

ГЛАВА 6.

ПОЛУЧЕНИЕ ЦЕННЫХ ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ И ТЕПЛА В ПРОЦЕССАХ БЕСПЛАМЕННОГО КАТАЛИТИЧЕСКОГО ГОРЕНИЯ МЕТАНА

Досумов К., Ергазиева Г.Е.

Институт проблем горения, 050012, Алматы, ул. Богенбай батыра, 172, Казахстан
dossumov50@mail.ru, ergazieva_g@mail.ru

В обзоре представлены результаты работ, направленных на получение ценных химических соединений - водорода и этилена, а также тепла в процессах беспламенного каталитического горения. Рассмотрены катализаторы на основе благородных металлов, смешанных оксидов и перовскитов. Показано, что в качестве катализаторов для беспламенного горения метана с получением тепла можно рассматривать смешанные оксидные композиции, имеющие структуру перовскита. По сравнению с Pd и Pt катализаторами, они обладают меньшей спекаемостью и более высокой устойчивостью в эксплуатации при повышенных температурах. Для получения водородсодержащего газа наибольшее преимущество имеют катализаторы с низким содержанием благородных металлов на оксидах РЗЭ, имеющих в своем составе структурный кислород. Для синтеза этилена лучшими являются оксидные катализаторы, которые имеют на поверхности ион-радикальные центры O^- или O_2^{2-} .

ВВЕДЕНИЕ

Беспламенное каталитическое горение природного газа, состоящего в основном из метана, — перспективное направление превращения метана в углекислый газ при относительно низких температурах, активно исследуемое в последнее десятилетие. Интерес к этому процессу вызван двумя причинами: растущими потребностями в производстве энергии и ужесточением борьбы с загрязнением воздуха.

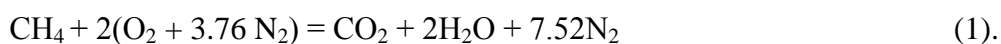
Каталитическое горение метана рассматривается как привлекательная альтернатива традиционному термическому горению при производстве энергии, позволяющая снизить уровень выбросов вредных и/или парниковых газов в атмосферу [1]. Для достижения высокой эффективности преобразования энергии и снижения выбросов загрязнителей воздуха по-прежнему остро необходимы катализаторы с хорошей активностью в отношении воспламенения и высокой термостойкостью. Их использование обеспечивает

более полную конверсию природного газа, позволяет снизить температуру в зоне горения и, соответственно, снизить содержание вредных газов в продуктах реакции.

На сегодняшний день во всем мире экологические, медико-санитарные и энергетические требования безопасности способствуют быстрому росту числа автомобилей на природном газе (АПГ). В конце 2012 года их количество достигло 16.7 миллионов. По данным Международной ассоциации газовых транспортных средств [2], к 2020 году на природном газе будут работать около 65 миллионов автомобилей. Использование природного газа в автомобильных двигателях дает значительные экологические преимущества перед бензином и дизельным топливом [3]. Однако преимущества АПГ частично нивелируются выбросами несгоревшего метана. Метан - парниковый газ, который, вносит большой вклад в глобальное потепление, чем углекислый газ [4]. Поэтому снижение выбросов непрореагировавшего метана из АПГ становится важным фактором. Однако он по-прежнему высок и не соответствует стандарту Евро-VI, который вступил в силу с 2013 года. Дальнейшее сокращение выбросов CH_4 из АПГ может быть достигнуто за счет усовершенствования каталитических систем окисления.

Метан является наиболее трудно окисляемым соединением среди легких парафинов. Его инертность обусловлена высокой прочностью и малой полярностью связи C-H и жесткостью тетраэдрической структуры, создающей стерические препятствия для активации молекулы CH_4 [5]. В связи с этим к катализаторам глубокого окисления метана предъявляются более жесткие требования к сохранению структуры активных центров, постоянства состава носителя при прогреве до 1500 К, стабильности по отношению к парам воды и воздействию каталитических ядов, например, SO_2 [6].

Реакция горения метана в воздухе при стехиометрическом соотношении реагентов описывается уравнением



Конечная температура после сжигания метановоздушной смеси по уравнению (1) составляет около 2313 К.

Каталитическое горение принципиально отличается от горения в традиционном понимании, так как газ окисляется на поверхности твердого катализатора без образования пламени. Каталитическое гетерогенное горение схематически можно представить как химическое взаимодействие компонентов газа с поверхностным кислородом катализатора с последующей регенерацией восстановленной поверхности кислородом воздуха [7]. В зависимости от активности катализатора, которая определяется энергией связи

поверхностного кислорода с активным компонентом катализатора, процесс полного окисления углеводородных топлив может протекать при температурах 773–1173 К [8].

Высокая экзотермичность реакции определяет следующие основные требования к катализатору:

- механическая прочность, термостойкость;
- длительный ресурс работы (не менее 6000-8000 ч);
- невысокая стоимость;
- достаточно простая замена;
- наличие необходимых теплообменных свойств;
- обеспечение полноты сгорания газа при температуре не выше 1123-1223 К. Выше этой температуры происходит термическая дезактивация катализатора и одновременно увеличивается гомогенная составляющая горения метана.

этой температуры происходит термическая дезактивация катализатора и одновременно увеличивается гомогенная составляющая горения метана.

Ввиду важности горения метана для производства энергии и снижения его выбросов, каталитическому горению CH_4 в последние годы было посвящено большое количество работ [3, 9]. Согласно данным Thomson Reuters Web of Science, в последнее десятилетие опубликованы сотни статей, посвященных каталитическому горению метана. В работе представлен обзор данных по катализаторам горения и важнейшим аспектам каталитического горения метана.

Катализаторы горения (глубокого окисления) природного газа по активности, термической стабильности и температуре использования можно условно разделить на 2 группы: катализаторы на основе благородных металлов и оксидные катализаторы.

КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Катализаторы на основе благородных металлов, описанные в литературе для полного окисления метана, в основном включают Pd, Pt, и Au. Среди них наиболее привлекательными каталитическими материалами для горения метана являются Pd-катализаторы на носителе. Применение благородных металлов в качестве катализаторов для процесса беспламенного сжигания метана показало, что при нанесении на различные носители они обладают высокой активностью. Результаты многих исследований [10, 14, 15] указывают на более высокую активность палладия в кислородсодержащих смесях, а платины - наоборот, в восстановительных. Это связано с различным механизмом протекания реакции. Активация метана на Pd протекает в окислительных условиях по гетеролитическому механизму, как на оксидных катализаторах за счет образования ионной пары $\text{Pd}^{2+}\text{O}^{2-}$. На платиновых контактах активация метана протекает по гомолитическому механизму путем диссоциативной адсорбции метана на металлических

центрах и последующего взаимодействия с адсорбированным кислородом на металлической Pt⁰. Недостатком платиновых контактов является понижение каталитической активности за счет спекания при высоких температурах. Этот процесс можно замедлить в случае платинового катализатора, нанесенного на оксид алюминия (Pt/Al₂O₃) путем модифицирования оксидом никеля. Введение NiO в состав Pt/Al₂O₃ катализатора снижает энергию активации окисления метана до 80.8 кДж/моль по сравнению с Pt/Al₂O₃ (86.45 кДж/моль) [10].

На каталитическую активность Pd- и Pt- катализаторов в сжигании алканов влияет природа носителя. Так в работе [11] в качестве носителей платинового катализатора исследованы различные оксиды и показано, что активность убывала в ряду носителей: Al₂O₃>SiO₂>Fe₂O₃>CeO₂Al₂O₃>ZrO₂>La₂O₃>MgO. Авторы связывают такой ряд как с изменением кислотно-основных свойств носителя, так и с дисперсностью платины. Добавки к Pt/Al₂O₃ бария по данным ТПД аммиака нейтрализуют ОН-группы, и кислотность катализатора снижается. При введении оксида циркония Льюисовские центры сохраняются [12].

По данным [13] платина, нанесенная на Ce_{0.6}Zr_{0.33}O₂, обеспечивала 100 % окисление метана при 773-873 К. Однако после прогрева при 1273 К температура 100 %-го превращения метана снизилась до 973-1023 К. Стабильность катализатора была очень мала, и он не выдерживал прогрева как в кислороде, так и в восстановительных средах из-за спекания частиц платины и распада твердого раствора носителя.

В работе Курзиной [14] в качестве носителя для платиновых и палладиевых катализаторов исследован нитрид кремния (Si₃N₄). Активная фаза была нанесена на Si₃N₄ в количестве 0.1; 0.5 и 0.8 мас. %. Методами просвечивающей электронной микроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии исследованы свойства поверхности образцов до и после каталитической реакции. Авторами установлено, что металлические частицы платины для свежеприготовленных систем характеризуются средним размером 1.7-5.3 нм, в то время как после каталитической реакции обнаружено формирование кристаллитов Pt с размером до 30-70 нм. Авторы предполагают, что наблюдаемая дезактивация платиновых катализаторов в реакции глубокого окисления метана связана с кристаллизацией металлических частиц и их уносом с продуктами реакции. Установлено, что образец, содержащий 0.5 мас. % Pd/Si₃N₄, являлся наиболее активным и стабильным из изученных катализаторов.

Удельная активность платины и палладия в глубоком окислении метана сравнивалась в работе Muto и др. [15]. В качестве носителей были исследованы Al₂O₃, Al₂O₃xSiO₂ и морденит. Показано, что активность на палладии в 50 раз выше, чем на Pt

контактах. В работе Ersson и др. [16] сопоставлена активность Pt и Pd при окислении C₁-C₇ углеводородов. Установлено, что для всех углеводородов за исключением пентана и гексана Pd контакт более активен по сравнению с Pt.

Таким образом, среди катализаторов на основе благородных металлов, нанесенных на носитель, более устойчивыми и производительными в процессе беспламенного горения метана оказались палладиевые катализаторы.

Pd-СОДЕРЖАЩИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ

Горение метана на модельных Pd-катализаторах изучается давно [17, 18]. Несмотря на то, что в литературе по-прежнему существуют некоторые расхождения, касающиеся в основном наиболее активных состояний катализаторов на основе Pd для окисления CH₄ (металлический Pd [19], PdO [20] или смешанная фаза PdO/PdO_x [21]), активная фаза Pd в качестве катализаторов окисления в основном идентифицирована как PdO [20]. Оксид палладия разлагается на Pd-металл в интервале 923-1123 К в зависимости от парциального давления O₂ и состава реакционной газовой смеси [18]. Сообщается, что превращение PdO в Pd отрицательно влияет на каталитическую реакцию, приводя к снижению конверсии метана, хотя активность катализатора в сжигании CH₄ была восстановлена после окисления Pd до PdO.

В последнее время были предприняты попытки решить эту проблему с использованием физико-химических методов. Matam и др. [22] исследовали характер активных центров Pd /Al₂O₃ катализатора в процессе горения метана в интервале 400-1130 К. Поведение палладия в составе Pd /Al₂O₃ авторы контролировали методом рентгеновской абсорбционной спектроскопии, а также исследовали в реакторе с неподвижным слоем, соединенном с масс-спектрометром. Авторы определили, что природа активных центров Pd/Al₂O₃ зависит от температуры процесса. Ниже 950 К преимущественно работает фаза PdO, выше этой температуры процесс горения метана катализирует восстановленный Pd. Во время реакции наночастицы оксида палладия подвергаются реструктуризации, что приводит к увеличению их активности в низкотемпературной области горения. Это указывает на то, что горение метана, особенно при низких температурах, зависит от размера частиц оксида Pd. Несмотря на противоречивые механизмы, которые были предложены в [19, 20], общая точка зрения состоит в том, что, как восстановленные, так и окисленные формы палладия (Pd⁰ и PdO_x) катализируют окисление метана, но с различной эффективностью и при разных температурах [23]. Наличие PdO_x и многочисленные эксперименты с изотопами кислорода показывают, что полное окисление метана протекает по окислительно-

восстановительному механизму Марса и Ван Кревелена. Согласно этому механизму виды CH_x , образующиеся в результате диссоциации метана, вероятно, реагируют с кислородом решетки PdO_x , и активация связи С-Н молекулы метана является ступенью, определяющей скорость окисления метана [24].

При исследовании взаимодействия кислорода с Pd-пленками показано [25], что скорость окисления метана увеличивается с возрастанием давления кислорода, времени и температуры и снижается при наличии паров воды. Активность (α_{CH_4}) возрастает в смесях с избытком кислорода при повышении отношения O/Pd от 0.5 до 3-4, т.е. при образовании многослойного PdO катализатора [26].

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ НОСИТЕЛЯ

Одним из факторов, влияющих на активность и состояние палладия в составе катализатора, является природа носителя. Благодаря своей химической, физической стабильности и высокой площади поверхности оксид алюминия ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) является одним из наиболее часто используемых материалов в качестве носителя для нанесения палладия. Однако при температуре выше 1273 К большая площадь поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ изменяется до относительно низкой, вследствие чего каталитическая активность его уменьшается. Поэтому для улучшения каталитической активности или термической стабильности катализаторов на основе Pd были рассмотрены различные материалы-носители, такие как оксид алюминия, диоксид кремния, цеолиты, ZrO_2 , SnO_2 и другие оксиды металлов.

