

УДК 542.954

• МЕХАНИЗМ ПАРЦИАЛЬНОГО ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНА

Синев М. Ю., Корчак В. Н., Крылов О. В.

Рассмотрены основные закономерности гомогенного и гетерогенно-каталитического превращения метана в продукты конденсации (углеводороды C_2 , C_3) и парциального окисления (метанол, формальдегид). Приведены сведения о наиболее эффективных катализаторах, проанализированы данные о механизме активации метана на оксидных и галогенид-оксидных катализаторах, природе активных центров и кинетических особенностях парциального окисления метана. Показано, что окислительная конденсация метана в присутствии рассмотренных катализаторов является гетерогенно-гомогенным процессом, что обуславливает особые требования к его практической реализации.

Библиография — 118 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	38
II. Превращение метана в газовой фазе	39
III. Гетерогенно-каталитическое окисление метана	41

I. ВВЕДЕНИЕ

Ограниченность запасов нефти и постоянное удорожание ее добычи выдвинули проблему поиска альтернативного сырья для химической и нефтехимической промышленности.

Таким сырьем в ближайшем будущем может стать природный газ, в первую очередь его основной компонент — метан [1]. Метан также является побочным продуктом в целом ряде процессов переработки органического сырья в том числе каменных углей, которые в перспективе могут стать главным источником получения органических полупродуктов и моторных топлив [2]. Это выдвигает задачу создания эффективных процессов непосредственной переработки метана в ценные продукты — метанол, формальдегид, низшие олефины и т. д.

Наряду с большой практической важностью, проблема переработки метана представляет значительный научный интерес, так как связана с поисками возможности активации весьма устойчивой молекулы, реакционная способность которой существенно ниже, чем целевых продуктов.

Исследования процесса гетерогенно-каталитического окисления метана в полезные продукты можно условно разделить на два направления. Одно из них связано с получением ценных кислородсодержащих соединений — метанола и формальдегида. Это направление развивается уже довольно давно и здесь достигнуты определенные результаты в понимании механизма процесса, влияния природы активных центров катализаторов на их активность и селективность. Однако выходы полезных продуктов на стабильно работающих катализаторах не превышают 3% по метанолу и 5—8% по формальдегиду при окислении метана кислородом или воздухом и без добавок различных соединений (окислы азота, галогенпроизводные) в качестве окислителей и инициаторов. Таким образом, при гетерогенно-каталитическом окислении метана пока не удалось достичь существенного увеличения выходов ценных кислородсодержащих соединений по сравнению с гомогенным окислением.

Второе направление — каталитическая окислительная конденсация метана в высшие углеводороды (в основном в этан, этилен, пропилен и ацетилен) — начало развиваться сравнительно недавно, около 5 лет тому

назад. Тем не менее за это весьма короткое время было разработано значительное количество эффективных катализаторов, позволяющих, например, получать выход углеводородов C_2 до 30% на пропущенный метан.

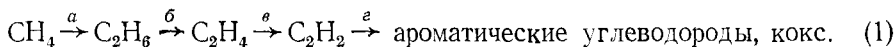
Был достигнут также определенный прогресс в понимании механизма окислительной конденсации метана, предложены стадийные схемы и простейшие кинетические модели, позволяющие объяснить закономерности протекания процесса с учетом гомогенных стадий, в которых участвуют радикалы $CH_3\cdot$ и $CH_3O_2\cdot$.

Следует подчеркнуть, что процесс окисления метана на большинстве катализаторов включает, по-видимому, стадию гетерогенного зарождения радикалов $CH_3\cdot$ и стадии их дальнейшего превращения как в газовой фазе, так и на поверхности. Поэтому представляется целесообразным дать краткий обзор исследований по газофазному окислению метана, прежде чем перейти к рассмотрению работ по его гетерогенно-каталитическому окислению. Среди последних наибольшее внимание будет уделено работам по окислительной конденсации — наиболее перспективному, по нашему мнению, направлению в области селективного каталитического окисления метана.

II. ПРЕВРАЩЕНИЯ МЕТАНА В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

Наиболее подробно в настоящее время изучены гомогенные процессы превращения метана в газовой фазе; исследования в этом направлении ведутся в течение многих десятков лет, результаты их обобщены в ряде обзоров (см., например, [3—5]) и продолжают пополняться новыми данными.

Из-за высокой термодинамической стабильности метана его превращения, например в высшие углеводороды, при относительно низкой температуре невозможны из-за практически полного сдвига равновесия в сторону метана [6]. При повышении температуры равновесие смещается и появляется возможность образования заметных количеств углеводородов. Установлено [3], что пиролиз метана протекает при температурах выше 700° по схеме:



Первичным радикалом, образующимся в системе, является $CH_3\cdot$:



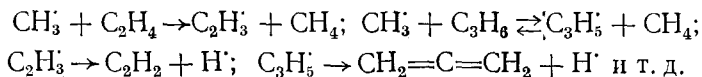
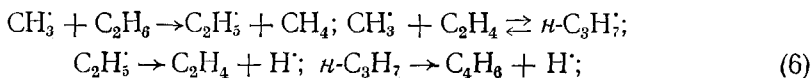
Энергия активации реакции (2) составляет 90—107 ккал/моль. Иницирующее действие оказывают примеси других углеводородов, а также галогенов и кислорода.

За стадией зарождения (2) следуют стадии развития и обрыва цепей, которые упрощенно можно представить в виде



Для брутто-стадий b , c , и d в схеме (1) эффективные энергии активации составляют соответственно 64—90, 35—65 и 22—50 ккал/моль, что указывает на более высокую реакционную способность продуктов конденсации по сравнению с исходным метаном.

Согласно [7], углеводороды C_2 , C_3 образуются через целый ряд радикальных стадий:



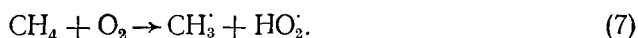
В той же работе путем численного расчета показано, что концентрация радикалов $\text{CH}_3\cdot$ более чем на порядок превышает суммарную концентрацию всех остальных радикалов. Рассчитанные кривые образования молекулярных продуктов при 765° хорошо описывают экспериментальные данные [8, 9]: при временах реакции до 500 с максимальную концентрацию из всех углеводородных продуктов имеет этан, при больших временах — этилен; если время реакции превышает 2200 с, концентрация пропилена выше концентрации этана и при любых временах концентрация пропилена в 3—4 раза выше концентрации ацетилена. Алканы тяжелее этана (пропан, бутан и т. д.) не образуются.

Скорость превращения метана существенно увеличивается при наличии развитой поверхности, по-видимому, за счет ускорения стадии иницирования. На углеродной поверхности, а любая поверхность оказывается покрытой углеродом при протекании пиролиза с отложением кокса [3], эффективная энергия активации стадии иницирования может снижаться примерно до 50 ккал/моль [10]. Изменение состава поверхности в ходе процесса может влиять на его скорость и направление. Так, в присутствии MgO [11] при 900°C конверсия метана снижается с 22 до 8% в течение первых 6—7 ч, после чего сохраняет стационарное значение; одновременно выход углеводородов возрастает с 0,8 до 2,4%. Если при времени контакта менее 3 с образования углеводородов в пустом кварцевом реакторе не наблюдается, то при его увеличении до 10 с выходы углеводородов на закоксованной поверхности MgO и в пустом кварцевом реакторе близки.

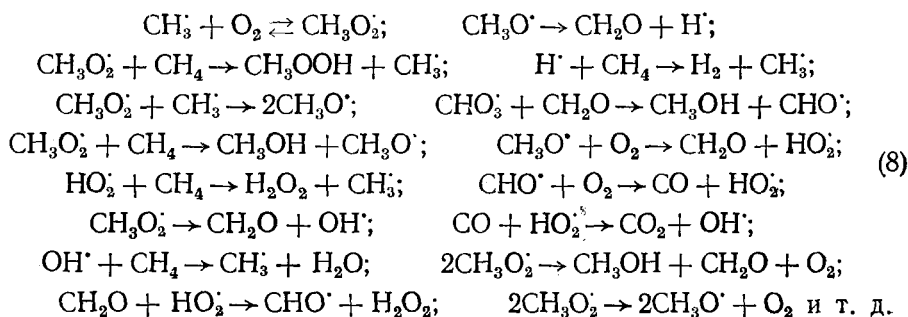
Необходимо еще раз подчеркнуть, что достижение значительных выходов углеводородных продуктов конденсации метана даже при относительно высоких температурах ($700\text{--}900^\circ\text{C}$) ограничивается неблагоприятным положением равновесия. Термодинамический запрет на превращение метана снимается в окислительных процессах, протекающих с уменьшением свободной энергии.

Закономерности гомогенного окисления метана по сравнению с другими углеводородами изучены наиболее полно [12]. Процесс этот является сложным, протекает по цепному разветвленному механизму и включает несколько десятков стадий. В настоящее время предложен целый ряд кинетических моделей для описания гомогенного окисления метана (например, [13—17]). Каждая из них соответствует определенным условиям его протекания (диапазону температур и давлений, концентрации компонентов реакционной смеси, макрокинетическим особенностям системы).

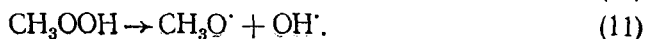
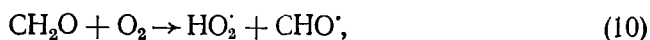
Во всех предложенных схемах полагают, что зарождение цепи происходит в стадии, которая характеризуется энергией активации около 50 ккал/моль [18]:



Продолжению цепи служат стадии:



К разветвлению цепи приводят стадии:



Обрыв цепей может происходить в стадиях (4) и (5), а также в результате гибели активных частиц (HO_2^\cdot , $\text{CH}_3\text{O}_2^\cdot$, CH_3^\cdot , OH , H_2O_2 , CH_3OOH) на стенках реактора. Часто кинетические параметры процессов гибели на стенках неизвестны и их оценивают по соответствию результатов численного эксперимента опытным данным (см., например, [14]). Константы скоростей большинства гомогенных стадий, найденные различными методами, имеются в литературе [19—22].

