

Л. А. ПЕРСЕСЯН, И. А. ВАРДАНЯН, Е. М. КЕГЕЯН,  
Л. Я. МАРГОЛИС, академик АН АрмССР А. Б. НАЛБАНДЯН

### ГЕТЕРОГЕННО-ГОМОГЕННОЕ ОКИСЛЕНИЕ МЕТАНА

Ранее была показана роль поверхности в окислении метана (<sup>1</sup>, <sup>2</sup>). На гетерогенных окислительных катализаторах разной природы метан превращается в углекислый газ и воду (<sup>3</sup>). Высокие температуры процесса (600–700°) дали основание предположить протекание гетерогенно-гомогенного процесса при окислении метана. На катализаторе типа силикагеля (<sup>4</sup>, <sup>5</sup>) было установлено, что метан превращается в CO, CH<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, а на окиси алюминия, главным образом, протекает полное окисление метана. Целью настоящей работы было выяснение механизма окислительных превращений метана на катализаторах различного типа. Для установления долей гетерогенных и гомогенных превращений метана был использован метод раздельного калориметрирования в потоке (<sup>6</sup>). Обнаружение свободных радикалов, переходящих с поверхности катализаторов в объем, и установление кинетических закономерностей их накопления проводились по методике, разработанной в Лаборатории химической физики АН АрмССР (<sup>7</sup>).

Таблица 1

Определение гетерогенно-гомогенных составляющих в процессах окисления метана и формальдегида методом раздельного калориметрирования (600°)

Катализатор	Исходное вещество	Концентрация O <sub>2</sub> , %	Конверсия, %	Разогрев объема реакц. сосуда по отношению к поверхности катализатора, °C	Доля гомогенной составляющей, %
SiO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	5	1,0	-1,4	30
		20	4,0	-2,5	18
	CH <sub>2</sub> O	5	90	+3,2	85
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CH <sub>4</sub>	20	92	+3,6	90
		5	6,7	-3,8	12
	CH <sub>2</sub> O	20	21	-14	5
		5	91	-1,0	35
		20	95	-2,2	20

В качестве катализаторов использовались силикагель (КСК, уд. поверхность 300 м<sup>2</sup>/г) и окись алюминия (уд. поверхность 300 м<sup>2</sup>/г) применялся метан высокой чистоты.

Опыты показали, что на силикагеле наблюдаются значительно меньшие разогревы поверхности по отношению к объему, чем на окиси алюминия, и поэтому можно считать, что доля гомогенной стадии при окислении метана на этих катализаторах должна быть различна. Такая характеристика процесса может быть связана не только с окислением метана, но и его промежуточного продукта окисления — формальдегида. Поэтому при одинаковых условиях для смесей метана с кислородом и формальдегида с кислородом методом раздельного калориметрирования в потоке были измерены разогревы центра объема реакционного сосуда по отношению к поверхностям обоих катализаторов. Полученные результаты вместе с рассчитанными долями гомогенной и гетерогенной составляющих приведены в табл. 1.

При теоретическом расчете разогрева реагирующей смеси в центре реактора введена поправка на выгорание смеси по длине реактора и наличие в нем твердого тела с удельной поверхностью 300 м<sup>2</sup>/г.

Из данных табл. 1 видно, что на обоих катализаторах реакция окисления частично протекает в объеме. Доля гомогенной реакции при окислении метана на силикагеле значительно больше, чем на окиси алюминия. Увеличение концентрации кислорода в исходной смеси приводит к росту скорости гетерогенной составляющей реакции.

Формальдегид в изученных условиях на силикагеле практически полностью окисляется в объеме (доля гомогенной реакции 90%), а на окиси

алюминия — на поверхности катализатора (доля гомогенной реакции составляет всего  $\frac{1}{3}$  по сравнению с силикагелем).

На рис. 1 приведен характерный спектр э.п.р. перекисных радикалов, обнаруженных в газовой фазе при окислении метана на силикагеле и окиси алюминия, являющийся, по-видимому, положением спектров двух типов радикалов:  $\text{HO}_2$  и  $\text{RO}_2$ .

