Менее исследован процесс парциального окисления гомологов метана. В работах^{186, 187} изучено окисление этана и метан-этановых смесей в проточном реакторе в диапазоне давлений 10–70 атм при варьировании различных макрокинетических параметров. Использование этана и этансодержащих газов в процессе прямого газозофазного окисления во всех отношениях более благоприятно, чем окисление метановых газов. Хотя при этом образуются примерно те же основные продукты (за исключением появления заметных количеств этилена), их выход и конверсия углеводородного газа несколько выше, а рабочее давление и температура процесса значительно ниже, чем при окислении метана. Особенно возрастает выход таких ценных соединений, как формальдегид и этанол, хотя метанол остается основным жидким продуктом окисления. При относительно низких давлениях (порядка 30 атм) достигнут высокий суммарный выход оксигенатов. Концентрация формальдегида в жидких продуктах составляет ~30%, а суммарная концентрация спиртов — 45% при соотношении концентраций метанол:этанол $\approx 5:1$. Такое соотношение соответствует топливным спиртовым смесям (fuel alcohols), которые могут использоваться непосредственно в качестве высокооктановых добавок к автомобильным бензинам. Это позволяет рассматривать прямое газозофазное окисление этана как потенциальный одностадийный метод получения формальдегида и топливных спиртов. Установлено промотирующее влияние метана на образование метанола и выход жидких продуктов при окислении этана. Видимо, это связано со способностью метилпероксидных радикалов, получающихся при окислении метана, эффективно обеспечивать разветвление, в то время как при окислении этана и более тяжелых углеводородов для пероксидных радикалов имеются альтернативные пути, ведущие к образованию олефинов и не приводящие к разветвлению.

Проведены экспериментальные исследования и кинетическое моделирование конверсии метана и этана при их совместном парциальном окислении, а также конверсии углеводородов C_1 – C_4 при окислении более сложных смесей, имитирующих реальные природные и попутные газы.¹⁸⁸ В условиях парциального окисления углеводородов C_1 – C_4 в оксигенаты, при начальной концентрации кислорода 4–16%, быстрое выгорание более тяжелых углеводородов сопровождается ростом концентрации метана, в том числе в результате их окислительной конверсии. Однако при окислении метан-этановых смесей принципиально невозможно добиться полного превращения только одного из этих углеводородов, так как оба они являются продуктами взаимной окислительной конверсии. Наиболее сильно на изменение относительной концентрации углеводородов при их совместном окислении влияет начальная концентрация кислорода в смеси; в то же время температура оказывает значительно меньшее влияние, а изменение давления в диапазоне от 25 до 70 атм практически не сказывается на этом параметре.

Одним из перспективных направлений развития исследований в области парциального окисления метана и его гомологов может стать использование для управления химическим процессом кратковременного каталитического воздействия на эти далекие от термодинамического равновесия сложные нелинейные системы. Благодаря принципиально нелинейному характеру таких систем, обусловленному взаимопревращениями многочисленных промежуточных продуктов, появляется реальная возможность с помощью относительно слабых воздействий управлять эволюцией системы, приводя ее к различным стационарным состояниям.¹⁸⁹ Однако эти исследования должны опираться на надежные количественные кинетические модели соответствующих гомогенно-гетерогенных процессов. Создание таких моделей при существующей неопределенности значений многих кинетических параметров даже ключевых элементарных стадий является очень сложной задачей.

2. Гомогенное промотирование окисления метана в оксигенаты

Продолжаются начатые еще в 1920-х годах попытки повысить выход целевых продуктов парциального окисления метана посредством его гомогенного промотирования или с помощью гетерогенного катализа. Наиболее распространенными гомогенными промоторами остаются пероксид водорода и оксиды азота, применявшиеся ранее в промышленном процессе. В большинстве случаев действие промоторов, видимо, сводится к уменьшению либо температуры процесса, либо периода индукции, но они не влияют на выход продуктов. По мнению авторов работ^{190, 191}, неудачные попытки повысить выход целевых продуктов путем промотирования реакции в значительной степени объясняются тем, что для этого необходима очень высокая скорость дополнительного генерирования радикалов, сопоставимая со скоростью их генерирования в гомогенном разветвленном процессе. Кинетическое моделирование показало, что инициирование парциального окисления метана, в принципе, может оказать существенное влияние на выход продуктов. Например, при окислении смеси $CH_4:O_2 = 9:1$ при 1 атм и $T = 753$ К благодаря инициированию можно ожидать увеличения выхода формальдегида почти на порядок. Однако для этого промотор должен обеспечивать увеличение скорости зарождения радикалов более чем на 5 порядков по сравнению со скоростью их термического генерирования в самой реакции.^{8, 189, 190}

Возможность инициирования процесса DMTM различными радикалами и молекулами экспериментально изучалась в работе¹⁹². Создать концентрацию радикалов выше 0.1% реально не удавалось, причем вид радикалов не имел значения, так как в газозофазных процессах они быстро превращаются друг в друга. Было показано, что введение радикалов или ~2% различных молекулярных промоторов уменьшает задержку воспламенения, но практически не влияет на выход продуктов. Из молекулярных соединений наиболее эффективным средством уменьшения задержки воспламенения оказался H_2O_2 , вдвое превосходящий в этом отношении метанол.

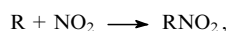
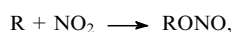
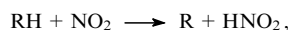
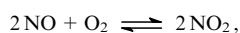
При промотировании неполного окисления метана оксидами азота, помимо промотирующего эффекта, возможен катализ образования кислородсодержащих соединений. В одной из первых работ¹⁹³ на эту тему было показано, что добавление 2% NO к смеси состава $CH_4:O_2 = 9:1$ при 1 атм и $560^\circ C$ приводит к десятикратному увеличению выхода формальдегида (с 0.35 до 3.96%). Хотя такое увеличение можно объяснить промотирующим действием NO , авторы предположили, что в данном случае имеет место гомогенный катализ, так как в продуктах не было обнаружено N_2O и наблюдались только следовые количества N_2 .

В работе¹⁹⁴ изучено влияние на процесс окисления метана паров азотной кислоты (~0.26%), которая рассматривалась как источник NO_2 . Добавление HNO_3 не только заметно повышало конверсию метана, но и увеличивало общую селективность образования и выход органических продуктов (с 0.7 до >2%), главным образом за счет образования CH_3NO_2 . Хотя при одинаковой конверсии метана селективность образования CH_3OH и $HCHO$ в присутствии HNO_3 меняется незначительно, общая селективность образования оксигенатов и их выход возрастают благодаря наличию CH_3NO_2 . С повышением конверсии метана в присутствии HNO_3 увеличивается селективность образования $HCHO$ и CH_3NO_2 и уменьшается селективность образования CH_3OH . Авторы работы¹⁹⁴ полагают, что влияние NO_2 нельзя при-

писывать только инициированию, тем более что во всех экспериментах с одинаковой концентрацией кислорода (2.6%) начальная температура реакции была одинаковой (~410°C). Образование N_2 не наблюдалось, и, согласно оценкам, большая часть NO_2 (от 40 до 80%) превращалась в CH_3NO_2 . По мнению авторов, это показывает, что возможно использование NO_2 в качестве катализатора парциального окисления метана, если в самом процессе или в отдельном цикле созданы условия для конверсии CH_3NO_2 в другие оксигенаты и для регенерации NO_2 .

Аналогичным образом оксиды азота влияют на парциальное окисление других легких алканов. При газофазном окислении CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 и $iso-C_4H_{10}$ введение оксидов азота не только увеличивало скорость конверсии алканов и понижало начальную температуру реакции, но и заметно повышало выход оксигенатов: альдегидов, кетонов и спиртов.^{195,196} В работе¹⁹⁵ опыты проводили в кварцевом реакторе с внутренним диаметром 8 мм при скорости потока 120 мл·мин⁻¹ и парциальных давлениях алканов 5–10, O_2 — 2.5–15 и NO — 0.5–4 кПа. Смесь разбавляли гелием до полного давления 101 кПа. При добавлении NO окисление этана и пропана происходило при 400°C, т.е. на 100°C ниже, чем в его отсутствие, а энергия активации реакции составляла (в кДж·моль⁻¹): для метана — 208, для этана — 138 (без NO — 361), для пропана — 107 (без NO — 275). Суммарный выход оксигенатов при оптимальных условиях составил (в %): для метана — 6.7, для этана — 11.3, для пропана — 12.9 и для изобутана — 28.7. В указанных условиях были обнаружены только следы нитроалканов и N_2 . Таким образом, большая часть вводимого NO остается в газовой фазе, что создает возможность его последующего выделения и рециркуляции в качестве катализатора окисления легких алканов. Реакция между NO и алканами в отсутствие O_2 не идет, что указывает на участие NO_2 в процессе окисления. Возникает также вопрос о возможной роли нитроалканов как промежуточных продуктов, тем более что небольшие их количества были обнаружены в условиях окисления при низких температурах. Однако прямые опыты по распаду нитропропана $C_3H_7NO_2$ показали, что в качестве основного продукта образуется C_3H_8 , т.е. нитроалканы не являются предшественниками оксигенатов. Напротив, распад $iso-C_4H_9ONO$ при 400°C приводит к образованию ацетона в качестве основного продукта. При добавлении к нитроалкану смеси NO и O_2 скорость образования ацетона не изменяется, но вместо отложения сажи образуются $HCON$, CO , CO_2 и CH_3NO_2 . Таким образом, алкилнитрит может являться предшественником оксигенатов.

Авторы работы¹⁹⁶ предположили, что окисление алканов RH катализируется оксидами азота и в процессе участвуют следующие основные реакции:



в частности, при $R = CH_3$



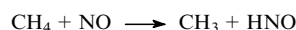
а при $R = iso-C_4H_9$



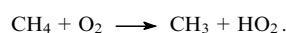
При этом NO и NO_2 играют роль гомогенных катализаторов, поскольку при температуре выше 600°C образующиеся нитроалканы полностью распадаются, высвобождая NO_x .

Необходимо учитывать, что сами углеводороды и CO в свою очередь сильно промотируют процесс окисления NO в NO_2 , причем уже при относительно низкой температуре (300°C). Кроме того, NO значительно ускоряет окисление образующихся метанола и этанола, возможно, через частично окисленные промежуточные продукты, нестабильные в других условиях.¹⁹⁷

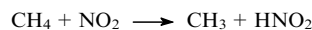
В работе¹⁹⁸ была теоретически проанализирована упрощенная система взаимодействия CH_4 с NO_x (в отсутствие O_2), в частности, рассчитаны энергии активации и константы скорости взаимодействия оксидов азота с метаном. Энергия активации реакции



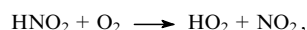
составляет 65.6 ккал·моль⁻¹, что выше энергии активации (59.0 ккал·моль⁻¹) реакции



Это означает, что NO не может выступать в качестве инициатора процесса. Напротив, энергия активации реакции



равна 37.6 ккал·моль⁻¹, т.е., видимо, именно она и является инициирующей стадией процесса. Авторы работы¹⁹⁸ полагают, что в присутствии кислорода эта реакция должна сопровождаться быстрым превращением



в результате которого вновь выделяется NO_2 .

Поскольку реакции образования оксигенатов C_1 протекают через CH_3O , возможно их появление при температуре ~800 К, где энергетические барьеры всех стадий ниже 40 ккал·моль⁻¹. Согласно предполагаемому механизму, увеличение концентрации NO способствует повышению выхода CH_2O при соответствующем уменьшении выхода CH_3OH , что соответствует приведенным выше экспериментальным данным, полученным в системе $CH_4 - O_2 - NO$.

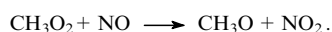
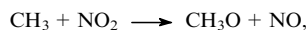
Несколько неожиданные результаты, касающиеся влияния оксидов азота на неполное окисление метана, получены в работах^{199,200}. Условия экспериментов были достаточно близки к условиям в публикациях^{195,196}. В большинстве опытов использовали смесь состава 55.6% CH_4 , 27.7% O_2 , 0.5% NO_x и 16.2% He . Реакцию проводили в кварцевом реакторе с внутренним диаметром 7 мм и длиной 200 мм при 1 атм, температуре ~800 К и объемной скорости потока 120 мл·мин⁻¹. Выход продуктов определяли при одной и той же конверсии метана (10%). В этих условиях в отсутствие кислорода взаимодействие CH_4 с NO_2 приводило в основном к формальдегиду, а в реакции с NO продуктов окисления вообще не было. Введение NO_x в систему $CH_4 - O_2$ позволило не только обеспечить высокую селективность образования формальдегида (24.5%), но и достичь еще более высокой селективности образования метанола (27.3%), хотя во всех предыдущих работах метанола не было или его выход был очень низок. Кроме метанола и формальдегида, был выделен также нитрометан CH_3NO_2 , причем его конечная концентрация количественно соответствовала начальной концентрации добавленных оксидов азота.

Исследовано влияние различных параметров на температуру парциального окисления метана и выход продуктов.^{199–201} При давлениях 0.1 и 5 МПа повышение начальной концентрации NO до 1% значительно (на ~100 К) снижает температуру процесса, хотя максимальная конверсия метана остается почти неизменной. Но дальнейшее повышение концентрации NO (до 1.5%) практически не влияет на этот

показатель. При указанных давлениях селективность образования оксигенатов (метанола, формальдегида и нитрометана) достигает максимума при $[\text{NO}] \approx 0.5\%$, и эта концентрация рассматривается как оптимальная. Селективность образования этана с ростом концентрации NO быстро падает практически до нуля. Разбавление смеси гелием, по крайней мере при его концентрациях до 60%, мало влияет на процесс. Даже зависимость выхода продуктов от такого критического параметра, как соотношение $\text{CH}_4:\text{O}_2$, показывает, что при увеличении этого соотношения до 10 выход метанола и формальдегида почти не изменяется (хотя на кривой имеется максимум вблизи соотношения $\text{CH}_4:\text{O}_2 = 2$). Только при $\text{CH}_4:\text{O}_2 < 2$ наблюдается уменьшение выхода метанола при одновременном увеличении выхода формальдегида. На выход оксигенатов существенным образом не влияли ни изменение объемной скорости потока (от 1000 до 4000 ч⁻¹), ни добавление до 16% воды. В целом NO₂ оказывал примерно такое же влияние, как и NO.

Стабильно высокие выходы метанола (и нитрометана) в широком диапазоне исследованных условий не позволяют считать убедительными аргументы, которые приводят авторы работ^{199–201} для объяснения возможных причин большого расхождения этих результатов с данными работ^{195, 196}, выполненных практически в тех же условиях. Ввиду того что перечисленные выше работы отличаются друг от друга большим числом параметров, без кинетического моделирования трудно будет четко установить реальную зависимость выхода продуктов от различных условий проведения процесса.