В работе Spinicci [27] показано, что палладий, нанесенный на рутил, отличается большей дисперсностью и активностью в окислении метана, чем нанесенный на оксид алюминия, из-за более высокой адсорбции кислорода и более низкой температуры окисления палладия. Значительную активность в окислении метана проявляют палладиевые катализаторы на цеолитах: $\text{Pd/ZSM-5} > \text{Pd/морденит} > \text{Pd/Al}_2\text{O}_3$ [28]. Однако их термическая устойчивость по сравнению с $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3$ была невелика. Более устойчивы к прогреву низкопроцентные палладиевые катализаторы, полученные ионным обменом на H-SAPO-5, Na-SAPO-5, HY. Было показано, что прогрев Pd/H-SAPO-5 до 1273 К не снижает активности в беспламенном сжигании метана [29].

Высокую стабильность (468 ч) и устойчивость до 1473 К в глубоком окислении метана показал $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ катализатор [30]. Улучшение свойств 1% $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3$ отмечалось и при введении добавок 5 % марганца и оксида магния [31]. MgO увеличивает дисперсность палладия, снижает температуру начала окисления метана в воздухе с 747 до 567 К, а после прогрева до 1273 К при 20% MgO - до 553К. Однако, прогрев при 1473 К

значительно повышает температуру окисления метана из-за снижения дисперсности Pd, что происходит по - видимому из-за распада твердого раствора палладия в MgO.

Недостатком Pd катализаторов на оксиде алюминия для использования при горении метана в камерах сгорания газовых турбин, где температура может подниматься до 1500 К, является распад активного PdO при температурах ~ 1073 К до Pd⁰, вследствие чего степень окисления метана резко снижается [32]. В работе Farrauto и др. [33] исследовано разложение PdO \rightarrow Pd и реформирование оксида палладия, нанесенного на различные носители (табл. 1). Наименьшая температура (743 К) окисления Pd⁰ \rightarrow PdO характерна для PdO/ZrO₂. Катализатор PdO/ZrO₂ значительно отличается от других по разнице температур разложения PdO \rightarrow Pd и восстановления его при охлаждении PdO \rightarrow Pd⁰ в области относительно низких температур (212 К). При нанесении оксида палладия на CeO₂, TiO₂ наблюдаются более высокие температуры реокисления Pd⁰ \rightarrow PdO и узкий температурный интервал указанных превращений.

Таблица 1. Разложение и реформирование оксида палладия [33]

Катализатор	Температура разложения, К	Температура окисления, К	Тр-То, К
PdO/Al ₂ O ₃	1083	873	210
PdO/Ta ₂ O ₃	1088	923	160
PdO/TiO ₂	1088	1008	80
PdO/CeO ₂	1048	1003	45
PdO/ZrO ₂	955	743	212

В работе Thevenin и др. [34] показано, что добавки Ba и La снижали активность Pd/Al₂O₃ в окислении низкопроцентного метана при прогреве до 1273 К из-за полного распада PdO \rightarrow Pd⁰ уже при 990-1023 К и уменьшения его концентрации в поверхностных слоях. При введении церия к Pd-Ba/Al₂O₃ и Pd-La/Al₂O₃ температура реокисления Pd⁰ \rightarrow PdO увеличивалась по сравнению с исходными образцами, то есть окислительные свойства катализатора не улучшались.

Следует отметить, что при нанесении палладия на оксид алюминия важна природа исходной соли палладия Pd [35] и восстановителя. Применение хлорсодержащих соединений палладия снижает активность катализатора, которая медленно повышается по мере удаления Cl-ионов. При использовании в качестве исходного соединения ацетата палладия и приготовление катализатора методом золь-гель приводит к увеличению дисперсности частиц Pd и повышению активности катализатора в беспламенном горении метана [36, 37].

Авторами [38] детально изучен генезис и свойства Pd/SnO₂ катализатора в реакции глубокого окисления 1 % CH₄ в воздухе. Показано, что максимальная активность (α_{CH_4} -100%) достигается при условии 770-820 К, объемная скорость 48000 ч⁻¹ на катализаторе, полученном из ацетата палладия, хорошо окристаллизованного SnO₂ и прогретого при высокой температуре. Данные электронной микроскопии указывают на высокую дисперсность частиц палладия.

Таким образом, существенное преимущество палладиевого катализатора, нанесенного на ZrO₂, по сравнению с Al₂O₃, состоит не только в более высокой активности, но и в высокой стабильности. Из вышеуказанных данных видно, что катализатор PdO/ZrO₂ имеет большую область стабильности PdO, что является важным для процесса беспламенного сжигания метана. Согласно результатам, катализатор PdO/ZrO₂, в отличие с PdO/Al₂O₃, не теряет свою активность при окислении метана в течение 100 часов [39]. В дальнейшем совершенствовании палладиевых катализаторов важную роль играют модифицирующие добавки.

ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРУЮЩИХ ДОБАВОК

Основной проблемой снижения активности катализаторов на основе благородных металлов (PdO/Al₂O₃) при сжигании метана является их дезактивация из-за спекания оксида алюминия и палладия. Добавление редкоземельных металлов, таких как La [40, 41], Zr [42], Ce [43] и Pr [44] и других металлов, таких как Mg [45], Ba [41], V [46] и Sn [40], описано в литературе, как одна из альтернатив для стабилизации активной фазы катализатора.

Цырюльниковым и др. [47] исследовано влияние оксидов РЗЭ на термостабильность Pd/Al₂O₃ катализатора. Были приготовлены 2 серии катализаторов: 1 серия - 2 % Pd/Al₂O₃ катализатор, стабилизированный 10 % масс. РЗЭ (состав суммы оксидов РЗЭ: CeO₂ - 50 %, La₂O₃- 25 %, остальное - оксиды Nd, Pr, Sm, Tb); 2 серия - 2% Pd/Al₂O₃ катализатор, модифицированный суммой оксидов РЗЭ (10 % масс): CeO₂ - 55%, остальное - оксиды Nd, Eu, Y, при общем количестве введенных оксидов РЗЭ до 7% масс. Авторы [47] отмечают стабилизирующее действие суммы оксидов редкоземельных элементов на носитель (Al₂O₃) при высоких температурах. После 8 часов прокаливания на воздухе при 1273 К в носителе остается до ~50 % γ -Al₂O₃, что, соответственно, определяет относительно небольшое снижение удельной поверхности до 140 м²/г. Без этих добавок после такой обработки при 1273 К в носителе только ($\theta+\delta$) - Al₂O₃ и S_{уд.} порядка ~50 м²/г.

Влияние добавок Co, Rh, Zr, Ni, Cu, Ag и Au на активность и стабильность Pd/Al₂O₃ при окислении 1.5 % метана было исследовано в работе Persson и др. [48]. Состояние

палладия и других металлов исследовано методом РФА, ЭМ и микродифракции электронов. Результаты показали, что в случае Pd-Ni, Pd-Co на поверхности носителя, обнаруживается фаза PdO (20-40 нм) и алюминаты NiAl₂O₄, CoAl₂O₄. В катализаторах Pd-Pt и Pd-Au при равном соотношении элементов образуются твердые растворы – сплавы. На поверхности других смешанных катализаторов находятся отдельно друг от друга частицы PdO (1-5 нм) и Rh₂O₃ (< 2 нм), PdO (35-50 нм) и CuO, либо Ag₂O (1-5 нм) и PdO (80-600 нм), и ZrO₂ (80-200 нм). Исследование катализатора в окислении 50%-ного метана, показало, что катализаторы по снижению температуры окисления CH₄ располагаются в следующей последовательности: Pd/Al₂O₃ (873 К) < Pd-Ni/Al₂O₃ (900 К) < Pd-Co/Al₂O₃ (975 К) < Pd-Rh/Al₂O₃ (1043 К) < Pd-Ag/Al₂O₃ < Pd-Zr/Al₂O₃ < Pd-Au/Al₂O₃ < Pd-Cu/Al₂O₃ (1200 К). Среди изученных добавок к Pd/Al₂O₃ в других работах также наиболее низкие температуры 30 и 50% окисления 1% CH₄ в воздухе были определены для Pt-Pd, Pd-NiO, Pd-SnO₂ [49, 50].

Кириенко и др. [51] изучали влияние CeO₂ и CeO₂-ZrO₂ на активность катализаторов Pd/Co₃O₄/кордиерит в превращении смеси CO/NO_x/C_nH_m. Авторами определено влияние CeO₂ и CeO₂-ZrO₂ на активность Pd/Co₃O₄/кордиерит. Введение CeO₂ в состав Pd/Co₃O₄/кордиерит увеличивает его активность в окислении CO кислородом и оксидом азота (II). ZrO₂ способствует увеличению активности Pd/Co₃O₄-CeO₂/кордиерит только в отношении реакции окисления CO кислородом. Авторы [51] полагают, что повышение активности Pd/Co₃O₄/кордиерит после модифицирования его CeO₂ является результатом взаимодействия компонентов катализатора на границе раздела фаз с образованием твердых растворов, что облегчает диффузию кислорода от CeO₂ к Co₃O₄.

Для выяснения причин высокой активности и термической устойчивости смешанного Pd-Co катализатора Поповой и др. [52] были использованы физико-химические методы: ЭМ, ЭСДО, ЭПР и EXAFS. По данным электронной микроскопии Pd-Co/Al₂O₃ на 90 % представлен кластерами с размером 2 нм, которые сохраняются и после длительного прогрева при 1170 К в течение 25 часов. Согласно данным ЭСДО и ЭПР, в Pd-Co/Al₂O₃ катализаторе имеются Co₃O₄, ионы Co³⁺_{окта}, Co²⁺_{тетра} в объеме носителя, а также Pd²⁺. При восстановлении катализатора H₂ или CO на поверхности носителя появляются Pd⁰ и Co⁰. В восстановительной атмосфере по мере повышения температуры Pd²⁺ восстанавливается до Pd⁰, который значительно уменьшает количество Co²⁺_{тетра} в носителе, способствуя перемещению его на поверхность и восстановлению до Co⁰. В окислительной атмосфере в Co/Al₂O₃ с повышением температуры содержание Co²⁺_{тетра} в носителе возрастает за счет участия части ионов Co³⁺_{окта} в образовании

поверхностной алюмокобальтовой шпинели. Введение палладия в $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ увеличивает концентрацию $\text{Co}^{3+}_{\text{окта}}$ на поверхности при подъеме температуры до 1070 К.

Таким образом, согласно выше представленным данным, модифицирование Pd катализатора рядом элементов (Zr, Ni, Co) приводит к повышению дисперсности палладия. В результате взаимодействия компонентов катализатора образуются твердые растворы, что облегчает диффузию активного кислорода. Также повышается термическая устойчивость части оксида палладия к восстановлению при прогреве, что обуславливает высокую активность в реакции беспламенного горения метана.

ОТРАВЛЕНИЕ И РЕГЕНЕРАЦИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ

Значительное внимание в литературе уделено вопросам, связанным с отравлением платиновых и палладиевых катализаторов соединениями серы. Хорошо известно, что Pd может быть сильно отравлен соединениями серы. Pt более устойчива к отравлению соединениями серы, например H_2S , поскольку она обладает большей активностью для окисления SO_2 до SO_3 , но менее активна при горении метана по сравнению с палладием [53]. Rh имеет промежуточную активность и хорошо регенерируется после взаимодействия с H_2S [54]. Было показано в [55], что серосодержащие соединения легко превращаются в SOx и хорошо адсорбируются на поверхности частиц PdO с образованием стабильных сульфатных частиц, что приводит к уменьшению количества активных центров палладиевого катализатора, в результате которой происходит полная потеря каталитической активности в окислении метана. В работе [56] показано, что при наличии в смеси H_2S и SO_2 скорость окисления метана на катализаторе Pd/ Al_2O_3 снижается из-за образования сульфата палладия (PdSO_4) и сульфата алюминия ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) за счет спилловера образующегося на Pd иона SO_3^{2-} на носитель, а также из-за частичного восстановления PdO в Pd⁰. Дезактивация возрастает при присутствии в смеси одновременно SO_2 и паров воды и уменьшается с повышением температуры в результате распада сульфата палладия и сульфата алюминия.

Нами [57-59] исследовано взаимодействие SO_2 и смеси SO_2+O_2 методами ТПД, ИКС, РФЭС на Pd и смешанных палладиевых катализаторах на оксиде алюминия. Исследование адсорбции смеси $\text{SO}_2 + \text{O}_2$ методом ИКС показало, что образование сульфатов металлов и сульфата алюминия и отравление катализаторов в окислительных процессах значительно уменьшается при введении в состав 0.05 % Pd/ Al_2O_3 таких элементов, как кобальт, хром и церий в количестве 1 мас.%. По данным РФЭС содержание поверхностных сульфатов на палладиевых катализаторах убывает в ряду: Pd-Ce>Pd>Pd-Cr>Pd-Co (табл. 2).

