

УДК 541.128.13

**ПАРЦИАЛЬНОЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ МЕТАНА  
В КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ**

© 1992 г. *Крылов О.В.*

Рассмотрены три основных направления парциального окисления метана: в метанол, формальдегид и в синтез-газ. Описаны кинетика и механизм процессов. Рассмотрены возможности окисления метана разными окислителями: с помощью кислорода и с помощью диоксида углерода.

Библиография — 139 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

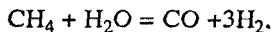
I. Введение .....	2040
II. Окисление метана в метанол .....	2041
III. Окисление метана в формальдегид .....	2045
IV. Окисление метана в синтез-газ .....	2053

I. ВВЕДЕНИЕ

Среди различных путей парциального окисления метана в последнее время наиболее интенсивно развивается недавно открытая реакция окислительной концентрации метана в C<sub>2</sub>-углеводороды. Количество публикаций по этой проблеме намного превосходит количество публикаций по другим возможным путям парциального окисления. Последние обзоры по парциальному окислению CH<sub>4</sub> приведены, например, в [1, 2].

Между тем практическое значение других направлений, по-видимому, значительно выше окислительной конденсации. На первом месте среди них стоит окисление метана в метанол. Последний является важнейшим компонентом окисигенатных топлив для двигателей внутреннего сгорания. Потребность его в масштабе нашей страны составляет миллионы тонн, а в мировом масштабе — десятки миллионов тонн. Поэтому поиски новых экономических путей получения метанола, позволяющих заменить традиционный метод его получения через синтез-газ, стали одним из важнейших направлений катализитических исследований.

Синтез-газ (CO+H<sub>2</sub>) обычно получается по методу паровой конверсии метана на никелевом катализаторе при высокой температуре (1000–1200 K)

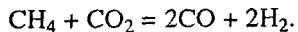


Однако в таком варианте полученная смесь не может непосредственно идти на синтез метанола, так как для последнего требуется другое стехиометрическое отношение [CO]:[H<sub>2</sub>] = 1:2. Оно может быть получено в результате прямого окисления метана с помощью кислорода



Окислительное превращение метана в синтез-газ с отношением [CO]:[H<sub>2</sub>] = 1:1 до-

стигается применением  $\text{CO}_2$  в качестве окислителя



Такая смесь может быть использована для получения углеводородов методом синтеза Фишера-Тропша.

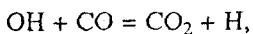
На третьем месте по экономической важности стоит парциальное окисление метана в формальдегид. Нахождение селективных катализаторов прямого окисления метана в формальдегид позволило бы заменить существующий многостадийный процесс метан  $\rightarrow$  синтез-газ  $\rightarrow$  метанол  $\rightarrow$  формальдегид одностадийным.

По парциальному окислению метана в кислородсодержащие соединения опубликованы обзоры [3–6]. В настоящем обзоре рассмотрены работы до 1991 г. (иногда начала 1992 г.) включительно. Не рассматривается жидкофазное гомогенно-катализитическое окисление метана.

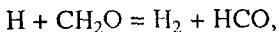
## II. Окисление метана в метанол

**Гомогенное окисление.** Наиболее детально гомогенное окисление метана изучено при 673–873 К. Оно протекает через промежуточное образование свободных радикалов  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{O}_2$ ,  $\text{HO}_2$ ,  $\text{HCO}$ ,  $\text{OH}$  и молекулярных частиц  $\text{H}_2\text{O}_2$  и  $\text{CH}_3\text{OOH}$ . Для определения кинетики образования и расходования свободных радикалов в условиях реакции часто применяется метод вымораживания свободных радикалов в матрице  $\text{CO}_2$  с помощью ловушки, охлаждаемой жидким азотом. Применение такого вымораживания в комбинации с ЭПР *in situ* впервые разработано в Ереванском институте химической физики [7]. В работе [8] приведена детальная схема окисления метана, описывающая основные стадии процесса. Ниже приводятся реакции, определяющие общую скорость процесса, и соответствующие константы скорости:

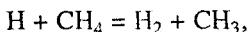




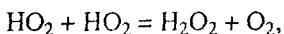
$$k_{15} = 1,6 \cdot 10^{-12,5} \exp(-3,3/RT), \quad (15)$$



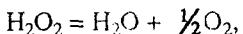
$$k_{16} = 1,6 \cdot 10^{-10} \exp(-18/RT), \quad (16)$$



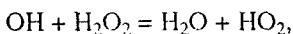
$$k_{17} = 5 \cdot 10^{-9} \exp(-49,7/RT), \quad (17)$$



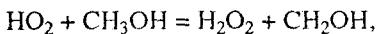
$$k_{18} = 4 \cdot 10^{-12}, \quad (18)$$



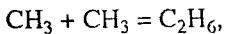
$$k_{19} = 0,1, \quad (19)$$



$$k_{20} = 1,7 \cdot 10^{-11} \exp(-7,5/RT), \quad (20)$$



$$k_{21} = 1,6 \cdot 10^{-12} \exp(-60,3/RT), \quad (21)$$



$$k_{22} = 3 \cdot 10^{-11}. \quad (22)$$

Размерности констант скоростей мономолекулярных, бимолекулярных, тримолекулярных реакций  $\text{с}^{-1}$ ,  $\text{см}^3/\text{молекула}\cdot\text{с}$ ,  $\text{см}^6\cdot\text{молекула}\cdot\text{с}$  соответственно, размерность энергии активации  $E_a$  кДж/моль. Согласно этой схеме, цепная реакция инициируется реакцией (1), распространение цепи осуществляется главным образом по реакциям (2)–(9), (11), (12), (15)–(17). Главной реакцией, разветвляющей цепь, является распад гидропероксида  $\text{CH}_3\text{OOH}$  (13), дополнительное разветвление происходит при разложении  $\text{H}_2\text{O}_2$  на OH-радикалы по реакции (10). Основной разветвляющий агент образуется в начальных стадиях по реакции (11), а в последующих стадиях – по реакции (12).

Получение различных продуктов при окислении метана рассматривается в работах [9–15]. Процессы (2) и (3) – прямая и обратная реакции равновесия



Равновесие (23) сдвинуто влево при высоких температурах и вправо при низких: теплота реакции  $Q = -\Delta H - E_a = 109$  кДж/моль. Соответственно  $\text{CH}_3$ -радикалы играют большую роль в окислении метана при более высоких температурах. Роль большинства радикальных реакций возрастает с ростом температуры. Обрыв цепи происходит за счет стадий (18) и (22), но в основном за счет реакций радикалов на стенах реактора.

В последних работах авторы работ [9–11] показали, что если использовать более поздние данные [16], значение константы равновесия реакции (23) получается в 200 раз меньше. Это ведет к уменьшению рассчитанных ранее концентраций  $\text{CH}_3\text{O}_2$  и к увеличению концентрации  $\text{CH}_3$ -радикалов. Как указывалось в ряде опубликованных статей по окислительной концентрации метана [1, 2],  $\text{CH}_3\text{O}_2$ -радикалы ведут в основном глубокое окисление, а  $\text{CH}_3$ -радикалы – окислительную конденсацию метана, т.е. реакцию (22).

Метанол образуется с большей вероятностью при высоких давлениях и высоких отношениях концентраций  $[\text{CH}_4]:[\text{O}_2]$ . Главной реакцией, ведущей к появлению  $\text{CH}_3\text{OH}$ , является (14). При высоких давлениях (5–10 МПа) относительная роль различных стадий меняется. Выход метанола существенно возрастает, а формальдегида уменьшается. Согласно детальной схеме окисления метанола [9–11], наряду с реакцией (14) в этих условиях значительный вклад в общий механизм дает реакция (24)



Радикал  $\text{CH}_3\text{O}$  образуется при этом не только по (13), но и по реакциям



Расходование  $\text{CH}_3\text{OH}$  происходит по (21), а также реакциям



Что касается продуктов глубокого окисления, то CO образуется по реакциям (9) и



Расходование CO и образование  $\text{CO}_2$  происходит по реакциям (15), (30)–(32):



При высокотемпературном глубоком окислении метана более важны реакции атомов H, O и радикала OH, а не радикалов  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{O}_2$  и  $\text{CH}_3\text{O}$ . Взаимодействие радикалов со стенкой реактора при высоких давлениях менее существенно, чем при низких.

При 5–10 МПа и 673–873 К выход метанола может теоретически достигать нескольких процентов в расчете на пропущенный метан. Для этой цели используются смеси с очень высокими отношениями  $[\text{CH}_4]:[\text{O}_2] = 30+100$ . При  $[\text{CH}_4]:[\text{O}_2] = 50$  выход  $\text{CH}_3\text{OH}$  на пилотной установке составляет 1% и селективность ~50% при 100%-ной конверсии кислорода. Селективность может быть увеличена при нахождении соответствующих условий для прямой рекомбинации радикалов



Выход метанола может быть также увеличен при добавлении к смеси водорода за счет реакций



Экономика гомогенного окисления метана в метанол рассмотрена в ряде работ. Отмечается, например, [5], что при 100%-ной селективности окисления  $\text{CH}_4$  в  $\text{CH}_3\text{OH}$  стоимость метанола должна составить 172 дол. за тонну против 248 дол. для обычного метода синтеза. В России этот процесс может быть еще более выгодным в связи с относительно более низкими ценами на природный газ.

**Катализическое окисление.** Трудно ожидать существенного влияния катализатора на скорость окисления метана в метанол при высоком давлении. Тем не менее подобные работы время от времени появляются. Например, в реакторе высокого давления (10 МПа) были помещены катализаторы, основанные на оксидах цинка, кадмия, никеля. Авторы работ [17, 18] сообщили об увеличении селективности от 50 до 80%. Их результаты, однако, не получили дальнейшего подтверждения.

В работах [3, 19, 20] по исследованию окисления  $\text{CH}_4$  при высоком давлении (3,5–12,5 МПа), 623–723 К,  $[\text{CH}_4]:[\text{O}_2] = 20:25$  была достигнута высокая селективность в метанол: 75–80% вместо 40–50% в работах других авторов. Эти эксперименты проведены в реакторе из нержавеющей стали. Возникает вопрос о возможном влиянии материала реактора на окисление  $\text{CH}_4$  в  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Обработка реактора из нержавеющей стали щелочью (KOH) уменьшила выход  $\text{CH}_3\text{OH}$ , но не уменьшила выход  $\text{CH}_3\text{OCH}_3$ , присутствующего также в продуктах реакции; Ni и Cu сильно снизили выход метанола. Прямое исследование гетерогенных и гомогенных добавок [20] показа-

ло, что в этих условиях материал реактора относительно мало влияет на скорость реакции. Из числа гетерогенных добавок лучшей был  $\text{SnO}_2$ , среди гомогенных добавок – 2,3-диметилбутан. Результаты [19, 20] по повышению селективности в реакторе из нержавеющей стали не согласуются с другими исследованиями. Например, в работе [21] в подобных условиях получена селективность только 40%.

Изучено также инициирующее действие твердого катализатора на окисление  $\text{CH}_4$  при высоком давлении [22]. В реактор из нержавеющей стали, футерованной кварцем, при давлении 4,1 МПа, отношении компонентов  $[\text{CH}_4]:[\text{O}_2]:[\text{N}_2] = 30:1:4$  и температуре реакции 653–779 К была введена платиновая проволочка при температуре 520 К на расстоянии 10 см перед зоной реакции. Температура реакции снизилась на 60 К. Селективность в  $\text{CH}_3\text{OH}$  при этом несколько снизилась, однако, добавление 4 мол.-%  $\text{H}_2$  при 673 К увеличило селективность почти в два раза. Однако максимальная селективность при этой температуре составляла всего 34,6%. Ключевой стадией, по мнению авторов [22], являются реакции (34), (35). Возможно, что водород на поверхности лучше действует, чем  $\text{H}_2$  в газовой фазе.