Накопленные данные о гомогенных газофазных процессах окисления метана показывают, что образующиеся при окислении продукты парциального окисления (CH_2O , CH_3OH) обладают в условиях процесса большей реакционной способностью по сравнению с метаном и претерпевают дальнейшие последовательные превращения до продуктов глубокого окисления. В результате при 500—600°С выход формальдегида не может превышать 0,5% на пропущенный метан [13]. Для получения метанола требуется повышение давления до десятков атмосфер [5, 17, 23]; выход CH_3OH при этом может достигать нескольких процентов в расчете на пропущенный метан при 400—600°С.

III. ГЕТЕРОГЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ МЕТАНА

Наиболее реальным способом повышения выхода целевых продуктов может быть окисление метана в присутствии гетерогенных катализаторов. Однако в течение длительного времени попытки создания эффективных катализаторов превращения метана в ценные продукты на основе традиционных каталитических систем не приводили к успеху; в присутствии переходных металлов и их оксидов (см., например, [24—26]) протекает главным образом глубокое окисление метана; цеолитные катализаторы также обладают низкой эффективностью в отношении парциального окисления в присутствии кислорода [27].

В последние годы, однако, был достигнут определенный прогресс в поиске катализаторов и условий проведения процесса парциального окисления метана.

1. Парциальное окисление метана в кислородсодержащие соединения

Выше отмечалось, что при повышенных давлениях удается направить процесс газофазного окисления метана в сторону CH_3OH . Применение катализаторов на основе оксидов Zn, Cd и Ni, представляющих собой твердые растворы [28], и использование высокого давления (до 100 атм) [29] позволяет получить выход CH_3OH до 2% на пропущенный метан при селективности около 80%. Эта система, как и другие гетерогенные катализаторы [5], не дает существенного повышения выхода метанола по сравнению с гомогенным окислением.

В реакции окисления метана в формальдегид был исследован широкий круг оксидных и фосфатных каталитических систем [30, 31]. Высокой селективностью по CH_2O обладают катализаторы, слабо восстанавливающиеся водородом (SiO_2 , BPO_4 , AlPO_4). Наиболее активны по CH_2O катализаторы, обладающие высокой кислотностью, что связывают с более легкой десорбцией продукта с их поверхности. В изученном ряду оптимальным катализатором является фосфат олова [32], на котором в режиме циркуляции реакционной смеси с вымораживанием продукта в цикле выход CH_2O может достигать 16%. В проточном режиме за один проход выход CH_2O не превышает 2% [33].

При использовании в качестве катализатора алюмосиликатов (содержание Al_2O_3 10—11%), модифицированных добавками оксидов металлов (Fe, Zr, V, Ni, Mo, Cu, Cd, Bi, Cr) [34] также удается повысить выход CH_2O (1,9% на пропущенный метан на алюмосиликате, содержащем 1,5% Fe_2O_3). Максимальный выход CH_2O (2,6%) получен на алюмосиликате с добавкой 2% фосфата церия и 0,05—0,06% P_2O_5 при 750°С. В присутствии этого катализатора удается снизить температуру реакции примерно на 100°С при одновременном увеличении выхода CH_2O до 5—5,5% благодаря введению в зону контакта 0,2—0,5% $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ [35].

К увеличению выхода CH_2O приводит также добавление в поток реагентов галогенсодержащих соединений. Описаны катализаторы, содержащие нанесенные оксиды переходных металлов (Ce, Mo, V, Fe, Co) [36]. Они позволяют при $450\text{--}600^\circ\text{C}$ и добавлении в исходную смесь до 1 моля HCl на 1 моль CH_4 получать выход CH_2O до 15% на пропущенный метан.

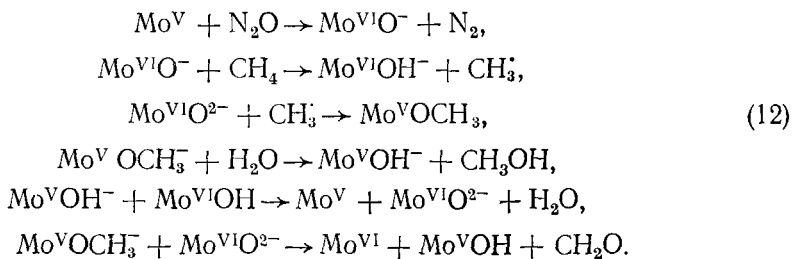
При использовании нанесенного палладиевого катализатора (0,5% оксида на Al_2O_3) [37] введение в поток смеси воздуха с метаном (5:1) 5 мол.% (по отношению к метану) CH_2Cl_2 приводит к снижению конверсии метана при 475°C с 20 до 13% и одновременному увеличению выхода CH_2O от 0 до 6%. Эксперименты с введением CH_2Cl_2 в смесь CH_2O с воздухом показали, что при этом происходит подавление последовательного окисления формальдегида.

Подробное исследование парциального окисления метана до CH_2O [38] методами раздельного калориметрирования и ЭПР с вымораживанием радикалов показало, что в присутствии силикагеля КСК и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ процесс протекает частично в объеме газовой фазы. Обоснована гетерогенно-гомогенная схема окисления метана, согласно которой газофазные процессы ведут к снижению селективности по CH_2O . Низкая селективность процесса на Al_2O_3 объясняется высокой скоростью последовательного превращения формальдегида в оксиды углерода за счет доокисления и разложения на CO и H_2 . Изучено влияние модифицирования силикагеля добавками ZnO , SrO , CdO , B_2O_3 , Al_2O_3 , CeO_2 , Bi_2O_3 , V_2O_5 , MoO_3 и WO_3 на выход продуктов окисления метана. Максимальный выход CH_2O (до 3,6%) получен на образце, модифицированном ZnO .

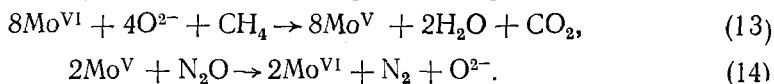
Недавно появилось сообщение [39] о создании сложного катализатора, содержащего оксиды Fe, Mo, Ni, Mg и Bi на SiO_2 , который позволяет при 650°C получать CH_2O окислением метана с селективностью 86,5% при конверсии 8,9%.

Существенного увеличения выхода кислородсодержащих продуктов парциального окисления метана удается добиться при использовании в качестве окисляющего агента N_2O . Замена O_2 на N_2O приводит к возрастанию конверсии метана на катализаторе 2% $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ [40, 41] при 550°C с 0,5 до 6%; селективность по CH_3OH и CH_2O при этом составляет соответственно 38 и 55%. Максимальный выход продуктов парциального окисления метана наблюдается при добавлении в исходную смесь воды: при $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0,18\text{--}0,20$ атм, конверсия метана составляет 26% при селективности по CH_3OH и CH_2O соответственно 80 и 19%, тогда как в отсутствие воды конверсия равна примерно 4% при суммарной селективности около 60%. В режиме термопрограммированной десорбции после напуска при 25°C последовательно N_2O и CH_4 на предварительно восстановленный образец, содержащий ионы Mo(V) [41], при относительно низких температурах ($100\text{--}200^\circ\text{C}$) выделяются C_2H_6 и C_2H_4 ; максимальное выделение CH_3OH происходит при температуре выше 450°C . Следовые количества углеводородов C_2 присутствуют в реакционной смеси и в условиях непрерывной подачи смеси CH_4 с N_2O [40, 41].

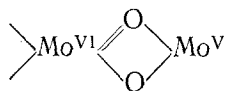
Предполагаемый механизм процесса включает следующие стадии, приводящие к образованию CH_3OH и CH_2O [43]:



К неселективному окислению могут приводить процессы



Предполагают, что активный центр имеет структуру:



Отмечено [42] различие в поведении поверхностных групп CH_3O^- на нанесенном MoO_3 , где они превращаются, согласно приведенной выше схеме (12), и на MgO , где единственным путем их превращения является разложение на CO и H_2 [44]. Не исключается также возможность образования CH_3OH путем взаимодействия радикалов CH_3^\cdot с водой или группами $\text{Si}-\text{OH}$ [43].

Показано [45], что на катализаторе 2% $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ механизм образования CH_2O при температурах ниже и выше 540°C различается. Существует возможность как непосредственного образования CH_2O из групп CH_3O^- , так и последовательного превращения метанола в формальдегид; эффективные энергии активации (E_a) этих двух процессов составляют соответственно 82 ± 4 и 41 ± 4 ккал/моль (последняя величина практически совпадает с E_a образования CH_3OH , которая равна 40 ± 2 ккал/моль).

Катализатор 2% $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$, в котором нанесенный компонент содержится в виде субмонослойного покрытия изолированными ионами ванадия [46], также проявляет активность в образовании продуктов парциального окисления метана в присутствии N_2O [47]. Эта система является более низкотемпературной по сравнению с $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$; E_a образования CH_3OH и CH_2O составляют соответственно 40 ± 4 и 22 ± 2 ккал/моль. Отмечено различие механизмов образования CH_2O на указанных системах: в случае $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ отсутствует последовательное превращение CH_3OH в CH_2O и формальдегид образуется только в ходе параллельного процесса дегидрирования поверхностных групп CH_3O^- .

В работе [48] предполагается возможность превращения групп CH_3O^- на катализаторах $\text{V}_2\text{O}_5-\text{SnO}_2$ как в CH_2O (в отсутствие воды) и CH_3OH (в присутствии воды), так и в C_2H_6 . В присутствии N_2O при 550°C селективность по CH_2O на этих катализаторах может достигать 92,2% при конверсии метана 2,6%. В отсутствие N_2O метан может окисляться кислородом катализатора до CH_2O с селективностью около 80%, причем активность постепенно падает.