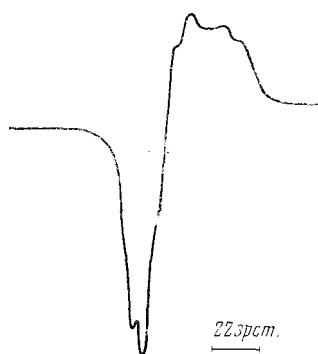


Рис. 1. Спектр э.п.р. радикалов при окислении метана на  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  при  $630^\circ\text{C}$

На рис. 2 и 3 приведены кинетические кривые расходования метана, накопления радикалов и продуктов реакции окисления на силикагеле и окиси алюминия.

Из сравнения кинетических кривых накопления перекисных радикалов в процессах окисления метана на силикагеле и окиси алюминия следует, что там, где доля гомогенной стадии больше, концентрация свободных радикалов выше.

Из рис. 2 видно, что при окислении метана на силикагеле кинетическая кривая накопления радикалов в изученном интервале времени контакта  $\tau_c$  следует за кривой накопления окиси углерода. Концентрация перекисных радикалов достигает максимального значения при том же времени контакта, при котором выход окиси углерода максимальный. В свою очередь, кривая накопления окиси углерода, до ее максимума, следует за кинетической кривой превращения метана. Наряду с  $\text{CO}$  и небольшими количествами  $\text{CO}_2$  в продуктах обнару-

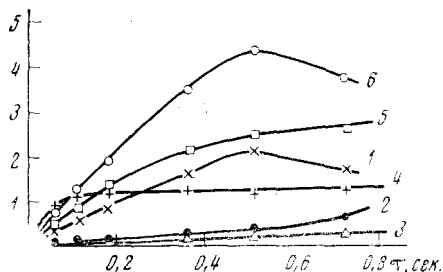


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость концентрации (об.%) продуктов окисления метана  $\text{CO}$  (1),  $\text{CO}_2$  (2),  $\text{H}_2$  (3),  $\text{CH}_2\text{O}$  ( $\times 10^{-1}$ ) (4), степени превращения метана (%) (5) и концентрации радикалов (оти. ед.) (6) от времени контакта на  $\text{SiO}_2$  ( $630^\circ\text{C}$ , реакционная смесь  $\text{CH}_4$ :  $\text{O}_2$ :  $\text{N}_2=2:1:3$ )

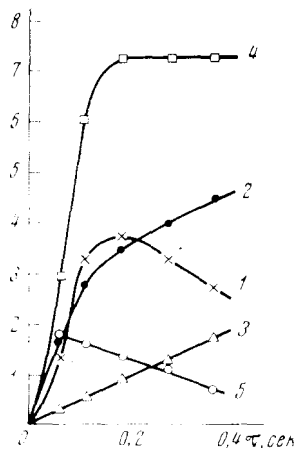


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость концентрации (об.%) продуктов окисления метана  $\text{CO}$  (1),  $\text{CO}_2$  (2),  $\text{H}_2$  (3), степени превращения метана (%) (4) и концентрации радикалов (оти. ед.) (5) от времени контакта на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $630^\circ\text{C}$ , реакционная смесь  $\text{CH}_4$ :  $\text{O}_2$ :  $\text{N}_2=2:1:3$ )

живается формальдегид, концентрация которого достигает стационарного значения при  $\tau_c=0,1$  сек. и затем практически сохраняется неизменной. Можно полагать, что образование окиси углерода связано с дальнейшими гомогенными превращениями формальдегида.