Таблица 2. РФЭС данные Pd/Al₂O₃ после взаимодействия с SO₂+O₂ при 573 и 773 К, 16 ч [57]

Состав катализаторов	573 К		773 К	
	структура	S/Al, %	структура	S/Al, %
Pd-Ce	SO ₄ ²⁻	7	SO ₄ ²⁻	10
Pd	SO ₄ ²⁻	>1	SO ₄ ²⁻	8
Pd-Cr	SO ₄ ²⁻	4	SO ₄ ²⁻	6
Pd-Co	SO ₃ ²⁻ , SO ₄ ²⁻	>1	SO ₄ ²⁻	5

Результаты ТПД исследования свидетельствуют об отсутствии сульфата алюминия на Pd-Co катализаторе после взаимодействия SO₂ с O₂ при 573 К и образовании только менее стойких к разложению сульфатов Pd и Co с температурой десорбции 700 К. Полученные данные указывают рациональный путь подбора смешанных палладиевых катализаторов для процессов глубокого окисления углеводородов, устойчивых к действию сернистых соединений.

Информация о регенерации Pd-катализаторов, отравленных серой, немногочисленна, несмотря на практическое значение этого вопроса. Ранее исследование регенерации было описано Ноуос и др. [60], которые сравнили регенерацию катализаторов Pd/Al₂O₃ и Pd/SiO₂, отравленных серой, с использованием водорода и азота. Установлено, что катализатор регенерируется азотом при температурах выше 623 К, тогда как в случае обработки водородом восстановление активности было ниже на 25%. Авторы связывают этот эффект с образованием сульфидов Pd.

Напротив, Lampert и др. [61] обнаружили, что окисленный серой катализатор PdO/Al₂O₃ восстанавливает свою первоначальную активность после обработки водородом, хотя авторы не приводят подробные сведения об условиях дезактивации и регенерации. Такое несоответствие можно было бы объяснить, как указывают в своей работе Yu и Shaw [62] тем, что носители играют ключевую роль в процессе дезактивации. Это обусловлено главным образом образованием поверхностных сульфитов или сульфатов Pd. В то время как диоксид кремния не реагирует с оксидами серы, оксид алюминия, наоборот, активно взаимодействует с серой. С другой стороны, как указано выше, оксид алюминия может также реагировать с сульфитами и сульфатами Pd [49]. Jones и др. [63] изучали регенерируемость Pd, Rh и Pt, окисленных серой, в атмосфере водорода. Авторы пришли к выводу, что эта процедура эффективна для Rh и средняя для Pd, тогда как для Pt такая регенерация неэффективна. Ordo'nez и др. [64] провели систематическое исследование пяти различных процедур (обработка водородом, азотом, влажным и/или сухим воздухом, а также выдерживание в вакууме) для регенерации катализатора Pd на оксиде алюминия, дезактивированного в присутствии диоксида серы. Результаты показали, что наилучшей

процедурой регенерации является обработка водородом, затем следует обработка воздухом. Выдерживание в вакууме и регенерация азотом дают наилучшие результаты. Образцы, дезактивированные при низкой температуре, показали более сильную дезактивацию, но регенерировать их было легче. Сульфит Pd проще регенерировать в инертных или окислительных условиях.

Из представленных данных следует, что имеется ряд достаточно хорошо изученных составов на основе благородных металлов, которые по своей термической стабильности и устойчивости к серосодержащим соединениям могут быть рекомендованы для процессов каталитического горения природного газа. Однако, несмотря на активность Pd и Pt катализаторов в реакции глубокого окисления метана, для получения тепла их применение из-за высоких концентраций платины или палладия и, соответственно, высокой стоимости, достаточно ограничено. Поэтому ведется поиск более дешевых и термически устойчивых оксидных катализаторов.

ГЛУБОКОЕ ОКСИЛЕНИЕ МЕТАНА НА ОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Оксиды переходных металлов играют важную роль в каталитическом окислении, главным образом из-за того, что эти металлы имеют переменную валентность, могут легко участвовать в окислительно-восстановительном цикле между высоким и низким состоянием окисления, а входящий в состав их решетки кислород может участвовать в окислительно-восстановительных процессах. В реакциях окисления метана оксиды переходных металлов не уступают катализаторам на основе благородных металлов. Роль оксидов этих элементов в реакциях окисления объясняется близкой энергией электронных уровней при переходе электронов из одного состояния окисления в другое. Одним из недостатков одинарных оксидов металлов в реакциях глубокого окисления алканов, протекающих при высоких температурах, является их низкая термическая устойчивость из-за спекания и взаимодействия нанесенных металлов с носителем, в частности с оксидом алюминия.

Поиски и исследование оксидных катализаторов окисления метана и других алканов в последние годы развивались в трех направлениях: создание катализаторов на основе смешанных оксидов на носителях и без них, на основе перовскитов и гексаалюминатов.

В работе [65] исследовано окисление метана на оксидном Sn-Cr катализаторе. Высокие степени (93-100 %) превращения метана достигались на образцах SnCr_2 , SnCr_3 и были максимальны для атомных отношений $\text{Sn}:\text{Cr} = 3:7$. Этот контакт был устойчив к действию SO_2 , так как образующийся сульфат хрома распадался уже при 773 К.

Гридасовым и др. [66] в реакции глубокого окисления метана исследованы CeO_2 , Pr_6O_{11} оксиды и системы состава $\text{CeO}_2\text{-PrO}_2$. Сравнение каталитической активности оксидов и твердых растворов показало, что по сравнению с чистым CeO_2 добавление оксида празеодима в малых (5-15 %) концентрациях к оксиду церия приводит к повышению его активности в 1.5-2 раза. Авторами исследована каталитическая активность образцов в присутствии SO_2 . Результаты показали, что диоксид церия, в отличие от его твердого раствора с добавлением 15% оксида празеодима, при температурах >1023 К обладает достаточной для практического применения устойчивостью к серосодержащему газу, но отравляется им при температурах ниже 973 К.

Высокую активность в процессе беспламенного сжигания метана проявляют медьсодержащие контакты. Ni-Cu, Ni-Cu-Cr, Ni-Cu-Mn катализаторы широко используются для очистки промышленных газовых выбросов от CO, органических соединений, разложения оксидов азота, очистки инертных газов от кислорода, а также разложения метана до водорода и сажи.

Нами [67-69] для каталитического сжигания был использован $\text{NiCuCr}/2\%\text{Ce}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализатор. Изучение влияния повышения температуры прогрева катализатора на его активность при 973 К выявило, что до 1373 К степень превращения 1% CH_4 изменяется в пределах 80-98 %, а после прогрева при 1473 К снижается до 63%. Физико-химические исследования структуры катализатора показали, что в исходном состоянии (Т прогрева = 873 К) катализатор состоит из кластеров CuO, NiO (2-3 нм), а также плотных частиц алюминатов AB_2O_4 , ABO_3 (20-30 нм), размер и содержание которых возрастает при высокотемпературной обработке в окислительной атмосфере, что является причиной снижения активности после прогрева при 1473 К. Температурнопрограммированная десорбция (ТПД) сорбированного водорода на катализаторе $9\%\text{NiCuCr}/2\%\text{Ce}/\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ проводилась при подъеме температуры от 303 до 1303 К. На рис. 1 приведены кривые термодесорбции водорода из 0.25 г $9\%\text{NiCuCr}/2\%\text{Ce}/\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализатора после восстановления в H_2 при 673 К. Адсорбцию водорода проводили при 673 К с длительностью 1.2 и 3 часа. Термопрограммированная десорбция адсорбированного водорода в интервале 303-1303 К показала, что водород десорбируется в виде трех пиков независимо от времени адсорбции. Однако с увеличением времени адсорбции повышается интенсивность пиков, относящихся к адсорбированному и растворенному водороду.

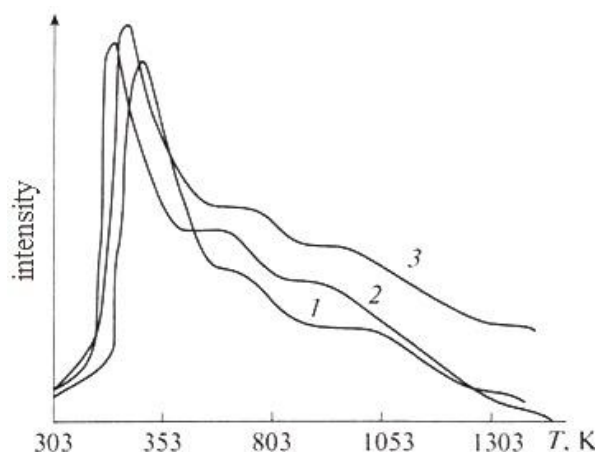


Рис. 1. Термодесорбция водорода из 9%NiCuCr/2%Ce/θ-Al₂O₃ после адсорбции при 673 К в течение 1 (1), 2 (2) и 3 ч (3) [69]

Это свидетельствуют о том, что при увеличении продолжительности адсорбции идет восстановление оксидного Ni-Cu-Cr/Ce/θ-Al₂O₃ до Ni, Cu, Cu_{3,8}Ni. Можно предположить, что образование сплава Cu_{3,8}Ni (4-5 нм) способствует высокой дисперсности металлических частиц и отдельной диссоциативной адсорбции метана на Ni, Cu_{3,8}Ni, а кислорода на – Cu и Ce₆O₁₁. Следовательно, Ni-Cu-Cr катализатор может применяться в процессах каталитического горения метана до температур прогрева 1273 К, обеспечивая при этом 80-95 % превращение метана при 973 К.

Большой интерес представляют марганец-содержащие катализаторы [70-75]. Благодаря уникальным окислительно-восстановительным свойствам оксид марганца обладает превосходными каталитическими характеристиками при полном окислении CH₄ [71, 72]. Каталитические свойства оксидов марганца в основном были связаны с изменчивостью состояния окисления Mn и способностью накопления кислорода в кристаллической решетке. В процессах горения метана исследованы нанокристаллы MnO_x с различной морфологией или пористостью [72, 73]. Наноструктурированный α-Mn₂O₃ с кораллоподобной особенностью был получен окислительным разложением MnCO₃ и испытан в реакции горения метана [72, 73]. Обратимое фазовое превращение α-Mn₂O₃ в Mn₃O₄-подобную фазу наблюдалось для нанокристаллов α-Mn₂O₃ только при температуре 723 К или выше методом спектроскопии комбинационного рассеяния *in situ*. Эта реконструкция фазы может быть связана с потерей решеточного кислорода при высоких температурах и являться ответственной за уменьшение энергетического барьера реакции. Однако постепенное спекание частиц α-Mn₂O₃ при повышенных температурах, обычно выше 973 К, может привести к резкой дезактивации катализатора. Ожидается, что эта проблема будет решена путем промотирования или смешивания с другими оксидами.

Допирование MnO_x церием увеличило активность и стабильность катализатора по сравнению с Mn_2O_3 и MnO_x благодаря образованию активной фазы $Mn_{1-x}Ce_xO_{2\pm d}$ [74].

Помимо оксида церия и оксида марганца, при каталитическом сжигании метана широко используется смесь марганца с другими оксидами ($MnO_x-M_xO_y$; $M = Fe, Co, Ni, Ag, Ba, Zr, Ni$) [71, 75]. В Zhang и др. [71] сообщается о каталитических свойствах композитного оксида MnO_x-NiO для каталитического сжигания метана при низкой температуре. Было высказано предположение о синергизме между NiO и MnO_x . По сравнению с соответствующими одиночными оксидами NiO и MnO_x композитный оксид MnO_x-NiO соответствующего состава проявляет значительно более высокие каталитические свойства. Добавление соответствующего количества Mn в NiO приводит к образованию мелких частиц твердого раствора $Mn-Ni-O$, что полезно для ингибирования роста кристаллита NiO . В работе [70] исследовали влияние добавок 10 моль % Mg, Ca, Sr и Ba на активность и стабильность Mn -катализаторов в сжигании метана. В случае $BaMnO$ наблюдались наименьшие температуры окисления метана (813 К). Mn -катализатор, устойчивый к прогреву до 1273 К при глубоком окислении метана, был получен взаимодействием гидроксида алюминия и азотнокислого марганца с последующей термообработкой при 1223 К. Рост активности катализатора после высокотемпературной обработки авторы объясняют диспергацией и аморфизацией нестехиометрических алюминатов марганца, которые распадаются на Al_2O_3 и аморфные частицы оксида марганца. В работах [76, 77] удалось разработать марганцевый катализатор, нанесенный на $Ce/\theta-Al_2O_3$, с более высокой (до 1473 К) термической устойчивостью за счет введения в его состав элементов II и III групп (La, Ba, Ca, Sr). Синтезированный катализатор $7\%Mn\text{ЦЗЭ РЗЭ}/2\%Ce/\theta-Al_2O_3$ обеспечивает при прогреве до 1473 К 98-100 % окисление низкопроцентного (1%) метана в воздухе. Варьирование содержания компонентов в составе смеси позволило авторам оптимизировать химический состав и соотношение элементов в катализаторах ($Ba_{0,1} Sr_{0,1} Ca_{0,1}Ce_{0,7}Mn_{1,0}$), что соответствует стехиометрии оксидов в структуре шпинели и перовскитов. Исследование синтезированных катализаторов комплексом физико-химических методов (РФА, ЭМ, ТПД, ЭСДО, ТПВ) показало, что введение элементов II и III групп способствовало стабилизации на поверхности кластеров Mn_2O_3 , которые при температуре 1073 К частично взаимодействует с оксидами РЗЭ с образованием перовскитов. По данным ТПВ взаимодействие водорода с исходным и прогретым при 1373 К катализатором $Mn\text{ЦЗЭ РЗЭ}/2\%Ce/\theta-Al_2O_3$ протекает легко начиная с 473 К, что указывает на высокую реакционную способность сорбированного кислорода. Адсорбция кислорода на прогревом при 1173 К $Mn\text{ЦЗЭ РЗЭ}/2\%Ce/\theta-Al_2O_3$ катализаторе происходит с 373 К за счет

образующихся кислородных вакансий. Согласно результатам, введение оксидов РЗЭ и ЩЗЭ в состав марганцевого катализатора, нанесенного на 2 %Ce/ θ -Al₂O₃, уменьшает взаимодействие Mn₂O₃ с носителем, способствует диспергации Mn₂O₃ и образованию перовскитов и гексаалюминатов марганца с РЗЭ.