Увеличение выхода продуктов парциального окисления метана в присутствии N_2O в качестве окислителя связывают с образованием на поверхности катализаторов ион-радикалов O^- , способствующих отрыву атома H от молекулы метана [49].

Следует отметить, что при замене O_2 на N_2O может меняться направление процесса окисления метана. Так, на цеолитных катализаторах при использовании O_2 образуются главным образом оксиды углерода [27]; замена O_2 на N_2O приводит к образованию ароматических углеводородов, суммарный выход которых при 400°C на декатионированном цеолите с отношением $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 = 1 : 68$ может достигать 10% при конверсии метана 25% [50]. С уменьшением степени декатионирования выход углеводородов снижается [51].

Как уже отмечалось, на оксидных и цеолитных катализаторах при использовании в качестве окислителя O_2 не удастся добиться значительного выхода продуктов парциального окисления метана. Однако в последнее время достигнут серьезный прогресс в осуществлении другого процесса — окислительной конденсации метана с получением углеводородов C_2 и выше.

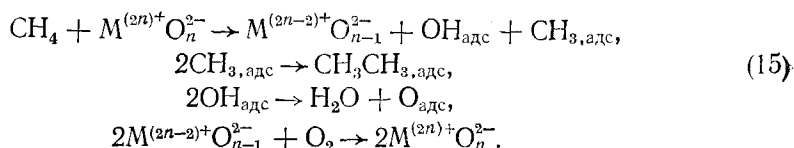
2. Окислительная конденсация метана

а) Попеременное окисление — восстановление оксидных систем

По-видимому, впервые возможность получения с заметным выходом продуктов окислительной конденсации метана была показана в патентной работе [52]. Процесс осуществляют при подаче метана на твердые контакты, содержащие 0,01—0,2% металла VIII или IB групп, оксиды

Сг, Мо или W, Ba, La и другие на носителях MgO, TiO₂, ZrO₂, Al₂O₃. В частности, подача метана при температуре около 700°С на образец, полученный обработкой γ-Al₂O₃ последовательно растворами азотнокислых солей Mg, Ba и Сг с промежуточным прокаливанием, а затем раствором H₂PtCl₆, позволяет получить 8% C₂H₄, 3,2% C₂H₆, 0,056% C₄H₈ и 14,4% бензола. Кроме того, 19,3% метана превращается в продукты уплотнения, из которых при обработке парами воды или O₂ образуются C₂H₄ и C₆H₆. Предложенная схема процесса включает образование на поверхности дегидрированных форм вплоть до кокса и дальнейшее их взаимодействие с CH₄ с образованием высших углеводородов.

Авторы [53] исследовали образование этана и этилена при попеременном напуске метана и воздуха на оксиды металлов, нанесенные на α-Al₂O₃. Наиболее активными и селективными при 800°С оказались оксиды Mn, Cd, Sb, Tl, Pb и Mg. Суммарный выход углеводородов C₂ на наилучшем образце, содержащем марганец, составил 5% на пропущенный метан при конверсии 11%. Предложена схема образования продуктов окислительной конденсации:



Аналогичные процессы получения продуктов окислительной конденсации метана при раздельной подаче на твердый контакт метана и кислорода описаны в патентной литературе [54—61]. Активная фаза применяемых контактов содержит оксиды Mn, Sb, In, Ge, Pb, Sn, Bi с добавками катионов щелочных или щелочноземельных металлов и фосфат-ионов на носителях. Селективность по сумме углеводородов в первых циклах окисления — восстановления может превышать 80% при конверсии метана около 15% [55]. Катализатор Mn/γ-Al₂O₃ характеризуется значительно меньшей селективностью, чем Mn/SiO₂ [62]. В последнем случае из катализатора может быть обратимо удалено 0,4±0,05 г-атома кислорода на 1 г-атом Mn. Увеличение селективности и стабильности катализатора 15% Mn/SiO₂ при модифицировании его добавкой 5% Na₄P₂O₇ [63] объясняют понижением кислотности и изменением фазового состава. Введение в поток метана галогенсодержащих соединений (например, CH₃Cl) позволяет увеличить селективность до 85—93% при конверсии до 29% [60].

Хотя в описанных процессах удается добиться значительного выхода продуктов окислительной конденсации метана, они обладают двумя существенными недостатками: трудностью практического осуществления попеременной подачи реагентов и постепенной (в ряде случаев весьма быстрой) потерей твердым контактом активности.

б) Осуществление процесса в непрерывном режиме

Вслед за работами, в которых описывалось протекание окислительной конденсации метана за счет использования кислорода решетки оксидных систем, появились данные о катализаторах, позволяющих вести процесс в непрерывном режиме. Для этого применяют системы, которые ранее использовались в качестве источников решеточного кислорода (оксиды Mn, Sn, In, Ge, Pb, Sb, Bi, Pr, Tl, Cd на носителях, промотированные щелочными или щелочноземельными металлами и стабилизированные фосфат-ионами) [64—67]. Например, при подаче на катализатор, содержащий по 10% Mn (в виде оксидов) и Na₄P₂O₇ на SiO₂, смеси CH₄:воздух=1:1 при 800°С конверсия метана может достигать 24,1% при суммарной селективности по углеводородам C₂ 57% [64].

Если в качестве окислителя используют N₂O, то при конверсии метана 28,4% селективность по сумме углеводородов C₂ и выше может достигать 68% (800°С, катализатор — 12,5% NaMnO₄ на MgO) [65].

В случае нанесенных катализаторов, содержащих PbO, наибольший выход углеводородов получают при использовании в качестве носителя Al_2O_3 [68]. При 740°C , давлениях CH_4 и O_2 в исходной смеси 0,7 и 0,07 атм соответственно и практически полном превращении O_2 селективность катализаторов $\text{PbO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ растет с увеличением содержания PbO, достигая максимальной величины 57,7% (по сумме углеводородов C_2 , C_3) при концентрации PbO 36%. Введение 2% Na_2O в катализатор $\text{PbO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ приводит к повышению селективности по углеводородам с 12,9 до 35,4%. Селективность катализаторов на разных носителях убывает в ряду $\text{SiO}_2 > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{алюмосиликаты}$, но активность систем на основе SiO_2 весьма низка.

Еще более эффективны катализаторы, полученные при нанесении PbO на носители, обладающие высокой щелочностью (MgO , CaO , $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$) [69]. На катализаторе 5% PbO/MgO при 750°C конверсия метана и селективность по углеводородам C_2 составляют соответственно 13 и 72% [70]. Авторы [69, 70] подчеркивают влияние основности носителя на эффективность окислительной конденсации.

При длительной работе катализаторов $\text{PbO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ при 800°C за 30 ч селективность снижается с 40 до 7% [71], что связывают с возможным уносом свинца.

В ряду катализаторов, содержащих оксиды Ga, In, Tl на алюмосиликатном носителе (19 мол.% SiO_2), наибольший выход углеводородов C_2 (2,3%) наблюдается для таллиевого катализатора [72]. Катализаторы на алюмомагнетных носителях (20—50 мол.% MgO) обладают более высокой активностью.

В работах [73—78] впервые описаны и подробно исследованы катализаторы окисления нового типа, не содержащие ионов металлов с переменной степенью окисления, на основе щелочноземельных оксидов, модифицированных катионами щелочных металлов с близкими (или меньшими) ионными радиусами. Эти катализаторы обладают высокой активностью и селективностью в реакции окислительной конденсации метана, что связывают с возможностью образования дефектов замещения в катионной подрешетке и возникновением центров типа Li^+O^- , которые могут участвовать в активации молекул метана. Так, на катализаторе 7% Li/MgO , полученном пропиткой MgO раствором Li_2CO_3 и последующим прокаливанием, при 720°C и содержании в исходной смеси 58 и 36 мм рт. ст. CH_4 и O_2 соответственно выход углеводородов C_2 достигает 19,4% (на MgO выход равен 1%) и уменьшается с ростом концентрации реагентов в исходной смеси при неизменном их соотношении [73]. При увеличении относительного количества CH_4 селективность растет, а конверсия снижается. В следовых количествах образуются CH_3OH и CH_2O . Высокой эффективностью обладает и катализатор 15% Na/CaO (селективность по углеводородам 52% при конверсии метана 22%). Если же ионный радиус щелочного катиона больше, чем щелочноземельного, каталитические свойства системы значительно хуже: на катализаторе 20% Na/MgO конверсия метана составляет 12%, а селективность по углеводородам 18% [77].

Показано, однако, что в ряду катализаторов, полученных пропиткой MgO растворами нитратов металлов (щелочных, щелочноземельных, переходных и т. д.), наиболее эффективными являются образцы, содержащие более 10% Na_2O : выход углеводородов C_2 достигает при $750\text{—}800^\circ\text{C}$ 19,5—22,4% на пропущенный метан при концентрации его в исходной смеси около 3% ($\text{CH}_4:\text{O}_2=2:1$) [79]. При таком способе введения добавки катализаторы, содержащие Li, обладают более низкой эффективностью (выход углеводородов C_2 при 750°C около 9%). Высокую эффективность Na-содержащих катализаторов объясняют влиянием Na^+ на структуру MgO .

В результате исследования большого числа оксидов металлов [80] был сделан вывод о том, что наибольшую селективность проявляют оксиды редкоземельных металлов (за исключением Ce, Pr и Tb). Среди них

наиболее эффективен Sm_2O_3 , на котором селективность по C_2H_6 при низких концентрациях O_2 (1,6%) может достигать при 700°C 100% [81].

Модифицирование Sm_2O_3 ионами щелочных металлов, достигаемое пропиткой катализатора растворами их карбонатов с последующим прокаливанием, приводит к увеличению выхода углеводородов C_2 [82]. Оптимальным является образец, содержащий 10 мол.% Li_2O , на котором выход углеводородов C_2 достигает 21% по сравнению с 12% для немодифицированного Sm_2O_3 (750°C , давления CH_4 и O_2 в исходной смеси 50 и 20 мм рт. ст. соответственно).