Что касается механизма реакции, то авторы работ^{199, 200} полагают, что помимо того, что взаимодействие метана с NO₂ облегчает зарождение радикалов, оксиды азота промотируют образование алкоксильного радикала, являющегося предшественником оксигенатов.



В работе²⁰² на основе пакета программ CHEMKIN III было выполнено моделирование процесса окисления метана, промотированного NO_x, в целом подтвердившее экспериментальные результаты^{199–201}.

Необходимо отметить, что положительный эффект промотирования NO_x проявляется исключительно при низких давлениях, а при давлениях выше 1 МПа он становится менее выраженным.²⁰¹ Так, при давлении 1 МПа снижение температуры процесса (при 4%-ной конверсии метана) не превышает 25 К, селективность образования оксигенатов практически не зависит от концентрации NO_x, а селективность образования метанола в отсутствие NO_x составляет те же 30%. Поэтому при давлениях выше 1 МПа промотирование становится практически бесполезным. Это согласуется с представлениями о том, что роль инициирования в этой реакции становится несущественной при переходе процесса окисления с ростом давления в разветленно-цепной режим.⁸ Тем не менее в области высоких давлений определенное каталитическое влияние NO_x на образование оксигенатов остается вполне вероятным. Той же группой авторов²⁰³ была показана возможность небольшого увеличения выхода метанола в системе $\text{CH}_4-\text{O}_2-\text{NO}$ ($T = 550^\circ\text{C}$, $P = 0.4$ МПа) за счет почти полного превращения формальдегида при введении в реактор катализатора Cu–ZnO/SiO₂.²⁰³

Примером совместного использования в реакции парциального окисления метана оксида азота(I) и гетерогенного катализатора служит работа²⁰⁴. Как правило, катализатор выполняет в таких реакциях несколько функций. Он не только обеспечивает генерирование радикалов и катализирует процессы образования продуктов, но и активирует

реакции их последующего распада. Для разделения этих функций в качестве инициатора генерирования радикалов был использован NO, что позволило проводить последующий процесс на катализаторе V₂O₅/SiO₂ с низкой удельной поверхностью ($\sim 1 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$). Благодаря малой скорости разложения продуктов парциального окисления на этом катализаторе удалось достигнуть заметно более высокого (7%) выхода оксигенатов C₁ (метанола и формальдегида), чем на катализаторах с развитой поверхностью. В последующей публикации²⁰⁵ сообщается о еще более высоком суммарном выходе оксигенатов — до 16%, что, видимо, является наилучшим известным показателем.

Хотя в большинстве работ по промотированию окисления метана оксидами азота при атмосферном давлении суммарный выход оксигенатов составляет 4–7%, в работе²⁰⁶ был достигнут выход 11% при окислении метана, 16% при окислении метана со следами (0.7%) этана и 24% при окислении этана. Однако в этом случае, в отличие от исследований^{204, 205}, где основным продуктом являлся метанол, образуется почти исключительно формальдегид.

3. Физические методы инициирования окислительной конверсии легких алканов

Для промотирования процессов окисления помимо химических используют также различные физические методы, прежде всего электроразрядные, плазменные и пучковые. Газоразрядная плазма широко применяется для инициирования химических процессов, примером чего может служить разработанный около 50 лет назад метод прямой конверсии метана в ацетилен в термическом дуговом разряде, используемый также для получения водорода. В настоящее время активно исследуется возможность применения неравновесной плазмы для осуществления низкотемпературного превращения метана в синтез-газ, оксигенаты и более тяжелые углеводороды. Создание неравновесной плазмы является эффективным способом промотирования химических реакций путем взаимодействия ускоренных в электрическом поле электронов и ионов с молекулами и радикалами. В отличие от гетерогенного катализа, промотирование осуществляется во всем объеме реактора. Для создания плазмы применяют различные виды разряда, включая коронный, дуговой, барьерный, тлеющий, микроволновой, импульсный и т.д. В ряде работ эта техника сочетается с использованием гетерогенных катализаторов. Учитывая большой объем исследований в данной области, в настоящем обзоре мы рассмотрим лишь несколько последних работ.

Для получения синтез-газа и углеводородов C₂ из метана и воздуха может быть эффективно использован коронный разряд.²⁰⁷ Исследовалось влияние на процесс таких параметров, как соотношение $\text{CH}_4:\text{O}_2$, добавки этана, разбавление инертными газами, время пребывания в реакторе, мощность и частота разряда, форма импульса. Конверсия метана и кислорода увеличивается с увеличением мощности разряда и падает с увеличением соотношения $\text{CH}_4:\text{O}_2$, скорости потока и промежутка между импульсами. В отсутствие кислорода конверсия метана не превышает 3%, т.е. в этих условиях, как и при барьерном разряде, метан практически не претерпевает превращения. По-видимому, это связано с тем, что средняя энергия электронов при барьерном разряде составляет всего 5 эВ. Этого достаточно для образования отрицательных ионов кислорода, но недостаточно для активации метана, имеющего потенциал ионизации выше 12 эВ. Отрицательные кислородные ионы активируют метан, по-видимому, в результате отрыва атома водорода и образования метильного радикала. Продуктами превращения в разряде чистого метана являются водород и этан. Минимально необходимая для конверсии энергия при оптималь-

ной частоте разряда 300 Гц в системе метан–воздух составляет 21 эВ на один углеродный атом.

При окислительной димеризации метана в разряде селективность образования этана изменяется антибатно конверсии метана, а при дальнейшем дегидрировании этана образуются этилен и ацетилен. Если к смеси добавляют этан, его конверсия в разряде из-за более низкой энергии активации отрыва водорода от этой молекулы более чем в 5 раз превышает конверсию метана.²⁰⁷

Добавление водяных паров значительно увеличивает конверсию метана и кислорода и повышает энергетическую эффективность при низком содержании кислорода. При отношении $\text{CH}_4:\text{O}_2 = 5:1$ увеличение концентрации паров воды с 0 до 50% снижало расход энергии на превращение одной молекулы метана в коронном разряде с 68 до 13 эВ. При этом распределение продуктов в большей степени зависело от состава газовой смеси, чем от мощности и частоты разряда.²⁰⁸

Одним из перспективных направлений плазмохимии может стать совместная конверсия двух наиболее важных парниковых газов — CH_4 и CO_2 , например, димеризация метана в присутствии CO_2 . Этому вопросу посвящено большое число работ. Так, применение импульсного микроволнового разряда в потоке реагентов $\text{CH}_4:\text{CO}_2 = 1.5:1$ ($200 \text{ мл} \cdot \text{мин}^{-1}$) при атмосферном давлении и амплитуде микроволновой мощности 120 Вт позволяет достичь примерно равной степени превращения CH_4 и CO_2 (70%) при селективности образования CO , C_2H_2 и C_2H_4 75, 17.8 и 4.1% соответственно.²⁰⁹ Соотношение $\text{H}_2:\text{CO}$ в продуктах реакции равно 1.5.

В работе²¹⁰ для совместной конверсии CH_4 и CO_2 в синтез-газ, а также для превращения метана в ацетилен использовали различные виды импульсного разряда. Реакцию проводили при атмосферном давлении без применения катализаторов. Анализ состава продуктов и селективности их образования показывает, что химия процессов, протекающих в каждом виде разряда, различна. Принципиальное влияние на состав и соотношение образующихся продуктов в метановой плазме оказывает энергия импульса. При низких энергиях образуется почти исключительно C_2H_6 , но с их ростом в продуктах появляются также C_2H_4 и C_2H_2 , а при высоких энергиях C_2H_2 становится сначала преобладающим, а затем и практически единственным продуктом плазмохимической реакции.

Привлекательной особенностью получения синтез-газа конверсией CH_4 и CO_2 в неравновесной плазме является низкая температура процесса, отсутствие термодинамических ограничений и возможность добиться необходимого соотношения $\text{H}_2:\text{CO}$, просто изменяя соотношение $\text{CH}_4:\text{CO}_2$ в исходной смеси. При этом соотношение $\text{H}_2:\text{CO}$ практически не зависит от температуры реактора и удельной мощности разряда. Максимальная конверсия CH_4 и CO_2 (> 70 и > 60% соответственно) достигается при удельной энергии разряда $60\text{--}70 \text{ кДж} \cdot \text{л}^{-1}$. Это значение, полученное при использовании электродного разряда,²¹⁰ существенно ниже, чем при использовании диэлектрического барьерного разряда, который, видимо, менее эффективен с точки зрения преобразования электрической энергии в химическую. Тем не менее малая эффективность этого преобразования (почти на два порядка ниже, чем в термическом дуговом разряде) остается главным препятствием для практического применения неравновесной плазмы для конверсии и риформинга метана.

Сравнительный анализ возможности использования различных устройств на основе газового разряда (плазмотронов) для получения синтез-газа при комбинированной окислительно-паровой конверсии метана в сопоставлении с термическим процессом проведен в работе²¹¹. Хотя исполь-

зование плазмотронов позволяет достигать почти полной конверсии метана при относительно низкой температуре 820–900 К, а капитальные вложения в такие реакторы существенно ниже (на уровне 65 евро за $1 \text{ м}^3 \text{ H}_2$ в час по сравнению с 750–900 евро за 1 м^3 в час в химическом реакторе), общая экономическая оценка оказывается не в пользу плазмохимических технологий. Стоимость водорода в этом случае будет в 3–5 раз выше, чем в традиционном реакторе. Поэтому такие привлекательные качества плазмохимических реакторов, как их простота, компактность и низкая стоимость, пока могут быть востребованы только при создании малогабаритных установок, например для обеспечения водородом топливных ячеек, в том числе на транспорте.

Изучена²¹² прямая конверсия метана в углеводороды C_2 в холодной плазме в присутствии катализатора при 20°C и атмосферном давлении. Исследовалось влияние на селективность образования углеводородов C_2 таких факторов, как форма реактора, вводимая мощность, скорость потока, соотношение $\text{N}_2:\text{CH}_4$ и природа катализатора. При этом достигалась селективность выше 98% при конверсии метана до 60%, т.е. выход этих углеводородов превышал 50%. Наиболее эффективным из исследованных катализаторов оказался V_2O_5 . Поскольку обычные катализаторы окислительной димеризации метана не проявили активности в плазменном процессе, роль катализатора в условиях холодной плазмы, по мнению авторов работы²¹², иная, чем в окислительной димеризации. Она состоит в обеспечении быстрой рекомбинации образующихся в плазме радикалов и быстрой десорбции H_2 и углеводородов C_2 с поверхности, что, возможно, предотвращает образование более тяжелых углеводородов. Было исследовано также совместное действие СВЧ-излучения и катализатора на конверсию метана в водород, синтез-газ, ацетилен и углерод.²¹³ В частности, рассматривались две возможности: непосредственное СВЧ-возбуждение отдельных зерен катализатора и электрический разряд в газе вблизи поверхности катализатора.

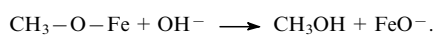
Большинство предлагаемых подходов к использованию плазмохимических методов для конверсии углеводородов так или иначе предусматривает достижение равновесных концентраций продуктов, по крайней мере в зоне самого разряда. При этом из-за неизбирательности действия разряда (а часто и из-за многократного разрыва и рекомбинации одних и тех же связей) эти методы требуют для превращения одной молекулы слишком большой энергии, которая значительно превышает энергию преобразуемых химических связей. С учетом реального КПД преобразования первичной энергии в высокопотенциальную энергию разряда энергетическая и, соответственно, экономическая цена вопроса остается недопустимо высокой. Гораздо более перспективно использование плазмохимических методов для мощного иницирующего воздействия на неравновесные химические системы, например на разветленно-цепные процессы, возможно, в сочетании с гетерогенным катализом. В этих случаях можно ожидать существенного изменения химического поведения системы при относительно слабом, с энергетической точки зрения, воздействии на нее.

4. Каталитическое окисление метана в метанол

Как гетерогенно-каталитическое, так и гомогенное окисление метана в метанол изучают более 100 лет. В работах Налбандяна, Мухленова, Гомоная и др. (см. подробнее в книге⁸) сообщалось о высокой селективности процесса (в отдельных работах до 100%!), достигаемой, однако, при малых конверсиях. Выходы метанола и формальдегида > 3–4% возможны при существенно гетерогенном механизме процесса. В наших работах^{190,191} было показано, что главной особенностью механизма различных реакций каталитического окисления

метана в метанол, формальдегид, этилен является генерирование метильных радикалов с помощью катализатора. К образованию продуктов реакции приводят их последующие превращения в газовой фазе или на поверхности. В этих реакциях достигались предельные выходы CH_3OH и CH_2O 2–4%, и углеводородов $\text{C}_2 \sim 25\%$. Для объяснения таких выходов была предложена схема радикально-цепных реакций окисления метана.^{8, 190, 191}

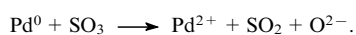
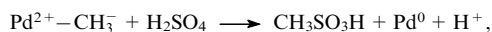
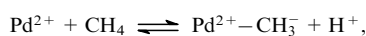
Новым способом превращения метана в метанол является так называемая восстановительная активация, при которой для окисления используется смесь $\text{H}_2 + \text{O}_2$ или H_2O_2 . В окислении, по-видимому, участвуют образующиеся радикалы OH . На катализаторе $\text{Fe}_{0.5}\text{Al}_{1.5}\text{O}_3$ из смеси $\text{CH}_4 + \text{O}_2 + \text{H}_2$ при температуре $> 330^\circ\text{C}$ и атмосферном давлении образовывался метанол с селективностью 28% при конверсии 0.4–1.5%.²¹⁴ В ИК-спектрах *in situ* на поверхности катализатора имеются полосы поглощения пероксидов при 895 см^{-1} . В отсутствие водорода при $T > 530^\circ\text{C}$ образовывались только небольшие количества формальдегида. Предполагается, что активным центром является тетраэдрически координированный ион Fe(III) , на котором протекают реакции



Наиболее селективными катализаторами парциального окисления метана в метанол оказались соединения железа. На катализаторе FePO_4 (2–16%), нанесенном на Al_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 , селективность образования CH_2O достигала 63% при низкой конверсии, а на $\text{FePO}_4/\text{SiO}_2$ был получен также CH_3OH .²¹⁵ Авторы связывают высокую селективность этого катализатора с образованием в нем пентакоординированного Fe , о чем свидетельствует вид мёссбауэровских спектров.

Молибдат железа, нанесенный на мезопористый носитель MCM-41, проявил более высокую селективность при окислении метана N_2O в CH_2O и CH_3OH ($300\text{--}500^\circ\text{C}$), чем нанесенный FePO_4 (см.²¹⁶). Окисление метана кислородом приводило к CH_2O и CO с селективностью 60% и выходом 1–2%. Увеличение селективности образования CH_3OH и CO_2 при использовании для окисления метана N_2O вместо O_2 на V_2O_5 наблюдалось также в работе²¹⁷.