Теоретический анализ и экспериментальные данные, полученные методом ионных пучков  $\text{M}^+$  и  $(\text{M}=\text{O})^+$ , показали возможность прямого взаимодействия  $(\text{M}=\text{O})^+$  с  $\text{CH}_4$  с образованием  $\text{CH}_3\text{OH}$ , если  $\text{M} = \text{Fe}$  или  $\text{Os}$ :



Полученные ионы  $\text{Fe}^+$  могут быть реокислены с помощью  $\text{N}_2\text{O}$  [23].

Группы  $\text{Fe}=\text{O}$  могут находиться и на поверхности твердых катализаторов, взаимодействие  $\text{CH}_4$  с ними может привести к непосредственному получению метанола – реакции (36) или к добавочной генерации  $\text{CH}_3$ -радикалов



которые при повышенном давлении в конечном счете увеличивают выход метанола.

Основываясь на этой идеи, фирма «Сан Ойл» разработала катализатор окисления  $\text{CH}_4$  в метанол – содалит натрия, подвергнутый частичному ионному обмену с  $\text{Fe}(\text{II})$  [24]. В отличие от гомогенного процесса, значительная селективность превращения  $\text{CH}_4$  в  $\text{CH}_3\text{OH}$  здесь была получена при не очень высоких отношениях  $[\text{CH}_4]:[\text{O}_2]$ . При 700 К, 5,3 МПа и  $[\text{CH}_4]:[\text{O}_2] = 3:1$  селективность возросла от 44% для гомогенного реактора до 77% в присутствии  $\text{Fe}-\text{Na}$ -содалита; конверсия  $\text{CH}_4$  возросла при этом от 4,8 до 6,5%. Силикоферрат показал селективность 66% при 5,5%-ной конверсии при 688 К [25]. Наиболее перспективным катализатором является содалит натрия, содержащий около 13% Fe, кислотность которого была полностью удалена за счет предварительного взаимодействия с  $\text{NaN}_3$ . Авторы патента [25] указывают на то, что в катализаторе необходимы внекаркасные катионные железные гидроксцентры. Биядерные центры  $\text{Fe}(\text{II})\text{OFe}(\text{II})$  предпочтительнее центров  $\text{Fe}(\text{III})\text{OFe}(\text{III})$ , т.е. перекисление железа отправляет катализатор.

Имеется также информация об использовании для окисления метана в метанол кислотных, особенно суперкислотных катализаторов. На суперкислом катализаторе  $\text{Cr}^{3+}-\text{Zr}^{4+}\text{SO}_4/\text{SiO}_2$  при низкой температуре (523 К) была получена селективность в  $\text{CH}_3\text{OH}$  77% (а в смеси  $\text{CH}_3\text{OH}+\text{CH}_2\text{O}$  даже 100%) при 3,5%-ной конверсии. Автор статьи [26] считает, что реакция протекает через промежуточное образование иона  $\text{CH}_5^+$ . Имеются сообщения о селективном образовании  $\text{CH}_3\text{OH}$  из  $\text{CH}_4$  на цеолитах при повышенных давлениях: на H-ZSM-5 при 693 К [29], на Cu-ZSM-5 при 613 К [28]. Окисление посредством  $\text{N}_2\text{O}$  приводит к большей селективности, чем окисление с помощью  $\text{O}_2$ . Цеолит Fe-ZSM-5 в тех же самых условиях дает только  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$  [28].

Проблема разработки катализаторов окисления метанола еще далека от решения. Многие работы не продолжаются, а опубликованные результаты не подтверждаются последующими исследователями. Наиболее обещающие результаты были получены с

Fe-содержащими катализаторами при высоких давлениях и относительно низких температурах. Наиболее вероятное их объяснение: дополнительная генерация  $\text{CH}_3$ -радикалов и их последующие реакции вплоть до образования  $\text{CH}_3\text{OH}$ .

### III. Окисление метана в формальдегид

**Гомогенное окисление.** В отличие от метанола формальдегид образуется с большей вероятностью при низких давлениях и низких отношениях концентраций  $[\text{CH}_4]:[\text{O}_2]$ . Он образуется при разложении гидропероксида  $\text{CH}_3\text{OOH}$  по реакции (13) и затем по (4) из  $\text{CH}_3\text{O}$ -радикала. Предшественник формальдегида – гидропероксид – в основном образуется по реакции (11), т.е. из радикала  $\text{CH}_3\text{O}_2$ .

Расчеты [8], проведенные при 738 К и начальной концентрации  $[\text{CH}_4] = 3,2 \cdot 10^{18}$  и  $[\text{O}_2] = 10^{18}$  молекула/см<sup>3</sup>, показали следующие максимальные значения концентраций промежуточных продуктов, частица/см<sup>3</sup>:  $[\text{HO}_2] = 4,9 \cdot 10^{13}$ ,  $[\text{CH}_3\text{O}_2] = 3,9 \cdot 10^{12}$ ,  $[\text{CH}_3\text{OOH}] = 2 \cdot 10^{14}$ ,  $[\text{CH}_3] = 4,7 \cdot 10^{12}$ ,  $[\text{CH}_3\text{OH}] = 4 \cdot 10^{15}$ ,  $[\text{CH}_2\text{O}] = 2 \cdot 10^{16}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 8 \cdot 10^{15}$ . В соответствии с этими расчетами, в общем согласующимися с экспериментальными данными, выход желаемого продукта парциального окисления – формальдегида – около 1% в расчете на прореагировавший метан, а выход метанола примерно на один порядок ниже. Основными продуктами окисления являются  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$ . Этана образуется ~2%. Более поздние расчеты [10, 11] несколько изменили приведенные выше цифры в сторону увеличения выхода  $\text{CH}_2\text{O}$  и уменьшения  $\text{C}_2\text{H}_6$ .

Формальдегид образуется также по реакции



а расходуется главным образом по реакциям (7) и (8).

В условиях проточного реактора, согласно схеме авторов статьи [13], при низких объемных скоростях 773–873 К преобладает рекомбинация радикалов  $\text{CH}_3$  (реакция (22)) и образование  $\text{C}_2\text{H}_6$ , при высоких объемных скоростях



В работах [14, 21] изучено разложение  $\text{CH}_2\text{O}$  в проточных гомогенных условиях. При 873 К и конверсии метана 20% около 60%  $\text{CH}_2\text{O}$  разлагается в пустом реакторе. Максимальный выход  $\text{CH}_2\text{O}$  по экспериментальным данным [14] 3,46% был получен для смеси  $[\text{CH}_4]:[\text{воздух}] = 1:5$  при 923 К и 5 МПа (конверсия 6,7%, селективность 51,6%). Заполнение реактора  $\text{SiO}_2$  и другими оксидами в этих условиях снижает выход формальдегида.

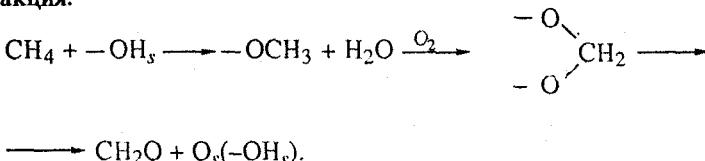
**Катализаторы окисления метана в формальдегид.** Одним из первых изучил окислительную конверсию метана в формальдегид Дауден и сотр. [29]. Согласно их теоретическим представлениям, катализатор получения формальдегида должен обладать де-гидрирующими функциями и функциями гидрорегенерации атома кислорода. Для первой функции наилучшими являются оксиды  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Cr}^{3+}$ , для второй – оксиды  $\text{V}^{5+}$ ,  $\text{Mo}^{6+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$ . Среди изученных авторами [29] катализаторов наиболее активными были оксиды  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{3+}$ , фосфат  $\text{Fe}^{3+}$  имел умеренную активность, но наивысшую селективность.

В последующих работах изучено большое число оксидных катализаторов. Заметную активность в образовании формальдегида показал чистый  $\text{SiO}_2$  (дробленый кварц или силикагель) [30–32]. Низкая селективность  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в работах [30, 31] объяснена высокой скоростью последовательного разложения формальдегида в оксиды углерода за счет как окисления, так и разложения  $\text{CH}_2\text{O}$  на  $\text{CO}+\text{H}_2$ . Выход  $\text{CH}_2\text{O}$  на силикагеле при 879 К составил 2% (селективность 34% при конверсии 6,1%). Модифицирование силикагеля  $\text{B}_2\text{O}_3$  позволило увеличить выход до 3,5%. На алюмосиликате, модифицированном  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , получен выход  $\text{CH}_2\text{O}$  2,9% (селективность 48%, конверсия 6%), на

алюмосиликате, модифицированном  $H_3BO_3$ , выход был равен 2,5% (селективность 3,5%, конверсия 7%).

HCl увеличивает общую конверсию метана на  $SiO_2$  и выход формальдегида. Согласно [33], HCl отравляет центры глубокого окисления  $CH_2O$  в  $CO_2$ . Покрытие  $SiO_2$  пероксидом водорода также увеличивает выход  $CH_2O$  [34].

В работах [35–37] исследована в качестве катализаторов окисления метана в формальдегид большая серия оксидов, фосфатов и силикатов. По мнению авторов данных работ, высокая селективность и высокий выход можно получить на катализаторах с высокой кислотностью. Высокие выходы  $CH_2O$ , например, были получены при 873 К на фосфате олова  $Sn_2P_2O_7$  – 9,0% (селективность 96%), на  $SiP_2O_7$  – 5,1% (селективность 82,8%), на алюмосиликате, обработанном  $H_3PO_4$ . Показано также, что из числа фосфатов переходных металлов лучшими являются наиболее трудно восстанавливаемые. Автор статьи [35] считает, что на кислых OH-группах протекает следующая реакция:



В циркуляционном режиме с вымораживанием продуктов получен выход формальдегида 14–16%, в некоторых опытах даже 18%.

Изучены также [38–40] алюмосиликаты, содержащие 10–11%  $Al_2O_3$  и модифицированные добавками оксидов железа, циркония, ванадия, церия, висмута, хрома; выход  $CH_2O$  был ~2%. Максимальный выход (2,6%) получен на алюмосиликате с добавками 2% фосфата церия и 0,05%  $P_2O_5$  при 1023 К. Введение в контактную зону 0,2–0,5% метилового эфира ( $CH_3)_2O$  позволило уменьшить температуру реакции на 100 К и поднять выход  $CH_2O$  до 5–5,6% [40]. Возможно, однако, что значительный вклад в выход формальдегида вносит разложение самого метилового эфира. Использование циркуляции реакционной смеси с удалением  $CO$  и  $CO_2$  из смеси позволило поднять выход  $CH_2O$  до 12,5% и селективность до 65% на одном из наиболее активных катализаторов Mo–P–Al– $SiO_2$  [39].

Практически все исследователи окисления метана в формальдегид использовали в качестве носителей  $SiO_2$  или алюмосиликаты.  $MgO$  и  $Al_2O_3$  были активнее, чем  $SiO_2$ , но давали только  $CO$  и  $CO_2$ .

В работе [42] в качестве катализаторов изучены различные оксиды, нанесенные на  $SiO_2$  в количестве 9,2%. Максимальные выходы  $CH_2O$  при 923 К и  $[CH_4]:[O_2] = 1$  наблюдались на  $Ga_2O_3$  (3,6%),  $Bi_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ ,  $ZrO_2$ , наивысшая селективность была на  $P_2O_5$ ,  $WO_3$ ,  $B_2O_3$  (>60%),  $Sb_2O_3$ ,  $Nb_2O_5$ ,  $Al_2O_3$ ,  $MgO$  (>30%). И здесь кислотные оксиды более активны.