Модифицирование Sm_2O_3 20 мол.% LiCl вместо Li_2CO_3 [82] приводит к увеличению выхода C_2H_4 примерно в 1,5 раза (до 16,8%) при незначительном снижении суммарного выхода углеводородов C_2 . Однако такой катализатор (как и другие системы на основе Sm_2O_3) наиболее эффективно работает при низких концентрациях CH_4 и O_2 : при 750°C , суммарном давлении 1 атм и соотношении $\text{CH}_4:\text{O}_2=5:2$ увеличение концентрации CH_4 в исходной смеси с 5 до 40% приводит к снижению выхода углеводородов C_2 с 15,6 до 7,2% за счет падения селективности с 63,4 до 26,9%.

Оксиды других редкоземельных элементов также проявляют более высокую эффективность при низких концентрациях реагентов: в присутствии La_2O_3 снижение давления метана в исходной смеси с 313 до 132 мм рт. ст. (p_{O_2} соответственно 8,4 и 15 мм рт. ст.) приводило к увеличению выхода углеводородов C_2 с 2,53 до 4,4% [83].

В этом отношении более предпочтительным является алюминат лантана [84], эффективно работающий в концентрированных смесях: при 710°C в смеси метана с воздухом (1:1) выход углеводородов C_2 составляет 12,5% при конверсии метана 25,3%. Недостатком этого катализатора является его низкая температурная устойчивость: уже при 800°C он снижает активность и селективность, что связывают с потерей им аморфной структуры [85].

Интересные данные получены при исследовании оксидов переходных металлов (Ti , Cr , Mn , Fe , Co , Ni , Cu , Zn), модифицированных соединениями щелочных металлов [86—88]. Наилучшими каталитическими свойствами обладают системы, содержащие LiCl : если немодифицированный оксид Ni ведет только глубокое окисление, то при добавлении LiCl общий выход углеводородов C_2 при 750°C и исходных концентрациях CH_4 и O_2 соответственно 5 и 2% достигает 28,9% при выходе C_2H_4 26,2%. В тех же условиях на катализаторе 20% LiCl/MnO_2 выходы C_2H_4 и C_2H_6 составляют соответственно 28,1 и 2,5%. С ростом концентрации реагентов в исходной смеси в 10 раз выход углеводородов C_2 снижается примерно в 1,5 раза [85].

Серьезным недостатком катализаторов, содержащих галогениды щелочных металлов, является их быстрая дезактивация: образцы на основе оксидов Sm , Ni , Mn , содержащие LiCl , дезактивируются в течение нескольких часов. Одновременно падает отношение $\text{C}_2\text{H}_4/\text{C}_2\text{H}_6$. Дезактивацию связывают с уносом хлора из катализатора, так как в реакционной смеси зафиксировано присутствие CH_3Cl , количество которого снижается симбатно с потерей активности [87].

Как уже отмечалось, в присутствии N_2O окислительная конденсация метана в присутствии цеолитных катализаторов идет в направлении образования ароматических углеводородов [50, 51], в то время как окисление кислородом приводит к получению оксидов углерода [27]. Модифицирование цеолитов марганцем способствует проявлению ими каталитической активности в отношении окислительной конденсации метана в присутствии O_2 в углеводороды C_2 [89, 90]. Наилучшие показатели достигаются при использовании Mn -содержащих катализаторов на основе цеолита NaH-ЦВК ($\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3=71$): при 750°C и соотношении $\text{CH}_4:\text{воздух}=0,83:1$ выход углеводородов C_2 составляет 9,5%.

Таким образом, в настоящее время известен целый ряд каталитических систем, проявляющих активность в реакции окислительной кон-

денсации метана. Однако известные катализаторы обладают рядом недостатков, препятствующих их практическому использованию:

1) все они проявляют оптимальную эффективность при высоких температурах ($>700^{\circ}\text{C}$), что усложняет аппаратное оформление процесса;

2) наиболее эффективные катализаторы хорошо работают в смесях с низкой концентрацией CH_4 и O_2 ; в результате даже при значительном выходе целевых продуктов в расчете на пропущенный метан их концентрация в реакционной смеси низка и это препятствует их выделению известными методами [91];

3) активность и селективность ряда катализаторов быстро падают в процессе работы в связи с уносом активных компонентов; другие катализаторы неустойчивы к перегревам, неизбежным при реализации этого сильно экзотермического (при относительно небольшой селективности) процесса в крупном реакторе.

Выяснение причин указанных недостатков и поиск возможных путей их устранения требуют изучения механизма процесса.

3. Представления о механизме окислительной конденсации метана

Имеющиеся в литературе сведения о механизме процесса окислительной конденсации метана касаются следующих вопросов: 1) природы стадии активации молекул CH_4 ; 2) механизма образования продуктов окислительной конденсации; 3) природы активных центров катализаторов.

О природе стадии активации молекулы метана в настоящее время, по-видимому, существует единое мнение: она включает диссоциацию C—H -связи с одновременным образованием поверхностной OH -группы и метильного фрагмента. Однако представления о состоянии этого фрагмента у разных авторов различны.

В работах [53, 67, 92, 93] предполагают, что в первой стадии образуется CH_3 -группа, связанная с поверхностью. С другой стороны, при изучении взаимодействия смесей $\text{CH}_4\text{—O}_2$ и $\text{CH}_4\text{—N}_2\text{O}$ с катализаторами окислительной конденсации метана при давлениях меньше 1 мм рт. ст. и температурах выше 450°C методом вымораживания зафиксирован выход в газовую фазу радикалов CH_3^{\cdot} , что указывает на возможность образования в этой стадии радикалов, не связанных с поверхностью [74—76, 83].

Возможность осуществления окислительной конденсации метана по гетерогенно-гомогенному механизму допускалась еще в одной из первых работ, посвященных этому процессу [94]. В [95] обнаружено образование радикалов в условиях каталитического окисления метана в широком диапазоне температур ($400\text{—}800^{\circ}\text{C}$) при атмосферном давлении и показано, что на более эффективном катализаторе (10 мол. % $\text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$) скорость образования радикалов значительно выше, чем на менее эффективном катализаторе ($0\text{-Al}_2\text{O}_3$). В работе [63] образование радикалов было зафиксировано методом свинцового зеркала при восстановлении системы 15 % $\text{Pb} + 5\%$ $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7/\text{SiO}_2$. Еще раньше объемное продолжение процесса окисления метана в присутствии Al_2O_3 и SiO_2 наблюдали методами раздельного калориметрирования и вымораживания радикалов [93], хотя в этой работе продуктами реакции были кислородсодержащие соединения.

Если оставить в стороне вопрос о путях образования продуктов окислительной конденсации метана в присутствии оксидных систем с нанесенными металлами группы Pt [52], то следует заключить, что, по мнению большинства исследователей, первичным продуктом процесса является этан. На это указывают зависимости выхода углеводородов от температуры и времени контакта в присутствии катализаторов на основе MgO [77, 96], катализаторов, содержащих Bi_2O_3 [67], PbO [68] и окислы РЗЭ [81, 83, 84], а также аналогичные данные, полученные при восстановлении систем Mn/SiO_2 метаном [62, 63]. В [97] отмечается, что

последовательность образования углеводородов C_2 , C_3 по схеме $CH_4 \rightarrow C_2H_6 \rightarrow C_2H_4 \rightarrow C_2H_2$, $C_3H_6 (\rightarrow C_3H_4)$ является общей закономерностью окислительной конденсации метана на окисдных катализаторах различной химической природы. Для ряда катализаторов наблюдается близость эффективных энергий активации образования этана — первичного продукта конденсации. Эта величина составляет $46,5 \pm 1,5$ ккал/моль [98], что весьма близко к энергии активации образования метильных радикалов в присутствии катализатора на основе MgO (42 ± 6 ккал/моль [74]).

Примерное совпадение распределения углеводородных продуктов при восстановлении метаном различных окисдных контактов [62, 63], по-видимому, не может служить доказательством гетерогенно-гомогенного механизма процесса. Более убедительным аргументом является близость скоростей образования радикалов и продуктов окислительной конденсации [74, 95]. О гомогенном образовании олефинов C_3 и C_4 в результате взаимодействия радикалов $CH_3\cdot$ соответственно с этиленом и пропиленом свидетельствует резкое увеличение их выхода при добавлении к метану, которым восстанавливались контакты низших олефинов [62, 63].

С другой стороны методом ИК-спектроскопии [71] получены сведения об образовании на поверхности катализаторов PbO/Al_2O_3 и Li/MgO неидентифицированных поверхностных соединений, которые, по мнению авторов, могут служить источниками или предшественниками этилена. Это означает, что может существовать параллельный путь образования C_2H_4 . Имеются также сведения, что на некоторых катализаторах (например, $LiCl/Al_2O_3$ [88]) метан превращается в этилен, без образования заметных количеств этана. Образование адсорбированных фрагментов CH_3 и CH_2 , а также этаноподобных структур наблюдали и методом КРС при адсорбции метана на окисленных металлических пленках при низких температурах [99].

Таким образом, существуют две точки зрения на механизм образования продуктов окислительной конденсации метана.

1) *Гетерогенная схема.* Активация метана сопровождается образованием поверхностных CH_3 -групп, связанных с ионами кислорода или металла, например в виде CH_3O^- [48] или $CH_3^o-M^{d+}$ [67]; взаимодействие этих групп на поверхности приводит к образованию этана, который последовательно превращается в этилен. Возможно параллельное образование этилена из поверхностных соединений [71].