В серии исследований^{218–220} окисление метана в метанол изучали на порошке Pd , растворенном в олеуме. Выход метанола достигал 20%. При этом протекали следующие реакции:



Окисление метана в метанол смесью $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_3$ в присутствии солей ртути происходило при $150\text{--}200^\circ\text{C}$ и давлении CH_4 4–10 МПа (выход до 39%).²²¹ При повышении давления и температуры выход метанола увеличивался.

Выход CH_3OH при окислении смеси $\text{CH}_4 + \text{O}_2 + \text{NO}$ в присутствии катализатора $\text{Cu-ZnO/Al}_2\text{O}_3$ также увеличивается.²²² Протекает несколько реакций: 1) образование CH_3OH из CH_2O и H_2 ; 2) конверсия водяного газа при 350°C и выше; 3) селективное окисление метана смесью $\text{O}_2 + \text{NO}$ при 550°C . При конверсии 5.5% селективность образования CH_3OH составляла до 39%.

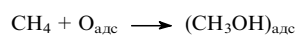
Наряду с продолжающимся изучением химизма процесса, исследуется возможность повышения выхода метанола и других оксигенатов путем изменения условий проведения реакции. Два наиболее очевидных направления — это поддержание постоянной (или квазипостоянной) низкой кон-

центрации кислорода в ходе процесса и непрерывный или периодический вывод из зоны реакции образующихся целевых продуктов (или их связывание).

Возможность адсорбции продуктов реакции посредством использования противотока адсорбента исследовалась в лабораторных условиях с помощью методики Simulated Countercurrent Moving Bed Chromatographic Reactor (SCMCR), разработанной ранее для процесса окислительной димеризации метана.²²³ В работе¹⁸¹ эту методику применяли для выделения метанола в процессе парциального гомогенного окисления метана. Непрореагировавший метан и продукты реакции разделяли путем последовательного циклического переключения выходящего из гомогенного реактора газового потока на одну из трех параллельных колонок с адсорбентом. Затем на стадии десорбции колонку продували потоком гелия, и из адсорбента сначала вытеснялись и подавались снова на вход реактора метан и оксиды углерода. После этого на выход из системы подавались жидкофазные продукты — метанол и вода. Такая система в определенном смысле имитирует работу реактора с непрерывным противотоком адсорбента, правда, с тем существенным отличием, что для оптимизации окислительной реакции и процессов адсорбции–десорбции используют различные условия, и вопрос о подборе подходящего адсорбента остается открытым. В качестве адсорбента использовали, например, Supelcorport, 80/100 меш, пропитанный 10%-ным (по весу) раствором Carbowax. Хотя непосредственное применение такой технологии в промышленных условиях вряд ли оправдано из-за ее сложности и огромного расхода продувочного газа, она, несомненно, интересна как демонстрация возможности совмещения процесса DMTM с адсорбционными методами. При оптимальных условиях ($P = 10\text{ МПа}$, $T = 477^\circ\text{C}$, соотношение $\text{CH}_4:\text{O}_2 = 16.3$) селективность образования метанола в таком циклическом процессе составляла 50% при конверсии 50%, что соответствует выходу метанола 25%.

Продолжается исследование свойств « α -центров» в Fe-содержащих цеолитах, которые могут участвовать в активации метана.^{224–227} По данным мёссбауэровской спектроскопии, такой центр представляет собой кислород, названный α -кислородом, который связан с двумя атомами Fe. На таком активном центре происходит каталитическое окисление бензола в фенол под действием N_2O . Цеолит Fe-ZSM-5 активнее Fe-морденита, Fe-шабазита и Fe-CIT-5. Было показано, что α -центры формируются на стадии термической активации цеолита, и в их образовании участвуют атомы Fe, выходящие из кристаллической решетки. Они локализованы, по-видимому, в точках пересечения каналов цеолита Fe-ZSM-5. Их максимальная концентрация близка к концентрации точек пересечения каналов ($\sim 10^{19}\text{ г}^{-1}$). По своим свойствам α -центры близки к свободно-радикальным формам кислорода O^- .

Реакция метана с α -центрами в Fe-содержащих цеолитах с образованием метанола



является очень быстрой и протекает уже при -30°C , однако не является каталитической. Нагрев приводит к разложению метанола и выделению CO и H_2 в газовую фазу. Метан реагирует с α -кислородом в стехиометрическом соотношении 1:1.8. Избыточный кислород при нагреве цеолита выделяется в виде O_2 .

В работе²²⁸ проведено кинетическое моделирование процесса гидроксирования метана в метанол метанмонооксигеназой и Fe-содержащими комплексами. Процесс активации протекает через стадию образования пентакоординированного углерода. Активными центрами являются биядерные центры $\text{Fe(III)}-\text{O}-\text{Fe(III)}$.

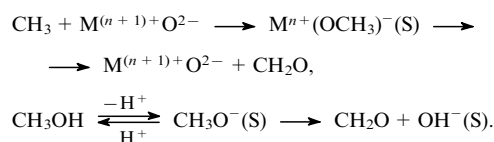
В заключение отметим, что в последние годы предложены новые перспективные каталитические реакции окисления метана в метанол, в частности с использованием альтернативных окислителей — N_2O , H_2O_2 , $H_2 + O_2$. Катализаторами многих из этих реакций являются оксидные или цеолитные Fe-содержащие соединения. Наибольшего выхода (до 40–50%) удалось добиться фирме Catalytica, разработавшей жидкофазный процесс окисления метана в метанол, в котором катализаторами являются соли Hg, Pt, Pd, а окислителем — концентрированная H_2SO_4 .

5. Каталитическое окисление метана в формальдегид

В реакции окисления метана в формальдегид, как и при окислении метана в метанол, достигаются предельные выходы продукта, которые в случае формальдегида составляют 2–4%. В наших работах^{190, 191} существование предельного выхода объяснено на основании гетерогенно-гомогенного механизма с промежуточным образованием метильных радикалов, которые выделяются в газовую фазу. Селективность процесса при низкой (~2%) конверсии может приближаться к 100%.²²⁹

В состав селективных (или относительно селективных) катализаторов этого процесса обычно входят несколько элементов (V, Si, Mo, Fe) в оксидной форме. Малые добавки Co повышают активность и селективность парциального окисления, но добавление больших его количеств приводит к глубокому окислению метана. Изучение ИК-спектров, наблюдающихся при взаимодействии окисленных поверхностей $MoO_3(100)$ и $MoO_3(110)$ с метаном, позволило обнаружить образование групп CH_3O^- ,²²⁸ при разложении которых получают радикалы CH_3 .

Для изучения гетерогенно-гомогенного механизма парциального окисления метана в оксигенаты были использованы реакции метильных радикалов, получаемых разложением азометана, на катализаторе V_2O_5/SiO_2 , на котором наблюдаются повышенные выходы формальдегида.²¹³ С помощью ИК-спектроскопии было доказано образование групп CH_3O^- при введении радикалов CH_3 . По данным ЭПР V^{5+} при этом восстанавливается до V^{4+} . После этого группы CH_3O^- могут превращаться в CH_2O или реагировать с H_2O , образуя CH_3OH . Образование на V_2O_5/SiO_2 метанола при 300°C, а формальдегида при 400°C, т.е. при более низкой температуре, чем на V_2O_5 , указывает на возможное участие в процессе взаимодействия частиц CH_3O^- с водой или с поверхностными группами OH, что повышает выход CH_3OH . Таким образом, основными наблюдающимися реакциями являются



В серии работ^{230–236} изучено окисление метана в формальдегид на SiO_2 и V_2O_5/SiO_2 . В установке с рециклом реагентов выход CH_2O на SiO_2 при 650–690°C был доведен до 15–25%. Окисление до CH_2O , по мнению авторов работы²³², обусловлено наличием на SiO_2 восстановленных центров. Катализатор 5% V_2O_5/SiO_2 проявил более высокую активность, но меньшую селективность, чем чистый SiO_2 . При 670°C выход CH_2O на нем составил 16.1–24.6%, а селективность — 30.1–56%; производительность достигала 240 г на 1 кг катализатора в час. Деактивация катализатора не происходила в течение 3000 ч.

Механизм парциального окисления метана в формальдегид на том же катализаторе V_2O_5/SiO_2 был изучен *in situ* методом рамановской спектроскопии.²³⁷ При низких кон-

центрациях V_2O_5 активность катализатора линейно увеличивалась с ростом концентрации ванадия. Отсюда следует, что активными центрами являются изолированные ионы V^{5+} . Рамановские спектры после реакции показывают, что восстановления ванадия не происходит. Стабильность V^{5+} является основной причиной высокой селективности образования CH_2O . Уникальные свойства SiO_2 как носителя объясняются его низкой кислотностью, что способствует глубокому окислению.

Окисление метана в формальдегид на V_2O_5/SiO_2 было изучено также в реакторе с рециклом и вымораживанием при 570–630°C.²³⁸ При конверсии CH_4 89% селективность поддерживалась на уровне 56%; выход CH_2O составлял до 50%. Без использования рецикла выход равнялся 2% за один проход.

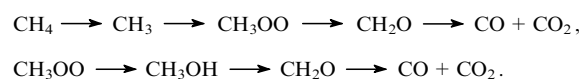
Окисление метана в оксигенаты CH_2O и CH_3OH в присутствии паров воды изучали на катализаторе MoO_3/SiO_2 при 600°C.²³⁹ С ростом давления водяного пара селективность образования оксигенатов увеличивается, а селективность образования CO и CO_2 уменьшается. Этот результат объясняют формированием на поверхности SiO_2 (по данным ИК-спектроскопии) силикамолибденовой кислоты $H_4SiMo_{12}O_{40}$. В отсутствие паров воды эта кислота разлагается при 600°C. При содержании H_2O 60% конверсия CH_4 составляла 25%, а селективность образования продуктов — 90%. При оптимальном соотношении $P_{CH_4} : P_{O_2} = 3 : 2$ стабильное превращение метана продолжалось в течение 350 ч.

Сопоставление каталитических свойств $Mo-ZSM-5$ (0.3–3.0% Mo) и $H-ZSM-5$ показало,²⁴⁰ что первая из этих систем активнее, а вторая селективнее в реакции окисления CH_4 до CH_2O . При 600°C на $Mo-ZSM-5$ селективность образования формальдегида составила 10.6% при конверсии CH_4 6.5%.

В качестве катализаторов рассматриваемой реакции были изучены также молибдаты различных металлов, нанесенные на SiO_2 .²⁴¹ Наивысшей активностью при 580–660°C обладал Rb_2MoO_4/SiO_2 . На нем образовывались CO, H_2 , CH_2O , C_2H_6 и CO_2 . Больше всего CH_2O было получено на MoO_3/SiO_2 . Так, при 550°C селективность составляла 20–30% при конверсии 3–5%. Был предложен механизм, предполагающий участие в процессе поверхностных центров O^- и восстановление Mo^{6+} до Mo^{5+} .

Довольно высокий выход формальдегида был достигнут при окислении метана на $W-ZSM-5$ (от 0.3 до 11.9% W) при 650°C.^{242, 243} Селективность образования CH_2O достигала 11.0% при конверсии 51.2%. На поверхности катализатора наблюдалось образование мономеров WO_3 , октаэдрических полимеров и кристалликов WO_3 . Катализатор $W-ZSM-5$ был селективнее, чем MoO_3 и WO_3 .

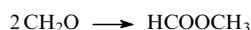
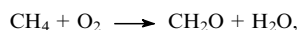
Парциальное окисление метана изучалось также на цеолитах, не содержащих переходных металлов.²⁴⁴ Окисление метана и этана проводили на $Na-ZSM-5$ и $H-ZSM-5$ при 670–700°C в системе с вымораживанием CH_2O и CH_3OH . Селективность образования суммы продуктов $CH_3OH + CH_2O$ достигала 30% при конверсии 4%. Предложена следующая схема окисления:



Высокая эффективность катализатора $H-ZSM-5$ связана с активностью кислорода решетки, что было доказано в экспериментах с ^{18}O . На поверхности катализатора водород присоединяется к CH_2O , образуя CH_3OH , а CH_2O является продуктом прямого дегидрирования CH_3OH . Исследование методом ИК-спектроскопии показало,^{245, 246} что в парциальном окислении CH_4 на SiO_2 участвуют силоксановые связи Si—O—Si. Как указывают авторы, возможно, что это напря-

женные связи, так как при исследовании методом ЭПР в спектрах не было обнаружено каких-либо сигналов.

В двухстадийном процессе



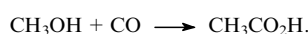
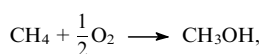
из метана может быть получен метилформиат.²³⁶ Катализаторами служат Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 и SO_4/ZrO_2 . Максимальная конверсия CH_2O во второй стадии на ZrO_2 при 170°C составляет 97%, селективность 94%. Общий выход продукта по двум стадиям составляет 7–12%, что является одним из наиболее высоких показателей, достигнутых в настоящее время при окислении метана в оксигенаты.

6. Получение муравьиной кислоты

Для получения HCOOH из метана предложен²⁴⁷ метод восстановительного окисления смеси $\text{CH}_4 + \text{O}_2 + \text{H}_2$ на гетерополикислотном катализаторе $\text{Pd}_{0.08}\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.34}\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$. Скорость реакции при $150\text{--}300^\circ\text{C}$ достигала $1.2 \cdot 10^{-4}$ моль $\cdot$ ч $^{-1}$ $\cdot$ (г кат.) $^{-1}$, что в 700 раз выше скорости окисления на ранее исследованном катализаторе FePO_4 . Конверсия при 300°C составила 8%, а селективность образования муравьиной кислоты 60%. Добавка H_2O ускоряет реакцию.

7. Получение уксусной кислоты

Предложен новый метод синтеза уксусной кислоты из метана, минуя получение синтез-газа.²⁴⁸ Метан непосредственно в газовой фазе окисляется в метанол, который затем карбонилируется на нанесенном катализаторе.



Конверсия метана за один проход составляет 6–12%. Начиная с температуры 400°C наблюдается полное расхождение кислорода. Процесс проводят при давлении ~ 7 МПа. Полученный водяной пар используется в технологических целях. Метанол при указанном давлении и температуре $200\text{--}250^\circ\text{C}$ на Pd/C в присутствии CH_3I карбонируется, давая $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ и $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_3$. Каталитическая активность сохраняется в течение 600 ч, что указывает на возможное протекание карбонилирования в газовой фазе. Согласно расчетам, стоимость уксусной кислоты, полученной по этому методу, будет ниже, чем при использовании обычного способа.