Наибольшее количество исследований проведено с системой  $MoO_3/SiO_2$  [42–50]. Окисление  $CH_4$  в  $CH_2O$  на этом катализаторе происходит при 823–923 К. Была достигнута 85%-ная селективность при конверсии ~ 3% и 30%-ная селективность при конверсии 7%. На чистом  $MoO_3$  без  $SiO_2$  формальдегид не образуется. Селективность повышалась при введении добавок оксидов хрома [44], меди [46], однако в работе [47] введение добавок железа, хрома, кобальта и натрия понижало селективность образования  $CH_2O$  по сравнению с  $Mo/SiO_2$ , хотя некоторые из них увеличивали конверсию. В работе [44] катализатор  $CoMoO/SiO_2$  показал при 873 К селективность окисления  $CH_4$  в  $CH_3OH$  50,3% и в  $CH_2O$  16,9%. Изучена также [50] система, представляющая нанесенный комплекс:  $MoCl_5/R_4Sn/SiO_2$  в качестве исходного вещества для синтеза катализатора. Идея заключалась в легкости замещения  $M=O$ -группы в лиганде на карбеновый комплекс  $M=CH_2$ , который предположительно

мог превращаться прямо в  $\text{CH}_2\text{O}$ . Получена 80%-ная селективность при низкой конверсии [50].

Значительное увеличение выхода кислородсодержащих продуктов на  $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$  было достигнуто при использовании в качестве окислителя  $\text{N}_2\text{O}$  вместо  $\text{O}_2$  [46, 51–58]. При 823 К конверсия  $\text{CH}_4$  на катализаторе 1,7%  $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$  возросла от 0,5 до 6,0%, при этом достигнута селективность в  $\text{CH}_2\text{O}$  55% и в  $\text{CH}_3\text{OH}$  38% [54]. Максимальный выход  $\text{CH}_2\text{O}$  и  $\text{CH}_3\text{OH}$  наблюдался при добавлении паров воды к начальной смеси; при  $P_{\text{H}_2\text{O}} = 20$  КПа общая селективность в  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_2\text{O}$  достигает 99% при 26%-ной конверсии. Авторы других работ [56, 57] также сообщали о высокой селективности окисления  $\text{CH}_4$  в  $\text{CH}_2\text{O}$  с помощью  $\text{N}_2\text{O}$ , но при значительно более низкой конверсии. Энергия активации этой реакции ~170 кДж/моль [58].

В работе [56] показано, что при содержании 1–5% Mo в  $\text{SiO}_2$  на его поверхности образуется силикомолибденовая кислота, участвующая в окислении метана в формальдегид. Заметная селективность при окислении  $\text{CH}_4$  с помощью  $\text{N}_2\text{O}$  (до 80% при конверсии 2%) наблюдалась [59–65] на гетерополикислотах  $\text{H}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  и их солях, нанесенных на  $\text{SiO}_2$ . Сообщается [66] о корреляции между кислотностью гетерополикислоты и выходом  $\text{CH}_2\text{O}$ . В [66] получен очень высокий выход  $\text{CH}_2\text{O}$  – 12–16%. Разрушение структуры Кеггина при температуре выше 873 К ведет к потере активности и селективности. Активность  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$  возрастила в присутствии хлорсодержащих добавок, таких как  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  или  $\text{CCl}_4$ : при 799 К конверсия была 12%, а селективность 32% [65].

Смешанный катализатор, содержащий оксиды молибдена, железа, висмута, никеля и магния, нанесенные на  $\text{SiO}_2$ , показал селективность в окислении  $\text{CH}_4$  и  $\text{CH}_2\text{O}$  86,5% при конверсии 8,9% при 923 К [67].

$\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$  показал результаты, похожие на результаты  $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$  [49]. В окислении  $\text{CH}_4$  до формальдегида с помощью  $\text{N}_2\text{O}$  катализатор 2%  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$  проявил заметную активность при температурах на 80–100 К ниже, чем  $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$  [53, 57]. Энергия активации составила 88 кДж/моль. О возможности повышения селективности на мембранных  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ -катализаторах сообщается в [68]. При 1%-ной конверсии селективность в  $\text{CH}_2\text{O}$  выросла от 5 до 20%.

Необычные эффекты в обеих реакциях  $\text{CH}_4 + \text{O}_2$  и  $\text{CH}_4 + \text{N}_2\text{O}$  обнаружены при изучении влияния механохимической активации на катализитические свойства систем  $\text{MoO}_x/\text{SiO}_2$ ,  $\text{VO}_x/\text{SiO}_2$  и  $\text{WO}_x/\text{SiO}_2$  [69–72]. После того как механические смеси  $\text{Mo} + \text{SiO}_2$ ,  $\text{MoO}_3 + \text{SiO}_2$ ,  $\text{V} + \text{SiO}_2$  и  $\text{V}_2\text{O}_5 + \text{SiO}_2$  были подвергнуты размолу в шаровой мельнице или воздействию высокого давления со сдвигом в камере Бриджмена, глубокое окисление полностью исчезло. Селективность в формальдегид возросла до 100% при 3%-ной конверсии при 873 К. В то же время пропитанные до размола катализаторы  $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$  и  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$  не изменили своей селективности даже после размола: такое изменение наблюдалось только после механического размола смеси двух оксидов. Применение методов электронной микроскопии и дифракции электронов доказало, что в условиях механической обработки смеси двух оксидов происходит капсулирование, иначе говоря, покрытие частиц активных фаз  $\text{MoO}_3$  или  $\text{V}_2\text{O}_5$  силикагелем. Другим подтверждением такого капсулирования являются результаты изучения мессбауэровских спектров смеси порошков  $\text{Fe} + \text{SiO}_2$ , подвергнутых механическому размолу. Капсулированное железо, покрытое силикагелем, остается в металлическом состоянии в условиях окисления  $\text{CH}_4$ , тогда как обычный железный порошок в этих условиях окисляется до  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Капсулирование оксидов молибдена или ванадия внутри капсулы  $\text{SiO}_2$  изменяет долю активных центров, участвующих в глубоком и парциальном окислении метана. Центры образования  $\text{CO}_2$  блокируются, а центры образования  $\text{CH}_2\text{O}$  остаются. Можно предположить также, что обволакивание  $\text{M}_x\text{O}$ , силикагелем затрудняет доступ электронов к окисляемой молекуле. Для окисления  $\text{CH}_4$  в  $\text{CH}_2\text{O}$  требуется вдвое меньше электронов, чем для окисления  $\text{CH}_4$  в  $\text{CO}_2$ .

Активные фазы наносились также на  $\text{SnO}_2$ . На  $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$  метан окислялся кислородом с селективностью в  $\text{CH}_2\text{O}$  ~80%. В реакции  $\text{CH}_4 + \text{N}_2\text{O}$  на том же катализаторе селективность в  $\text{CH}_2\text{O}$  достигает 98,2% при конверсии 2,6% [73]. Формальдегид образуется и на монослое  $\text{MoO}_3$ , нанесенном на  $\text{SnO}_2$  [74].

Fe-Содержащие катализаторы (подобно Mo-содержащим) часто использовались для превращения метана в формальдегид.

Селективным катализатором является Fe–Nb–В–О [73]. При довольно высокой температуре 1023–1073 К была получена 70–80%-ная селективность при 2,7–14,3%-ной конверсии и выходе  $\text{CH}_2\text{O}$  2–3,8%. Энергия активации процесса 250 кДж/моль. На поверхности были обнаружены методом РФС фазы  $\text{FeNbO}_4$ ,  $\text{FeNb}_{11}\text{O}_{29}$ , Fe–Nb–В–О (валентность железа > 3) и  $\text{B}_2\text{O}_3$ . Окисление с помощью  $\text{N}_2\text{O}$  на том же катализаторе показало ту же селективность и ту же энергию активации, но активность была вдвое ниже. В известной степени продолжением работы [75] является исследование [76], посвященное активности различных оксидов в окислении метана в формальдегид.

Высокая селективность получена на  $\text{MoO}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$  [77]. Те же авторы сообщили [78] об очень высоком выходе  $\text{CH}_2\text{O}$  22,5% и селективности 83,6% на этом катализаторе, однако дальнейших сообщений не было. На  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ , промотированном  $\text{La}_3(\text{PO}_4)_2$  наблюдалась селективность в  $\text{CH}_2\text{O}$  30% при 3,7%-ной конверсии при 953 К [79]. Пары воды понижали селективность превращения  $\text{CH}_4$  в  $\text{CH}_2\text{O}$  за счет образования  $\text{HCOOH}$ . В то же время на чистом  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  наблюдалось только глубокое окисление. Добавки 1%  $\text{CuO}$  и 1%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  к  $\text{ZnO}$  привели к образованию катализатора  $\text{Cu}_{0,01}\text{Fe}_{0,01}\text{Zn}_{0,98}\text{O}$ , который показал при 823 К селективность 43% при 0,02%-ной конверсии, а при 1023 К – селективность 10% при 2,5%-ной конверсии [80]. По данным РФС на поверхности этого катализатора наблюдались  $\text{Cu}^+$  и  $\text{Fe}^{3+}$ . Активность и селективность его были значительно выше, чем на чистом  $\text{ZnO}$ . Авторы статьи [80] объясняют его поведение в окислении  $\text{CH}_4$  до  $\text{CH}_2\text{O}$  необходимостью сочетания окисительно-восстановительных свойств ( $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ ) с льюисовской кислотностью ( $\text{Fe}^{3+}$ ).

В работе [14] проанализированы результаты ряда работ на железосодержащих катализаторах. Авторы данной работы пришли к заключению, что максимальные выходы  $\text{CH}_2\text{O}$  на этих катализаторах практически не выше полученных в тех же условиях в пустом реакторе.

Есть работы и по металлическим катализаторам окисления метана в формальдегид. Согласно [81], палладий, промотированный  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , способствует селективному окислению метана в формальдегид. Однако в работе [14] показано, что на Pd, модифицированном хлором, при 723–873 К наблюдалось только глубокое окисление. Увеличение селективности действия антаза зафиксировано после модификации его  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ : выход  $\text{CH}_2\text{O}$  2,8% был получен при 848 К.

Селективное окисление метана с помощью другого окислителя ( $\text{CO}_2$ ) удалось осуществить на латунной сетке, несколько раз окисленной и восстановленной, с удельной поверхностью 24,3  $\text{m}^2/\text{г}$ . Если при 653–733 К вводить импульсы  $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$  в поток азота, единственным продуктом окисления будет формальдегид. Если же вводить метан в  $\text{CO}_2$  как газ-носитель, получится только метanol с выходом от 1,23 до 4,36% при 873 К [82].

Трудно говорить об общих закономерностях подбора катализаторов окисления метанола в формальдегид. Тем не менее в работах большинства исследователей четко выделяются три группы катализаторов: 1) Mo- или V-содержащие оксидные нанесенные; 2) Fe-содержащие оксидные; 3) кислотного типа. Несмотря на отмечавшуюся некоторыми исследователями связь селективности с кислотностью, оксидные системы, нанесенные на  $\text{SiO}_2$ , были более активны и селективны, чем оксиды, нанесенные на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  или алюмосиликаты.