2) *Гетерогенно-гомогенная схема.* Активация метана приводит к образованию свободных радикалов $CH_3\cdot$ (либо непосредственно, либо через промежуточное образование связанной с поверхностью CH_3 -группы [70]); при рекомбинации радикалов $CH_3\cdot$ в газовой фазе образуется этан, последовательно превращающийся в этилен в результате окислительного дегидрирования на катализаторе.

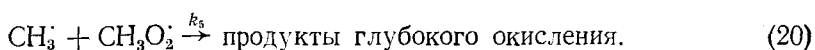
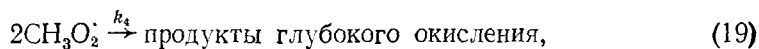
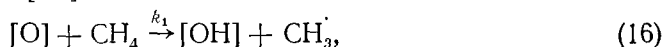
Выбор между этими двумя альтернативными схемами является принципиальным как с точки зрения установления истинного механизма процесса, так и с точки зрения создания эффективных катализаторов. Если справедлива гетерогенная схема, то катализатор должен обладать оптимальными адсорбционными свойствами, обеспечивающими связывание CH_3 -фрагментов в необходимой форме и возможность осуществления их взаимодействия с образованием этана (или его адсорбированного предшественника). Кроме того, имеющийся на поверхности катализатора кислород не должен быть слишком активным, чтобы не происходило окисление связанных углеводородных фрагментов до CO и CO_2 . В этом случае представляется существенным рассмотрение природы катализатора с точки зрения его способности переводить CH_3 -группы в электронодефицитное, нейтральное или электроноизбыточное состояния [70, 100]. Отсюда вытекает концепция подбора катализаторов на основании их кислотно-основных свойств [101]. Как уже отмечалось, в целом ряде случаев наблюдается прямая корреляция эффективности катализаторов с их основностью.

С другой стороны, согласно гетерогенно-гомогенной схеме эффективность катализатора определяется его способностью генерировать радикалы $\text{CH}_3\cdot$ в газовой фазе. При этом существенное значение для дальнейшего протекания процесса приобретают возможные гомогенные превращения, ведущие к образованию как целевых продуктов (рекомбинация $\text{CH}_3\cdot$ -радикалов), так и кислородсодержащих соединений, взаимодействие метильных радикалов с O_2 с образованием радикалов $\text{CH}_3\text{O}_2\cdot$ [77, 83, 95].

В настоящее время более вероятной представляется гетерогенно-гомогенная схема процесса. В ее пользу говорят экспериментальное обнаружение радикалов, образующихся при окислении метана в присутствии различных оксидных катализаторов, прямая корреляция выхода радикалов и эффективности катализаторов и близость скоростей образования радикалов и углеводородных продуктов.

Присутствующие на поверхности катализаторов соединения и фрагменты, наличие которых доказано спектральными методами, могут и не быть предшественниками продуктов окислительной конденсации, а приводить к глубокому окислению. Нет и надежных доказательств существования параллельного процесса образования этилена, поскольку в тех случаях, когда на катализаторах образуются значительные количества C_2H_4 при малом выходе C_2H_6 , не приводятся зависимости выхода продуктов от температуры и времени контакта. На всех исследованных образцах при малых конверсиях первичным углеводородным продуктом является этан [97], как это и должно быть согласно гетерогенно-гомогенной схеме.

Эта модель позволяет объяснить и другую общую закономерность — возрастание селективности с ростом температуры при малых конверсиях. На начальном этапе процесса, когда единственным углеводородным продуктом является этан и его последовательными превращениями можно пренебречь, совокупность реакций, протекающих в газовой фазе, можно свести к стадиям [95]:



Анализ этой схемы в предположении о равновесии стадии (18) и квазистационарности по сумме радикалов $\text{CH}_3\cdot$ и $\text{CH}_3\text{O}_2\cdot$ дает возможность получить выражение для предельной селективности ($S_{\text{пр}}$), обусловленной только процессами, протекающими в газовой фазе, если поверхность катализатора участвует лишь в стадии генерации радикалов (16) и на ней не происходит параллельное глубокое окисление:

$$S_{\text{пр}} = \left[1 + K_3 p_{\text{O}_2} \left(\frac{k_4}{k_2} K_3 p_{\text{O}_2} + \frac{k_5}{k_2} \right) \right]^{-1},$$

где p_{O_2} — парциальное давление кислорода; K_3 — константа равновесия стадии (18); k_2 , k_4 , k_5 — константы скоростей стадий (17), (19) и (20) соответственно.

Приведенное выражение описывает и зависимость $S_{\text{пр}}$ от температуры: поскольку с ростом температуры равновесие (18) сдвигается влево, величина $S_{\text{пр}}$ возрастает. Экспериментальные данные [95] показывают, что на всех изученных катализаторах при малых конверсиях наблюдаемая селективность ниже $S_{\text{пр}}$. Это указывает на существование параллельного канала гетерогенного глубокого окисления. Анализ показывает, что эффективная энергия активации гетерогенного глубокого окисления как правило ниже энергии активации образования этана, что является

дополнительным фактором роста селективности с увеличением температуры.

Относительно природы активных центров катализаторов в литературе отсутствует единая точка зрения, что отражает отсутствие единства взглядов на механизм стадии активации метана. Если допустить, что на поверхности имеются связанные CH_3 -группы, образующие в конечном счете целевые продукты, то катализаторы должны обладать бифункциональностью [67, 70], а именно окислительной способностью (для разрыва связи $\text{C}-\text{H}$), и основностью (для предотвращения дефицита электронной плотности у CH_3 -группы). Высказывается также мнение [101], что наличие нуклеофильных (основных) центров необходимо для стабилизации протона и компенсации энергии, затрачиваемой на гетеролитический разрыв связи $\text{C}-\text{H}$ в стадии активации молекулы CH_4 ; в этом случае окислительные центры поверхности должны обеспечивать отрыв электрона от группы CH_3^- и перевод ее в электронейтральное состояние.

Авторы, которые придерживаются гетерогенно-гомогенной схемы [73—77, 81, 102—104], рассматривают лишь природу окислительных центров, способствующих гомолитическому разрыву связи $\text{C}-\text{H}$. Поскольку окислительные центры фигурируют в обеих схемах, укажем типы таких центров, обсуждаемые в литературе:

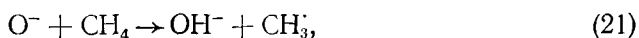
— кислород, связанный с легко восстанавливаемыми катионами [53]; на участие кислорода этого типа в процессе указывает возможность получения продуктов окислительной конденсации как при попеременном окислении — восстановлении, так и в условиях непрерывного катализа на одних и тех же системах;

— ионы кислорода O^- , существующие в виде ионных пар M^+O^- (M^+ — ион щелочного металла) в катализаторах на основе оксидов щелочноземельных металлов, модифицированных щелочными катионами [73—78]; образование центров такого типа становится возможным в оксидах щелочноземельных металлов в результате термоактивированного переноса электрона с анниона кислорода на катион металла или из-за наличия ваканси в соседнем катионном узле [74, 76]; наличие центров O^- предполагается и в Sm_2O_3 [81];

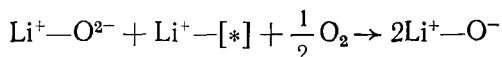
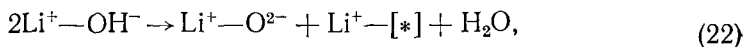
— ионы O^{2-} с пониженной координацией в оксидах Pb , Bi и Mg [76]; возможно, что этот тип центров идентичен первым двум типам как в случае PbO и Bi_2O_3 [53], так и в случае щелочноземельных оксидов [105];

— пероксид-ионы O_2^{2-} [98, 103, 104], стабилизация которых возможна в системах, содержащих катионы щелочных и щелочноземельных металлов с большими ионными радиусами [106].

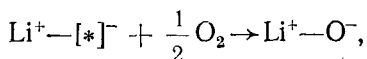
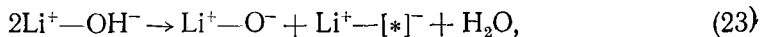
По аналогии с газофазным процессом:



протекающим с высокой скоростью уже при комнатной температуре, предполагают, что энергия активации подобной реакции с участием ионов O^- поверхности катализатора Li/MgO также мала [77]. Высокую наблюдаемую энергию активации образования этана ($55 \pm 1,6$ ккал/моль) и связанное с ней возрастание селективности с ростом температуры объясняют трудностью реактивации поверхностного центра по схеме:



или



где $[*]$ — кислородная вакансия; $[*]^-$ — кислородная вакансия с захваченным ею электроном.

Эта схема, однако, не согласуется с наблюдавшимся теми же авторами [74, 75] явлением затухания процесса образования радикалов по реакции типа (16) при использовании в качестве окислителя N_2O (в присутствии O_2 затухание не происходит) поскольку заполнение кислородных вакансий, образующихся в результате дегидроксилирования по схемам (22) и (23), должно идти в присутствии N_2O по крайней мере не менее эффективно, чем в присутствии O_2 .

О затрудненности процесса реокисления N_2O свидетельствуют и данные [107]: при замене O_2 в качестве окислителя на N_2O конверсия CH_4 в присутствии катализатора Sm_2O_3 существенно снижается. Одновременно селективность при относительно низких температурах (ниже $680^\circ C$) в присутствии N_2O повышается, что вполне объяснимо в рамках гетерогенно-гомогенной схемы, так как процессы глубокого окисления в газовой фазе идут через радикалы $CH_3O_2^*$, образование которых в отсутствие молекулярного кислорода невозможно.

Что касается основности катализаторов, то, по-видимому, возможно альтернативное объяснение ее влияния на их эффективность в процессе окислительной конденсации метана. В [108] показано, что одним из путей образования продуктов глубокого окисления может быть распад формальдегида по реакции:



Как уже отмечалось, наиболее эффективно образование CH_2O при окислении метана протекает на катализаторах, обладающих высокой кислотностью [30—33]. Тогда увеличение селективности по углеводородам при введении щелочных добавок может быть связано с уменьшением вклада этого канала глубокого окисления из-за подавления кислотных центров [68].