При высоких температурах до 1473 К в процессе беспламенного горения CH₄ используют гексаалюминатные [78, 79] и перовскитные [80] катализаторы, а также катализаторы на основе волокнистых керамических материалов [81], обладающие высокой термической стабильностью. Перовскиты способны образовывать смешанные кристаллы типа A_{1-x}A_xBO₃ или AB_{1-x}B_xO₃. С изменением температуры возможны переходы структур. В структурах имеют место искажения, дефекты и недостаток (по сравнению со стехиометрическим количеством) кислорода [82]. В отличие от простых, бинарных оксидов или катализаторов со структурой шпинели, которые, будучи изначально активными, имеют тенденцию к старению структур и потере активности в процессе работы, перовскиты устойчивы при 1273 К. Они сохраняют свою кристаллическую структуру даже при валентных изменениях, которые могут встречаться для переходных металлов во время протекания на них реакций окисления [83].

Особую роль в структурах перовскитов играют ионы РЗЭ и ЩЗЭ. ЩЗЭ, наряду с ионами кислорода, участвуют в образовании плотнейшей упаковки, в октаэдрических пустотах которой располагаются ионы металлов. Образующиеся с участием РЗЭ и ЩЗЭ элементы структуры могут быть весьма устойчивы к действию высоких температур вплоть до 1300-1800 К. Для получения перовскитов, кроме известных ранее методов, применяют новые методы, такие, как золь-гель, метод осаждения NH₄OH в глицине, механохимическая активация и др.

Shan и др. [84] исследовали Ce_{1-x}Ni_xO_y катализаторы, полученные золь-гель методом. Показано, что максимальная активность в окислении метана (конверсия метана 90-95%) достигалась на твердом растворе Ce_{0,5}Ni_{0,5}O_y. По данным термопрограммированного восстановления водородом (ТПВ-H₂) твердый раствор содержит адсорбированный кислород оксидов NiO (T_м = 673 К) и CeO₂ (T_м = 773 К). Среди смешанных катализаторов на основе оксида церия и других оксидов (Ca, Mn, Pb, Nd) наибольшей активностью обладает образец состава Ce_{0,98}Mn_{0,02}O₂₋₆ [85], в котором повышена концентрация и подвижность кислородных вакансий.

При введении церия в состав LaCoO₃ для образцов La_{0,95}Ce_{0,05}CoO₃ и La_{0,7}Ce_{0,3}CoO₃ активность при горении метана возрастала за счет увеличения содержания кислорода, десорбирующегося до 683 К [86].

В работе McCarty [87] путем варьирования соотношения Ce и Zr показано, что для состава $\text{Ce}_{0,67}\text{Zr}_{0,33}\text{O}_2$, полученного осаждением NH_4OH из нитратов, характерны максимальные поверхности. Полученный контакт обеспечивает близкую к CeO_2 активность при окислении метана в исходном состоянии и более высокую активность ($\alpha_{\text{CH}_4}=60\%$, при температуре 1073 К) после прогрева в смеси воздух - пары воды при 1273 К, чем другие образцы. При внесении в такой образец оксида марганца и прогреве при 1273 К в смеси $\text{O}_2+\text{H}_2\text{O}$ в азоте происходит расслоение твердого раствора $\text{Ce}_{0,67}\text{Zr}_{0,33}\text{O}_2$ на два: $\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$ и $\text{Ce}_{0,16}\text{Zr}_{0,84}\text{O}_2$, а также окисление Mn до Mn_3O_4 . Полученные результаты указывают на то, что смешанный оксид $\text{Ce}_{0,67}\text{Zr}_{0,33}\text{O}_2$ не может быть использован в качестве носителя для марганцевых катализаторов. Более высокая степень окисления 1% метана (100 % при 873 К) наблюдалась при использовании образцов $\text{Ce}_{0,3}\text{Zr}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{O}_x$, $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,2}\text{Mn}_{0,2}\text{O}_x$, полученных методом Пикини, а также при нанесении 5% Mn на $\text{Ce}_{0,6}\text{Zr}_{0,2}\text{Mn}_{0,2}\text{O}_x$ [88]. В работе Trovarelli и др. [89] исследовались смеси Ce и Zr, полученные осаждением гидроокисей NH_4OH из нитратов с последующей промывкой осадков водой, ацетоном, толуолом. Лучшим составом оказался твердый раствор $\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2$, обладающий высокой поверхностью и большей термической устойчивостью при прогреве. Введение в его состав марганца и особенно меди вызывало значительное снижение температур окисления алканов.

Появилась новая область получения нанокристаллических (3-10 нм) гетерогенных катализаторов типа перовскитов в сверхкритических условиях на носителях и без них. Установлено, что активность перовскитов LaMnO_3 , LaCoO_3 , полученных цитратным методом с последующим гидролизом солей в пламени H_2+O_2 , повышается по сравнению с методом осаждения NH_4OH и лимонной кислотой. При введении церия в состав LaCoO_3 для образцов $\text{La}_{0,95}\text{Ce}_{0,05}\text{CoO}_3$ и $\text{La}_{0,7}\text{Ce}_{0,3}\text{CoO}_3$ активность при горении метана возрастала за счет увеличения содержания кислорода, десорбирующегося до 683 К [90]. Садыковым и др. [91] методами температурно-программированного восстановления (ТПВ) водородом и метаном изучены формы кислорода и их реакционная способность в перовскитах серии $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-y}$, приготовленных с использованием механохимической активации. Определено, что скорость окисления метана на перовскитах в присутствии O_2 в газовой фазе коррелирует с количеством реакционноспособных поверхностных форм O_2 , удаляемых при ТПВ- H_2 до 543 К. Максимальное количество такой формы кислорода выделяется с неоднородных образцов, проявляющих повышенную активность в реакции окисления оксида углерода (II). В отсутствие кислорода в газовой фазе окисление метана осуществляется за счет решеточного кислорода оксида, при этом активность и селективность процесса зависят от подвижности O_2 решетки, определяемой температурой,

степенью замещения, степенью восстановления и микроструктурой оксида. Так, для протекания процесса глубокого окисления важна высокая подвижность кислорода, которая достигается при больших концентрациях точечных дефектов или вдоль микрогетерогенных границ. При горении метана на LaMeO_3 наиболее низкая температура 50% превращения характерна для перовскитов, содержащих кобальт, марганец и железо, наиболее стабилен перовскит LaMnO_3 как в окислительной, так и в восстановительной среде. Метод получения LaMnO_3 определяет как состояние перовскита, так и его активность в окислении [92]. При использовании в качестве осадителя мочевины после прогрева получают аморфные образцы. Наиболее активный катализатор получается осаждением нитратов избытком мочевины с добавлением NH_4NO_3 , который обеспечивает 50 % превращение метана при 800-825 К. Замена в перовските LaMnO_3 части марганца на магний приводит к увеличению скорости реакции из-за повышения дисперсности частиц от 100-200 до 20-50 нм и увеличивает устойчивость к SO_2 [64].

В работах [94, 95] исследовано влияние РЗЭ на активность LaMnO_3 в глубоком окислении метана. Полученные результаты показали, что введение РЗЭ увеличивает расстояние между Mn^{3+} - Mn^{3+} , что способствует сорбции кислорода, ослаблению его связи с катализатором, и тем самым увеличивает каталитическую активность. О том, что в реакции глубокого окисления метана на перовскитах типа LaMeO_3 принимает участие решеточный β -кислород, который выделяется выше 973 К, отмечается в работе [95]. Согласно результатам, в зависимости от состава перовскитов в катализаторах могут присутствовать 2 формы кислорода - адсорбированный (α) и решеточный (β), которые участвуют в окислении метана при низкой и высокой температурах. Главную роль в высокотемпературном процессе окисления метана играет β -кислород, десорбирующийся из решетки при высокой температуре и обусловленный восстановлением в перовските ABO_3 иона В. Следует отметить, что каталитическая активность перовскита не на много ниже активности катализаторов на основе благородных металлов, однако они являются термически более стабильными. Поэтому перовскитные катализаторы могут конкурировать с катализаторами на основе благородных металлов в каталитическом сжигании метана.

Таким образом, приведенные выше результаты показывают перспективность каталитического сжигания метана с использованием катализаторов из благородных металлов, либо металлооксидных катализаторов. Катализаторы на основе Pd обладают отличной низкотемпературной активностью, но ограничены низкой термической стабильностью и высокой стоимостью. Необходимо дальнейшее исследование чувствительности структуры и дисперсии активной фазы, чтобы рассмотреть возможность

увеличения термостабильности и активности катализаторов на основе благородных металлов для сжигания метана. Добавление промоторов может улучшить дисперсию активных компонентов и, тем самым, повысить их стабильность. В качестве альтернативы катализаторам на основе благородных металлов можно рассматривать смешанные оксидные композиции, имеющие структуру перовскита. По сравнению с Pd и Pt катализаторами они обладают меньшей спекаемостью и более высокой устойчивостью при эксплуатации при повышенных температурах. Каталитическое сжигание выбросов метана является важным методом ограничения эмиссии парниковых газов и повышения эффективности использования энергоресурсов.

НЕПОЛНОЕ ОКИСЛЕНИЕ МЕТАНА

Одним из традиционных направлений переработки газообразных углеводородов является их неполное (парциальное) окисление [96]. В результате неполного каталитического окисления природного газа могут быть получены промышленно важные соединения: олефины, водород, спирты, альдегиды, синтез-газ и др.

В обзоре Крылова и Арутюнова [101] рассмотрены литературные данные по окислительной конверсии (паровая конверсия, парциальное окисление, уголекислотная конверсия) метана с 1998 по 2004 годы. Авторы отмечают, что паровая конверсия метана (ПКМ) остается главным промышленным способом получения CO и H₂. Хотя эта реакция сильно эндотермична, она занимает первое место и среди кандидатов на роль источника водорода для водородной энергетики. ПКМ это высокотехнологический процесс, обеспечивающий более низкую себестоимость производства водорода, чем его получение из биомассы. Наиболее активными катализаторами конверсии метана до H₂ и CO являются катализаторы на основе благородных металлов.

В работах [Ocsachoque](#) [102] и Satish [103] в качестве носителя для Rh, Ru и Ir предлагается использовать ZrO₂ или ZrO₂ в смеси с CeO₂ в процессе селективного каталитического окисления метана, либо при совмещении его с паровым риформингом. В работе [103] для получения водородсодержащего газа при 1073 K, W=70-500 x 10³ ч⁻¹ из смеси 14.2 % O₂, 25.6 % CH₄ и 60.2 % N₂ применялись предварительно восстановленные 6.4 % Rh, либо Rh-Ni на CeO₂, в том числе на пористых Ce-Zr-содержащих блоках. Более высокие и стабильные выходы синтез-газа наблюдаются на Rh-катализаторах. Авторы [102] отмечают, что введение оксида церия в состав Rh-катализаторов способствует повышению его активности и селективности за счет повышения дисперсности катализатора, и снижению коксообразования.