Почти во всех случаях окисление метана в формальдегид проходило при темпе-

ратурах на 100–200 К ниже, чем окислительная конденсация метана, а именно при 723–973 К. Так же, как и в окислительной конденсации метана, здесь, по-видимому, существуют некоторые предельные выходы; величина их (3–4%) значительно ниже, чем в окислительной конденсации метана. Отдельные случаи, когда были получены более высокие выходы [35, 40, 66, 77], требуют дальнейшего исследования.

**Механизм каталитического окисления метана в формальдегид.** Различают два механизма окисления метана в формальдегид: 1) гетерогенно-гомогенный механизм, в котором селективность управляет преимущественно газовыми реакциями; 2) гетерогенный механизм, где селективность управляет процессами на поверхности. Существование предельных выходов говорит скорее в пользу гетерогенно-гомогенного механизма. С другой стороны, данные по химическим закономерностям подбора катализаторов скорее свидетельствуют в пользу гетерогенного механизма. Механизм окисления метана в формальдегид рассматривается в большом числе работ.

Обнаружение свободных радикалов в условиях окисления метана в формальдегид является главным доказательством гетерогенно-гомогенного механизма. Одними из первых образование  $\text{CH}_3\text{O}_2$ -радикалов в этой реакции доказали авторы исследования [30] методом вымораживания свободных радикалов в матрице  $\text{CO}_2$ . Однако, согласно их схеме, увеличение выхода свободных радикалов способствует неселективному процессу глубокого окисления и ведет к уменьшению выхода  $\text{CH}_2\text{O}$ .

Добавление  $\text{C}_2\text{H}_6$  к смеси  $\text{CH}_4 + \text{O}_2$  увеличило селективность окисления  $\text{CH}_4$  при 833–913 К в  $\text{CH}_2\text{O}$  на  $\text{SiO}_2$  и уменьшило выход  $\text{CO}$ . Полагают [83], что это вызвано увеличением образования метильных радикалов за счет  $\text{C}_2\text{H}_6$ . Радикалы  $\text{CH}_3$  в этих условиях далее превращаются в  $\text{CH}_3\text{O}_2$  и  $\text{CH}_3\text{O}$ . В работе [33] отмечалась корреляция между выходом радикалов  $\text{CH}_3\text{O}_2$  и выходом  $\text{CH}_2\text{O}$  в условиях окисления метана на  $\text{SiO}_2$ . Выход  $\text{CH}_2\text{O}$  и концентрация  $\text{RO}_2$  при увеличении температуры проходят через максимум при 903 К.  $\text{HCl}$  увеличивает общую конверсию, но уменьшает выход радикалов, хотя выход  $\text{CH}_2\text{O}$  возрастает. Согласно [33],  $\text{HCl}$  отравляет центры глубокого окисления  $\text{CH}_2\text{O}$  до  $\text{CO}_2$ . Нанесение  $\text{H}_2\text{O}_2$  на  $\text{SiO}_2$  также увеличивает выходы  $\text{CH}_2\text{O}$  и свободных радикалов [34].

Согласно [75], метильные радикалы на Fe–Nb–B–O-катализаторе образуются при первичном взаимодействии метана с поверхностным кислородом  $\text{O}_s$ , а формальдегид – при вторичном взаимодействии  $\text{CH}_3$  с  $\text{O}_s$ :



Считают [84], что селективность действия катализаторов окислительной конденсации метана может быть сдвинута от  $\text{C}_2$ -углеводородов к  $\text{CH}_2\text{O}$  при изменении условий протекания процесса. Увеличение объемной скорости смеси  $[\text{CH}_4]:[\text{O}_2]:[\text{Ar}] = 6:1:6$  на катализаторе  $\text{MgO}$  от 1000 до 48000 ч<sup>-1</sup> резко увеличило селективность окисления  $\text{CH}_4$  в  $\text{CH}_2\text{O}$ . При 9%-ной конверсии  $\text{O}_2$  наблюдалась 65%-ная селективность в  $\text{CH}_2\text{O}$ , но уже при конверсии  $\text{O}_2$  11% она упала практически до нуля, одновременно возросла селективность превращения в  $\text{CO}$  до 65% и появился этан. При увеличении конверсии возрастает селективность в  $\text{C}_2\text{H}_4$  и  $\text{CO}_2$ . Следуя схеме авторов статьи [19], в [84] рассматривают конкуренцию двух основных реакций: рекомбинации радикалов  $\text{CH}_3$  (реакцию (22)) и их окисление до  $\text{CH}_2\text{O}$  (реакцию (39)). Первая реакция протекает по второму кинетическому порядку по  $\text{CH}_3$ , она более вероятна при малых объемных скоростях, вторая – по первому порядку по  $\text{CH}_3$ , она более вероятна при высоких объемных скоростях. При высоких давлениях в газовой фазе  $\text{CH}_3$ -радикалы превращаются в  $\text{CH}_3\text{OH}$ .

Таким образом, согласно [84], одни и те же катализаторы ускоряют и окисли-

тельную конденсацию метана и окисление  $\text{CH}_4$  в формальдегид и метанол. Роль катализатора заключается в генерации  $\text{CH}_3$ -радикалов, а селективность определяется вторичными газофазными реакциями.

К такому же выводу о возможности получения  $\text{CH}_2\text{O}$  при высоких объемных скоростях смеси  $\text{CH}_4 + \text{O}_2$  пришли в работе [85]. В таких условиях была получена 28%-ная селективность окисления метана в  $\text{CH}_2\text{O}$  на силикагеле при 12%-ной конверсии и 873 К. Авторы работы [76] показали, что этан и формальдегид имеют в качестве предшественника один и тот же промежуточный продукт, по-видимому,  $\text{CH}_3$ -радикал, а протекание реакции в том или ином направлении определяется внешними параметрами, в первую очередь температурой и давлением.

Важным также является вопрос о природе первичных центров  $\text{O}_s$  в катализаторе, активирующих метан. Опыты по изотопному обмену [75] показали, что кислород катализатора  $\text{O}_s$ очно связан и не обменивается с  $^{18}\text{O}_2$  в условиях катализа. Решеточный кислород, а не кислород из газовой фазы в основном внедряется в продукты реакции:  $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$ .

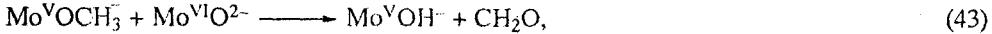
Дальнейшие сведения о природе центров  $\text{O}_s$  дают исследования катализаторов методом ЭПР.  $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$  и  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ -катализаторы характеризуются легкостью восстановления групп  $\equiv\text{Mo}^{\text{VI}}=\text{O}$  и  $\equiv\text{V}^{\text{V}}=\text{O}$  до радикальных центров  $\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}^-$  и  $\text{V}^{\text{V}}\text{O}^-$  соответственно и далее  $\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}^-$  (или  $\text{Mo}^{\text{V}}\text{OH}^-$ ) или  $\text{V}^{\text{VI}}\text{O}^-$  (или  $\text{V}^{\text{IV}}\text{OH}^-$ ). Центры  $\text{O}^-$ , обнаруживаемые методом ЭПР, легко образуются при взаимодействии этих катализаторов с  $\text{N}_2\text{O}$



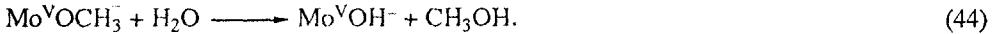
В работах [51, 52] предложен дальнейший механизм взаимодействия  $\text{CH}_4$  с этими центрами:



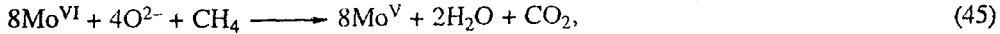
При разложении поверхностных метоксильных групп образуется формальдегид



а при их взаимодействии с водой – метanol



Неселективное окисление происходит по реакции



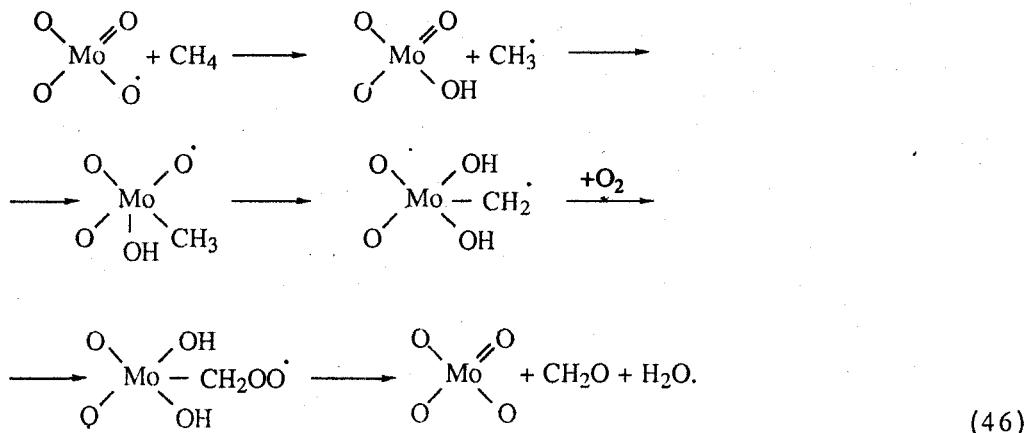
т.е. одноэлектронный переход с центров  $\text{O}^-$  ведет к  $\text{CH}_2\text{O}$ , а двухэлектронный переход с центров  $\text{O}^{2-}$  к  $\text{CO}_2$ . Гомогенные стадии, по этой схеме практически отсутствуют, если не считать генерации свободных радикалов и их взаимодействия на поверхности.

Метоксильные группы на катализаторах  $\text{Mo}/\text{SiO}_2$  и  $\text{V}/\text{SiO}_2$  были обнаружены по ИК-спектрам [51, 52, 86, 87]. Отметим также, что на других катализаторах  $\text{OCH}_3$ -группы могут играть роль промежуточных продуктов глубокого окисления метана [88]. В отличие от метана в окислении  $\text{CH}_3\text{OH}$  с помощью  $\text{N}_2\text{O}$  активность и селективность была ниже, чем в случае, когда в качестве окислителя использовался  $\text{O}_2$  [89]. Очевидно, в окислении метанола  $\text{O}^-$  не принимает участия.

$\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$  является одним из немногих катализаторов, в котором образование и расходование стабилизированного  $\text{O}^-$  при восстановлении и окислении было бесспорно идентифицировано методом ЭПР [90].  $\text{O}^-$  образуется при взаимодействии  $\text{N}_2\text{O}$  с  $\text{V}^{4+}\text{O}/\text{SiO}_2$ . При взаимодействии  $\text{O}_2$  с этим катализатором образуются  $\text{O}^- + \text{O}_2^-$  [91].

При механохимическом размоле  $\text{MoO}_3 + \text{SiO}_2$  образуются большие концентрации

радикальных центров  $\text{Mo}^{5+}$ . Авторы работы [72] предложили следующий механизм окисления  $\text{CH}_4$  на таком катализаторе:



Чистый  $\text{SiO}_2$  без молибдена или ванадия показывает довольно высокую селективность до 38% в  $\text{CH}_2\text{O}$ , но низкую активность при 873 К [92]. Нагрев  $\text{SiO}_2$  до 1273 К увеличивает как выход  $\text{CH}_2\text{O}$ , так и селективность (до 53%). Можно предположить, что при высокотемпературном дегидроксилировании  $\text{SiO}_2$  на поверхности образуются радикальные и бирадикальные центры.