IV. Окислительная конденсация метана и другие процессы

1. Окислительная конденсация метана

Реакция окислительной конденсации метана (ОКМ) с образованием углеводородов C_2 была открыта в начале 1980-х годов. Изучено большое число катализаторов данной реакции: в монографии⁸ цитируется более 500 статей на эту тему. Наиболее активные и селективные катализаторы обеспечивают выход углеводородов C_2 до 25%. Изучена кинетика и предложен гетерогенно-гомогенный механизм процесса, который в настоящее время считается общепризнанным. Но в последние годы число работ по окислительной конденсации метана резко снизилось. Основные детали механизма реак-

ции установлены, а экономика процесса не позволяет пока перейти к производству этилена этим способом.

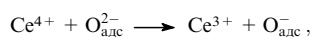
а. Катализаторы

Хотя поиски новых катализаторов ОКМ продолжают, пока ни на одном из них выход углеводородов C_2 не превысил предельный выход $\sim 25\%$. В состав активных катализаторов чаще всего входят оксиды щелочноземельных и редкоземельных металлов. На замещенном гидроксипатите $\text{Ca}_{10-x}\text{Pb}_x(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ($x = 0.10$) ОКМ изучали при $675\text{--}800^\circ\text{C}$.²⁴⁹ Этот катализатор был значительно более активным и более термостабильным, чем незамещенный Pb-апатит. Максимальный выход углеводородов C_2 при 750°C составил 22%.

На активном катализаторе $\text{SrO}/\text{La}_2\text{O}_3$ при $800\text{--}850^\circ\text{C}$ в реакции ОКМ была достигнута максимальная конверсия метана 30.1% (селективность 85.6%).²⁵⁰ Каталитические свойства связывали с основностью оксида.

Добавка Na к катализатору $10\% \text{PrO}_x/\text{MgO}$ снижает его активность в процессе ОКМ, но резко повышает селективность.²⁵¹ При 750°C конверсия равна 10.2%, а селективность — 80.2%. Добавки SrF_3 и BaF_2 к Ln_2O_3 и LnOF (Ln — любой редкоземельный элемент) повышают их активность.²⁵² Возможно, имеет место взаимодействие между этими фазами. Максимальный выход (19%) при 800°C наблюдался на катализаторе $50\% \text{SrF}_2/\text{Sm}_2\text{O}_3$ (конверсия — 34%, селективность образования продуктов C_2 — 55.8%). По мнению авторов работы²⁵², активным центром реакции является ион O_2^- на LnOF , что подтверждается появлением в ИК-спектре при 750°C полосы 1090 см^{-1} . Интенсивность этой полосы уменьшается при взаимодействии катализатора с CH_4 .

Добавка Се к катализатору Na/CaO увеличивает его активность в ОКМ при 750°C в 8 раз.²⁵³ Активными центрами являются не только Na^+O^- , но и пероксиды. Оксид церия ускоряет регенерацию центров O^- и Na_2O_2 .



Селективность образования продуктов C_2 достигает 80% при конверсии 10.5%.

Лучшим носителем для катализатора Pb-Sn-O оказался $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.^{254,255} При 800°C конверсия метана составляла 14.9%, селективность образования C_2H_6 — 35.7%, а C_2H_4 — 15.7%.

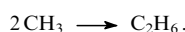
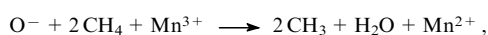
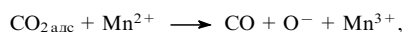
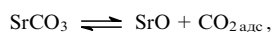
Новые активные катализаторы были получены на основе сверхкислот WO_3/ZrO_2 в качестве носителей.²⁵⁶ Методом пропитки на них наносили Eu или Се вместе с Li_2CO_3 либо Се или Mn вместе с NaCl . Катализаторы первого типа проявляли длительную (более 100 ч), но умеренную (выход C_2 18%) активность. Катализаторы второго типа отличались исключительно высокой активностью (выход продуктов $> 30\%$), но быстро дезактивировались.

Одним из наиболее активных катализаторов оказался $\text{Mn}/\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$.²⁵⁷ Он сохранял стабильность в течение 97 ч. Менее устойчивым был $\text{Mn}/\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{MgO}$, активность которого постепенно снижалась из-за наличия горячего пятна. Температура горячего пятна была на 150°C выше температуры остального слоя. Новые эффективные катализаторы получены^{258–260} нанесением $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ и Y_2WO_4 или X_2MoO_4 ($\text{X} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$; $\text{Y} = \text{K}$ и Ca) на SiO_2 . Щелочной оксид понижает точку перехода кварц $\rightarrow \alpha$ -кristобалит, что является важным условием получения активного и стабильного катализатора. В нанесенном вольфрамовом катализаторе активные центры состоят из W-O -кластеров, стабилизированных щелочами. Лучшими из перечисленных

оказались системы K/W/Mn и Rb/W/Mn. По мнению авторов работы²⁶⁰, для проявления активности нужно, чтобы вольфрам находился в тетраэдрической координации на поверхности. Максимальный выход продуктов C₂ (29.0% при селективности 66.6%) был достигнут при 800°C на K₂WO₄-Mn/SiO₂. При высокой температуре катализатор Na₂WO₄/SiO₂ активен и в отсутствие Mn.²⁶¹

Углеводороды C₂ могут быть получены из метана на катализаторах MgO/C и Sm₂O₃/C в присутствии N₂O в качестве окислителя.²⁶² Без N₂O конверсия CH₄ при 850°C была очень низкой, а в его присутствии составила на MgO/C и Sm₂O₃/C 21.2 и 21.3% соответственно. Селективность образования C₂H₆ в присутствии N₂O возрастает до 80% при конверсии 12%. В работе²⁶³ в качестве катализатора ОКМ, осуществляемой с помощью N₂O, применяли гидроксипатит. При 700–750°C селективность образования продуктов достигала 80% при конверсии N₂O до 80% и конверсии CH₄ ~4%. При соотношении Mn:Si = 0.1 селективность образования C₂ составила 88% при выходе 4.5%.

Комбинация MnO_x с SrCO₃ позволяет создать селективный катализатор ОКМ.²⁶⁴ В качестве окислителя используют CO₂. Активация CO₂ и метана включает электронные переходы $Mn^{2+} \rightleftharpoons Mn^{3+} + e^-$.



6. Механизм

Катализатор Лансфорда (Li/MgO) для ОКМ был изучен методами РФА, РФЭС, EXAFS и XANES (X-Rays Absorption Near Edge Structure).²⁶⁵ При концентрации <2.5% литий проникает в объем MgO, и его кристалличность уменьшается. После реакции в приповерхностном слое MgO и Li/MgO возникают дефекты. Катализатор Li/MgO проявляет значительно более высокую активность в процессе ОКМ, чем MgO.

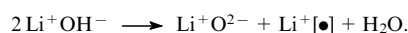
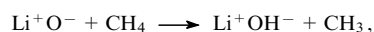
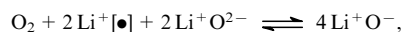
Изучение ОКМ на Na₂O/CaO методами электропроводности и контактной разности потенциалов показало,²⁶⁶ что под действием Na₂O в решетке CaO образуются анионные вакансии. Они могут концентрироваться на поверхности и понижать селективность образования продуктов C₂. В опытах с использованием ТАР-реактора было обнаружено,²⁶⁷ что увеличение активности этого катализатора в реакции ОКМ связано с уменьшением заполнения поверхности кислородом. Предложена кинетическая схема, учитывающая только поверхностные реакции.

При изучении окислительной конденсации метана на Nd₂O₃, BaO и BaX₂ (X = F, Cl, Br) методом рамановской спектроскопии²⁶⁸ были найдены различные формы кислорода: O²⁻, O₂⁻, O₃²⁻, O₃⁻ и O⁻. Ион-радикалы O₂⁻, O₂⁻ и O₃⁻ обнаружены также при исследовании тем же методом окислительной конденсации метана на катализаторах BaCO₃/LaOF (см.²⁶⁹) и Th-LaO_x/BaCO₃.²⁷⁰ Ион-радикалы O₂⁻ образуются в присутствии больших количеств карбонатов. Кислород в таком состоянии является промежуточным веществом в процессе ОКМ. Ионы O₂⁻, O₂⁻ и O₃⁻ стабилизируются в анионных вакансиях. Активный кислородный предшественник может инициировать отщепление водорода от CH₄, превращаясь при этом в OH⁻ и O₂⁻, или присоединять электрон от оксидной решетки и образовывать пару O²⁻ + O⁻.

Анион-радикалы кислорода наблюдались и при изучении ОКМ на LaOF и BaF/LaOF методом ИК-спектроскопии *in situ*.²⁷¹ В присутствии кислорода возникают ионы O₂⁻,

которые реагируют с CH₄ с образованием C₂H₆. Авторы пришли к выводу, что радикалы O₂⁻ (но не O⁻, которые не были обнаружены) являются активными центрами в реакции окислительной конденсации метана.

Детальная кинетическая модель ОКМ с участием гетерогенных и гомогенных реакций представлена в работе²⁷². Расчеты проводились для одного из наиболее изученных катализаторов ОКМ — Li/MgO — при 650–700°C, соотношении CH₄:O₂ от 2 до 12, давлении от 200 до 1000 кПа и конверсии CH₄ от 10 до 100%. Модель включает 10 каталитических и 39 газозаменных реакций. Некоторые величины констант элементарных стадий были взяты из работы¹²⁶. Модель позволила качественно описать наблюдавшееся сильное увеличение конверсии метана при возрастании давления от 200 до 1000 кПа. При этом катализатор не только генерирует радикалы CH₃, но и захватывает их. Предполагается, что регенерация активных центров происходит через десорбцию H₂O. При атмосферном давлении на поверхности катализатора Li/MgO конвертируется ~90% смеси CH₄ + O₂, а на Sn/Li/MgO — ~30%. Согласно этой схеме, превращение метана в углеводороды C₂ лимитируют не газозаменные реакции, а гетерогенно-каталитическое окисление CH₃ (см.²⁷³). На поверхности Li/MgO протекают реакции



Символом [•] обозначено свободно-радикальное состояние.²⁷²

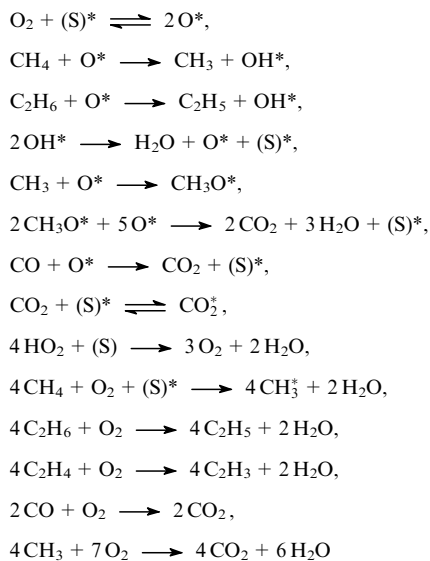
Полезные сведения для выяснения механизма окислительной конденсации метана дают результаты работы²⁷⁴, в которой исследовали образование метильных радикалов на поверхности O/Mo(110). При напуске кислорода на Mo(110) образовывался двумерный или трехмерный оксидный слой. При последующем напуске паров метана наблюдалось образование фрагментов CH₃O⁻. На двумерном слое они сохраняют стабильность при температуре до 200°C, а на трехмерном — до 430°C. Выше этой температуры CH₃O⁻ разлагается с выделением H₂ и CH₃. Отсюда можно сделать вывод, что и в окислительной конденсации метана метильные радикалы образуются из CH₄ через промежуточный метоксильный радикал.

В работе²⁷⁵ методами HREELS (High Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy) и ДМЭ (дифракция медленных электронов) показано, что при напуске метильных радикалов на окисленную грань Mo(100)-O (степень покрытия 0.8) образуется слой Mo-CH₃, а не Mo-OCH₃. При разложении Mo-CH₃ появляются Mo=CH₂ и группы OH, о чем свидетельствует анализ полученных спектров.

Сопоставление результатов проведения ОКМ в пустом реакторе и в реакторе, содержащем CaO, La₂O₃/CaO или SrO-La₂O₃/CaO, позволило авторам работы²⁷⁶ сделать вывод, что повышение выхода продуктов обусловлено ингибированием газозаменного окисления вследствие захвата свободных радикалов — носителей цепи в газозаменной реакции. При T > 750°C интенсивность ингибирования уменьшается в ряду SrO-La₂O₃/CaO > La₂O₃/CaO > CaO, и в том же ряду падает выход углеводородов C₂. В этой последовательности изменяется и основность оксидов. Роль La₂O₃ в составе катализатора заключается в захвате радикалов CH₃ или окислении CO, роль CaO — в дегидрировании C₂H₆, а SrO — в ингибировании газозаменного окисления CH₄.

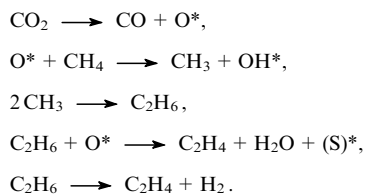
На основании анализа большого числа экспериментальных данных по ОКМ на разных катализаторах была предложена²⁷⁷ десятистадийная модель окисления метана. Взаимодействие катализатора Sn/Li/MgO с C₂H₄ и C₂H₆

лимитируется отщеплением атома водорода. В гетерогенно-гомогенном процессе необходимо учитывать образование и реакции HO_2 на поверхности. В общую схему входят следующие реакции:



(символом * авторы работы²⁷⁷ обозначают активный центр на поверхности).

На одном из лучших катализаторов ОКМ — $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{--Mn/SiO}_2$ — был изучен²⁵⁷ механизм реакции $\text{CH}_4 + \text{O}_2 + \text{CO}_2$. При 800°C селективность составила 25% при конверсии 5%. Роль CO_2 заключается в уменьшении количества активного кислорода, ответственного за глубокое окисление. Предложен механизм реакции



в. Особенности технологии

Внимание исследователей в настоящее время обращено не столько на поиск новых катализаторов ОКМ, сколько на организацию процесса. В работе одного из создателей ОКМ Лансфорда²⁷⁸ приведены технологические схемы конверсии CH_4 в $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_2\text{H}_6$ и ароматические продукты. Углеводороды C_2 получали на активном катализаторе $\text{Mn/Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$. Из циркуляционного контура полученная смесь поступала в кварцевую трубку, где происходило дегидрирование C_2H_6 до C_2H_4 , а затем в реактор с $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3$ для гидрирования примеси C_2H_2 . После вымораживания CO_2 и H_2O смесь подавали на мембрану, пропитанную раствором AgNO_3 . Этилен образует с серебром π -комплекс, который проникает через мембрану и во втором циркуляционном контуре разлагается с выделением этилена. Для получения из метана ароматических углеводородов серебряную мембрану в циркуляционном контуре заменяли на реактор с катализатором Ga/HZSM-5 , на котором C_2H_4 превращался в бензол. Последний удаляли конденсацией при -78°C . Выходы углеводородов C_2 составляли до 70%.