Конверсия CH_4 и селективность образования H_2 и CO возрастают при добавлении либо нанесении Pt на CeO_2 [104-107]. При совместном осаждении нитрата церия и H_2PtCl_6 оксалилдигидразином был приготовлен катализатор с большой поверхностью ($100 \text{ м}^2/\text{г}$), который на протяжении 100 часов обеспечивал конверсию метана 80-90% и селективность по компонентам синтез-газа $S_{\text{H}_2,\text{CO}}=90-100\%$ при объемной скорости $W=80000 \text{ ч}^{-1}$ и $T = 1073 \text{ К}$. Сравнение с катализатором 1.5% Pt на CeO_2 и Al_2O_3 показало преимущество Pt/ CeO_2 в конверсии метана при температуре 973 К и возможности работы при соотношении $\text{CH}_4:\text{O}_2$ ниже 2. При регенерации катализатора 1.5% Pt на CeO_2 и Al_2O_3 в процессе конверсии метана показано, что потребление кислорода значительно выше на Pt/ CeO_2 за счет окисления образовавшегося Ce_2O_3 до CeO_2 . В Pino и др. [104] обнаружено, что для регенерации Pt/ CeO_2 катализатора вода является лучшим окислителем, чем CO_2 , так как процесс восстановления Ce_2O_3 идет быстрее. На основании этого можно сделать предположение, что добавки H_2O к O_2 будут восполнять решеточный кислород в CeO_2 и обеспечивать постоянную регенерацию контакта. Шмидтом и др. [108-110] проведено сравнение активности нанесенных на пористые блоки низкопроцентных (0.5 масс. %) родиевых и платиновых катализаторов при парциальном окислении метана (ПОМ) до водородсодержащих газов. Показано, что в отличие от родиевых катализаторов на платиновых катализаторах с большой селективностью при 1173-1273 К протекает процесс окислительного дегидрирования метана до этилена, тогда как на Rh-катализаторах при 1173-1273 К при конверсии метана 80% образуется 70%-ная смесь CO и H_2 . Авторы считают, что высокая селективность родиевых катализаторов по водороду при окислении метана объясняется большей энергией образования OH групп (83.7 кДж/моль), по сравнению с платиной (10.4 кДж/моль). На платине реакция $\text{O}_s + \text{H}_{\text{ат}} \rightarrow \text{OH}_s$ протекает быстро, а на родиевых катализаторах с меньшей скоростью, так как атомарный водород легче рекомбинирует в молекулу H_2 . Сделан вывод, что по активности и стабильности для селективного окисления метана до синтез-газа лучшими являются родиевые катализаторы, а для получения олефинов из метана - платиновые катализаторы. Нами в [111] исследовался 0.5%Pt-0.5%Ru/2%Ce(θ - α) Al_2O_3 катализатор в окислении метана при миллисекундных временах контакта. Катализаторы были приготовлены путем последовательного нанесения элементов на (θ - α) Al_2O_3 (100-200 мкм, $S_{\text{уд.}}=70.2 \text{ м}^2/\text{г}$) из водных растворов солей металлов сначала $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, затем $\text{Ru}(\text{OH})\text{Cl}_3$ и $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ методом капиллярной пропитки по влагоемкости с последующим прогревом на воздухе при 873 К в течение 3 часов. Для определения оптимального соотношения основных реакционных газов было изучено влияние соотношения $\text{CH}_4:\text{O}_2$ на каталитическую активность 0.5%Pt-0.5%Ru/2%Ce(θ - α) Al_2O_3 катализатора в реакции ПОМ

при оптимальной $T=1173$ К, объемной скорости процесса $9 \cdot 10^5 \text{ ч}^{-1}$, $\tau = 0.004$. Полученные результаты показали, что увеличение соотношения $\text{CH}_4:\text{O}_2$ до 2:1 улучшает все показатели процесса до максимальных значений, однако при дальнейшем повышении соотношения до 3:1 и 4:1 превращение исходного метана постепенно уменьшается до 41.2 %.

Согласно полученным результатам, при условиях эксперимента ($T=1173$ К, $\tau = 0.004$ с, $W= 9 \cdot 10^5 \text{ ч}^{-1}$), процесс идет селективно согласно стехиометрии реакции ПОМ в синтез-газ $\text{CH}_4 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2$ (2) при оптимальном соотношении в исходной реакционной смеси $\text{CH}_4:\text{O}_2 = 2:1$. Катализаторы Pt-, Ru и Pt-Ru на 2%Ce (θ - α) Al_2O_3 с соотношением Pt:Ru = 2:1 и 1:1 после восстановления при 573-1173 К, а также после использования в реакции ПОМ в CO и H_2 были исследованы методом электронной микроскопии с микродифракцией электронов. Результаты показали (рис. 2), что кроме частиц Pt^0 (7.5-15 нм) и Ru^0 (6-10 нм) обнаружены интерметаллиды Pt:Ru, а также CeAlO_3 и Ce_6O_{11} . Исследование влияния времени контакта в интервале от 1-8 мс показало, что при $\tau = 3.25$ мс обеспечивается 100 % превращение метана при селективности по H_2 и CO 99.6-100 % и соотношении H_2/CO в полученном синтез-газе 1.99-2.13. Ввиду отсутствия продуктов полного окисления (CO_2 , H_2O) в продуктах реакции ПОМ при миллисекундных временах контакта для Pt-Ru (2:1, 1:1)/2%Ce (θ - α) Al_2O_3 катализаторов установлено, что реакция ПОМ протекает по прямому маршруту согласно реакциям:



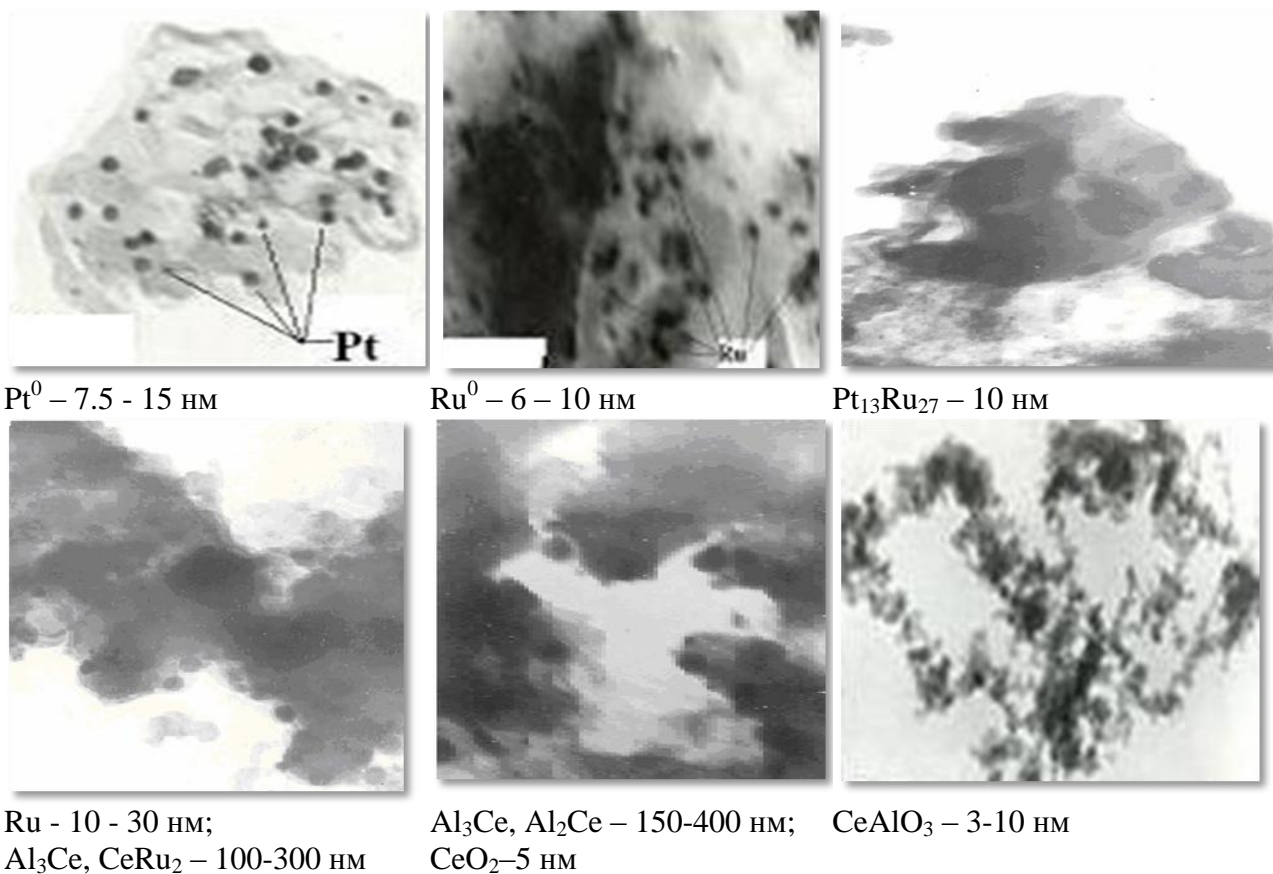


Рис. 2. Микрофотографии катализаторов [111]

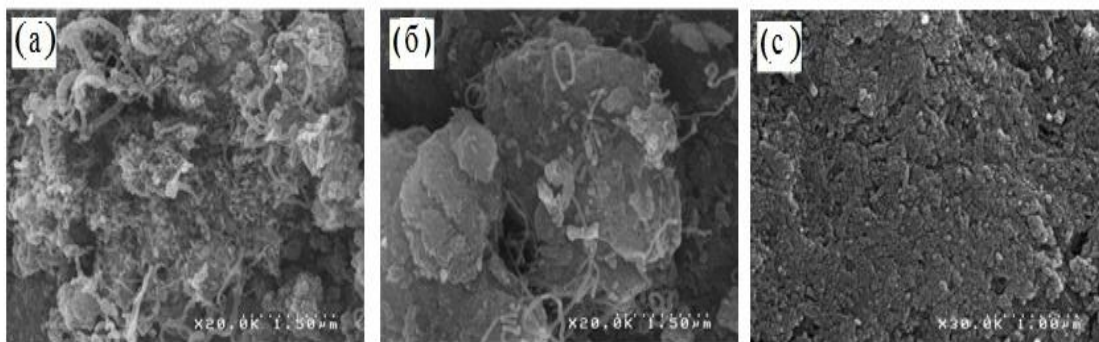
Активация и диссоциация CH_4 на Pt^0 для Pt-Ru катализаторов с образованием $H_{ад}$ и фрагментов CH_x либо C_x с последующей рекомбинацией атомов $H_{ад}$ в молекулу H_2 и окислением C_x до CO происходит за счет поверхностного или объемного кислорода оксида RuO_2 . Рутений в восстановленном состоянии тоже проводит диссоциацию CH_4 , но с меньшей скоростью, частично окисляясь до RuO_2 уже при 373К, что снижает селективность процесса. В то же время RuO_2 очень легко восстанавливается до Ru^0 , по данным ТПВ уже при 373-453 К. Для того чтобы уравнивать скорости образования C_x со скоростями активации кислорода для окисления C_x в CO в катализатор вводился Ru. На Pt окисление C_x может протекать за счет структурного кислорода PtO, которое идет замедленно, но при этом происходит зауглероживание поверхности. В окислении C_x частиц до CO может принимать участие и кислород CeO_2 . Введение CeO_2 в состав платинового катализатора ускоряет диффузию O к PtO. Наличие в Pt-Ru-катализаторе кластера PtRu значительно облегчает взаимодействие CH_4 с O_2 из-за возможной раздельной адсорбции и активации компонентов на разных частях кластера: CH_4 на Pt^0 , а O_2 на Ru^0 , а также из-за того, что в кластерах обмен и передача электронов протекают с высокими скоростями.

Из полученных данных по использованию катализаторов на основе благородных металлов в процессе неполного сжигания метана следует, что на степень конверсии метана и селективность процесса в получении H_2 и CO влияют природа металла, выбор носителя, модифицирующих добавок и содержание металла на носителе, определяющие степень его окисления, характер сорбированного кислорода и наличие в катализаторе другого оксида, что может способствовать разделению функций в активации реагирующих соединений: метана на благородном металле и кислорода на оксиде и тем самым повышать активность катализатора.

Во многих работах в качестве активной фазы катализатора неполного окисления метана используются никелевые катализаторы, однако основной их проблемой является высокая скорость зауглероживания. Для повышения устойчивости никелевых катализаторов к зауглероживанию исследуется влияние различных модифицирующих добавок [112-116]. Большое количество работ посвящено влиянию оксидов РЗЭ на активность и селективность Ni - катализаторов в неполном сжигании метана до синтез-газа [112-116]. Добавление оксидов Ce и La в состав никелевого катализатора позволило увеличить селективность по H_2 и CO . При введении 3-4% Ce в Ni-катализатор ПОМ процесс на протяжении 300 часов протекал при 1100 К, $W=1.5 \cdot 10^5 \text{ ч}^{-1}$ с превращением метана 92-93 % и селективностью по $CO=96\%$, а по $H_2=91.6\%$ [114].

В работах Worowiecki [117] и York [118] установлено, что среди одианрных оксидов (Ba, K, Ce, W, Mo) только 1-2% Ce повышает активность и дисперсность Ni-частиц на $\gamma-Al_2O_3$ и их сопротивляемость к спеканию при проведении риформинга метана с водяным паром при 873-1073 К.