Можно найти в литературе и чисто гетерогенные схемы окисления метана в формальдегид. Например, в [50] моделировали окисление  $\text{CH}_4$  на нанесенных  $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ - и  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ -катализаторах, используя подобранные из литературы константы скоростей поверхностных стадий параллельно-последовательной схемы (приведены лишь основные стадии):

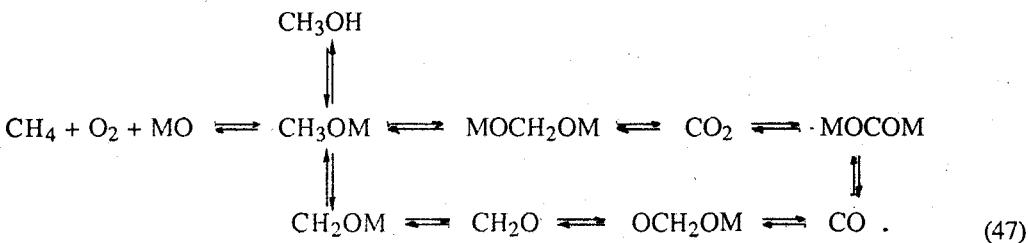


Схема в общем удовлетворительно описывает экспериментальные данные. Продукты окисления метана объясняются здесь тем, что он является промежуточным продуктом в окислении  $\text{CO}$ . Окисление  $\text{CH}_4$  в  $\text{CH}_3\text{OH}$  является параллельным маршрутом, а  $\text{CO}_2$  образуется двумя путями: прямо из метана через поверхностные превращения и через промежуточное образование  $\text{CO}$  в газовой фазе.

Тем не менее большее количество данных говорит в пользу гетерогенно-гомогенного механизма. Доказанными представляются следующие положения.

1. Активными центрами являются стабилизированные радикальные центры на поверхности оксидов, вероятно  $\text{O}^-$ .

2. При взаимодействии метана с ними образуются радикалы  $\text{CH}_3$ , вылетающие в газовую fazu.

3. При температуре ниже 879–929 К они взаимодействуют с кислородом, образуя  $\text{CH}_3\text{O}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{OOH}$ , которые в конечном счете дают формальдегид.

4. При высоких температурах, больших временах контакта, высоких давлениях превращения радикалов приводят к другим продуктам:  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ , снижающим селективность по формальдегиду.

Менее ясен механизм образования  $\text{CH}_2\text{O}$  на катализаторах кислотного типа. Возможно, что и там следует искать скрытые гомолитические стадии.

**Экспериментальное моделирование окисления метана в формальдегид.** Используя искусственные воздействия, можно создать условия, позволяющие оценить роль тех или иных параметров в катализе. К таким воздействиям относятся фотохимическое и механохимическое.

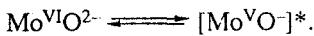
В работе [93] изучено влияние  $\gamma$ -облучения на V/SiO<sub>2</sub>-катализатор в смеси CH<sub>4</sub> + O<sub>2</sub>. Последующая термодесорбция привела к образованию до 15% формальдегида. Наиболее вероятным источником CH<sub>2</sub>O, по мнению авторов работы [93], являются поверхностные метоксильные группы, образующиеся по реакции



хотя на поверхности метоксильные группы и не обнаруживались. Образование CH<sub>2</sub>O наблюдалось также при ультрафиолетовом облучении 5% MoO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> в смеси [CH<sub>4</sub>]:[O<sub>2</sub>] = 3:1 при 473 K [94]. CO и CO<sub>2</sub> образуются при более высокой температуре.

При облучении TiO<sub>2</sub> [95] и MoO<sub>3</sub> [96] в смесях CH<sub>4</sub> + O<sub>2</sub> образуются небольшие количества метанола.

Молибденильная связь в MoO<sub>3</sub> может быть активирована как фотохимическим, так и термическим возбуждением [97–99] по реакции

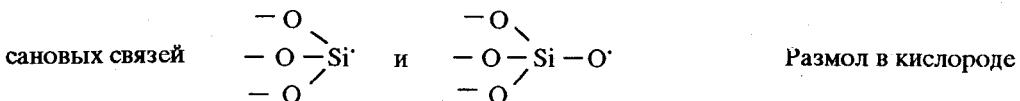


Пары Mo<sup>V</sup>O<sup>-</sup> не наблюдаются в ЭПР из-за короткого времени жизни, но наблюдаются методом фотолюминесценции. Взаимодействие O<sup>-</sup> в этой паре с CH<sub>4</sub> может привести к образованию радикалов CH<sub>3</sub>, [100].

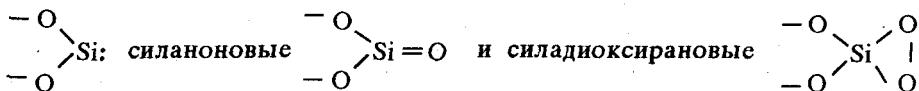
В работе [101] изучены фотопревращения CH<sub>4</sub> + O<sub>2</sub> на различных оксидах. Наблюдались два конкурентных процесса: образование углеводородов и кислородсодержащих продуктов. Возбуждение светом в запрещенной зоне ведет главным образом к образованию кислородсодержащих продуктов, а возбуждение примесных уровней – к образованию углеводородов. Диссоциативная фотоадсорбция CH<sub>4</sub> приводит к образованию возбужденных поверхностных OH-групп. Со временем поверхность отравляется, но может быть регенерирована высокотемпературной обработкой в кислороде.

Трудности исследования окисления метана методом ЭПР *in situ* вызваны очень низкой концентрацией активных центров. Кроме того, они расположены на поверхности оксидного катализатора. Это препятствует их исследованию в присутствии таких газов, как O<sub>2</sub> или H<sub>2</sub>O. Высокие концентрации свободнорадикальных центров могут быть получены механической обработкой, например размолом оксидов в шаровой мельнице.

Найдено [102–107], что при механическом размоле SiO<sub>2</sub> образуются очень высокие концентрации дефектов: 10<sup>12</sup>–10<sup>13</sup> см<sup>2</sup>, т.е. до 1% от числа атомов поверхности. Свободно-радикальные дефекты образуются при гомолитическом расщеплении силок-



ведет также к образованию центров ≡Si—O—O' и ≡Si—O—O—O'. Атом кремния связан с тремя решеточными атомами кислорода. Второй тип дефектов – диамагнитный: атом Si связан с двумя атомами O решетки. В этом ряду идентифицированы силиконовые

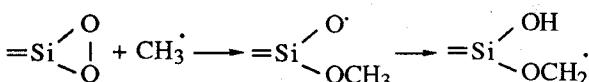
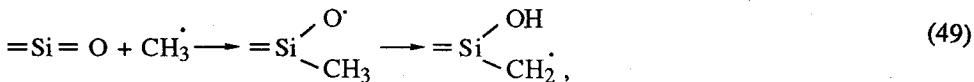
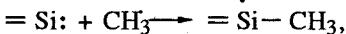


группы. Изучены взаимодействие и превращения этих групп под действием метана и кислорода.

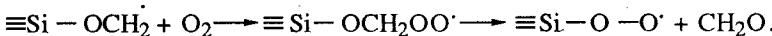
Радикальные центры  $\equiv\text{Si}-\text{O}^\cdot$  взаимодействуют с метаном с образованием радикалов  $\text{CH}_3$



Реакция протекает с высокой скоростью уже при 78 К без заметной энергии активации. В дальнейшем  $\text{CH}_3$ -радикалы захватываются диамагнитными центрами; структура новых образований была определена методом ЭПР



Несмотря на высокую концентрацию радикальных центров  $=\text{Si}-\text{O}^\cdot$ , их взаимодействие с  $\text{CH}_3$  практически не наблюдается. Взаимодействие центров, образующихся по реакции (49), с кислородом приводит к образованию формальдегида



Для завершения катализитического цикла к реакциям (48)–(50) необходимо добавить еще одну стадию – дегидратацию  $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ -группы. Это, по-видимому, наиболее трудная стадия.

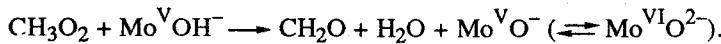
Другой возможный путь образования  $\text{CH}_2\text{O}$  – термическое разложение метоксильных групп, которое на  $\text{SiO}_2$  протекает при 973 К [108, 109]



Образование метоксилов при взаимодействии  $\text{SiO}_2$  с метаном отмечено в [108].

Таким образом, механохимическое моделирование окисления  $\text{CH}_4$  на  $\text{SiO}_2$  показывает сходство гомогенных и гетерогенных радикальных процессов. Взаимодействие молекул с радикальными центрами поверхности протекает легко; трудным является процесс регенерации активных центров.

Формальдегид может получаться также при взаимодействии свободных радикалов, например  $\text{CH}_3\text{O}_2$ , с поверхностью. На механохимически обработанных ( $\text{MoO}_3 + \text{SiO}_2$ )-катализаторах вероятна реакция



Эта реакция объясняет экспериментальный факт образования  $\text{CH}_2\text{O}$  при 823–879 К [72], когда скорость начального образования радикалов  $\text{CH}_3$  достаточно велика, но равновесие (23) сдвинуто в сторону  $\text{CH}_3\text{O}_2$ .

#### IV. Окисление метана в синтез-газ

**Окисление метана кислородом.** Окисление метана в синтез-газ – слабо экзотермическая реакция



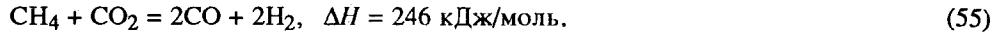
Реакция [52] термодинамически разрешена ( $\Delta G < 0$ ) в широком интервале температур

и в принципе может протекать со 100%-ной селективностью. Этот процесс осуществлен некаталитически, например в генераторах синтез-газа Шелл и Тексако в интервале температур 1400–1700 К [110, 111].

На катализаторах реакция (52) обычно осложнена глубоким окислением метана



и эндотермическими реакциями паровой конверсии метана и взаимодействия  $\text{CH}_4$  с  $\text{CO}_2$ .



Реакция (54) сдвинута в сторону синтез-газа выше 580 К, а (55) выше 910 К. Протекает также реакция конверсии водяного газа



Значение  $\Delta G$  для реакции (56) при 1100 К отрицательное (−25 кДж/моль при 300 К), выше 1100 К равновесие реакции сдвигается влево.

Чаще всего в качестве катализаторов использовались нанесенные никелевые катализаторы паровой конверсии метана. В работе [112] наблюдали в проточном реакторе на никелевом катализаторе, нанесенном на огнеупорный материал, при 1002–1173 К разные реакции в разных слоях катализатора. В первом слое протекала экзотермическая реакция глубокого окисления (53), в последующих слоях – эндотермические реакции (54) и (55). В результате была получена смесь  $\text{CH}_4 + \text{CO} + \text{CO}_2 + \text{H}_2$ , соответствующая термодинамическим предсказаниям. Протекание разных реакций в разных слоях отмечалось и в работах [110, 113, 114]. Показано [113], что стехиометрический синтез-газ получался в смесях  $\text{CH}_4 + \text{O}_2$ , дефицитных по кислороду, на никеле, нанесенном на муллит.

Авторы статьи [110] изучили при 1053 К активность и селективность никелевых катализаторов, нанесенных на различные носители:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ , цеолит HY. Для 5% Ni на носителе во всех случаях была получена селективность в  $\text{CO}_2 + \text{H}_2 > 90\%$  и конверсия  $\text{CH}_4 > 92,5\%$ , в том числе для  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Ni}/\text{SiO}_2-\text{ZrO}_2$  и селективность и конверсия около 96%. Однако для 1% Ni только на некислотных носителях  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2-\text{ZrO}_2$  получены значительные активности и селективности. Показано [110], что катионы никеля на кислотных носителях не восстанавливаются полностью до металла. Невосстановленный никель практически не образует  $\text{H}_2$  в продуктах реакции. При больших концентрациях Ni (> 5%) все катализаторы были активны и селективны.