В работе¹¹¹ описан комбинированный двухстадийный способ получения C_2H_4 в одном реакторе. Первой стадией является экзотермическая реакция окислительной конденса-

ции метана на $\text{La}_{0.1}\text{Ba}_{0.9}\text{O/CaO}$ при 750°C , а второй стадией — эндотермическая реакция этана с CO_2 на MnO/SiO_2 при 800°C :



Выход C_2H_4 в таком комбинированном двухстадийном процессе значительно выше, чем при проведении тех же двух стадий в отдельных реакторах. В ходе непрерывного испытания в течение 130 ч наблюдался стабильный и высокий выход этилена 27%.

В работе²⁵⁵ ОКМ проводили на катализаторе 20% $\text{PbO-80\% SnO}_2$, который проявил довольно высокую стабильность, однако выход углеводородов C_2 не превышал 8%.

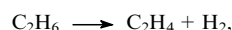
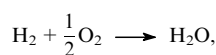
В ряде работ по ОКМ для увеличения выхода углеводородов C_2 пытались использовать мембраны, проницаемые для кислорода. В мембранном реакторе, применявшемся в работе²⁷⁹, катализатором служил 1% $\text{SrO/La}_2\text{O}_3$, а для изготовления кислородно-проницаемой мембраны использована комбинация Ag-Y-SrO . В реакторе ОКМ с мембраной из $\text{BaCe}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_3$, проницаемой для кислорода, использовался катализатор Li/MgO .²⁸⁰ Выход C_2 составлял 16.2%, что больше выхода в проточном реакторе в тех же условиях. В другом реакторе с мембраной состава 25% $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--Bi}_2\text{O}_3$ выход продуктов C_2 достигал 16% при селективности до 90%, и эти показатели на 30% выше, чем в обычном проточном реакторе.²⁸¹ Измеренная энергия активации диффузии кислорода равнялась $70 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$. В работе²⁸² применяли активный и стабильный катализатор $\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_x$ и мембрану Y-Zr-O . Поток метана и кислорода пропускали по разные стороны мембраны. Были испытаны²⁸³ два различных типа мембранных реакторов для ОКМ: с дисковой и с цилиндрической мембранами на основе $\text{Bi}_{1.5}\text{Y}_{0.3}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_3$. Поток кислорода через дисковую мембрану при 900°C составлял $(1-3)\cdot 10^{-8} \text{ моль}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{с}^{-1}$. Максимальный выход продуктов C_2 при использовании трубчатой и дисковой мембран равнялся 22 и 10.4% соответственно.

В работе²⁸⁴ ОКМ проводили в миллисекундном интервале времен реакции τ . Платиновые и родиевые катализаторы были нанесены на монолит $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. На $\text{Rh}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ при $\tau \approx 1 \text{ мс}$ селективность образования продуктов C_2 была очень низкой (от 0 до 5%). Более высокая селективность наблюдалась на $\text{Pt}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Температура на входе в реактор была ниже 200°C , а на выходе возрастала до $\sim 1500^\circ\text{C}$, при этом возникала возможность протекания гомогенных реакций. При $\tau < 0.5 \text{ мс}$ селективность образования C_2H_6 резко возрастала до 40%. С ростом τ относительный выход C_2H_6 падал, а селективность образования C_2H_4 проходила через максимум ($\sim 40\%$) при $\tau = 0.5 \text{ мс}$. Дальнейшее увеличение τ до 1–2 мс приводит к уменьшению селективности образования C_2H_2 до 20%.

Успехи, достигнутые за последние 20 лет, позволяют ставить вопрос о практической реализации технологии ОКМ. В совместной работе²⁸⁵ Института химической физики РАН и Института органического синтеза (ВНИИОС) рассмотрены перспективы использования каталитического процесса ОКМ в газохимии. Авторы полагают, что получение этилена методом ОКМ с технологической точки зрения более эффективно, чем получение из природного газа других продуктов. Особенно привлекательна такая технология для России с ее большими запасами дешевого природного газа. Эксперименты, проведенные на пилотной установке с реактором объемом 120 мл, показали экономическую целесообразность создания промышленного процесса ОКМ в странах с дешевым природным газом (Россия, Иран). Цена этилена, полученного этим методом, может быть снижена благодаря одновременному производству водяного пара и чистого CO_2 .

2. Окислительное дегидрирование этана

Большой интерес вызвали работы по окислительному дегидрированию этана в реакторах с миллисекундным временем контакта в присутствии Pt–Sn-катализатора, нанесенного на пористый блок оксида алюминия.^{286, 287} Функция катализатора заключается, видимо, в промотировании окисления H₂ до H₂O без заметного окисления этана и этилена и, следовательно, без образования существенных количеств CO и CO₂. Теплота окисления водорода позволяет с высокой селективностью осуществлять эндотермический процесс дегидрирования C₂H₆:



В целом процесс является экзотермическим, так как водорода образуется больше, чем нужно для выполнения авто-термических условий, и дополнительного топлива не требуется. Катализатор обеспечивает окисление водорода, тогда как пиролиз происходит в газовой фазе, что типично для гомогенно-гетерогенного процесса. Такая же высокая селективность при той же конверсии этана достигается благодаря очень быстрому нагреву этана. Видимо, высокую конверсию при столь коротких временах контакта можно объяснить значительным выходом в газовую фазу активных радикалов, генерируемых поверхностью катализатора.

Эти работы инициировали разработку аналогичного гомогенного процесса, в котором этан инжектируется непосредственно в диффузионное пламя водородной горелки.²⁸⁸ Это позволяет исключить проблемы, связанные с отравлением катализатора, и повышает безопасность процесса, так как для создания диффузионного пламени водорода применяют обычную горелку с раздельной подачей водорода, этана и кислорода. Понизить температуру процесса до оптимальной для пиролиза можно подачей в систему пара. Теоретические оценки показывают, что при этом может быть достигнута очень высокая селективность образования этилена (>85%) при конверсии этана более 70%. Потенциальные преимущества такого процесса заключаются, прежде всего, в высокой эффективности теплопередачи. Хотя повышение температуры увеличивает скорость конверсии (т.е. сокращает время реакции), оно приводит к уменьшению селективности образования этилена вследствие образования ацетилена. Кроме того, при конверсии этана выше 60% селективность начинает быстро падать из-за протекания конкурирующих процессов конденсации с образованием более тяжелых молекул. Однако этого можно избежать подачей пара.

3. Окислительное метилирование

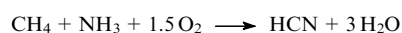
В последнее время было опубликовано сравнительно мало работ по окислительному метилированию — реакции, открытой Хчейном²⁸⁹ около 25 лет назад. В работе²⁹⁰ изучалось окислительное метилирование ацетонитрила в акрилонитрил. Лучшим катализатором оказался известный катализатор Лансфорда Li/MgO с содержанием Li 25%, которое обеспечивает образование максимального количества активных центров [Li⁺O[−]]. Известные катализаторы окислительной конденсации метана — Sm₂O₃, La₂O₃, CaO, Bi₂O₃ — не проявляли активности в окислительном метилировании и происходило только глубокое окисление. Основ-

ность поверхности катализатора значения не имела. При 750°C конверсия достигала 50%, а селективность — 35%.

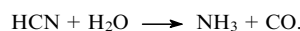
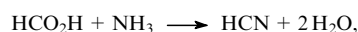
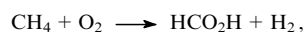
В реакции окислительного метилирования толуола активными были цеолиты, пропитанные CsCl.²⁹¹ Структура цеолита не влияла на его активность. Ряд активности Cs-замещенных катализаторов окислительного метилирования толуола выглядит следующим образом: CsX < CsY < Cs–ZSM-5 < CsAlPO₄-5.²⁹¹ Наиболее активный из них CsAlPO₄-5 при 750°C обеспечивал выход суммы продуктов C₆H₅C₂H₅ + C₆H₅CH=CH₂ 16% при селективности 75%. В качестве катализаторов были также исследованы галогениды, нанесенные на цеолит KY, и для них получен²⁹² ряд активности NaBr/KY > KBr/KY > NaCl/KY.

4. Реакция Андрусова

Окислительный аммонолиз метана с образованием HCN был открыт в 1930-х гг. Андрусовым, работавшим в то время в Германии. Реакция



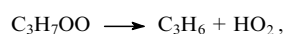
протекает при температуре около 1000°C на Pt-сетках в авто-термическом режиме в миллисекундном диапазоне времен контакта. В работе²⁹³ высказано предположение, что при этом протекают следующие реакции:



Термодинамически равновесный выход HCN (8.5%) достигается за время контакта 4·10^{−5} с. Показатели могут быть улучшены при увеличении скорости подачи исходной смеси до 9000–10 000 м³·ч^{−1}, принудительном понижении температуры с 980 до 850°C и охлаждении полученного газа до 300°C не более чем за 0.01 с. Сконструирован специальный реактор для работы в таких неравновесных условиях.²⁹⁴ При добавлении малых количеств водорода к реагирующей на Pt–Rh-сетке смеси CH₄ + NH₃ + O₂ селективность образования HCN увеличивается от 74 до 82%, а при добавлении воздуха — до 86%, но конверсия NH₃ падает.

5. Холоднопламенные и нелинейные явления при окислении низших алканов

Продолжаются исследования нелинейных явлений, наблюдаемых при окислении низших алканов, таких как возникновение холодных пламен и области отрицательного температурного коэффициента (ОТК) скорости реакции. Моделированию ОТК при низкотемпературном окислении пропана и бутана посвящена работа²⁹⁵. На основе известного механизма GRI-Mech (см.²⁹⁶) предложен расширенный механизм низкотемпературного окисления углеводородов от C₁ до C₄. Основными частицами, вызывающими возникновение ОТК при окислении пропана, являются пропилпероксидные радикалы и их изомеры. В результате моделирования удалось достичь почти количественного (с точностью 10 К) согласия с экспериментальными значениями температур минимума и максимума области ОТК при очень хорошем совпадении форм кривых температурной зависимости периода индукции. Авторы работы²⁹⁵ дали объяснение этого явления, которое согласуется с широко распространенным представлением об увеличении с ростом температуры вклада реакции отрыва малоактивного радикала HO₂ от пропилпероксидного радикала



что в рассматриваемых условиях равносильно гибели радикалов и приводит к уменьшению общей скорости разветвления цепной реакции. При дальнейшем увеличении температуры образующийся в результате рекомбинации радикалов HO_2 пероксид водорода сам становится источником радикалов OH , что эквивалентно устранению этого канала обрыва цепи.

* * *

Анализ опубликованной литературы показывает, что исследования в области окислительной конверсии метана интенсивно продолжаются, особенно в тех направлениях, где просматривается реальная перспектива промышленной реализации. Например, растет объем исследований в области каталитического окисления метана в синтез-газ при некотором сокращении числа работ по окислительной конденсации метана или его окислению в оксигенаты. Заметной тенденцией последних лет является также стирание грани между исследованиями гетерогенного катализа и гомогенных процессов, все чаще рассматриваемых как единый гомогенно-гетерогенный процесс, а также повышение роли кинетического моделирования и современных физических методов анализа *in situ*.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 04-03-07004).