Нами в процессе окисления метана в интервале температур 873-1123 К исследовался оксидный катализатор 3 мас. % Ni/ $\gamma-Al_2O_3$ с добавками Co и Ce [119]. Активность катализаторов изучалась в проточном режиме. В продуктах реакции, кроме CO и H_2 , наблюдается образование CO_2 и воды. Полученные результаты показали, что введение кобальта или церия незначительно влияет на конверсию метана и выходы H_2 и CO . Конверсия метана на всех катализаторах составляет 91-94 %. Однако исследование катализаторов методом электронной микроскопии после 30 часов их работы в процессе окисления метана кислородом показывает, что введение оксида церия в состав Ni/ $\gamma-Al_2O_3$ катализатора повышает его устойчивость к зауглероживанию (рис. 3).



а - Ni/γ-Al₂O₃; б - NiCo/γ-Al₂O₃; с - NiCe/γ-Al₂O₃

Рис. 3. Микрофотографии катализаторов [119]

Как видно из рис. 3, после 30 часов испытания в реакции окисления метана на поверхности катализатора Ni/γ-Al₂O₃ происходит образование углеродных нитей. Модифицированный кобальтом образец также подвергся зауглероживанию, о чем свидетельствуют данные СЭМ. Модифицирование Ni катализатора Ce приводит к увеличению дисперсности поверхности катализатора, а также к снижению углеотложения.

Исследования методами ТПВ и РФА катализаторов указывают [120-122], что основной причиной улучшения свойств никелевого катализатора является снижение температуры его восстановления, и повышение дисперсности частиц никеля благодаря стабилизации части церия в носителе (рис. 5 и 6). На спектрах 3 мас. % Ni/γ-Al₂O₃ катализатора наблюдается один пик с максимумом при T_{max}¹=584 К, который относится к восстановлению NiO→Ni⁰. С введением оксида церия в состав 3 мас. % Ni/γ-Al₂O₃ катализатора температура восстановления оксида никеля снижается от 584 до 522 К. В соответствии с литературными данными, второй пик с максимумом при T_{max}=903 К относится к восстановлению Ce⁴⁺ в Ce³⁺ [123]. Эти данные свидетельствуют о том, что добавление оксида церия в состав никелевых катализаторов повышает их дисперсность и облегчает окислительно-восстановительные процессы, тем самым повышая их каталитическую активность в реакции ПОМ. Исследование катализаторов методом РФА показало, что с введением оксида церия в состав 3 мас. % Ni/γ-Al₂O₃ катализатора увеличивается интенсивность рефлексов, относящихся к металлическому никелю. Образование в продуктах реакции CO₂ наряду с CO и H₂ дает основание предположить, что при данных условиях на катализаторе проходят параллельно реакции глубокого окисления метана (8) и углекислотной конверсии метана (9) [101]:



Активация и диссоциация метана, согласно литературным данным [124, 125], проходит на металлическом никеле с образованием $H_{ад}$ и фрагментов CH_x , либо C_x с последующей рекомбинацией атомов $H_{ад}$ в молекулу H_2 и окислением C_x до CO

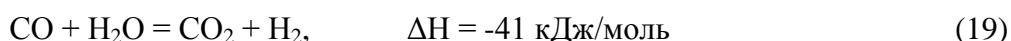
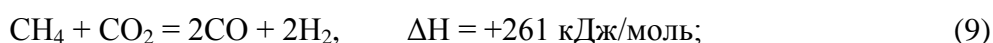
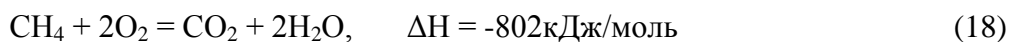


за счет кислорода оксида церия. Активация кислорода возможна на CeO_{2-x} с образованием O_x . В дальнейшем O_x может участвовать в образовании диоксида углерода взаимодействуя с CO . Окисление C_x может протекать за счет структурного кислорода NiO . В окислении C_x частиц до CO может принимать участие и кислород оксида церия. Введение CeO_2 ускоряет диффузию O к NiO . Введение оксида церия в состав никелевых катализаторов облегчает взаимодействие метана с кислородом из-за возможной отдельной адсорбции и активации компонентов на разных центрах: CH_4 – на Ni^0 , а O_2 – на CeO_{2-x} .

Таким образом, введение оксида церия в состав полиоксидных катализаторов значительно увеличивает количество сорбированного кислорода, ускоряет диффузию решеточного O к MeO и облегчает взаимодействие CH_4 с O_2 из-за отдельной активации метана на Me^0 , а кислорода на CeO_{2-x} .

Активность нанесенных никелевых катализаторов в процессе неполного окисления метана также зависит от природы носителя и концентрации Ni на носителе. В работе [126] оксид никеля был нанесен на различные носители: Al_2O_3 , $SiO_2-Al_2O_3$, SiO_2-ZrO_2 , $ZrO_2-Al_2O_3$, цеолит HY . При температуре процесса 1053 К для 5% Ni на всех носителях была получена селективность по $CO + H_2 > 90\%$ при конверсии $CH_4 > 92.5\%$, в том числе для Ni/Al_2O_3 и Ni/SiO_2-ZrO_2 селективность по CO была больше 96%, а конверсия CH_4 – больше 99%. Однако для 1% Ni только на кислотных носителях Al_2O_3 и SiO_2-ZrO_2 получены значительные величины активности и селективности. Показано, что катионы никеля на кислотных носителях не восстанавливаются полностью до металлического никеля. Невосстановленный никель практически не образует H_2 в продуктах реакции. Изучение окисления метана в H_2 и CO на катализаторе с высоким содержанием никеля 25% Ni/Al_2O_3 при 773-1093 К [127] показало, что выше 973 К селективность по H_2 и CO достигает 95% при полной конверсии метана. Исследование никелевых катализаторов

методами РФЭС и РФА показало, что в трех слоях катализатора протекают три разные реакции. В первом по ходу реакционной смеси слое катализатора образуется шпинель NiAl_2O_4 . Во втором слое образуется смесь фаз $\text{NiO}+\text{Al}_2\text{O}_3$ – активный катализатор паровой конверсии. В третьем слое образуется металлический никель. Таким образом, подтверждено наблюдение Prettre [128], что окисление в H_2 и CO осуществляется через последовательность реакций (18), (9) и (19).



В работе [129] в качестве носителя никелевого катализатора был исследован оксид кремния. Изучение катализатора Ni/SiO_2 физико-химическими методами показало, что в первом слое Ni/SiO_2 катализатора в стационарном режиме существует также NiO , в последнем – Ni . Отмечается, что в первом слое реакция (18) более медленная, чем реакции (9) и (19) в последующих слоях. На больших частицах Ni (20-30 нм) растут угольные нити, на малых частицах Ni (5-7 нм) углерод не образуется.

Согласно имеющимся данным, применение нанесенных на различные носители смешанных никелевых катализаторов способствует в процессе окислительной обработки сначала образованию соединений с носителем. После восстановления они превращаются в наночастицы активного металла, образующие в некоторых случаях на поверхности сплавы (Ni-Cu , Ni-Co и др.). Сплавы ускоряют процессы одновременной активации реагирующих компонентов благодаря облегчению электронных переходов в биметаллических наночастицах.

Таким образом, анализ литературных данных показывает, что в настоящее время имеются реальные пути применения разработанных катализаторов для получения из метана водородсодержащего газа. Наибольшее преимущество имеют катализаторы с низкой концентрацией благородных металлов на оксидах РЗЭ, содержащих структурный кислород. Полученные в некоторых работах результаты по использованию в качестве катализаторов никельсодержащих соединений указывают на необходимость их дальнейших исследований в процессах конверсии метана в H_2 и CO с целью исключения благородных металлов.

Одним из наиболее перспективных направлений химической переработки природного газа является получение высших (по отношению к метану) углеводородов, в первую очередь – олефинов. Олефины $\text{C}_2\text{-C}_4$ представляют значительный интерес как сырьё для промышленного органического синтеза, которое широко используется для получения полимерных материалов, пластмасс, спиртов, эфиров, карбоновых кислот,

компонентов моторных топлив и др. [130-132]. Производство этилена занимает первое место по объему производства среди базовых нефтехимических продуктов. На его основе вырабатывается большинство продуктов органического синтеза и полимерных материалов, таких как полиэтилен, поливинилхлорид, полистирол, этиленоксид и этиленгликоль, синтетический этиловый спирт и др. [133].

Большая часть работ по получению этилена из природного газа, представленных в литературе, посвящена подбору и исследованию катализаторов. В качестве последних используются главным образом простые и смешанные оксиды различных металлов (W, Li, Pb и др.), иногда с добавлением галогенидов металлов в качестве промоторов. В оптимальных условиях на лучших катализаторах достигаются близкие результаты, что связано, по-видимому, с кинетическими ограничениями, в первую очередь – неблагоприятным соотношением реакционных способностей метана и целевых продуктов (этана и этилена) [133, 134, 135]. Максимальный выход углеводородов C₂ (этилена и этана) за один проход реакционной смеси составляет 17–20 %. Выход может быть несколько увеличен многократным разбавлением исходной смеси инертными газами. Однако это нецелесообразно с технологической точки зрения, так как приводит к существенному повышению затрат на выделение продуктов.

В качестве катализаторов окислительной конверсии метана с образованием C₂ – углеводородов было изучено большое число каталитических систем. В монографии Арутюнова и Крылова [136] цитируются более 500 источников на эту тему. В настоящее время продолжают поиски новых катализаторов, среди оксидов металлов IV и V групп периодической системы оксид свинца оказался наиболее селективным катализатором окислительной конденсации метана. Многие авторы [137, 138] отмечают связь селективности нанесенного PbO с основностью носителя. В работе показан ряд селективности катализаторов: PbO/MgO (при 1073 К селективность 65 %) > PbO/ZrO₂ > PbO/Al₂O₃ > PbO/TiO₂ > PbO/SiO₂ (неактивен). Кислотные носители благоприятствуют глубокому окислению метана и поэтому снижают селективность. На катализаторе 5% PbO/MgO при температуре реакции 1023 К была получена селективность по C₂ углеводородам 72 % при конверсии метана 13 %. Авторы [139] отмечают зависимость селективности от содержания оксида свинца на носителе. Наибольшая селективность наблюдалась на 0.4 % PbO/MgO.

Повышение селективности до 73 % было достигнуто за счет добавления щелочных оксидов в состав PbO/Al₂O₃. При температуре реакции 1023 К на катализаторе PbO-Li₂O/Al₂O₃ селективность по C₂H₄ - 20.5 %, по C₂H₆ – 52.5 %. Активность PbO/Al₂O₃ катализатора в окислительной конденсации метана была также исследована Синевым и

др. [140]. Селективность по этилену росла с ростом содержания PbO на носителе, максимум (28.7 %) был достигнут на катализаторе 20 % PbO/Al₂O₃. Добавки оксида цинка и никеля привели к понижению активности PbO/Al₂O₃, но увеличили селективность образования C₂H₄. Причину каталитической активности PbO связывали с возможностью окисления и восстановления катализатора. По данным РФЭС при низких концентрациях PbO на поверхности носителя образуются сильно окисленные центры, возможно Pb⁴⁺. Во многих работах активность PbO связывается с возможностью образования пероксидных группировок. Физико-химическими методами исследования показано, что на поверхности в окисленном PbO существуют ионы O²⁻ и O₂²⁻ за счет равновесия:



Одним из наиболее активных катализаторов оказались композиты, содержащие в своем составе марганец и оксиды вольфрама. В работе [141] исследован Mn/Na₂WO₄/SiO₂ катализатор, который сохранял стабильность в конденсации метана до этилена в течение 97 часов. Нанесение Mn/Na₂WO₄ на оксид магния привело к снижению активности катализатора из-за образования горячего пятна.

Исмагиловым и др. [142] изучено влияние добавок Ce, Zr, La, S, P и Cl на активность MnNaW/SiO₂ катализатора в окислительной конденсации метана. Показано, что добавки лантана, церия или фосфора незначительно влияют на активность MnNaW/SiO₂ катализатора. Модифицирование серой или цирконием приводит к снижению выхода C₂ углеводородов. Введение хлора улучшает показатели процесса и смещает максимум выхода C₂ углеводородов в низкотемпературную область. Установлено, что введение лантана позволяет существенно улучшить стабильность работы катализатора. Катализатор Mn–Na–W–La/SiO₂, при оптимальных условиях реакции (T= 1073 К, мольное соотношение O₂/CH₄= 0.5) позволяет получить C₂ углеводороды с выходом 22% при конверсии метана 54% в течение 24 часов.

Модифицирование вольфрамсодержащего катализатора оксидами щелочных металлов приводит к повышению их активности. В нашей работе исследованы катализаторы на основе вольфрама, нанесенные на SiO₂ и Al₂O₃. Промотирование WO₃/Al₂O₃ катализатора K₂O приводит к повышению селективности по этилену. При температуре реакции 1023 К селективность увеличивается от 16 до 29 % (рис. 4). Аналогичное действие оксида калия показано в работе [144]. Установлено, что добавление оксида калия в W–Mn систему приводит к повышению активности катализатора.