В работе [114] изучено окисление метана в синтез-газ на 25%  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  при 723–1173 К. Выше 973 К селективность в  $\text{CO} + \text{H}_2$  достигает 95% при полной конверсии  $\text{CH}_4$ . Изучение катализатора методами РФС и рентгеновской дифракции показало, что в первом слое катализатора по ходу реакционной смеси образуется шпинель  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ , умеренно активная в глубоком окислении. Во втором слое образуется смесь фаз  $\text{NiO} + \text{Al}_2\text{O}_3$ , активный катализатор глубокого окисления. В третьем слое протекают реакции (54)–(56) вплоть до полного термодинамического равновесия. Таким образом, подтверждено, что окисление  $\text{CH}_4$  в синтез-газ осуществляется через последовательности реакций (53)–(56). Комбинация этих реакций помогает преодолеть большую эндотермичность паровой конверсии метана – реакции (54).

Сочетание паровой и кислородной конверсии метана (реакции (54) и (52)) осуществлено в промышленности. В первом реакторе протекает паровая конверсия при 973 К и  $[\text{H}_2\text{O}]:[\text{CH}_4] = 2$ , во втором реакторе – кислородная конверсия при низкой концентрации  $\text{CH}_4$  и 1223 К. В результате получается стехиометрический синтез-газ при сниженных расходе природного газа и энергопотреблении [115].

Изучение селективного окисления метана в  $\text{CO} + \text{H}_2$  на нанесенных на оксиды палладиевых катализаторах [116] показало, что катализаторы 1%  $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,

$\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ) образуют синтез-газ с селективностью больше 90%, кроме  $\text{Pd}/\text{SiO}_2$ , для которого селективность при 1023 К была 63,7%. Конверсия  $\text{CH}_4$  при 1023 К составляла 35–66%. Максимальная селективность была достигнута на  $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  99,5% при конверсии 58%. Селективность снижается за счет образования  $\text{CO}_2$ , которое, по мнению авторов работы [116], происходит в газовой фазе, а образование  $\text{CO}$  – на поверхности.

В [117] изучено окисление метана на благородных металлах, нанесенных на  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  при 673–973 К. В восстановительной среде (газовая смесь  $[\text{CH}_4]:[\text{CO}]:[\text{O}_2] = 2:1:3$ ) получалась смесь  $\text{CO} + \text{H}_2$ , а в окислительной среде ( $[\text{CH}_4]:[\text{CO}]:[\text{O}_2] = 2:1:10$ ) протекало только глубокое окисление. Ряд активностей в окислении  $\text{CH}_4$  до синтез-газа:  $\text{Rh} > \text{Pd} \sim \text{Pt}$ . Добавка  $\text{CeO}_2$  к катализатору полностью подавляет его способность к образованию  $\text{CO}$ .  $\text{CO}$  в газовой фазе мало влияет на выход продуктов.

$\text{Rh/SiO}_2$  был наиболее активным и селективным среди благородных металлов, нанесенных на  $\text{SiO}_2$  [118]. На  $\text{Rh}$ ,  $\text{Ru}$ ,  $\text{Pd}$  и  $\text{Ni}$ , нанесенных на  $\text{SiO}_2$ , выход синтез-газа превышал 90%. В то же время на  $\text{Fe}$  и  $\text{Co/SiO}_2$  протекало глубокое окисление  $\text{CH}_4$ . Окисленные металлические катализаторы малоактивны.

Показана [119–121] возможность получать синтез-газ при окислении метана на катализаторах, содержащих редкоземельные и благородные металлы, уже при низкой температуре (777 К). На катализаторах  $\text{Ln}_2\text{M}_2\text{O}_7$ , где  $\text{Ln} = \text{La}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Yb}$ ,  $\text{M} = \text{Ru}, \text{Ir}$ , был получен выход  $\text{CO} + \text{H}_2$  92–94% при селективности до 99% и большой объемной скорости  $4 \cdot 10^4 \text{ ч}^{-1}$ . Наивысшая селективность 98–99% наблюдалась на  $\text{Y}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ . Активными были также катализаторы  $\text{Ru}, \text{Pd}, \text{Ir}, \text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Согласно рентгеновским данным, оксидный катализатор в условиях синтеза разлагается до металла



Образуются частицы иридия размером 3 нм. Реакция (56) несколько уменьшает селективность. Выход  $\text{CO} + \text{H}_2$  уменьшается с ростом давления.

Таким образом, для окислительной конверсии метана в синтез-газ наиболее активны и селективны металлы платиновой группы и никель, активирующие водород (и соответственно рекомбинацию атомов Н). При окислении металлов эта способность теряется.  $\text{CH}_4$  после отщепления первого атома Н, по-видимому, быстро превращается в  $\text{CH}_{2\text{адс}}$ ,  $\text{CH}_{\text{адс}}$ ,  $\text{C}_{\text{адс}}$  и далее в  $\text{CO}$ . Процесс, безусловно, высокоселективен, но для практической реализации он требует специального производства кислорода, а это делает крупномасштабное производство синтез-газа по реакции (52) менее удобным, чем паровая конверсия (54).

Интересно также применение окислительной конверсии  $\text{CH}_4$  в синтез-газ, в сочетании с другими реакциями. Авторы работы [122] применили комбинацию трех реакторов без промежуточного выделения для селективного окисления метана в пропаналь  $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$ . В двух параллельных реакторах осуществляется окислительная конденсация метана в этан на  $\text{K/BaCO}_3$  и превращение  $\text{CH}_4 + \text{O}_2$  в синтез-газ на 1%  $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$  при высокой температуре (1139–1153 К). К третьему реактору при низкой температуре (993 К) осуществляется гидроформилирование этана на гомогенном  $\text{Rh}$ -катализаторе. При 49%-ной конверсии достигнута селективность в  $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$  27%.

**Окисление метана с помощью  $\text{CO}_2$ .** Прямое взаимодействие метана с  $\text{CO}_2$  изучено многими исследователями на металлических катализаторах, начиная с работ Фишера и Тропша [123]. При этом наряду с реакцией (55) протекают реакции (56) и (57). Возможно также образование этана (58) [124]



Все четыре реакции (55), (57)–(59) эндотермические и протекают при высоких температурах: 900–1200 К. При 1073 К  $\Delta G$  для реакций (55)–(58)  $< 0$ , а для реакции (59)  $> 0$ .

Реакция (55) часто протекает как побочная при конверсии метана водяным паром. Изучение ее кинетики на Ni-катализаторе при 1070–1173 К [125] показало, что скорость реакции описывается тем же уравнением, что и паровая конверсия

$$r = \frac{k_1 p_{\text{CH}_4}}{1 + k_2 p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{H}_2} + k_3 p_{\text{CO}}}, \quad (60)$$

где  $k_1, k_2, k_3$  – константы,  $p_{\text{CH}_4}$ ,  $p_{\text{H}_2\text{O}}$ ,  $p_{\text{H}_2}$  и  $p_{\text{CO}}$  – парциальные давления соответственно метана, воды, водорода и оксида углерода. Авторы работы [124] объясняют это тем, что  $\text{CH}_4$  сначала реагирует не с  $\text{CO}_2$ , а с  $\text{H}_2\text{O}$ , причем образующийся водород быстро взаимодействует с  $\text{CO}_2$  по реакции, обратной (56), с повторным образованием  $\text{H}_2\text{O}$ .

В соответствии с уравнением (57) при взаимодействии  $\text{CH}_4$  с  $\text{CO}_2$  образуется углерод, который отравляет никелевый катализатор. Он получается как из метана при его диссоциации на  $\text{C} + 2\text{H}_2$ , так и из  $\text{CO}$  по реакции Будуара. Для промышленной реализации получения синтез-газа из  $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$  используются различные приемы. Фирма «Топсе» применяет смеси  $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  для уменьшения отравления катализатора и забивки трубок углем [126, 127]. Она же разработала процесс SPARG (1173 К, 0,9 МПа), в котором в реагирующие газы добавляются пары серы. Сера пассивирует никель и предотвращает образование углерода.

$\text{Ni/SiO}_2$  был значительно активнее оксидов  $\text{CaO}$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Температура 50%-ного превращения на  $\text{Ni/SiO}_2$  составляла 910 К, а на оксидах 1200–1300 К [128]. Оксиды быстрее покрывались углеродом, чем никель. На  $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$  при 1073 К конверсия смеси  $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$  в синтез-газ составила 83,1% на  $\text{Co/Al}_2\text{O}_3$  – 74,2%, а на  $\text{Fe/Al}_2\text{O}_3$  – всего 3,4%. На  $\text{Ni/SiO}_2$  скорость реакции примерно в 1,5 раза ниже, чем на  $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$  [129].

Активными для углекислотной конверсии метана являются и металлы платиновой группы [130–133]. Реакция протекает со значительной скоростью уже при 773 К. Изучение реакции попеременным импульсным методом показало, что при пуске импульса  $\text{CO}_2$  образуется  $\text{CO}$ . Из первых импульсов  $\text{CH}_4$  образуется  $\text{C}_2\text{H}_6$  и  $\text{C}_2\text{H}_4$ , затем при 773 К происходит быстрая дезактивация, при 823 К – медленная дезактивация. Медленнее других отравляются  $\text{Rh/Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3$ , быстрее других –  $\text{Ru/Al}_2\text{O}_3$ . Ряд удельных активностей в реакции  $\text{CO}_2 + \text{CH}_4$  следующий:  $\text{Rh} > \text{Pd} > \text{Ru} > \text{Pt} > \text{Ir/Al}_2\text{O}_3$ , он соответствует ряду активностей в диссоциации  $\text{CO}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{O}_{\text{адс}}$  [131]. По многим данным [130, 131, 133] наиболее активен  $\text{Rh/Al}_2\text{O}_3$ . Кислые носители оказались более выгодными благодаря тому, что они способствуют диспергированию нанесенного металла.

Отмечается [132], что обратимая реакция  $\text{CO}_2 + \text{CH}_4 \rightleftharpoons 2\text{H}_2 + 2\text{CO}$ , т.е. получение синтез-газа при высоких температурах и метанирование при низких, удобна для создания ячеек, использующих солнечную энергию: эндотермическая реакция осуществляется при нагреве солнцем, а экзотермическая – для отдачи энергии. Наилучшим для этой цели оказался катализатор 1%  $\text{Ru/Eu}_2\text{O}_3$  с частичками рутения размером 3 нм гексагональной структуры.

В работах [134, 135] показана высокая активность всех изученных нанесенных благородных металлов. Существенно также, что почти везде получается газовая смесь состава  $[\text{CO}]:[\text{H}_2] = 1$ , т.е. практически нет побочных реакций. Для смеси  $[\text{CH}_4]:[\text{CO}_2] = 1$  при 1050 К были получены выходы синтез-газа  $\text{CO} + \text{H}_2$  на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  1%, на 1%  $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$  85%, на 1%  $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3$  73%, на 1%  $\text{Ru/Al}_2\text{O}_3$  89%, на 1%  $\text{Rh/Al}_2\text{O}_3$  87% и на 1%  $\text{Ir/Al}_2\text{O}_3$  89%. Быстрее всего закоксовывались катализаторы  $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3$ . Наиболее устойчивым к коксообразованию был  $\text{Ir/Al}_2\text{O}_3$ , он сохранял свою активность в течение 260 ч. На  $\text{Ru/Al}_2\text{O}_3$  наблюдалось превышение выхода  $\text{H}_2$  над выходом  $\text{CO}$ . В смеси  $13\text{CH}_4 + 6\text{O}_2 + \text{CO}_2$  выход на  $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$  может быть поднят до 91% и реакция становится термонейтральной. Для смеси  $4\text{CH}_4 + \text{O}_2 + 9\text{CO}_2$  полученный газ содержал точно 50%  $\text{CO}$  и 50%  $\text{H}_2$  и углерод на поверхности не образовывался.