Литература

1. В.С.Арутюнов, А.Л.Липидус. *Рос. хим. журн.*, **47** (2), 23 (2003)
2. *Proceedings of the 7th Natural Gas Conversion Symposium. Vol. 147.* (Eds X.Bao, Y.Xu). Dalian, China, 2004
3. В.С.Арутюнов. *Катализ в промышленности*, (5), 54 (2004)
4. *Remote Gas Strategies*, **8** (7), 11 (2004)
5. B.Ghaemmaghami, S.C.Clark. *Oil Gas J.*, **99** (11), 64 (2001)
6. M.J.Gradassi. In *Proceedings of the 6th Natural Gas Conversion Symposium. Vol. 136.* Girdwood, Alaska, 2001. Art. 70
7. И.Б.Кессель, А.Л.Серебровский, Д.А.Мирошниченко. В кн. *Сборник научных трудов ОАО «Газпром».* ООО «ВНИИГАЗ», Москва, 2003. С. 163
8. В.С.Арутюнов, О.В.Крылов. *Окислительные превращения метана.* Наука, Москва, 1998
9. B.Ratan. *Petrol. Technol. Quart.*, **53** (2003)
10. J.R.Rostrup-Nielsen, I.Alstrup. *Catal. Today*, **53**, 311 (1999)
11. I.Alstrup, B.S.Clausen, C.Olsen, R.H.H.Smits, J.R.Rostrup-Nielsen. In *Proceedings of the 5th Natural Gas Conversion Symposium. Vol. 119.* Giardini-Naxos, Sicily, 1998. P. 5
12. J.R.Rostrup-Nielsen. *Catal. Rev.*, **46**, 247 (2004)
13. J.H.Sinfelt. *Adv. Catal.*, **23**, 91 (1973)
14. S.Helveg, C.Lopez-Cortes, J.Selested, P.L.Hansen, B.S.Klanser, J.R.Rostrup-Nielsen, J.K.Norskov. *Nature (London)*, **427**, 426 (2004)
15. R.Loedeng, D.Chen, C.K.Jakobsen, A.Holmen. In *Proceedings of the 12th International Congress on Catalysis.* Granada, Spain, 2000. P. 3639
16. D.Chen, E.Bolrgum, R.Lodeng, K.O.Christensen, A.Holmen. In *Proceedings of the 7th Natural Gas Conversion Symposium. Vol. 147.* Dalian, China, 2004. P. 139
17. H.Provender, C.Petit, A.Kienemann. In *Proceedings of the 12th International Congress on Catalysis. Pt. A.* Granada, Spain, 2000. P. 683
18. S.Zhao. In *Proceedings of the 7th Natural Gas Conversion Symposium. Vol. 147.* Dalian, China, 2004. P. 217
19. E.Kikuchi. *Catal. Today*, **56**, 97 (2000)
20. B.Gauder. *Int. J. Hydrogen. Energy*, **23**, 1087 (1988)
21. K.Hou, R.Hughes. *Chem. Eng. Res. Des.*, **40**, 311 (2001)
22. И.И.Боброва, В.В.Чесноков, Н.Н.Бобров, В.И.Зайковский, В.Н.Пармон. *Кинетика и катализ*, **41**, 25 (2000)
23. S.N.Tikhov, V.A.Sadykov, Y.A.Potapova, S.V.Tsybulya, S.N.Pavlov, A.S.Ivanova, V.Yu.Krugliakov. In *Abstracts of Reports of Europacat-IV.* Rimini, Italy, 2001. P. 573
24. Z.R.Ismagilov, V.V.Pushkarev, O.Y.Podyacheva, N.A.Koryabkina, H.Veringa. *Chem. Eng. J.*, **82**, 355 (2001)
25. D.R.Camp. *AIChE J.*, **1**, 471 (1955)
26. И.М.Бодров, Л.О.Апельбаум, М.И.Темкин. *Кинетика и катализ*, **6**, 696 (1964)
27. T.Mazanec, S.Perry, L.Tonkovich, Y.Wang. In *Proceedings of the 7th Natural Gas Conversion Symposium. Vol. 147.* Dalian, China, 2004. P. 169
28. Пат. 2096313 РФ; *Бюл. изобрет.*, (30) (1997)
29. Пат. 2120913 РФ; *Бюл. изобрет.*, (30) (1998)
30. А.Я.Розовский. *Кинетика и катализ*, **40**, 358 (1999)
31. С.К.Петров, С.М.Андрюшкин, В.П.Хомутников, Н.В.Чернов, В.Н.Лебедев, В.А.Пинчук, Б.Т.Плаченков, Ю.Н.Филимонов, Ю.А.Колбановский, А.Я.Розовский, В.А.Махлин, Е.С.Мортиков. В кн. *XVII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. (Тез. докл.). Т. 4.* Казань, 2003. С. 459
32. *Remote Gas Strategies*, **8** (7), 4 (2004)
33. A.M.Diskin, R.M.Ormerod. In *Proceedings of the 12th International Congress on Catalysis. Pt. D.* Granada, Spain, 2000. P. 3519
34. H.-S.Roh, W.-S.Don, K.-W.Jun, S.-E.Park. *Chem. Lett.*, **88** (2001)
35. K.Takehita, T.Shishido, M.Kondo, R.Furukawa, E.Tanabe, K.Ho, S.Hamakama, T.Hayakawa. In *Proceedings of the 12th International Congress on Catalysis. Pt. D.* Granada, Spain, 2000. P. 3525
36. S.Liu, G.Xiong, H.Dong, W.Yang, S.Sheng, W.Chu, Z.Yu. In *Proceedings of the 12th International Congress on Catalysis. Pt. D.* Granada, Spain, 2000. P. 3567
37. S.Li, G.Xiong, S.Sheng, G.Miao, W.Yang. In *Proceedings of the 5th International Natural Gas Conversion Symposium. Vol. 119.* Giardini-Naxos, Sicily, 1998. P. 747
38. W.Chu, Q.Yan, S.Liu, D.Xiong. In *Proceedings of the 12th International Congress on Catalysis. Pt. D.* Granada, Spain, 2000. P. 3573
39. W.Chu, Q.Yan, X.Liu, Q.Li, G.Xiong. In *Proceedings of the 5th International Natural Gas Conversion Symposium. Vol. 119.* Giardini-Naxos, Sicily, 1998. P. 849
40. H.Y.Wang, E.Ruckenstein. *J. Catal.*, **199**, 309 (2001)
41. E.Ruckenstein, H.Y.Wang. *J. Catal.*, **187**, 151 (1999)
42. H.Y.Wang, E.Ruckenstein. *J. Catal.*, **186**, 181 (1999)
43. E.Ruckenstein, H.Y.Wang. *Appl. Catal., A*, **198**, 33 (2000)
44. E.Ruckenstein, H.Y.Wang. *J. Catal.*, **190**, 32 (2000)
45. H.Y.Wang, E.Ruckenstein. *J. Phys. Chem. B*, **103**, 11327 (1988)
46. K.Marshall, L.Mieczko. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **38**, 1819 (1999)
47. V.N.Parmon, G.S.Kuvshinov, V.A.Sadykov, V.A.Sobyanin. In *Proceedings of the 5th International Natural Gas Conversion Symposium. Vol. 119.* Giardini-Naxos, Sicily, 1998. P. 677
48. S.Tang, J.Lin, K.L.Tan. *Catal. Lett.*, **59**, 129 (1999)
49. K.Otsuka, Y.Wang, M.Nakamura. *Appl. Catal., A*, **183**, 317 (1999)
50. T.C.Xiao, A.Hanif, A.P.E.York, M.L.H.Green. In *Proceedings of the 4th World Congress on Oxidation Catalysis. Vol. I. (Book of Extended Abstracts).* Potsdam, Germany, 2001. P. 245
51. F.Monnet, Y.Schuurman, F.C.Santos Arres, J.C.Bertolini, C.Mirodatos. In *Abstracts of Reports of Europacat-IV.* Rimini, Italy, 1999. P. 35
52. P.P.Silva, F.de A.Silva, A.G.Lobo, H.P.de Souza, F.B.Passos, C.E.Horia, L.V.Mattos, F.B.Noronha. In *Proceedings of the 7th Natural Gas Conversion Symposium. Vol. 147.* Dalian, China, 2004. P. 157
53. R.-J.Li, C.-C.Yu, W.-J.Ji, S.-K.Shen. In *Proceedings of the 7th Natural Gas Conversion Symposium. Vol. 147.* Dalian, China, 2004. P. 199
54. S.Liu, G.Xiong, S.Sheng, W.Yang. *Appl. Catal., A*, **198**, 261 (2000)

55. V.Sadykov, V.Lunin, T.Kuznetsova, G.Alikina, A.Lukashevich, Yu.Potapova, V.Muzykantov, S.Veniaminov, V.Roga, V.Kriventsov, D.Kochubei, E.Moroz, D.Zuzin, V.Zaikovskii, V.Koloviichuk, E.Pankshits, E.Burgina, V.Zyryanov, S.Neophytides, E.Kemnitz. In *Proceedings of the 7th Natural Gas Conversion Symposium*. Vol. 147. Dalian, China, 2004. P. 241
56. D.Wang, F.Monnet, C.Mirodatos. In *Proceedings of the 12th International Congress on Catalysis*. Pt. D. Granada, Spain, 2000. P. 3561
57. Y.-Q.Chen, C.Hu, M.Gong, Y.Chen, A.Tian. In *Proceedings of the 12th International Congress on Catalysis*. Pt. D. Granada, Spain, 2000. P. 3543
58. V.A.Tsipourary, X.E. Verykios. In *Proceedings of the 5th International Natural Gas Conversion Symposium*. Vol. 119. Giardini-Naxos, Sicily, 1998. P. 795
59. Y.Lu, J.Xue, C.Yu, Yu Li, S.Shen. *Appl. Catal., A*, **174**, 121 (1998)
60. S.Shen, C.Li, C.Yu. In *Proceedings of the 5th International Natural Gas Conversion Symposium*. Vol. 119. Giardini-Naxos, Sicily, 1998. P. 765
61. M.Fichtner, J.Maier, D.Wolf, K.Schubert. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **40**, 375 (2001)
62. C.Elmasides, T.Ioannides. In *Proceedings of the 5th International Natural Gas Conversion Symposium*. Vol. 119. Giardini-Naxos, Sicily, 1998. P. 801
63. S.Tang, J.Lee, K.L.Tan. *Catal. Lett.*, **55**, 83 (1998)
64. V.L.Tsipourari, Z.Zhang, X.E.Verykios. *J. Catal.*, **179**, 283 (1998)
65. O.V.Buyevskaya, K.Walter, D.Wolf, M.Baerns. *Catal. Lett.*, **38**, 1 (1996)
66. K.H.Hofstad, J.H.B.J.Hoebink, A.Holmen, G.B.Marin. *Catal. Today*, **40**, 157 (1998)
67. D.Wang, O.Dewaele, G.F.Froment. In *The Second China-Russia Symposium on Catalysis*. (Book of Abstracts). Dalian, China, 1999
68. M.Soiak, O.V.Buyevskaya, M.Horenberger, D.Wolf. *Catal. Today*, **32**, 103 (1996)
69. Z.C.Chao, Q.G.Yan, Y.H.Wu, W.-Z.Weng, H.-Q.Lin, L.-F.Yang, H.-L.Ye, M.-S.Chen, H.-L.Wan, K.-R.Tsai. In *Proceedings of the 12th International Congress on Catalysis*. Pt. D. Granada, Spain, 2000. P. 3555
70. W.Z.Weng, Q.G.Yan, C.R.Lou, H.-Q.Lin, L.-F.Yang, H.-L.Ye, M.-S.Chen, H.-L.Wan, K.-R.Tsai. In *Proceedings of the 6th Natural Gas Conversion Symposium*. Vol. 136. Girdwood, Alaska, 2001. Art. 38
71. Z.Tian, O.Dewaele, G.B.Marin. *Catal. Lett.*, **57**, 9 (1999)
72. H.Y.Wang, E.Ruckenstein. *J. Phys. Chem. B*, **103**, 11327 (1999)
73. K.Nakagawa, N.Ikenaga, Y.Tang, T.Kobayashi, T.Suzuki. In *Abstracts of Reports of Europacat-IV*. Rimini, Italy, 1999. Abstr. 0/01/04
74. R.Basila, G.Formegatti, F.Trifiro. In *Abstracts of Reports of Europacat-IV*. Rimini, Italy, 1999. Abstr. 0/01/05
75. K.Nakagawa, N.Ikenaga, Y.Teng, T.Kobayashi, T.Suzuki. *J. Catal.*, **186**, 405 (1999)
76. A.Guerrero-Ruiz, P.Ferreria-Aparicio, M.B.Bachiller-Baeza. *Catal. Today*, **46**, 99 (1998)
77. C.Elmasides, D.I.Kondarides, S.G.Neophylides, X.E.Verykios. In *Proceedings of the 12th International Congress on Catalysis*. Pt. D. Granada, Spain, 2000. P. 3083
78. C.-T.Au, C.-F.Ng, M.-S.Liao. *J. Catal.*, **185**, 12 (1999)
79. C.R.H.de Smet, R.J.Berger, J.C.Slaa, G.B.Marin. In *Proceedings of the 5th International Natural Gas Conversion Symposium*. Vol. 119. Giardini-Naxos, Sicily, 1998. P. 825
80. Yu.P.Tyulenin, V.V.Savkin, M.Y.Sinev, V.N.Korchak, O.V.Krylov. In *Proceedings of the 4th World Congress on Oxidation Catalysis*. Vol. II. (Book of Extended Abstracts). Potsdam, Germany, 2001. P. 297
81. Ю.П.Тюленин, В.В.Савкин, М.Ю.Синев, В.Н.Корчак. *Кинетика и катализ*, **43**, 912 (2002)
82. Yu.P.Tyulenin, M.Yu.Sinev, V.V.Savkin, V.N.Korchak. In *Proceedings of the 7th Natural Gas Conversion Symposium*. Vol. 147. Dalian, China, 2004. P. 151
83. D.T.P.Watson, J.J.W.Hams, D.A.King. *J. Phys. Chem. B*, **106**, 3416 (2002)
84. S.S.Vouterakis, G.I.Tjactopoulos, L.A.Vasalos, U.Olsbie. In *Proceedings of the 5th International Natural Gas Conversion Symposium*. Vol. 119. Giardini-Naxos, Sicily, 1998. P. 807
85. K.Jarosh, H.L.de Lasa. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **40**, 5391 (2001)
86. T.J.Mazanes, R.Prasad, R.Odegard, C.Steyn, E.T.Pobinson. In *Proceedings of the 6th Natural Gas Conversion Symposium*. Vol. 136. Girdwood, Alaska, 2001. Art. 24
87. C.A.Udovich. In *Proceedings of the 5th International Natural Gas Conversion Symposium*. Vol. 119. Giardini-Naxos, Sicily, 1998. P. 417
88. C.M.Chen, D.L.Bennett, M.F.Carolan, E.P.Foster, W.L.Schinski, D.M.Taylor. In *Proceedings of the 7th Natural Gas Conversion Symposium*. Vol. 147. Dalian, China, 2004. P. 55
89. G.Barbieri, V.Violantuo, F.P.Di Maio, A.Crisceli, E.Drioli. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 3369 (1997)
90. A.Basile, S.Fasson. In *Proceedings of the 5th International Natural Gas Conversion Symposium*. Vol. 119. Giardini-Naxos, Sicily, 1998. P. 459
91. M.Marchionna, R.Patrini, D.Sanfilippo, A.Paggini, F.Giavazzi, K.Pellegrini. In *Proceedings of the 6th Natural Gas Conversion Symposium*. Vol. 136. Girdwood, Alaska, 2001. Art. 80
92. K.Otsuka, A.Mito, S.Takenaka, I.Yamanaka. In *Proceedings of the 6th Natural Gas Conversion Symposium*. Vol. 136. Girdwood, Alaska, 2001. Art. 35
93. С.В.Горшков, В.И.Куркин, Е.В.Сливинский, А.Я.Розовский. *Кинетика и катализ*, **42**, 442 (2001)
94. L.D.Schmidt. In *Proceedings of the 6th Natural Gas Conversion Symposium*. Vol. 136. Girdwood, Alaska, 2001. Art. 1
95. L.D.Schmidt. In *Proceedings of the 12th International Congress on Catalysis*. Vol. 1. Granada, Spain, 2000. P. 61
96. S.Pavlova, S.Tikhov, V.Sadykov, Y.Dyatlova, O.Snegurenko, V.Rogov, Z.Vosrikov, I.Zolotarskii, V.Kuzmin, S.Tsybulya. In *Proceedings of the 7th Natural Gas Conversion Symposium*. Vol. 147. Dalian, China, 2004. P. 223
97. M.Fathi, F.Monnet, Y.Schuurman, A.Holmen, C.Mirodatos. *J. Catal.*, **190**, 439 (2000)
98. K.Takesira, T.Shishido, M.Kondo. *J. Catal.*, **207**, 307 (2002)
99. R.Jin, Y.Chen, W.Li, W.Cui, Y.Ji, C.Yu, Y.Jiang. *Appl. Catal., A*, **201**, 71 (2000)
100. T.Xiao, H.Wang, A.P.E.York, V.C.Williams, M.L.H.Green. *J. Catal.*, **209**, 318 (2002)
101. L.D.Schmidt, O.Deutschmann. In *Proceedings of the 5th International Natural Gas Conversion Symposium*. Vol. 119. Giardini-Naxos, Sicily, 1998. P. 685
102. F.Basile, L.Basini, G.Fornasari, A.Guariioni, F.Trifiro, A.Vaccari. In *Proceedings of the 5th International Natural Gas Conversion Symposium*. Vol. 119. Giardini-Naxos, Sicily, 1998. P. 693
103. C.R.H.de Smet, M.H.J.M.de Croon, R.J.Berger, G.B.Marin, J.C.Schouten. *Appl. Catal., A*, **187**, 33 (1999)
104. С.М.Павлова, Н.Н.Сазонова, О.Н.Снегуренко, В.А.Садыров, Е.А.Рогов, Э.М.Мороз, И.А.Золотаревский, А.В.Симаков, В.Н.Пармон. *Кинетика и катализ*, **45**, 622 (2004)
105. S.Irusta, L.M.Cornaglia, E.A.Lombardo. *J. Catal.*, **210**, 7 (2002)
106. S.Irusta, L.M.Cornaglia, E.A.Lombardo. *J. Catal.*, **210**, 263 (2002)
107. Y.-G.Chen, K.Tomishige, K.Yokoyama, K.Fujimoto. *J. Catal.*, **184**, 479 (1999)
108. K.Tomishige, Y.Himeno, Y.Matsuo, K.Fujimoto. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **39**, 1891 (2000)
109. A.K.Prabhu, R.Radhakrishnan, S.T.Oyama. *Appl. Catal., A*, **183**, 241 (1999)
110. O.V.Krylov, A.K.Mamedov. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **35**, 474 (1995)
111. В.Ю.Бычков, О.В.Крылов, В.Н.Корчак. *Кинетика и катализ*, **43**, 94 (2002)
112. В.Ю.Бычков, Ю.П.Тюленин, О.В.Крылов, В.Н.Корчак. *Кинетика и катализ*, **43**, 775 (2002)
113. В.Ю.Бычков, Ю.П.Тюленин, В.Н.Корчак. *Кинетика и катализ*, **44**, 384 (2003)
114. В.Ю.Бычков, В.Н.Корчак, О.В.Крылов, О.С.Морозова, Т.И.Хоменко. *Кинетика и катализ*, **42**, 618 (2002)
115. А.А.Фирсова, Ю.П.Тюленин, Т.И.Хоменко, В.Н.Корчак, О.В.Крылов. *Кинетика и катализ*, **44**, 823 (2003)