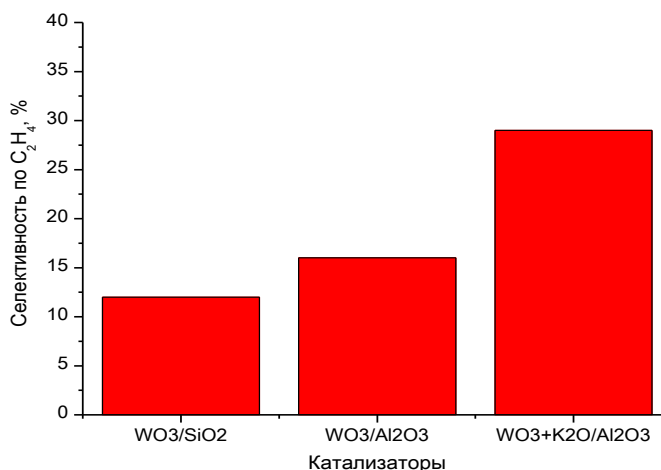


Рис. 4. Влияние состава катализатора на селективность образования этилена

Максимальный выход C₂ углеводородов (29 %) был достигнут при 1073 К на катализаторе K₂WO₄- Mn/SiO₂. Авторы отмечают, что для проявления активности нужно, чтобы вольфрам находился в тетраэдрической координации на поверхности.

Внимание исследователей в последнее время обращено не столько на поиск новых катализаторов окислительной конденсации метана, сколько на организацию процесса. В работе [145] использовали двухстадийный способ получения этилена в одном реакторе. На первой стадии для окислительной конденсации метана (экзотермическая реакция) использовали катализатор La_{0.1}Va_{0.9}O/CaO при температуре реакции 1023 К. Вторая стадия (эндотермическая реакция этана с CO₂) проходила на катализаторе MnO/SiO₂ при 1073 К:



Выход этилена в таком комбинированном двухстадийном процессе значительно выше, чем при проведении тех же двух стадий в отдельных реакторах. В результате непрерывного испытания процесса в течение 130 часов наблюдался стабильный и высокий выход C₂H₄ - 27%.

Для повышения выхода C₂ углеводородов в ряде работ использовали мембраны, проницаемые для кислорода. В работе [146] Li/MgO служил катализатором в реакторе с мембраной из BaCe_{0.8}Gd_{0.2}O₃, проницаемой для кислорода. Выход C₂ углеводородов составил 16 %, что выше выхода в проточном реакторе в тех же условиях. В реакторе с мембраной из Y₂O₃-Вi₂O₃ выход C₂ достигал 16 % при селективности до 90 %. Данные показатели на 30 % выше, чем в обычном проточном реакторе [147].

Таким образом, результаты исследований, проведенных за последние годы, позволяют сделать вывод о том, что дальнейшие технологические усовершенствования процесса и улучшение свойств катализаторов приведут к практической реализации

окислительной конденсации метана. Лучшими катализаторами для окислительной конденсации метана в этилен являются оксидные катализаторы, которые имеют на поверхности ион-радикальные центры O^- или O_2^{2-} . К таким катализаторам относятся оксиды металлов второй и третьей групп Периодической системы, а также оксиды свинца и нанесенные оксиды марганца. Получение этилена окислительной конденсацией метана с технологической точки зрения более привлекательно, чем получение из природного газа других продуктов [148]. Особенно привлекательна такая технология для стран с большими запасами дешевого природного газа (Казахстана, России). Имеющиеся в литературе результаты по улучшению каталитических систем для глубокого и неполного селективного окисления природного и попутного газа открывают большие перспективы и дают дополнительный стимул для будущих исследований в области их катализа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Arendt E., Maione A., Klisinska A., Sanz O., Montes M., Suarez S., Blanco J., Ruiz P. // *J Phys Chem C*. 2009. V. 113. P. 16503–16516.
2. Natural Gas Vehicle (NGV) Global (2011) Natural gas vehicle knowledge base. <http://www.iangv.org/current-ngv-stats/>
3. Ge'lin P., Primet M. // *Appl Catal B*. 2002. V. 39. P. 1–37.
4. Solomon S., Qin D., Manning M., Chen Z., Marquis M., Averyt K.B., Tignor M., Miller H.L. (2007) *Climate change 2007: the physical science basis*. Cambridge University Press, Cambridge.
5. Афган Н. Х., Карвальо М. Г., Кумо М. // *Теплоэнергетика*. 2000. № 3. С.70.
6. Vinogradova E. N., Dul'nev A.V., Efremov V. N., Golosman E. Z. // *Russ. J. Appl. Chem.* 2010. V. 83, [1.1](#). P. 84–91.
7. Боресков Г. К. // *Кинетика и катализ*. 1973. Т. 14, № 2. С. 432-439.
8. Попова Н. М., Досумов К. Катализаторы селективного окисления и разложения метана и других алканов. 2007. 208 с.
9. Choudhary T.V., Banerjee S., Choudhary V.R. // *Appl Catal A*. 2002. V. 234. P. 1–23.
10. Guamfi K., Adesina A.A. // *Appl. Catal. A: General*. 1999. V.180, I.1-2. P. 113-122.
11. Gelin P., Primet M. // *Appl. Catal.B: Environmental*. 2002. V. 39. P.1-37.
12. Labalme V., Beguin B., Yaillard F., Primet M. // *Catal.Today*. 2000. V.59. P. 33-45.
13. Bozo Ch., Guilhaume N., Garbowski E. et al. // *Catal. Today*. 2001. V. 61. P. 38-46.
14. Курзина И.А. // *Известия Томского политехнического университета*. 2005. Т. 308. № 4. С. 104-109.
15. Muto K., Katada N., Niwa M. // *Appl.Catal.A: General*. 1996. V. 134. P. 203-215.

16. Ersson A., Kusar H.M. J., Manon P.G., Yaras S.G. *Europacat*. 2001. Symposium 8, Environmental Catalysis for Green Chemistry, 8-1.
17. Rotko M., Machocki A., Stasinska B. // *Appl Surf Sci*. 2010. V. 256. P.5585–5589.
18. Specchia S., Finocchio E., Busca G., Palmisano P., Specchia V. // *J Catal*. 2009. V. 263. P. 134–145.
19. Oh S.H., Mitchell P. J. // *Appl Catal B: Environmental*. 1994. V.5. P. 165–179.
20. Burch R., Urbano F.J., Loader P.K. // *Appl Catal A: General*. 1995. V. 123. P. 173–184.
21. Lyubovsky M., Pfefferle L. // *Appl Catal A: General*. 1998. V.173. P.107–119.
22. Matam S.K., Aguirre M.H., Weidenkaff A., Ferri D. // *J Phys Chem*. 2010. V. 114. P. 9439–9443.
23. Demoulin O., Navez M., Gaigneaux E.M., Ruiz P., Mamede A.S., Granger P., Payen E. // *Phys Chem Chem Phys*. 2003. № 5. P.4394–4401.
24. Hayes R.E., Kolaczkowski S.T., Li P.K.C., Awdry S. // *Chem Eng Sci*. 2001.V. 56. P.4815–4835.
25. Zemlyanov D., Han I., Zhu G., Monteiro R.S., Ribeiro F.H. *Europacat VI*, August 31, September 04, 2003, Innsbruck, Austria, III, 1722.
26. Burch R. // *Catal. Today*. 1997. [V. 35, I. 1-2](#). P. 27-36.
27. Spinicci R., Tofanari A. // *Appl.Catal. A: General*. 2002. V. 227. P.159-169.
28. Li Y., Armor J.N. // *Appl. Catal*. 1993. V.133. P. 239-256.
29. Jshihara T., Sumi H., Takita Y. // *Chem.Lett*. 1994. P.1499.
30. Ahlstrom - Silversand A. F., Odenbrand G.U.J. // *Appl.Catal. A: General*. 1997. V. 153. P.157-175.
31. Yang L., Shi Ch., He X., Cai J. 5th IWCC, Seoul, Korea, 2001.OC-1, 47-48.
32. Groppi G., Cristiani C., Lietti L., Forsatti P. *Studies Ni surface science and catalysis*. V.130 D. Elsevier, Amsterdam, 2000. 3801.
33. Farrauto R.J., Lampert J.K., Hobson M.C., Waterman E.M. // *Appl. Catal. B: Environmental*. 1995. V.6. P. 263-270.
34. Thevenin P.O., Pocaroba E., Petterson L.I., et al. // *J.Catal*. 2002. V.207. P. 139-149.
35. Roth D., Gelin P., Primet M., Tena E. // *Appl. Catal. A: General*.2000. V.203. P. 37-45.
36. Sekizawa K., Widjaja.Maeda Sh. and al. // *Appl. Catal. A: General*. 2000. V. 200. P. 211-217.
37. Поповский В.В., Сазонов В.А., Чермошценцева Г.К. и др. *Каталитическая очистка газов*, Новосибирск: ИК СО АН СССР, 1981. Ч.1. С.80-82.
38. Sekisawa K., Eguchi K., Widjaja H., et al. // *Appl. Catal. A: General*, 2000.V. 200. P. 211-217.

39. Nomura K., Noro K., Nakamura Y., et al. // *Catal. Lett.* 1999. V.58. P.127.
40. Fraga M.A., de Souza E.S., Villain F., Appel L.G. // *Appl Catal A: General.* 2004. V. 259. P. 57–63.
41. Thevenin P.O., Pocaroba E., Pettersson L.J., Karhu H., Vaˆryrynen I.J., Jaˆras S.G. // *J Catal.* 2002. V. 207. P. 139–149.
42. Shi C.K., Yang L.F., He X.E., Cai J.X. // *Chem Commun.* 2002. doi:10.1039/b205154k
43. Simplı´cio L.M.T., Brandaˆo S.T., Domingos D., Bozon-Verduraz F., Sales E.A. *Appl Catal A:General.* 2009. V.360. P.2–7.
44. Colussi S., de Leitenburg C., Dolcetti G., Trovarelli A. // *J Alloy Compd.* 2004. V. 374. P. 387–392.
45. Yang L.F., Shi C.K., He X.E., Cai J.X. // *Appl Catal B: Environmental.* 2002. V.38. P. 117–125.
46. Neyertz C., Volpe M., Gigola C. *Appl Catal A: General.* 2004. V. 277. P. 137–145.
47. Tsyruľnikov P., Slepterev A. // *Omsk Scientific Bulletin.* 2013. 1 (117). P. 51 -54.
48. Persson K., Ersson A., Jansson K., et al. // *J. Catal.* 2005. V. 231. P.139-150.
49. Jshihara T., Shigematsu H., Abe Y., Takita Y. // *Chem. Lett.* 1993. 22 (3). P. 407- 411.
50. Терещенко А.Д., Карп И.Н., Леванюк Т.А., Марченко Г.С., и др. // *Экотехнологический и ресурсосбережение.* 2003. № 2. С. 27-30.
51. Kirienko P., Popovich N., Solov'ev S., Knjzev J., Slipez O., Solov'eva A. // *Eastern-Eur. J. Enterprise Technol.* 2010. 6 (44). P.18.
52. Попова Н.М., Савельева Г.А. // *ТЭХ.* 1991. Т. 6. С. 646-654.
53. Ge´lin P., Urfels L., Primet M., Tena E. // *Catal Today.* 2003. V. 83. P.45-57.
54. Summers J. C., Baron K. // [J Catalysis](#). 1979. [V. 57, I. 3](#). P. 380-389.
55. [Arosio F.](#), [Colussi S.](#), [Groppi G.](#), [Trovarelli A.](#) // [Catal. Today](#). 2006. V.117. P. 569-576.
56. Mowery D.L., McCormick R. L. // *Appl. Catal.B: Environmental.* 2001. V. 34. P. 284-297.
57. Попова Н.М., Досумов К., Умбеткалиев А.К. // *Ж. физ. химии.* 1992. Т. 66 (8). С. 2229-2231.
58. Попова Н.М., Досумов К., Умбеткалиев А.К. // *Ж. прикл. химии.* 1994. Т. 67 (12). С. 1961-1966.
59. Popova N.M., Umbetkaliev A.K., Dossumov K., Antonova N.A. // *React Kinet. Catal. Lett.* 1996. V. 57 (2). P. 255-262.
60. Hoyos L.J, Praliaud H., Primet M. // *Appl Catal A: General.* 1993. V. 98. P.125–138.
61. Lampert J.K., Kazi M.S., Farrauto R.J. // *Appl Catal B: Environmental.* 1997. V. 14. P.211–223.
62. Yu T.C., Shaw H. *Appl Catal B: Environmental.* 1998. V.18. P.105–114.