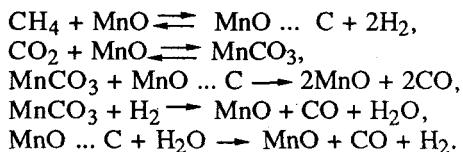
Новые типы катализаторов, устойчивых к углеобразованию, исследованы в работах [136–139]. Изучено действие ряда добавок на Ni/SiO<sub>2</sub>-катализаторы. Из оксидов никеля, железа, меди, хрома, марганца наиболее эффективными оказались оксиды марганца. В их присутствии снижалось углеобразование, а степень превращения CO<sub>2</sub> возрастала с ростом доли марганца в составе никелевого катализатора.

Дальнейшее исследование показало, что для проведения реакции (55) можно вообще обойтись без никеля. Наиболее эффективным в стационарных условиях оказался катализатор 5% Ca – 12% Mn – O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. При 1140 К в его присутствии при объемной скорости 900 ч<sup>-1</sup> и эквимолярной смеси CO и H<sub>2</sub> наблюдалась конверсия CH<sub>4</sub> 83,1%, конверсия CO<sub>2</sub> 62,7%, селективность по H<sub>2</sub> 76,5%. При 1200 К в начале работы свежего катализатора имеет место глубокое окисление метана за счет кислорода катализатора, а превращение CO<sub>2</sub> отсутствует. По мере протекания реакции и восстановления катализатора происходит активация CO<sub>2</sub>. При этом концентрации CO и H<sub>2</sub> непрерывно возрастают. В стационарно работающем катализаторе при 1200 К достигается полная конверсия CO<sub>2</sub> и CH<sub>4</sub>, селективность по CO 99,7%, по H<sub>2</sub> 84,6%. Активность сохраняется в течение длительного времени и углерод по реакции (57) практически не образуется.

Исследование фазового состава работающего Ca–MnO/SiO<sub>2</sub> катализатора [137, 138] показало, что в ходе реакций более окисленные фазы Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> восстанавливаются, а в катализаторе обнаруживается только восстановленная фаза MnO. После формирования стабильного состава катализатора образование карбидной и металлической фаз марганца не наблюдалось.

Изучение реакции в попеременном режиме (взаимодействие с катализатором по-переменно CH<sub>4</sub> и CO<sub>2</sub>) показало, что на свежем катализаторе из метана образуются C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> и C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, возможно, с участием карбонатных фаз, так как происходит окислительно-димеризация [139]. После восстановления и фазового перехода из окисленных фаз в MnO образование C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> и C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> падает и появляется CO. Скорости образования водорода в стационарных условиях катализа (3·10<sup>-3</sup> моль/(г·ч)) и при восстановительной реакции CH<sub>4</sub> с катализатором (1,7·10<sup>-3</sup> моль/(г·ч)) сопоставимы. Скорость же взаимодействия CO<sub>2</sub> с восстановленным катализатором (реокисление катализатора) больше, чем скорость восстановления.

На основании проведенных исследований автор работы [136] пришел к выводу, что конверсия метана с помощью CO<sub>2</sub> в синтез-газ на марганцевом катализаторе проходит не по окислительно-восстановительному механизму. Стационарная фаза MnO в процессе катализа не восстанавливается и не окисляется, но препятствует углеобразованию. Коксовые отложения по данным электронной микроскопии были обнаружены в виде тонких слоев на восстановленных центрах MnO. CO<sub>2</sub> взаимодействует с MnO и образует промежуточный карбонатный комплекс на поверхности, метан диссоциирует, а углеродный фрагмент взаимодействует с кислородом



Окислительно-восстановительные добавки к MnO переводят реакцию в режим попеременного окисления–восстановления. На K–Cr–Mn–O/SiO<sub>2</sub>-катализаторе наблюдается только реакция (58).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Amenomiya Y., Birss V., Golezinowski M. et al. // Catal. Revs. 1990. V. 32. P. 163.
2. Крылов О.В. // Успехи химии. 1992. Т. 60.
3. Gesser H.D., Hunter N.R., Prakash C.B. // Chem. Revs. 1985. V. 85. P. 235.
4. Lunsford J.H. // Methane conversion. Amsterdam: Elsevier, 1988. P. 359.
5. Brown M.J., Parkins N.D. // Catalysis Today. 1991. V. 8. P. 305.
6. Mackie J.L. // Catal. Revs. 1991. V. 31. P. 169.
7. Налбандян А.Б., Манташян А.А. // Элементарные процессы в медленных газофазных реакциях. Ереван, 1975. С. 120–124.
8. Vardanian I.A., Nalbandyan A.B. // Intern Journ. Chem. Kinetics. 1980. V. 17. P. 801.
9. Веденеев В.И., Гольденберг М.А., Горбань Н.И., Тейтельбойм М.А. // Кинетика и катализ. 1988. Т. 29. С. 7.
10. Веденеев В.И., Гольденберг М.Я., Горбань Н.И., Тейтельбойм М.А. // Там же. 1988. Т. 29. С. 1291.
11. Веденеев В.И., Гольденберг М.Я., Горбань Н.И. и др. // Там же. 1988. Т. 29. С. 1297.
12. Борисов А.А., Драгалов Е.В., Заманский В.М. и др. // Там же. 1985. Т. 26. С. 35.
13. Zanthoff H., Baerns M. // Ind. Eng. Chem. Res. 1990. V. 29. P. 2.
14. Baldwin T.R., Burch R., Squire G.D., Tsong S.C. // Appl. Catalysis. 1991. V. 74. P. 137.
15. Андрианова З.С., Иванова А.Н., Матковский П.Е., Старцева Г.Г. // Кинетика и катализ. 1992.
16. Poutsma M. // Free radicals. N.Y.: Wiley, 1972.
17. Леонов В.Е., Калиниченко Л.М., Шублякова Ю.С. // Катализ и катализаторы. Киев: Наук. думка, 1977, № 15. С. 6.
18. Высоцкий Ю.Л., Семихина Л.Е., Шустер Ю.А. // Там же. 1979. № 17. С. 82.
19. Gesser H.D., Hunter N.R., Morton L.A. // Proc. Symp. on Methane Activation: Intern. Chem. Gongress on Pacific Basin Soc. Honolulu, 1989. P. 23.
20. Hunter N.R., Gesser H.D., Morton L.A., Yarlagadda P.S. // Appl. Catalysis. 1990. V. 57. P. 45.
21. Burch R., Squire C.D., Tsong S.C. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1. 1989. V. 85. P. 3561.
22. Omata K., Fukuoka N., Fujimoto K. // Catalysis Lett. 1991. V. 12. P. 227.
23. Schwarz H. // Angew. Chem. 1991. V. 30. № 7. P. 820.
24. Durante V.A., Walker D.W., Seitzer W.H., Lyons J.E. // Proc. Symp. on Methane Activation: Intern. Chem. Congress on Pacific Basin Soc. Honolulu, 1989. P. 20.
25. Pat 4918249 (USA) // Chem. Industry. 1990. V. 68, № 2. P. 34.
26. Huang Xiao-Kong // Chem. Eng. News. 1990. V. 68. № 4. P. 21.
27. Yarlagadda P.A., Hunter M.R. // Fuel Sci. Technol. 1987. V. 5. P. 169.
28. Anderson J.R., Tsai P. // Chem. Comm. 1987. № 19. P. 143.
29. Дауден Д.А., Шнелл К.Р., Уокер Дж.Т. // Основы предвидения каталитического действия: Тр. IV Междунар. конгресса по катализу. М.: Наука, 1970. Т. 2. С. 198.
30. Марголис Л.Я., Нерсесян Л.А., Налбандян А.Б. // Тр. Всесоюз. конф. по механизму каталитических реакций. М., 1974.
31. Нерсесян Л.А., Варданян И.А., Марголис Л.Я., Налбандян А.Б. // Докл. АН СССР. 1973. Т. 220. № 3. С. 605.
32. Kasztellan S., Moffat J.B. // Chem. Comm. 1987. № 21. P. 1669.
33. Metzter L.Z., Garibyan T.A., Grigoryan R.R. et al. // React. Kinetics Catal. Lett. 1989. V. 38. P. 229.
34. Минасян В.Т., Григорян Г.Л., Налбандян А.Б. // Арм. хим. журн. 1981. Т. 34. С. 623.
35. Гомонай В.И. // Катализ и катализаторы. Киев: Наук. думка, 1989. Т. 26. С. 52.
36. Гомонай В.И., Мельник Д.И., Секереш К.Ю. // Тр. 4 Всесоюз. конф. по механизму каталитических реакций. М., 1986. Т. 2. С. 72.
37. Borko V.A., Gomonai V.I., Sekeresh K.Yu. // React. Kinet. Catalysis Lett. 1980. V. 14. P. 439.
38. Авербух А.Я., Павлова Н.Ю. // Гетерогенные каталитические процессы. Л., 1979. С. 94.
39. Зуев И.А., Виленский А.В., Мухленов И.П. // Журн. прикл. химии. 1988. Т. 68. С. 2607.
40. Иванов Ю.А., Авербух А.Я., Мухленов И.П., Масиенко Л.И. // I конф. по окисительно-катализу: Тез. докл. Баку, 1978. Т. 2. С. 576.
41. Kastanos G.N., Tsigdinos G.A., Schwank J. // Appl. Catalysis. 1986. V. 44. P. 33.