116. N.N.Nishio, M.I.Casella, E.N.Ponzi, O.A.Feretti. In *Proceedings of the 5th International Natural Gas Conversion Symposium. Vol. 119*. Giardini-Naxos, Sicily, 1998. P. 723
117. C.E.Quinnices, S.Perez de Waras, A.Diaz, M.Montes, M.G.Gonzalez. In *Proceedings of the 5th International Natural Gas Conversion Symposium. Vol. 119*. Giardini-Naxos, Sicily, 1998. P. 837
118. J.Ascension Montiya, E.Robero, A.Monzou. In *Abstracts of Reports of Europacat-IV*. Rimini, Italy, 1999. Abstr. P/II/02
119. T.Osaki, T.Mori. *J. Catal.*, **204**, 89 (2001)
120. Л.Ян, Ц.Кей, Т.Ченг, Г.Цхоу, И.Ванг, В.Линг, И.Би. *Кинетика и катализ*, **43**, 566 (2002)
121. T.Hayakawa, S.Suzuki, J.Nakamura, T.Uchijima, S.Hamakawa, K.Suzuki, T.Shoshido, K.Takehira. *Appl. Catal., A*, **183**, 273 (1999)
122. S.Wang, C.Q.Lu. *Appl. Catal., B*, **19**, 267 (1998)
123. G.Xu, K.Shi, Y.Gao, H.Xu, J.Wei. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **147**, 47 (2000)
124. H.Provender, C.Petit, C.Estoumes, A.Kienemann. In *Proceedings of the 5th International Natural Gas Conversion Symposium. Vol. 119*. Giardini-Naxos, Sicily, 1998. P. 741
125. J.W.Nam, H.Chae, S.H.Lee, M.Montes, M.G.Gonzalez. In *Proceedings of the 5th International Natural Gas Conversion Symposium. Vol. 119*. Giardini-Naxos, Sicily, 1998. P. 843
126. R.Bouarab, S.Menad, D.Hallici. In *Proceedings of the 5th International Natural Gas Conversion Symposium. Vol. 119*. Giardini-Naxos, Sicily, 1998. P. 717
127. K.Nagaoka, K.Takanabe, K.Aika. In *Proceedings of the 7th Natural Gas Conversion Symposium. Vol. 147*. Dalian, China, 2004. P. 187
128. P.Ferreira-Aparicio, A.Guerrero-Ruiz, I.Rodriguez-Ramos. *Appl. Catal., A*, **170**, 177 (1998)
129. Т.Содесава. *Кинетика и катализ*, **40**, 45 (1998)
130. J.H.Bitter, V.Seshan, J.A.Lercher. *J. Catal.*, **93**, 157 (1998)
131. A.J.Brungs, A.P.E.York, M.L.H.Green. *Catal. Lett.*, **57**, 65 (1999)
132. A.J.Brungs, A.P.E.York, G.B.Claridge, C.M.Alvarez, M.L.H.Green. *Catal. Lett.*, **70**, 117 (2000)
133. J.B.Claridge, A.P.E.York, A.J.Brungs, C.Marquez-Alvarez, J.Sloan, S.C.Tsang, M.L.H.Green. *J. Catal.*, **180**, 185 (1998)
134. D.Treacy, J.R.H.Ross. In *Proceedings of the 7th Natural Gas Conversion Symposium. Vol. 147*. Dalian, China, 2004. P. 193
135. M.C.J.Bradford, M.A.Vannice. *Appl. Catal., A*, **142**, 73 (1996)
136. Z.Yu, K.Choi, M.P.Rosynek, J.H.Lunsford. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **51**, 53 (1993)
137. L.Basini, D.Sanfilippo. *J. Catal.*, **157**, 162 (1995)
138. T.Osaki. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **93**, 643 (1997)
139. T.Osaki, T.Fukaya, H.Horiuchi, K.Suzuki, T.Mori. *J. Catal.*, **180**, 106 (1998)
140. H.Y.Wang, C.T.Au. *Appl. Catal., A*, **155**, 239 (1997)
141. T.Osaki, T.Horiuchi, K.Suzuki, T.Mori. *Appl. Catal., A*, **155**, 229 (1997)
142. U.Olsbye, T.Wurzel, L.Mlecko. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 5180 (2000)
143. K.Tomishige, Y.Matsui, Y.Sekine, K.Fujimoto. *Catal. Commun.*, **1**, 11 (2001)
144. J.W.Snoeck, G.F.Froment. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **41**, 3548 (2002)
145. J.W.Snoeck, G.F.Froment. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **41**, 4252 (2002)
146. Y.Li, C.Yu, J.Xue, Y.Liu, S.Shen. *Chem. Lett.*, 515 (1998)
147. V.A.Tsipouriari, X.E.Verykios. *J. Catal.*, **187**, 85 (1999)
148. V.A.Tsipouriari, X.E.Verykios. In *Abstracts of Reports of Europacat-IV*. Rimini, Italy, 1999. Abstr. 0/01/02
149. J.Z.Luo, Z.L.Yu, C.F.Ng, C.T.Au. *J. Catal.*, **194**, 198 (1998)
150. J.Z.Luo, I.Z.Gao, Z.L.Yu, C.T.Au. In *Proceedings of the 12th International Congress on Catalysis. Pt. A*. Granada, Spain, 2000. P. 689
151. R.W.Stevens, S.S.C.Chuang. *J. Phys. Chem. B*, **108**, 696 (2004)
152. A.N.J.Van Keulen, K.Seshan, J.H.B.J.Hoeibink, J.R.H.Ross. *J. Catal.*, **166**, 306 (1997)
153. A.M.J'Connor, F.C.Meunier, J.R.H.Ross. In *Proceedings of the 5th International Natural Gas Conversion Symposium. Vol. 119*. Giardini-Naxos, Sicily, 1998. P. 819
154. V.C.H.Kroll, H.M.Swaan, S.Lacombe, C.Mirodatos. *J. Catal.*, **164**, 387 (1996)
155. Y.Schuurman, C.Marquez-Alvarez, V.C.H.Kroll, C.Mirodatos. *Catal. Today*, **45**, 185 (1998)
156. Y.Schuurman, C.Mirodatos, P.Ferreira-Aparicio, T.Rodriguez-Ramos, A.Guerrero-Ruiz. *Catal. Lett.*, **66**, 31 (2000)
157. P.Ferreira-Aparicio, C.Marquez-Alvarez, I.Rodriguez-Ramos, V.Schuurman, A.Guerrero-Ruiz, C.Mirodatos. *J. Catal.*, **184**, 201 (1999)
158. C.Mirodatos. In *Proceedings of the 5th Natural Gas Conversion Symposium. Vol. 119*. Giardini-Naxos, Sicily, 1998. P. 99
159. P.Ferreira-Aparicio, I.Rodriguez-Ramos, J.A.Anderson, A.Guerrero-Ruiz. *Appl. Catal., A*, **202**, 183 (2000)
160. A.Slagtern, Y.Schuurman, C.Leclerc, X.Verykios, C.Mirodatos. *J. Catal.*, **176**, 118 (1997)
161. Y.Schuurman, C.Mirodatos. *Appl. Catal., A*, **151**, 305 (1997)
162. Y.Schuurman, V.C.H.Kroll, P.Ferreira-Aparicio, C.Mirodatos. *Catal. Today*, **38**, 128 (1997)
163. Б.К.Х.Кроль, П.Делижур, К.Мироdatos. *Кинетика и катализ*, **37**, 749 (1996)
164. J.-H.Kim, D.J.Suh, T.-J.Park, K.-L.Kim. *Appl. Catal., A*, **197**, 191 (2000)
165. J.Rasco, F.Solymosi. *Catal. Today*, **54**, 49 (1998)
166. J.J.Gamman, G.I.Miller, G.Rose, J.Drennan. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **94**, 701 (1998)
167. J.Galuzka, R.N.Rondey. *Catal. Today*, **45**, 83 (1998)
168. Z.Shao, H.Dang, S.Lin. In *Abstracts of the 2nd China-Russia Seminar*. Dalian, China, 1999. Abstr. 0/01/00
169. O.Olsvik, K.Hansen. In *Proceedings of the 5th Natural Gas Conversion Symposium. Vol. 119*. Giardini-Naxos, Sicily, 1998. P. 875
170. A.M.O'Connor, J.H.R.Ross. *Catal. Today*, **46**, 193 (1998)
171. K.Holm-Larsen. In *Proceedings of the 6th Natural Gas Conversion Symposium. Vol. 136*. Girdwood, Alaska, 2001. Art. 72
172. F.Yagi, S.Wakamatsu, R.Kajiyama, Y.Suehiro, M.Shimura. In *Proceedings of the 7th Natural Gas Conversion Symposium. Vol. 147*. Dalian, China, 2004. P. 127
173. T.Ioannides, X.E.Verykios. *Catal. Today*, **46**, 71 (1998)
174. M.M.V.M.Souza, S.Sabino, F.B.Passos, L.V.Mattos, F.B.Noronha, M.Schmal. In *Proceedings of the 7th Natural Gas Conversion Symposium. Vol. 147*. Dalian, China, 2004. P. 253
175. R.K.Kaila, A.O.I.Krause. In *Proceedings of the 7th Natural Gas Conversion Symposium. Vol. 147*. Dalian, China, 2004. P. 247
176. J.C.Vargas, E.Vanhaecke, A.C.Roger, A.Kienemann. In *Proceedings of the 7th Natural Gas Conversion Symposium. Vol. 147*. Dalian, China, 2004. P. 115
177. C.Xiao, Z.Yan, Y.Kou. *J. Nat. Gas Chem.*, **12**, 90 (2003)
178. В.С.Арутюнов, В.М.Рудаков, В.И.Савченко, Е.В.Шеверденкин, О.Г.Шеверденкина, А.Ю.Желтяков. *Теорет. осн. хим. технол.*, **36**, 518 (2002)
179. В.С.Арутюнов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2013 (2002)
180. M.C.Bjorklund, R.W.Carr. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **41**, 6528 (2002)
181. V.S.Arutyunov. *J. Nat. Gas Chem.*, **13**, 10 (2004)
182. Q.Zhang, D.He, J.Li, B.Xu, Y.Liang, Q.Zhu. *Appl. Catal., A*, **224**, 201 (2002)
183. P.S.Yarlagadda, L.A.Morton, N.R.Hunter, H.D.Gesser. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **27**, 252 (1988)
184. W.Y.Feng, F.C.Knopf, K.M.Dooley. *Energy Fuels*, **8**, 815 (1994)
185. В.С.Арутюнов, В.М.Рудаков, В.И.Савченко, В.Н.Блиничев, А.М.Кутепов. *Теорет. осн. хим. технол.*, **36**, 418 (2002)
186. Е.В.Шеверденкин, В.С.Арутюнов, В.М.Рудаков, В.И.Савченко, О.В.Соколов. *Теорет. осн. хим. технол.*, **38**, 332 (2004)
187. V.S.Arutyunov, V.M.Rudakov, V.I.Savchenko, E.V.Sheverdenkin. In *Proceedings of the 7th Natural Gas Conversion Symposium. Vol. 147*. Dalian, China, 2004. P. 703
188. В.С.Арутюнов, В.М.Рудаков, В.И.Савченко, Е.В.Шеверденкин. *Теорет. осн. хим. технол.*, **39**, 516 (2005)
189. В.С.Арутюнов. *Катализ в промышленности*, (3), 3 (2003)
190. V.S.Arutyunov, O.V.Krylov, V.Ya.Basevich, V.I.Vedenev. In *Proceedings of the 5th Natural Gas Conversion Symposium. Vol. 119*. Giardini-Naxos, Sicily, 1998. P. 379