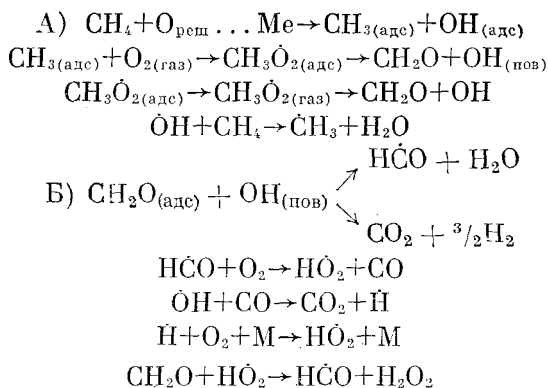
Как видно из рис. 3, реакция окисления метана на окиси алюминия протекает по несколько иным закономерностям. Кинетическая кривая на-

копления окиси углерода достигает максимального значения при  $\tau = 0,175$  сек., между тем концентрация радикалов максимальна при  $\tau_k = 0,05$  сек. Максимальная интенсивность сигнала э.п.р. перекисных радикалов в 2,5 раза ниже интенсивности сигнала, полученных на силикагеле, хотя степень выгорания метана в последнем случае в 3 раза ниже, чем на окиси алюминия. В продуктах реакции обнаруживается  $\text{CO}_2$  в количествах, близких к количеству  $\text{CO}$ . Выход  $\text{CO}_2$  продолжает расти с  $\tau_k$  и после того, как концентрация  $\text{CO}$  начинает падать, по-видимому, за счет превращения  $\text{CO}$  в  $\text{CO}_2$ . Выход водорода заметно больше, чем наблюдаемое при окислении метана на силикагеле. Поскольку концентрация  $\text{CO}$  значительно превышает содержание водорода, можно считать, что появление водорода связано с окислительным дегидрированием метана.

Полученные данные позволяют предположить участие поверхности рассмотренных катализаторов в ряде стадий окислительного превращения метана. Характерной особенностью поверхности силикагеля является, согласно (8), существование мостиков  $\text{>Si-O-Si<}$ . На окиси алюминия

Пери (8) считает, что при высокой температуре ее обработки (до  $800^\circ$ ) можно различить 5 типов изолированных гидроксильных групп с различной конфигурацией ближайшего окружения и отличающихся локальной плотностью заряда. При взаимодействии с различными молекулами возможно участие таких гидроксильных групп.

На основании суммы полученных результатов можно предположить стадийную схему гетерогенно-гомогенного окисления метана и формальдегида.



Главным выводом настоящего исследования является прямое обнаружение свободных радикалов, образующихся в ходе окисления метана на силикагеле и окиси алюминия, переходящих с поверхности катализаторов в объем и служащих началом объемных цепей.

Показано, что с поверхности  $\text{SiO}_2$  переход радикалов происходит значительно интенсивнее, чем с поверхности окиси алюминия. Установлено наличие прямой связи между кинетическими закономерностями накопления перекисных радикалов и окиси углерода на силикагеле. На окиси алюминия такая связь отсутствует.

Институт химической физики  
Академии наук СССР  
Москва

Поступило  
23 IX 1974

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> D. E. Hoare, A. D. Walsh, Proc. Roy. Soc. A, v. 215, 454 (1952). <sup>2</sup> D. E. Hoare, A. D. Walsh, V Intern. Symp. on Combustion, Reinhold, N. Y., 1955, p. 467. <sup>3</sup> R. B. Anderson, R. C. Stein et al., Ind. Chem., v. 53, 809 (1961). <sup>4</sup> B. H. McConkey, P. R. Wilson, Ind. Eng. Chem. Design and Development, v. 6, № 4, 436 (1967). <sup>5</sup> A. P. Буланский, канд. дисс., Л., 1970. <sup>6</sup> Н. А. Болдырева, В. А. Ройтер и др., Кинетика и катализ, т. 12, 1475 (1972). <sup>7</sup> А. А. Мангашия, А. Б. Назбандян, ЖФХ, т. 46, 3030 (1972). <sup>8</sup> Л. Турлл, Инфракрасные спектры молекул, М., 1969. <sup>9</sup> J. B. Piri, J. Phys. Chem., v. 69, 220 (1965).