42. Spencer M.D. // J. Catalysis. 1988. V. 109. P. 309.  
 43. Tatsui T., Aimoto Y., Tominaga H. // Proc. Symp. on Methane Activation: Intern. Chem. Congress on Pacific Basin Soc., Honolulu, 1989. P. 149.  
 44. Zhu Q., Zhong M., Xiao J., Zhao X. // Ibid. P. 113, 117.  
 45. Pichai R., Klier K. // Catal. Revs. 1986. V. 28. P. 14.  
 46. Mc Giola Coda E., Kennedy M., Mc Monagle J.K., Hodnett B.K. // Catal. Today. 1990. V. 6. P. 559.  
 47. Kennedy M., Sexton A., Kartheuser B. et al. // Ibid. 1992. V. 13. P. 447.  
 48. Barbaux Y., Elamarani A.E., Bonnelle J.P. // Ibid. 1987. V. 1. P. 144.  
 49. Spencer N.D., Pereira C.J. // J. Catalysis. 1989. V. 116. P. 309.  
 50. Amiridis M.D., Recesce J.E., Dumesik J.A. et al. // AIChE Journ. 1991. V. 37. P. 87.  
 51. Lin R.S., Iwamoto M., Lunsford J.H. // Chem. Comm. 1982. № 1. P. 78.  
 52. Liu H.P., Liu R.S., Liew K.J. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 1984. V. 106. P. 4117.  
 53. Zhan R.J., Khan M.M., Mak C.H., Somorjai G.A. // J. Catalysis. 1985. V. 94. P. 501.  
 54. Iwamoto H., Kagawa S., Lunsford J.H. // Shokubai (Catalyst). 1987. V. 23. P. 278.  
 55. Aika K.I., Somorjai G.A. // J. Catalysis. 1985. V. 91. P. 269.  
 56. Barbaux Y., Elamarani A.R., Payen E. et al. // Appl. Catalysis. 1988. V. 44. P. 117.  
 57. Mc Giolla Coda E., Hodnett B.K. // New developments in selective oxidation: Proc. I Intern. Congress. Amsterdam: Elsevier, 1989. P. 459.  
 58. Khan M.M., Somorjai G.A. // J. Catalysis. 1985. V. 91. P. 263.  
 59. Kasztellan S., Moffat J.B. // Ibid. 1987. V. 106. P. 512.  
 60. Kasztellan S., Moffat J.B. // Ibid. 1987. V. 109. P. 206.  
 61. Kasztellan S., Payen E., Moffat J.B. // Ibid. 1988. V. 112. P. 320.  
 62. Kasztellan S., Moffat J.B. // Ibid. 1989. V. 116. P. 82.  
 63. Kasztellan S., Payen E., Moffat J.B. // Ibid. 1990. V. 125. P. 45.  
 64. Kasztellan S., Moffat J.B. // Proc. 9-th Intern. Congress on Catalysis. Calgary: Chem. Inst. Canada. 1988. V. 2. P. 883.  
 65. Ahmed S., Kasztellan S., Moffat J.B. // Faraday Disc. 1989. V. 87. P. 23.  
 66. Savelieva G.A., Tungatarova S.A., Shiagisbeev P.M. et al. // Proc. 7-th intern. symp. on heterogeneous catalysis. Sofia. 1991. P. 715.  
 67. Pat. 62217336 (Jap.) // Appl. Catalysis. 1986. V. 26. P. 410.  
 68. Lund C.R.F. // Catalysis Lett., 1992. V. 12. P. 395.  
 69. Krylov O.V. // Disc. Faraday Soc. 1989. V. 87. P. 59.  
 70. Воробьев Г.А., Жорин В.А., Шашкин Д.П. и др. // Кинетика и катализ. 1987. Т. 28. С. 1017.  
 71. Фирсова А.А., Воробьев Г.А., Бобышев А.А. и др. // Там же. 1991. Т. 32. С. 395.  
 72. Krylov O.V., Firsova A.A., Bobyshev A.A. et al. // Catalysis Today. 1992. V. 13. P. 301.  
 73. Solymoisi F., Tombasz I., Kutsan G. // Chem. Comm. 1985. № 20. P. 1455.  
 74. Niwa M., Yamada H., Murakami Y. // J. Catalysis. 1992. V. 134. P. 331.  
 75. Otsuka K., Komatsu T., Jinno K. et al. // Proc. 9-th Intern. congress on catalysis. Calgary: Chem. Inst. 1988. V. 2. P. 915.  
 76. Sinev M.Yu., Otsuka K. // Chem. Letters. 1992.  
 77. Kastanos G., Tsigdinos C. // Proc. 11-th Meet. Catalysis. Soc. Dearborn. 1987. Abstract PFO-31.  
 78. Kastanos G., Tsigdinos C. // Proc. Spring AIChE Meet. Houston, 1989. P. 52 d.  
 79. Zhan K.I., Teng C.W., Bi Y.L. // React. Kinet. Catalysis Lett. 1987. V. 34. P. 295.  
 80. Soika Z., Herman R.G., Klier K. // Chem. Comm. 1991. № 3. P. 185.  
 81. Wang J.H., Simmons C.W., Morcar J.A., Klier K. // Proc. Symp. on Methane Activation: Intern. Chem. Congress on Pacific Basin Soc. Honolulu, 1989. P. 81.  
 82. Mohanty S., Gadgil K., Sarkar M.K. // Proc. IX Intern. Symp. on Alcohol Fuels (ISAF, Firenza, 1991). Ecofuel. Milano, 1991. P. 113.  
 83. Kastanos G.N., Tsigdinos G.A., Schmwank J. // Chem. Comm. 1988. № 19. P. 1298.  
 84. Hargreaves S.J., Hutchings G.J., Joyner R.W. // Nature. 1990. V. 348. P. 3428.  
 85. Гулиев И.А., Мамедов А.Х., Алиев В.С. // Азерб. хим. журн. 1978. № 1. С. 35.  
 86. Yang T.J., Lunsford J.H. // J. Catalysis. 1986. V. 103. P. 35.  
 87. Feil F.S., van Ommen J.G., Ross J.R.H. // Langmuir. 1987. V. 3. P. 688.  
 88. Шафрановский Р.А., Жижин Г.Н., Синев М.Ю. и др. // Кинетика и катализ. 1990. Т. 30. С. 202.

89. Schwarz H. // *Angew. Chemie*. 1991. V. 30. S. 820.
90. Che M., Tench A.J. // *Adv. in Catalysis*. 1982. V. 31. P. 77.
91. Володин А.М., Большов В.А. // *Кинетика и катализ*. 1992. Т. 33.
92. Parmaglino A., Frusteri F., Miceli D. et al. // *Appl. Catalysis*. 1991. V. 78. L7.
93. Kaliaguine S.L., Shelimov B.N., Kasansky V.B. // *J. Catalysis*. 1978. V. 55. P. 384.
94. Suzuki T., Wada K., Shima M., Watanabe Y. // *Chem. Comm.* 1990. № 15. P. 1059.
95. Kuzmin G.N., Knatko M.V., Kurganov S.V. // *React. Kinet. Catalysis Lett.* 1983. V. 23. P. 313.
96. Ward M.D., Brazdil J.F., Mehandru J.F., Anderson A.B. // *J. Phys. Chem.* 1987. V. 91. P. 6515.
97. Yang E.S., Lunsford J.H. // *J. Catalysis*. 1980. V. 63. P. 505.
98. Казанский В.Б. // *Кинетика и катализ*. 1983. Т. 24. С. 1388.
99. Louis C., Che M., Anpo M. // *Research Chem. Intermediates*. 1991. V. 15. P. 81.
100. Липаткина Н.А., Швец В.А., Казанский В.Б. // *Кинетика и катализ*. 1978. Т. 19. С. 979.
101. Комова О.В. Дис. ... канд. хим. наук. Л.: ЛГУ, 1986.
102. Радциг В.А. // *Кинетика и катализ*. 1979. Т. 20. С. 488.
103. Бобышев А.А., Радциг В.А. // Там же. 1981. Т. 22. С. 1540.
104. Бобышев А.А., Радциг В.А. // Там же. 1988. Т. 29. С. 638.
105. Бобышев А.А., Радциг В.А. // *Хим. физика*. 1988. Т. 7. С. 950.
106. Бобышев А.А., Радциг В.А. // *Кинетика и катализ*. 1990. Т. 31. С. 925.
107. Бобышев А.А., Радциг В.А., Сенченя И.А. // Там же. 1990. Т. 31. Р. 931.
108. Low M.J.D., McEllis E., Mark H. // *J. Catalysis*. 1986. V. 160. P. 328.
109. Брей В.В., Гунько В.М., Хаврюченко В.Д., Чуйко А.А. // *Кинетика и катализ*. 1990. Т. 31. С. 1164.
110. Vermeiren W.J.M., Bloomsma F., Jacobs P.A. // *Catalysis Today*. 1992. V. 13. P. 427.
111. Eilers J., Poutsma S.A., Sie S.T. // *Catalysis Lett.* 1990. V. 7. P. 253.
112. Prettre M., Eichner C., Perrin M. // *Trans. Faraday Soc.* 1946. V. 43. P. 355.
113. Huszer K., Racz G., Szekely G. // *Acta Chem. Hung.* 1971. V. 70. P. 287.
114. Dissanayake D., Rosynek M.P., Kharash K.C.C., Lunsford J.H. // *J. Catalysis*. 1991. V. 132. P. 117.
115. Dybkyjaer I., Hansen J.B. // *Econ. Eng. Rev.* 1985. V. 17. P. 13.
116. Bhattacharya A.K., Breach J.A., Chaud S. et al. // *Appl. Catalysis* 1992. V. A80. L1.
117. Oh S.H., Mitchell P.J., Stewart R.M. // *J. Catalysis*. 1991. V. 132. P. 287.
118. Nakamura J., Umeda S., Kubashiro K. et al. // *Shokubai (Catalyst)*. 1991. V. 33. P. 99.
119. Ashcroft A.T., Cheetham A.K., Foord J.S. et al. // *Nature*. 1990. V. 344. P. 319.
120. Vernon P.F.F., Green M.L.H., Cheetham A.R., Ashcroft A.T. // *Catalysis Lett.* 1990. V. 6. P. 181.
121. Jones R.H., Ashcroft A.T., Waller D. et al. // *Ibid.* 1991. V. 8. P. 169.
122. Green M.R.H., Tsung S.C., Vernon P.D.E., York A.P.E. // *Ibid.* 1992. V. 13. P. 341.
123. Fischer F., Tropsch H. // *Brennstoff Chem.* 1928. B. 9. S. 39.
124. Aika K.I., Nishiyama T. // Proc. 9-th Intern. Congress on Catalysis. Calgary. Chem. Inst. Canada, 1988. V. 2. P. 907.
125. Бодров И.М., Апельбаум Л.О. // *Кинетика и катализ*. 1967. Т. 8. С. 379.
126. Rostrup-Nielsen J. // *Methane Conversion: Proc. Symp. Prod. Fuels and Chemicals from Natural Gas*. Aucland, 1987. Amsterdam: Elsevier, 1988. P. 73.
127. Topp-Jorgensen J. // *Ibid.* P. 293.
128. Sodesawa T., Dobashi A., Nozaki F. // *React. Kinet. Catalysis Lett.* 1979. V. 12. P. 107.
129. Tokunaga O., Ogasawara S. // *Ibid.* 1989. V. 39. P. 69.
130. Sakai Y., Saito H., Sodesawa T., Nozaki F. // *Ibid.* 1984. V. 24. P. 253.
131. Solymosi F., Kutsan Gy., Erdöhelyi A. // *Catalysis Lett.* 1991. V. 11. P. 149.
132. Perera J.S.H.Q., Couves J.W., Sanker G., Thomas J.M. // *Ibid.* P. 219.
133. Masai M., Kado H., Miyake A. et al. // *Methane Conversion: Proc. Symp. Prod. Fuels and Chemicals from Natural Gas*, Aucland, 1987, Amsterdam; Elsevier, 1988. P. 67.
134. Ashcroft A.T., Cheetham A.K., Green M.L.H., Vernon F.D.F. // *Nature*. 1991. V. 352. P. 225.
135. Vernon P.D.F., Green M.L.H., Cheetham A.K., Ashcroft A.T. // *Catalysis Today*. 1992. V. 13. P. 417.
136. Мамедов А.Х. Дис. ... докт. хим. наук. Баку: Ин-т теорет. проблем. хим. технологии АН Азербайджана. 1991.

137. Мамедов А.Х., Мирзабекова С.В., Нуриев Ш.А. и др. // Нефтехимия. 1990. Т. 30. С. 30.  
138. Mamedov A.Kh., Shiryaev P.A., Shashkin D.P., Krylov O.V. // New developments in selective oxidation: Proc. I world. congress. Amsterdam: Elsevier, 1989. P. 477.  
139. Мамедов А.Х., Мирзабекова С.Р., Алиев В.С., Крылов О.В. // Кинетика и катализ. 1992. Т. 33. С. 591.

Институт химической физики  
РАН

Дата поступления  
13.07.1992 г.

PARTIAL CATALYTIC OXIDATION OF METHANE  
INTO OXYGEN-CONTAINING COMPOUNDS

*Krylov O.V.*

Three major directions of partial methane oxidation into methanol, formaldehyde and synthesis-gas have been discussed. Kinetics and mechanism of the processes have been covered. Potentialities of methane oxidation by different oxidizers, namely oxygen and carbon dioxide have been examined. The bibliography includes 139 references.