191. В.С.Арутюнов, В.Я.Басевич, В.И.Веденеев, О.В.Крылов. *Кинетика и катализ*, **40**, 425 (1999)
192. M.B.Davis, L.D.Schmidt. *Comb. Flame*, **119**, 182 (1999)
193. S.Irusta, E.A.Lombardo, E.E.Miro. *Catal. Lett.*, **29**, 339 (1994)
194. L.-B.Han, S.Tsubota, M.Haruta. *Chem. Lett.*, 931 (1995)
195. K.Otsuka, R.Takahashi, K.Amakawa, I.Yamanaka. *Catal. Today*, **45**, 23 (1998)
196. K.Otsuka, R.Takahashi, I.Yamanaka. *J. Catal.*, **185**, 182 (1999)
197. P.H.Taylor, L.Cheng, B.Dellinger. *Comb. Flame*, **115**, 561 (1998)
198. Y.Yamaguchi, Y.Teng, S.Shimomura, K.Tabata, E.Suzuki. *J. Phys. Chem. A*, **103**, 8272 (1999)
199. Y.Teng, F.Ouyang, L.Dai, T.Karasuda, H.Sakurai, K.Tabata, E.Suzuki. *Chem. Lett.*, 991 (1999)
200. Y.Teng, H.Sakurai, K.Tabata, E.Suzuki. *Appl. Catal., A*, **190**, 283 (2000)
201. T.Takemoto, K.Tabata, Y.Teng, A.Nakayama, E.Suzuki. *Appl. Catal., A*, **205**, 51 (2001)
202. T.Takemoto, K.Tabata, Y.Teng, S.Yao, A.Nakayama, E.Suzuki. *Energy Fuels*, **15**, 44 (2001)
203. T.Takemoto, D.He, Y.Teng, K.Tabata, E.Suzuki. *Appl. Catal., A*, **225**, 177 (2002)
204. M.A.Baneres, J.H.Cardoso, G.J.Hutchings, J.M.C.Bueno, J.L.G.Fierro. *Catal. Lett.*, **56**, 149 (1998)
205. J.A.Barbero, M.C.Alvarez, M.A.Baneres, M.A.Pena, J.L.G.Fierro. *Chem. Commun.*, 1184 (2002)
206. A.Sen, M.Lin. In *Proceedings of the 6th Natural Gas Conversion Symposium. Vol. 136*. Girdwood, Alaska, 2001. Art. 37
207. K.Surat, A.Kruapong, S.Chavadej. *Energy Fuels*, **17**, 474 (2003)
208. K.Surat, S.Chavadej. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **42**, 1654 (2003)
209. J.-Q.Zhang, J.-S.Zhang, Y.-J.Yang, Q.Liu. *Energy Fuels*, **17**, 54 (2003)
210. Y.Yang. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **41**, 5918 (2002)
211. J.M.Cormier, I.Rusu. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **34**, 2798 (2001)
212. B.Wang, G.Xu. *J. Nat. Gas Chem.*, **12**, 178 (2003)
213. S.Pak, C.E.Smith, M.P.Rosynek, J.H.Lunsford. *J. Catal.*, **165**, 73 (1997)
214. K.Otsuka, K.Yamanaka, Y.Wang. In *Proceedings of the 5th Natural Gas Conversion Symposium. Vol. 119*. Giardini-Naxos, Sicily, 1998. P. 15
215. R.L.McCormick, G.O.Alptekin. *Catal. Today*, **35**, 269 (2000)
216. X.Wang, Y.Wang, O.Tang, Q.Guo, Q.Zhang, H.Wan. *J. Catal.*, **217**, 453 (2003)
217. Ю.И.Пятницкий, А.И.Бостан, М.В.Борисенко, А.Н.Паевский. *Теорет. эксперим. химия*, **40**, 167 (2004)
218. R.A.Periana. In *Proceedings of the 7th Natural Gas Conversion Symposium. Vol. 147*. Dalian, China, 2004. P. 433
219. Б.Михалькевич. *Кинетика и катализ*, **44**, 874 (2003)
220. B.Michalkiewicz, K.Kaluski, J.G.Sosnicki. *J. Catal.*, **215**, 14 (2003)
221. X.Gang, H.Birch, Y.Zhu, H.A.Hjuler, N.J.Bierum. *J. Catal.*, **196**, 287 (2000)
222. T.Takemoto, D.He, Y.Teng, A.Nakayama, K.Tabata, E.Suzuki. *J. Catal.*, **198**, 109 (2001)
223. M.C.Bjorklund, A.V.Kruglov, R.W.Carr. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **40**, 2236 (2001)
224. Г.И.Панов, А.С.Харитонов. *Рос. хим. журн.*, **44** (1), 7 (2000)
225. К.А.Дубков, В.И.Соболев, Г.И.Панов. *Кинетика и катализ*, **39**, 79 (1998)
226. К.А.Дубков, Е.А.Паукштис, Г.И.Панов. *Кинетика и катализ*, **42**, 230 (2001)
227. B.R.Wood, J.A.Reiner, A.T.Bell, M.T.Janicke. *J. Catal.*, **225**, 300 (2004)
228. T.Kitamura, D.G.Pino, Y.Taniguchi, Y.Fujiwara. In *Proceedings of the 5th Natural Gas Conversion Symposium. Vol. 119*. Giardini-Naxos, Sicily, 1998. P. 301
229. Y.Fujiwara, T.Kitamura, Y.Taniguchi, T.Hayashida, T.Jintoku. In *Proceedings of the 5th Natural Gas Conversion Symposium. Vol. 119*. Giardini-Naxos, Sicily, 1998. P. 551
230. F.Arena, F.Frusteri, A.Parmaliana. *Appl. Catal., A*, **197**, 239 (2000)
231. F.Arena, F.Torre, A.Venuto, F.Frusteri, A.Mezzapica, A.Parmaliana. *Catal. Lett.*, **80**, 60 (2002)
232. K.Vikulov, G.Martin, S.Colluccia, D.Miceli, F.Arena, A.Parmaliana, E.Paukshtis. *Catal. Lett.*, **37**, 235 (1998)
233. F.Arena, F.Frusteri, J.L.G.Fierro, A.Parmaliana. In *Proceedings of the 6th Natural Gas Conversion Symposium. Vol. 136*. Girdwood, Alaska, 2001. Art. 87
234. F.Arena, F.Frusteri, A.Parmaliana. *J. Catal.*, **207**, 232 (2002)
235. G.Gatti, F.Arena, S.Colluccia, G.Martia, A.Parmaliana. In *The 13th International Congress on Catalysis. Vol. 1. (Book of Abstracts)*. Paris, 2004. P. 1
236. E.Frusteri, F.Arena, G.Martia, S.Collucia, A.Mezzapica, A.Parmaliana. In *Abstracts of Reports of Europacat-IV*. Rimini, Italy, 1999. Abstr. 01/01/09
237. E.D.Park, S.H.Choi, J.S.Lee. *J. Catal.*, **194**, 33 (2000)
238. A.Erdohelyi, K.Fodor, R.Nemeth, A.Hancz, A.Ozko. *J. Catal.*, **199**, 328 (2001)
239. Q.Sun, J.-M.Lehn, H.Hu, R.G.Herman, I.E.Wachs, K.Klier. *J. Catal.*, **165**, 91 (1997)
240. A.de Lucas, J.L.Valverde, L.Rodriguez, P.Sanchez, M.T.Garcia. *Appl. Catal., A*, **203**, 81 (2000)
241. A.de Lucas, J.L.Valverde, P.Cañizares, L.Rodriguez. *Appl. Catal., A*, **172**, 165 (1998)
242. A.de Lucas, J.L.Valverde, L.Rodriguez, P.Sanchez, M.T.Garcia. *J. Mol. Catal., A*, **171**, 195 (2001)
243. T.Ono, H.Kudo, M.Anpo. *Appl. Catal., A*, **194–195**, 71 (2000)
244. I.C.Bafas, I.E.Constantinescu, C.G.Vayenos. *Chem. Eng. J.*, **83**, 109 (2001)
245. E.A.Paukshtis. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **158**, 37 (2000)
246. T.Takemoto, K.Tabata, Y.Teng, E.Suzuki, Y.Yamaguchi. In *Proceedings of the 6th Natural Gas Conversion Symposium. Vol. 136*. Girdwood, Alaska, 2001. Art. 34
247. J.S.Min, H.Ishige, M.Misono, N.Misono. *J. Catal.*, **198**, 116 (2001)
248. A.McFarlan, D.Lin. In *Proceedings of the 6th Natural Gas Conversion Symposium. Vol. 136*. Girdwood, Alaska, 2001. Art. 67
249. L.Ya, W.Li, V.Ducarme, C.Mirodatos, G.A.Martin. *Appl. Catal., A*, **175**, 171 (1998)
250. V.R.Choudhury, B.S.Uphade, S.A.R.Mulla. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 3520 (1997)
251. Y.Lin, R.Hou, X.Liu, J.Hue, S.Li. In *Proceedings of the 5th International Natural Gas Conversion Symposium. Vol. 119*. Giardini-Naxos, Sicily, 1998. P. 289
252. A.Machocki, A.Denis. In *Proceedings of the 5th International Natural Gas Conversion Symposium. Vol. 119*. Giardini-Naxos, Sicily, 1998. P. 313
253. P.Tsiakeras, C.Athanasios, G.Marnello, M.Staikides, J.E.ten Elshof, H.J.M.Bouwmeester. *Appl. Catal., A*, **169**, 249 (1998)
254. W.Z.Weng, R.Long, M.Chen, X.Zhou, Z.Chau, H.L.Wan. In *Proceedings of the 5th International Natural Gas Conversion Symposium. Vol. 119*. Giardini-Naxos, Sicily, 1998. P. 349
255. И.А.Курзина, С.И.Галанов, Л.Н.Курина, В.Н.Белоусова, Е.И.Сазонов. *Журн. физ. химии*, **73**, 1571 (1999)
256. M.Bajus, M.H.Back. In *Proceedings of the 5th International Natural Gas Conversion Symposium. Vol. 119*. Giardini-Naxos, Sicily, 1998. P. 289
257. K.-Y.Lee, Y.-C.Han, D.J.Suh, T.-Y.Park. In *Proceedings of the 5th Natural Gas Conversion Symposium. Vol. 119*. Giardini-Naxos, Sicily, 1998. P. 385
258. A.Palermo, J.P.H.Vasquez. *Catal. Lett.*, **68**, 191 (2000)
259. S.Tang, H.Chen, J.Lin, K.L.Tan. In *Proceedings of the 4th World Congress on Oxidation Catalysis. Vol. 1. (Book of Extended Abstracts)*. Potsdam, 2001. P. 227
260. S.Ji, T.Xiao, S.Li, L.Chou, B.Zhang, C.Xu, R.Hou, A.P.E.York, M.L.H.Gerrn. *J. Catal.*, **220**, 42 (2004)
261. A.Malekzadeh, M.Abedini, A.Khodidali, M.Amini, H.K.Nishia. *Catal. Lett.*, **84**, 45 (2002)
262. I.Dybckjær, S.T.Shristensen. In *Proceedings of the 6th Natural Gas Conversion Symposium. Vol. 136*. Girdwood, Alaska, 2001. Art. 71
263. L.Wang, R.Ohnishi, M.Ichikawa. *Catal. Lett.*, **62**, 29 (1999)
264. Y.Cai, L.Chou, S.Ling, B.Zhang, J.Zhao. *Catal. Lett.*, **86**, 191 (2003)

265. H.Aritani, H.Yamada, T.Nishia, T.Shiono, S.Imahura, M.Kuda, S.Hasegawa, T.Tanaka, S.Jochida. *J. Phys. Chem., B*, **104**, 10133 (2000)
266. E.V.Kondratenko, D.Wolf, M.Baerns. *Catal. Lett.*, **58**, 217 (1999)
267. E.V.Kondratenko, O.V.Buyevskaya, M.Soick, M.Baerns. *Catal. Lett.*, **63**, 153 (1999)
268. C.T.Au, Y.W.Lio, C.F.Ng. *J. Catal.*, **176**, 365 (1998)
269. C.T.Au, Y.Q.Zhang, H.He, S.Y.Lai, C.F.Ng. *J. Catal.*, **167**, 351 (1997)
270. H.B.Zhang, G.D.Lin, H.L.Wan, Y.D.Lin, W.Z.Wan, J.X.Cai, J.F.Shen, K.R.Tsai. *Catal. Lett.*, **73**, 141 (2001)
271. W.Wang, M.Chen, H.Wan, Y.Liao. *Catal. Lett.*, **53**, 43 (1999)
272. P.M.Couwenberg, Q.Chen, G.B.Marin. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **35**, 3999 (1996)
273. O.V.Buyevskaya, M.Rothaemel, H.W.Zanthoff, M.Baerns. *J. Catal.*, **150**, 71 (1994)
274. S.C.Street, G.Liu, D.W.Goodman. *Surf. Sci.*, **385**, 245 (1999)
275. B.R.Parker, J.F.Jenkins, P.C.Stair. *Surf. Sci.*, **373**, 185 (1997)
276. K.Arishtirova, P.Kovacheva, N.Davidova. *Appl. Catal., A*, **167**, 271 (1997)
277. Z.Stansch, L.Mleczko, M.Baerns. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 2568 (1997)
278. J.H.Lunsford, E.M.Cordi, P.Qin, M.P.Rosynek. In *Proceedings of the 5th International Natural Gas Conversion Symposium. Vol. 119*. Giardini-Naxos, Sicily, 1998. P. 5
279. X.M.Guo, K.Hidayat, C.B.Ching, H.F.Chen. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 3576 (1997)
280. Y.Li, A.G.Dixon, W.R.Moser, Y.H.Ma, U.Balachandran. *Catal. Today*, **56**, 297 (2000)
281. Y.Wang, Y.Ohtsuka. *J. Catal.*, **195**, 252 (2000)
282. S.Pak, T.Rades, M.P.Rosynek, J.R.Lunsford. *Catal. Lett.*, **66**, 1 (2000)
283. F.T.Akin, Y.S.Lin, Y.Zengi. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **40**, 5908 (2001)
284. L.D.Schmidt, K.L.Hohn, M.B.Davis. In *Proceedings of the 5th International Natural Gas Conversion Symposium. Vol. 119*. Giardini-Naxos, Sicily, 1998. P. 397
285. В.А.Меньшиков, М.Ю.Синев. *Катализ в промышленности*, (1), 25 (2005)
286. A.S.Bodke, D.A.Olschki, L.D.Schmidt, E.Ranzi. *Science*, **285**, 712 (1999)
287. D.K.Zerkle, M.D.Allendorf, M.Wolf, O.Deutchmann. *Proc. Comb. Inst.*, **28** (2000)
288. M.Dente, A.Beretta, T.Faravelli, E.Ranzi, A.Abba, M.Notarbartolo. In *Proceedings of the 6th Natural Gas Conversion Symposium. Vol. 136*. Girdwood, Alaska, 2001. Art. 51
289. Х.Е.Хчеян, О.М.Ревенко, А.В.Борисоглебский, Ю.З.Фрадков. *Нефтехимия*, **21**, 83 (1981)
290. К.Арисхитова, Р.Ковачева, Н.Давидова. *Appl. Catal., A*, **167**, 271 (1998)
291. Р.Ковачева, К.Арисхитова, Н.Давидова. *Appl. Catal., A*, **178**, 111 (1999)
292. L.B.Avdeeva, D.I.Kochubey, Sh.K.Shaikhutdinov. *Appl. Catal., A*, **177**, 43 (1999)
293. Р.Гринь, Н.В.Трысов. *Хим. пром-сть*, (7), 21 (1999)
294. A.S.Bodke, D.A.Olschki, L.D.Schmidt. *Appl. Catal., A*, **201**, 13 (2000)
295. T.A.Barckholtz. *Prepr. Pap.-Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem.*, **48** (2), 518 (2003)
296. C.T.Bowman, R.K.Hanson, D.F.Davidson, W.C.Gardiner Jr., V.Lissianski, G.P.Smith, D.M.Golden, M.Frenklach, M.Goldenberg. http://www.me.berkeley.edu/gri_mech

OXIDATIVE CONVERSION OF METHANE

V.S.Arutyunov, O.V.Krylov

*N.N.Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences
4, Ul. Kosygina, 119991 Moscow, Russian Federation, Fax +7(495)651-2191*

The data on various aspects of the oxidative conversion of methane published in 1998–2004 are considered.

Bibliography — 296 references.

Received 10th March 2005