Наряду с ростом селективности, при введении щелочных и щелочно-земельных катионов наблюдается и увеличение скорости образования продуктов окислительной конденсации метана [72, 98, 102]. Это связано с увеличением количества активных форм кислорода, например O^- (в щелочноземельных оксидах со щелочными добавками [73—78]) или O_2^{2-} (в системах M_2O/Al_2O_3 [97] и BaO [103—104]). При этом, если эффективность катализаторов M_2O/Al_2O_3 увеличивается с ростом ионного радиуса щелочного катиона [97, 102], то для систем M_2O/MgO и M_2O/CaO наблюдается обратная зависимость [77, 102], что легко объяснить влиянием щелочного катиона на свойства кислорода катализаторов. Таким образом, наблюдаемая связь основности и эффективности катализаторов может быть чисто внешней и не определяться участием основных центров непосредственно в стадии активации молекулы CH_4 . Окончательное выяснение этого вопроса требует дополнительных исследований.

4. Кинетические закономерности окислительной конденсации метана

Некоторый свет на механизм процесса могли бы пролить исследования его кинетики. Следует, однако, с сожалением отметить, что на большинстве описанных в литературе катализаторов кинетика окислительной конденсации метана не изучалась. Исключение составляют системы 7% Bi_2O_3 —9% K_2CO_3/Al_2O_3 [67] и 34% PbO/Al_2O_3 [68]. В обоих случаях для кинетического описания применяли формальные степенные уравнения вида:

$$r_i = k_i p_{yв}^m p_{O_2}^n, \quad (25)$$

где r_i — скорость i -го процесса; k_i — наблюдаемая константа скорости; $p_{yв}$ и p_{O_2} — давления углеводорода и кислорода соответственно; m и n — эффективные порядки реакции по углеводороду и кислороду соответственно.

Полученные в [67] и [68] значения кинетических параметров приведены в таблице.

Кинетические параметры brutto-стадий процесса окислительной конденсации метана на катализаторах 7% $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{—K}_2\text{CO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (I) [67] и 20% в $\text{PbO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (II) [68]

Стадия	Катализатор					
	I				II	
	m	n	m	n	E , ккал/моль	k_i
$\text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$	2	1	$1,1 \pm 0,3$	$0,8 \pm 0,2$	24	$6,0 \cdot 10^4$
$\text{CH}_4 \rightarrow \text{CO}_2$	0,3	1	$1,5 \pm 0,3$	$0,4 \pm 0,1$	12	$1,5 \cdot 10^6$
$\text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4$	1	2,5	$1 \pm 0,2$	$0,8 \pm 0,1$	1,5	$1 \cdot 10^2$
$\text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{CO}_2$	0	1,4	—	—	—	—
$\text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{CO}_2$	0	0,6	$1,6 \pm 0,3$	$0,8 \pm 0,3$	—52	$1 \cdot 10^{-10}$

Приведенные значения кинетических параметров в работах [67, 68] практически не обсуждаются, по-видимому, ввиду их формального характера и малой информативности. Определенные в [68] значения энергий активации образования CO качественно иллюстрируют наблюдающееся возрастание селективности в диапазоне температур до 700—750°С, не давая ему, однако, никакого объяснения.

Кинетика окисления метана на катализаторе 20% $\text{PbO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ подробно изучена в [95, 104]. При малых конверсиях с учетом вклада гомогенных стадий скорость процесса по маршруту образования этана описывается кинетическим уравнением, характерным для процессов, протекающих по окислительно-восстановительному механизму:

$$r_1 = \frac{k_v p_{\text{CH}_4} k_{\text{OK}} p_{\text{O}_2}}{k_v p_{\text{CH}_4} + k_{\text{OK}} p_{\text{O}_2}}, \quad (26)$$

где k_v и k_{OK} — константы скорости восстановления активных центров метаном и их реокисления кислородом соответственно; p_{CH_4} и p_{O_2} — давления метана и кислорода соответственно.

Кинетика превращения этана в этилен на этом катализаторе описывается аналогичным уравнением, которое можно получить в предположении об участии в процессе двух окисленных центров:

$$r_2 = \frac{4k'_v p_{\text{C}_2\text{H}_6} k_{\text{OK}}^2 p_{\text{O}_2}^2}{(k_{\text{OK}} p_{\text{O}_2} + (k_{\text{OK}}^2 p_{\text{O}_2}^2 + 8k'_v p_{\text{C}_2\text{H}_6} k_{\text{OK}} p_{\text{O}_2})^{-1/2})^2}, \quad (27)$$

где k'_v — константа скорости восстановления активных центров этаном; $p_{\text{C}_2\text{H}_6}$ — давление этана.

Константы скорости реокисления, найденные в опытах с метаном и этаном, оказались весьма близкими, из чего был сделан вывод об участии в обоих процессах одних и тех же активных центров. Константы скоростей взаимодействия этана с окисленными активными центрами были при одинаковых температурах в 10—20 раз выше соответствующих констант для метана. По величине предэкспоненциального множителя константы k_v (в предположении об ударном характере стадии восстановления) было найдено, что поверхностная концентрация активных центров составляет 0,3% от монослоя поверхности катализатора.

Анализ уравнения [26] позволил объяснить близость эффективных энергий активации ($E_{\text{эфф}}$) образования этана на разных катализаторах [95]. Как было показано, для $E_{\text{эфф}}$ справедливо выражение:

$$E_{\text{эфф}} = \frac{\kappa E_v + E_{\text{OK}}}{1 + \kappa}, \quad (28)$$

где E_v и E_{OK} — энергии активации восстановления и реокисления соответственно; $\kappa = k_{\text{OK}} p_{\text{O}_2} / k_v p_{\text{CH}_4}$.

При κ , не сильно отличающихся от 1, $E_{\text{эфф}}$ близка к полусумме E_v и E_{OK} . Если же с уменьшением E_v происходит линейное возрастание E_{OK} , то $E_{\text{эфф}}$ будет примерно постоянной в ряду катализаторов. Когда один из процессов — восстановление или реокисление — протекает с сущест-

венно меньшей скоростью, чем другой, скорость суммарного процесса, естественно, определяется кинетическими параметрами более медленной стадии. Так, показано [104], что в случае ВаО медленной является стадия реокисления, что вызывает возрастание $E_{эфф}$ до величин свыше 60 ккал/моль.

Согласно [98], скорости глубокого окисления метана и этана на катализаторе 20% PbO/Al₂O₃ описываются кинетическими уравнениями лэнгмюровского типа, что указывает на участие в реакции адсорбированных форм. Это означает, что механизмы окислительной конденсации и глубокого окисления существенно различаются.

5. Превращения метана на фото- и механически активированных оксидах

Дополнительная информация о механизме рассматриваемого процесса получена при исследовании оксидных систем, подвергнутых фотохимическому [109—114] и механохимическому [115—118] активированию.

Воздействие облучения (в видимом, УФ, рентгеновском и γ -диапазонах) на TiO₂ [109—111] и другие простые оксиды [112, 114], а также на SiO₂ и Al₂O₃, модифицированные ионами V и Mo [109, 113], приводит к фотосорбции метана. При нагревании системы в термодесорбционном спектре помимо метана и оксидов углерода в значительных количествах появляются углеводороды C₂, C₃, а также CH₃OH и C₂H₅OH. Некоторое количество углеводородов может быть собрано в охлаждаемой ловушке уже при напуске метана на фотоактивированные образцы при комнатной температуре [110], что говорит о весьма низкой энергии активации процесса их образования. Основные закономерности фотостимулированной конденсации метана сформулированы в [114].

1) При фотопревращениях метана на оксидах сосуществуют два конкурирующих процесса: образование углеводородов и образование кислородсодержащих соединений. При облучении в области собственного поглощения оксида преобладает второй процесс, а вне ее (т. е. в области поглощения дефектов) — первый.

2) Первым этапом процесса является гомолитический разрыв связи C—H; диссоциативная адсорбция углеводородов сопровождается образованием возбужденных поверхностных групп OH.

3) С течением времени происходит отравление поверхности продуктами реакции и снижение эффективности фотоконверсии метана; регенерация поверхности достигается высокотемпературным прогревом в кислороде.

4) Присутствие в системе H₂ и O₂ приводит к уменьшению выхода углеводородов.

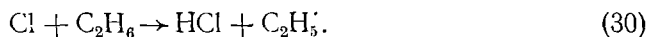
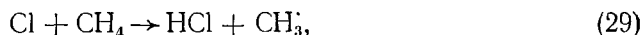
5) Существуют аналогичные темновые превращения метана, что может указывать на близость механизмов темновой и фотоконверсии метана. Предполагают, что в темновом процессе участвуют низкокоординированные ионы кислорода в зарядовом состоянии, близком к —1, которые по свойствам аналогичны фотоиндуцированным дырочным центрам O^{•-}.

Таким образом, данные о фотопревращениях метана также указывают на участие в его активации низкокоординированного кислорода оксидов и центров типа O^{•-}. Прямому использованию этих данных для описания механизма каталитической окислительной конденсации метана препятствует то, что среди изученных в фотостимулированных процессах систем в обычной каталитической реакции эффективен лишь La₂O₃ [83]. Темновые процессы превращения метана в углеводороды обнаружены на Ga₂O₃, SnO₂, α - и η -Al₂O₃ [114], которые являются плохими катализаторами окислительной конденсации. Кроме того, предполагаемые промежуточные углеродсодержащие соединения экспериментально не фиксировались и обсуждаемые схемы являются гипотетическими.