63. Jones J.M., Dupont V.A., Brydson R., Fullerton D.J., Nasri N.S., Ross A.B., Westwood A.V.K. // *Catal Today*. 2003. V. 81. P. 589–601.
64. Ordonez S., Hurtado P., Diez F.V. // *Catal Lett*. 2005. V.100. P. 27–34.
65. Xie I., Lhu I.X., Lhon Ch .I. 5-th IWCC, Seoul, Korea, 2001. P.16. 101-102.
66. Гридасов Т.П., Щетинина К.В., Вишняков А.В., Чащин В.А. // *Успехи в химии и химической технологии*. 2009. Т. 22, № 3. С. 92-96.
67. Dossumov K., Popova N.M., Salakhova R.Kh., Tungatarova S.A., Shapovalov A.A., Umbetkaliev A.K. // *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2010. V. 84. P. 481-484.
68. Dossumov K., Popova N.M., Umbetkaliev A.K., Brodskii A.R., Tungatarova S.A., Zheksenbaeva Z.T. // *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2012. V. 86. P. 1609 -1611.
69. Popova N.M., Salakhova R.Kh., Dossumov K., Tungatarova S.A., Sass A.S., Zheksenbaeva Z.T, Komashko L.V., Grigor'eva V.P., Shapovalov A.A. // *Kinet. Catal*. 2009. V. 50. P. 567 - 576.
70. Wang Xiang, Xie Y.Ch. // *React. Catal. Lett*. 2000. V.71 (2). P. 263-271.
71. Zhang Y., Qin Z. et al. // *Appl Catal B: Environmental*. 2013. V. 129. P.172–181.
72. Han Y.F., Chen L., Ramesh K. et al. // *J Catal*. 2008. V. 253. P. 261–268.
73. Han Y.F, Chen L., Ramesh K. et al. // *Catal Today*. 2008. V.131. P. 35–41.
74. Zhou G., Shah P.R., Gorte R.J. // *Catal Lett*. 2008. V.120. P. 191–197.
75. Wang X., Xie Y.C. // *React Kinet Catal Lett*. 2000. V. 70. P. 43–51.
76. Цырюльников П.Г. Термостабильные катализаторы глубокого окисления на основе оксидной алюмомарганцевой и модифицированной алюмоплатиновой систем: диссью в виде доклада на соиск. Учен. Ст. докт. Хим. Наук. Новосибирск: ИК СО РАН, 1997.37.
77. Popova N.M., Kosmambetova G.R., Sokolova L.A., Dovidov A.A. Second Russian –Korean Joint Seminar on energy Catalysis. Novosibirsk, 1997.63.
78. Yashnik S. A., Ismagilov Z. R. // *Top. Catal.*. 2012. V. 55 (11). P. 818-836.
79. Groppi G., Cristiani C., Forzatti P. et al. // *Stud. Surf. Sci. Catal*. 1998. V. 5. P. 71.
80. Isupova L., Kulikovskaya N., Saputina N. et al. // *Kinet. Catal*. 2015. V.56 . P. 781-787.
81. [Lukyanov](#) B.N, [Kirillov](#) V.A, [Kuzin](#) N.A, [Danilova](#) M.M, [Kulikov](#) A.V, [Shigarov](#) A.B. // [Chem. Eng. J](#). 2003. V. 91 (2-3).P. 191-198.
82. Алхазов Т.Г., Марголис Л.Я. Глубокое окисление органических веществ. – М.: Химия, 1985. – 186 с.
83. Каденац Б.М., Шибанова М.Д. Катализаторы глубокого окисления углеводов и методы их получения // Глубокое каталитическое окисление углеводов: Сб.:

Проблемы кинетики и катализа / Под ред. О.В. Крылова, М.Д. Шибановой – М.: Наука, 1989. – Т. 18. – С. 124–132.

84. [Shan W.](#), [Luo M.](#), [Ying P.](#), [Shen W.](#), Li C. // [Appl. Catal. A: General. 2003. V. 246. P. 1-9.](#)
85. Zhou G., Shah P.R., Gorte R.J. // *Catal. Lett.* 2008. V. 120. P. 191 -197.
86. [Kirchnerova J.](#), [Alifanti M.](#), [Delmon B.](#) // *Appl. Catal. A: General.* 2002. V. 231. P. 65 -80.
87. McCarty I.G. // *Catal. Today.* 1995. V. 26. P. 283-293.
88. Батуев Л.Ч.: Автореф. Канд. Дисс. «Сложные высокодисперсные оксиды со структурами перовскита и флюорита: особенности и активность в реакциях глубокого окисления». Томск: Томский гос.тех. ун-т, 2006. 19 с.
89. Trovarelli A., Rappacena A., Boaro M., Solcova O. Fundamentals and applications of cerium dioxide in catalysis, Udine, Italy, July., 2014. P. 50
90. [Alifanti M.](#), [Auer R.](#), [Kirchnerova J.](#), [Thyriion F.](#), [Grange P.](#), [Delmon B.](#) // [Appl. Catal. B: Environmental.](#) 2003. V. 41 (1-2). P.71-81.
91. Исупова Л.А., Яковлева И.С., Аликина Г.М., Рогов В.А., Садыков В.А. // *Кинетика и катализ.* 2005. Т. 46 (5). С. 773-779.
92. Civera A., Pavese M., Sarasso G., Specchia V. // 5-th IWCC, Seoul, Korea, OC -3, 51-52.
93. Arai H., Yamada T., Eguchi K. // *Appl.Catal.* 1986. V. 26. P. 265-276.
94. Arakawa F., Ioshida A., Shiokawa C. // *J. Mat. Res. Bull.*1980. V.15. P. 264-273.
95. Rosetti I., Forni L. // *Appl. Catal. B: Environmental.* 2001. V. 33. P. 345-352.
96. Wang H., Cong Y., Yang W. // *Chinese Science Bulletin.* 2002. V. 47. P. 534- 537.
97. Goltsov V.A., Veziroglu T.N., Goltsova L.F. // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2006. V. 31.P. 153–159.
98. Ni M., Leung D.Y.C., Leung M.K.H., Sumathy K. // *Fuel Process. Technol.* 2006. V. 87. P. 461–472.
99. <http://fastmb.ru/testdrive/596-neobychnyy-sedan-toyota-mirai-2016.html>
100. Ni M., Leung M.K.H., Leung D.Y.C., Sumathy K. // *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2007. V. 11.P. 401–425.
101. Крылов О.В., Арутюнов В.С. // *Успехи химии.* 2005. Т.74.С.1216-1245.
102. [Ocsachoque M.](#), [Bengoa J.](#), [Gazzoli D.](#), [González M.G.](#)// *Catal. Lett.* 2011. V. 141. P. 1643 – 1650.
103. Satish S., Tamhaukar Narayanan Ramprasad. USP 6458334. 1 oct. 2002. CAIB 31/18.CO1B 3/26.
104. [Pino L.](#), [Vita A.](#), [Cordaro M.](#), [Recupero M.](#), [Hegde M.S.](#)// [Appl. Catal. B: Environmental.](#) 2003. V. 243. P. 135 – 146.

105. Mattos L.V., Rodino E., Resasco D.E., Passos F.B., Noronha F.B. // Fuel Proc. Techn. 2003. V. 83. P. 147 – 161.
106. Mayernick A.D., Janik M.J. // J. Catal. 2011. V. 278. P. 16-25.
107. Badri A., Binet C., Lavalley J.C. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1996. V.92. P.1603-1608
108. Huff M., Schmidt L.D. // J.Phys.Chem.1993. V. 97. P. 11815-11822.
109. Hichman D.A., Hauptfear E.A., Schmidt L.D. // Catal.Lett.1993. V.17. P. 223-237.
110. Schmidt L.D., Dietz A. // Mat.Res.Soc. Symp.Proc.Mater.Research Society.1995. V. 368. P. 299-307.
111. Dossumov K., Tungatarova S.A., Baizhumanova T.S., Popova N.M. // J. Alloys Comp. 2007. V. 504. P. 349-352.
112. Rodrigues L.M.T.S., Silva B., Rocha M.G.C., Bargiela P., Noronha F.B., Brandão S.T. // Catal.Today. 2012. V. 197. P.137-143.
113. Pino L., Vita A., Cipiti F., Laganà M., Recupero V. // Appl. Catal. B: Environmental. 2011. V. 104. P. 64 -73.
114. Qiu Y., Chen J., Zhang J. // React. Kinet. Catal. Lett. 2008. V. 94. P. 351- 357.
115. Choudhary V. R., Uphade B. S. // Catal. Surv. Asia.2004. V. 8. P.15 -25.
116. Dedov A.G., Loktev A.S., Tel'pukhovskaya N.O., Parkhomenko K.V., Gerashchenko M.V., Moiseev I. I. // Chem. Techn. Fuels Oils. 2010. V. 46. P. 127-133.
117. Borowiecki T., Golebiowski A., Ryczkowski J., Stasinska B. // Stud. Surf. Sci. Catal. 1998. V. 119. P. 711 – 716.
118. York A., Suhartanto T., Green M.L. // Stud. Surf. Sci. Catal. 1998. V. 119. P. 777 – 782.
119. Dossumov K., Yergazieva G. Ye., Myltykbaieva L.K., Asanov N.A. Theor. Exp. Chem. 2016. V. 52. P. 119 – 122.
120. H.S.Roth,K.-W.Jun, Baek S.C., Park S.E.// Catal. Lett. 2002. V. 81. P.147-151.
121. Yang X., Da J., Yu H. // Fuel. 2016. V.179. P. 353 – 361.
122. Daza C.E., Gamba O.A., Henandez Y., Centeno M.A., Mondagon F., Morreno S., Molina R. // Catal. Lett. 2011. V. 141. P. 1037 -1041.
123. Rynkowski J., Paryjczak T.et all.// React.Kinet. Catal. Lett. 2000. V. 71. P. 55 -64.
124. Tungatarova S.A. Catalysts of oxidative conversion of C₁-C₄ alkanes up to olefins, hydrogen containing mixtures and oxygenates. Doctoral Thesis, Kaz NU, Alma-Ata, 2010.
125. Enger B.C., Lødeng R., Holmen A. // Catal. Lett. 2010. V. 134. P.13-23.
126. Vermeiren W.J.M., Bloomsman E., Jacobs P.A. // Catal Today. 1992. V.13. P.427-436
127. Van Looij R., Van Giezen J., Dorrestijn E. et al. // Catal Today. 1994. V. 21. P. 495–503.
128. Prettre M., Eichner C.H., Perrin M. // Trans. Faraday Soc. 1946. V.43. P. 335-354.
129. Santos A., Menendez M., Monzon A. et al. // J.Catal. 1996. V. 138. P. 83-91.

130. Trionfetti C., Babich I. V., Seshan K., Lefferts L. // *Top.Catal.* 2006. V. 39. P. 191-198.
131. Lago W.S., Caroline Aymes-Chodur. et al. // *J. of Mater.Sci.* 2017. V.52. P.6879-6904.
132. Насиров Ф.А, Новрузова Ф.М., Асланбейли А.М., Азизов А.Г. // *Нефтехимия.* 2007.Т. 47. С. 339-348.
133. Wang J., He L., Nan F., Wang F. et al. // *J. Mater. Sci.* 2017. V.52. P. 5981–5991.
134. Меньщиков В.А., Синев М.Ю. // *Катализ в промышленности.* 2005. №1. С. 25-35.
135. Vedeneev V.I., Krylov O.V., Arutyunov V.S. et al. *The Role of Initiation in Oxidative Coupling of Methane. Appl. Catalysis A.* 1995. V. 127. P. 51-63.
136. Арутюнов В.С., Крылов О.В. *Окислительные превращения метана.* Наука, Москва, 1998. 370 с.
137. Asami K., Hashimoto S., Shikada T et al. // *Chem. Lett.*1986. № 7. P.1233-1236.
138. Lomonosov V. I., Sinev M. Yu. // *Kin. Catal.* 2016. V. 57. P. 647–676.
139. Asami K., Omato K., Tominaga K. // *Chem. Commun.*1987. № 17. P.1287-1288.
140. Синев М., Воробьев Г., Корчак В. // *Кинетика и катализ.* 1986. Т.27. С. 1164-1169.
141. К.-Y.Lee, Y.-C.Han, D.J.Suh, Т.-Y.Park. In *Proceedings of the 5th Natural Gas Conversion Symposium.* Vol. 119 Giardini-Naxos, Sicily, 1998. P. 385.
142. Исмагилов И. З., Матус Е. В., Васильев С. Д., Кузнецов В. В., Керженцев М. А., Исмагилов З. Р. // *Кинетика и катализ.* 2015. Т. 56, № 4. С. 459 – 469.
143. Досумов К., Ергазиева Г.Е. и др. // *IX Международный симпозиум «Физика и химия углеродных материалов, нано инженерия», Алматы.* 2016. С. 31.
144. Malekzadeh A., Abedini M., Amini M., Nishia H.K.// *Catal. Lett.* 2002.V. 84. P. 45-51.
145. Бычков В.Ю., Крылов О.В., Корчак В. // *Кинетика и катализ.* 2002. Т. 43. С. 94-103.
146. Li Y., Dixon A.G., Moser W.R. et al. // *Catal. Today.* 2000. V. 56. P. 297-305.
147. Wang Y., Ohtsuka Y. // *J. Catal.* 2000.V. 195. P. 252-255.
148. Арутюнов В.С., Лапидус А.Л. *Введение в газохимию.* Москва, 2004. 109 с.