Исследование центров, образующихся на разупорядоченных механическим активированием поверхностях оксидов (в первую очередь SiO_2 и GeO_2 [115—118]) показало, что некоторые из них обладают весьма высокой реакционной способностью по отношению к таким молекулам, как H_2 и низшие парафины, и способны вызывать диссоциацию связей H—H и C—H . К таким центрам относятся напряженные мостики Si—O—Si , радикальные центры >Si^\cdot , >SiO^\cdot и >SiOO^\cdot [117], а также группы пероксидного типа $\text{>Si—O—O—Si}<$ [118]. Взаимодействие метана с этими центрами протекает по реакциям типа (16), причем наиболее активны оксирадикалы SiO^\cdot и >GeO^\cdot (в случае GeO_2), на которых радикалы CH_3^\cdot образуются с экзоэффектом 14—17 ккал/моль и энергией активации, близкой к нулю [117]. Образующиеся метильные фрагменты оказываются связанными с центрами различных типов, присутствующими в большом количестве на механически активированной поверхности ($=\text{Si}^\cdot$, >SiOO^\cdot , $\text{>Si—O—Si}<$, $\text{>Si—O—O—Si}<$)³, и претерпевают дальнейшие превращения (более глубокое дегидрирование, распад, сопровождающийся изомеризацией [117]). Следует отметить, что в этих работах метильные радикалы также не фиксировались, хотя, используя метод ЭПР, авторы идентифицировали ряд парамагнитных продуктов их взаимодействия с различными поверхностными центрами ($=\text{SiCH}^\cdot$, >SiCH_2^\cdot , >SiOCH_2^\cdot).

К сожалению, центры, образующиеся на механически разупорядоченных поверхностях, термически неустойчивы (ввиду своей неравновесности) и отжигаются при температурах, более низких, чем те, при которых осуществляется процесс окислительной конденсации метана. Это обстоятельство, а также отсутствие в работах [115—118] сведений об углеводородных продуктах превращения метана вынуждают проявлять известную осторожность в использовании рассмотренных выше данных при описании механизма окислительной конденсации.

Несколько иным является, по-видимому, механизм образования углеводородов C_2 в присутствии оксидов, модифицированных галогенидами щелочных металлов [82, 86—88]. Однако и в этом случае наиболее вероятно гетерогенно-гомогенное протекание процесса с участием атомарного галогена, например хлора, в стадиях иницирования:

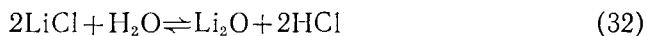


Атомы Cl могут образовываться как при распаде молекул Cl_2 , образующихся по реакции Дикона:



так и при непосредственном окислении расплава хлорида щелочного металла на поверхности оксида. На возможность протекания окислительной конденсации метана через окисление галогенидов аналогично процессам оксихлорирования углеводородов указывает высокая эффективность в обеих реакциях одних и тех же оксидов переходных металлов с добавками щелочногалогидных солей.

При высоких температурах и значительных концентрациях воды в реакционной смеси протекание обратимой реакции гидролиза галогенида (например, LiCl):



может поддерживать оптимальную концентрацию HCl в системе, обес-

печивая как его поступление в газовую фазу для осуществления реакции (31), так и связывание, препятствующее уносу из реакционной зоны. Однако при высоких концентрациях радикалов CH_3^\cdot и атомов Cl^\cdot велика вероятность реакции



приводящей к уносу активного компонента и потере каталитической активности [88].

* *
*

Имеющиеся в литературе данные о превращениях метана в метанол, формальдегид, углеводороды, в том числе непредельные и ароматические, показывают, что наиболее перспективным способом переработки метана в полупродукты органического и нефтехимического синтеза являются гетерогенно-каталитические процессы.

Каталитическую активность в процессе окислительной конденсации метана в углеводороды проявляют многие оксидные системы. Однако практически все известные катализаторы обладают теми или иными недостатками, препятствующими практической реализации процесса. Наиболее эффективные катализаторы дают максимальный выход целевых продуктов при 700—750°С, т. е. при весьма высокой температуре.

Процесс по своей природе является гетерогенно-гомогенным, что может приводить к заметному влиянию материала реактора на его показатели, особенно при высоких температурах. Наиболее высокие выходы углеводородов C_2 наблюдаются, как правило, в кварцевых реакторах. Практическая реализация процесса предполагает использование металлических реакторов и следует ожидать, что при температурах 600° и выше под влиянием материала реактора будет происходить повышение скорости глубокого окисления метана и, следовательно, заметное снижение селективности [53].

Эта трудность может быть преодолена, с одной стороны, созданием высокоэффективных катализаторов, способных вести процесс при более низких температурах, а с другой стороны, подавлением активности стенок реактора в отношении глубокого окисления метана. Не менее важной является проблема увеличения объемной концентрации продуктов окислительной конденсации метана, что значительно облегчило бы задачу их выделения и повысило экономическую эффективность процесса. Поэтому необходимо добиваться стабильной работы катализаторов при повышенной концентрации реагентов в исходной смеси.

Перспективным может оказаться использование оксидных систем, в которых решеточный кислород обладает высокой подвижностью и активностью. Проведение окислительной конденсации метана на таких контактах в режиме попеременного восстановления — реокисления позволило бы добиться максимально возможных объемных концентраций полезных продуктов.

Несмотря на сложность каталитической активации метана, успехи, достигнутые в этой области, особенно в отношении окислительной конденсации метана, позволяют надеяться на практическое решение проблемы уже в недалеком будущем. Этому будет способствовать расширение фронта исследований механизма и кинетических закономерностей каталитического окисления метана.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лёгасов В. А., Бучаченко А. Л.//Успехи химии. 1986. Т. 61. С. 1937.
2. Кузнецов Б. Н.//Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1987. № 4. С. 117.
3. Евланов С. Ф., Лавров Н. В.//Научные основы каталитической конверсии углеводородов. Киев: Наук. думка, 1977. С. 210.
4. Магарил Р. З. Механизм и кинетика гомогенных термических превращений углеводородов. М.: Химия, 1970.
5. Gesser H. D., Hunter N. R., Prakash C. B.//Chem. Rev. 1985. V. 85. P. 235.
6. Жоров Ю. М. Термодинамика химических процессов. М.: Химия, 1985.
7. Roscoe J. M., Thompson M. J.//Int. J. Chem. Kinet. 1985. V. 17. P. 967.

8. *Chen C.-J., Back M. H., Back R. A.*//Can. J. Chem. 1975. V. 53. P. 3580.
9. *Chen C.-J., Back M. H., Back R. A.*//Ibid. 1976. V. 54. P. 3175.
10. *Эмануэль Н. М.* Промежуточные продукты сложных газовых реакций. М.: Изд-во АН СССР, 1946.
11. *Suleimanov A. I., Aliev S. M., Sokolovskii V. D.*//React. Kinet. Catal. Lett. 1986. V. 31. P. 285.
12. *Семенов Н. Н.* О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М.: Изд-во АН СССР, 1958.
13. *Кармилова Л. В., Ениколопян Н. С., Налбандян А. Б., Семенов Н. Н.*//Журн. физ. химии. 1960. Т. 34. С. 1176.
14. *Варданян И. А., Ян С., Налбандян А. Б.*//Кинетика и катализ. 1981. Т. 22. С. 845.
15. *Басевич В. Я., Когарко С. М.*//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1982. № 12. С. 2658.
16. *Борисов А. А., Драгалова Е. В., Заманский В. М., и др.*//Кинетика и катализ. 1981. Т. 22. С. 305.
17. *Huckal D. J.* Chemistry of Hydrocarbons Combustion. L.—N. Y.: Chapman and Hall, 1985.
18. *Мангашян А. А., Налбандян А. Б.*//Журн. физ. химии. 1972. Т. 46. С. 3030.
19. *Кондратьев В. Н.* Константы скорости газофазных реакций. М.: Наука, 1970.
20. *Hoeyerman K., Wagner H. G.*//Oxid. Commun. 1982. V. 2. P. 259.
21. *Demore W. B., Magiton J. J., Molina M. J. et al.*//Int. J. Chem. Kinet. 1985. V. 17. P. 1135.
22. *Tsang W., Hampson R. F.*//J. Phys. Chem. Ref. Data. 1986. V. 15. P. 1086.
23. *Леонов В. Е., Лимонов В. Е., Хайтун А. Д., Крупник И. В.*//Хим. пром-сть за рубежом. 1976. № 5. С. 33.
24. *Марек Л. Ф., Ган Д. А.* Каталитическое окисление органических соединений. М.: ОНТИ, 1936.
25. Каталитические свойства веществ. Справочник/Под ред. Ройтера В. А. Киев: Наук. думка, 1968.
26. *Боресков Г. К., Сазонов В. А., Поповский В. В.*//Докл. АН СССР. 1967. Т. 176.
27. *Shepelev S. S., Ione K. G.*//React. Kinet. Catal. Lett. 1983. V. 23. P. 323.
28. *Высоцкий Ю. Л., Семикина Л. Е., Шустер Я. А., и др.*//Катализ и катализаторы. 1979. № 17. С. 82.
29. *Леонов В. Е., Калинин Л. М., Шулякова Ю. В. и др.*//Там же. 1977. № 15. С. 6.
30. *Борко В. А., Гомонай В. И., Секереш К. Ю.*//Сообщения по кинетике и катализу. 1980. Т. 14. С. 439.
31. *Еришов Б. М., Секереш К. Ю., Гусинка И. И., Пуева М. А.* Изучение процесса окисления метана на кислотно-основных катализаторах//Деп. в ОНИИТЭХИМ, Черкассы. 1.12.82, № 1273ХП-Д82.
32. А. с. № 958407 СССР//Б. И. 1982. № 7.
33. *Гомонай В. И., Мельник Д. И., Секереш К. Ю.*//Тез. докл. IV Всесоюз. конф. по механизму каталитических реакций. М., 1986. Ч. 2. С. 72.
34. *Авербух А. Я., Павлова Н. Ю.*//Гетерогенные каталитические процессы. Л.: 1979. С. 94.
35. *Иванов Ю. А., Авербух А. Я., Мухленов И. П., Мусиенко Л. И.*//Тез. докл. IV Респ. конф. по окислительному гетерогенному катализу. Баку, 1978. Ч. 2. С. 56.
36. А. С. 366178 СССР//Б. И. 1973. № 7.
37. *Mann R. S., Dosi M. K.*//J. Chem. Techn. Biotechnol. 1979. V. 29. P. 467.
38. *Нерсисян Л. А.* Дис. ... канд. хим. наук. Ереван ИХФ АН АрмССР. 1979.
39. *Appl. Catal.* V. 26. P. 408.
40. *Iwamoto M., Kagawa S., Lunsford J. H.*//Shokubai (Catalyst). 1981. V. 23. P. 278.
41. *Iwamoto M.*//MOL. 1982. P. 79.
42. *Liu H.-P., Liu R.-S., Liew K. J. et al.*//J. Amer. Chem. Soc. 1984. V. 106. P. 4117.
43. *Liu R.-S., Iwamoto M., Lunsford J. H.*//J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1982. P. 78.
44. *Aika K., Lunsford J. H.*//J. Phys. Chem. 1977. V. 84. P. 1393.
45. *Khan M. M., Somorjai G. A.*//J. Catal. 1985. V. 91. P. 263.
46. *Inokawa M., Mori K., Miyamoto A., Murakami Y.*//J. Phys. Chem. 1983. V. 87. P. 761.
47. *Zhen K. J., Khan M. M., Mak S. H. et al.*//J. Catal. 1985. V. 94. P. 501.
48. *Solymosi F., Tombacz I., Kutsan G.*//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1985. № 20. P. 1455.
49. *Seiyama T. S.*//Oxid. Commun. 1982. V. 2. P. 239.
50. *Шенелев С. С.* Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Новосибирск: Изд-во ИК СО АН СССР, 1987.
51. *Shepelev S. S., Ione K. G.*//React. Kinet. Catal. Lett. 1983. V. 23. P. 319.
52. Пат. 4205194 США. 1980.
53. *Keller G. F., Bhasin M. M.*//J. Catal. 1982. V. 73. P. 9.
54. Пат. 4554395 США. 1985.
55. Пат. 4544786 США. 1985.
56. Пат. 4547608 США. 1985.
57. Пат. 4547607 США. 1985.
58. Пат. 4547611 США. 1985.
59. Пат. 2156842 Великобритания. 1985.
60. Пат. 4544784 США. 1985.
61. Пат. 4517398 США. 1985.
62. *Sofranko J. A., Leonard J. J., Jones C. A.*//J. Catal. 1987. V. 103. P. 302.

63. Jones C. A., Leonard J. J., Sofranko J. A.//Ibid. 1987. V. 103. P. 311.
64. Пат. 4523049 США. 1985.
65. Пат. 4547610 США. 1985.
66. Appl. Catal. 1986. V. 27. P. 410.
67. Ali Emesh I. T., Amenomiya Y.//J. Phys. Chem. 1986. V. 90. P. 4785.
68. Hinsén W., Bytyn W., Baerns M.//Proc. VIII Int. Congress on Catalysis. Berlin (West): Verlag Chemie, 1984. V. III. P. 581.
69. Asami K., Hashimoto S., Shikada T. et al.//Chem. Lett. 1986. P. 1233.
70. Asami K., Hashimoto S., Shikada T. et al.//Ind. Eng. Chem. Res. 1986. V. 26. P. 1485.
71. Roos J. A., Bakker A. G., Bosch H. et al.//Catalysis Today. 1987. V. 1. P. 133.
72. Курик Н. П., Анищук А. Г., Иванова А. С.//Химический синтез на основе однокислородных молекул. Тез. докл. Всесоюз. совещания. М.: Наука, 1984. С. 75.
73. Ito T., Lunsford J. H.//Nature (London). 1985. V. 314. P. 721.
74. Driscoll D. J., Martir W., Wang J.-X., Lunsford J. H.//J. Amer. Chem. Soc. 1985. V. 107. P. 58.
75. Driscoll D. J., Martir W., Wang J.-X., Lunsford J. H.//Adsorption and Catalysis on Oxide Surfaces. Amsterdam, 1985. P. 403.
76. Driscoll D. J., Lunsford J. H.//J. Phys. Chem. 1985. V. 89. P. 4415.
77. Ito T., Wang J.-X., Lin C.-X., Lunsford J. H.//J. Amer. Chem. Soc. 1985. V. 107. P. 5883.
78. Wang J.-X., Lunsford J. H.//J. Phys. Chem. 1986. V. 90. P. 5883.
79. Moriyma T., Takasaki N., Iwamatsu E., Aika K.//Chem. Lett. 1986. P. 1165.
80. Otsuka K., Jinno K., Morikawa A.//Ibid. 1985. P. 499.
81. Otsuka K., Jinno K., Morikawa A.//J. Catal. 1986. V. 100. P. 353.
82. Otsuka K., Liu Q., Hatano M., Morikawa A.//Chem. Lett. 1986. P. 467.
83. Lin C.-H., Campbell K. D., Wang J.-X., Lunsford J. H.//J. Phys. Chem. 1986. V. 90. P. 52.
84. Imai H., Tagawa T.//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1986. № 1. P. 52.
85. Imai H., Tagawa T., Kamide N.//Proc. VIII Japan — USSR Catalysis Seminar, Tokyo, 1986. P. 139.
86. Otsuka K., Liu Q., Hatano M., Morikawa A.//Chem. Lett. 1986. P. 903.
87. Otsuka K., Liu Q., Morikawa A.//Inorg. Chim. Acta. 1986. V. 118. P. L23.
88. Otsuka K., Hatano M., Liu Q., Morikawa A.//Proc. VIII Japan — USSR Catalysis Seminar, Tokyo, 1986. P. 1.
89. Миначев Х. М., Усачев Н. Я., Ходаков Ю. С., и др.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1985. № 7. С. 1686.
90. Миначев Х. М., Усачев Н. Я., Ходаков Ю. С. и др.//Там же. 1987. № 3. С. 504.
91. Scholler R., Muller U.//Chem. Techn. (DDR). 1986. V. 38. S. 19.
92. Bytyn W., Baerns M.//Appl. Catal. 1986. V. 28. P. 199.
93. Нерсисян Л. А., Варданян И. А., Кегелян Е. Н. и др.//Докл. АН СССР. 1975. Т. 220. С. 605.
94. Fang T., Yeh C.//J. Catal. 1981. V. 69. P. 227.
95. Синев М. Ю. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1987.
96. Сулейманов А. И., Алиев С. М., Соколовский В. Д. Окислительная дегидромеризация метана в высшие углеводороды на Mg-содержащих катализаторах//Деп. в ВИНТИ, 11.10.85, № 7220-B85.
97. Синев М. Ю.//Тез. докл. III Всесоюз. конф. молодых ученых по физической химии. М., 1986. С. 121.
98. Синев М. Ю., Корчак В. Н., Крылов О. В.//Тез. докл. IV Всесоюз. конф. по механизму каталитических реакций, Ч. 2. М., 1986. С. 27.
99. Платэ С. Э., Бобров А. В., Кадушин А. А., Киммельфельд Я. М.//Кинетика и катализ. 1986. Т. 27. С. 495.
100. Мамедов Э. А., Висловский В. П., Ризаев Р. Г.//Кинетика и катализ. 1986. Т. 27.
101. Sokolovskii V. D.//React. Kinet. Catal. Lett. 1986. V. 32. P. 159.
102. Синев М. Ю., Ширяев Н. А., Корчак В. Н., Крылов О. В.//V Нефтехимический симп. соц. стран. Бурнас (НРБ), 1986. С. 101.
103. Синев М. Ю., Корчак В. Н., Крылов О. В.//Кинетика и катализ. 1986. Т. 27.
104. Sinev M. Yu., Korchak V. N., Krylov O. V.//Progr. VI Int. Symp. on Heterogeneous Catalysis. Sofia. 1987. Pt 1. P. 450.
105. Hattori H.//Adsorption and Catalysis on Oxide Surfaces. Amsterdam: 1985. P. 319.
106. Вольнов В. И. Перекисные соединения щелочноземельных металлов. М.: Наука, 1982.
107. Otsuka K., Hatano M.//J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1987. V. 83. P. 1315.
108. Синев М. Ю., Воробьева Г. А., Корчак В. Н.//Кинетика и катализ. 1986. Т. 27.
109. Kaliaguine S. L., Shelimov B. N., Kazansky V. B.//J. Catal. 1978. V. 55. P. 384.
110. Кузьмин Г. Н., Кнатоко М. В., Курганов С. В.//Тез. докл. I Всесоюз. конф. по каталитическому преобразованию солнечной энергии. Новосибирск, 1983. С. 120.
111. Kuzmin G. E., Knatko M. V., Kurganov S. V.//React. Kinet. Catal. Lett. 1983. V. 23.
112. Юркин В. М. Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. Л.: Изд-во ЛГУ, 1985.
113. Герасимов С. Ф. Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. Л.: Изд-во ЛГУ, 1986.
114. Котова О. Б. Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. Л.: Изд-во ЛГУ, 1986.
115. Радциг В. А.//Кинетика и катализ. 1979. Т. 20. С. 450.
116. Быстриков А. В., Стрелецкий А. Н., Бутягин П. Ю.//Там же. 1980. Т. 21. С. 1013.
117. Бобышев А. А., Радциг В. А.//Тез. докл. IV. Всесоюз. конф. по механизму каталитических реакций. М., 1986. Ч. 2. С. 425.
118. Бобышев А. А., Радциг В. А.//Хим. физика. 1986. Т. 5. С. 517.

Институт химической физики АН СССР, Москва