

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.211

ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНА
МЕТОДОМ РАЗДЕЛЬНОГО КАЛОРИМЕТРИРОВАНИЯ

Л. А. НЕРСЕСЯН, А. Н. КОГАН И Л. Я. МАРГОЛИС

Институт химической физики АН СССР, Москва

Поступило 19 XI 1973

Методом раздельного калориметрирования в потоке изучено каталитическое окисление метана на силикагеле (уд. поверхность $300 \text{ м}^2/\text{г}$) и окиси алюминия (уд. поверхность 300 и $13 \text{ м}^2/\text{г}$) при 650° . Показано, что для этих катализаторов окисление в основном протекает на поверхности и характер изменения кривых разогревов дифференциальной термопары во времени зависит от природы катализатора.

Рис. 2, табл. 3, библиограф. ссылки. 16.

В литературе опубликован ряд работ [1] по каталитическому окислению метана.

Показано, что на типичных окислительных катализаторах наблюдается только полное окисление метана до углекислого газа и воды [2, 3], а на катализаторах кислотно-основного класса (алюмосиликатах, цеолитах, силикагеле и др.) из метана образуются также и формальдегид [4—7]. Ранее в работах по гомогенному окислению метана было показано [8, 9], что на процесс окисления большое влияние оказывает природа поверхности реакционного сосуда. Методом закалки также установлен гетерогенно-гомогенный характер окисления метана [10, 11].

Представляло интерес выяснить существование гетерогенно-гомогенного механизма окисления метана на различных типах катализаторов.

Экспериментальная часть.

Для исследования каталитического окисления метана был использован метод раздельного калориметрирования в потоке [12]. Показано, что при ламинарном режиме газового потока устраняются побочные тепловые эффекты [13], наблюдаемые при использовании метода раздельного калориметрирования в статических условиях [14]. Реактор, предложенный в [15], был видоизменен для возможного использования технических катализаторов различного типа, которые нельзя нанести на стенки сосуда или капилляр термопары. На дно горизонтального реакционного сосуда помещался определенный слой катализатора и обеспечивался достаточный контакт зерен катализатора с пристеноч-

ным спаем термопары, а второй спай располагался в центре реактора. Материалом термопары служила хромель-алюмелевая тонкая проволока диаметром 0,1 мм. Показания термопары автоматически записывались с помощью электрической схемы на самописце с точностью $5 \cdot 10^{-2}$ градуса. Температура в реакторе контролировалась отдельной термопарой. Изотермические условия в реакторе обеспечивались с помощью электропечи со специальной обмоткой.

При окислении метана хроматографически определялась концентрация продуктов (CO_2 , CO , H_2 , C_2H_6), а формальдегид поглощался в абсорбере с водой и концентрация его определялась гидроксиламиновым методом.

Таблица 1

Характеристики катализаторов		
Катализатор	Марка	Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$
Силикагель	КСК, обработанный смесью кислот	300
Окись алюминия 1	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	300
		2

Для окисления использовался метан особой чистоты с содержанием примесей 0,01%. В табл. 1 приведены характеристики использованных катализаторов. Методика опыта следующая: реактор с катализатором тренировался в токе азота, а затем в него подвалась реакционная смесь (метан, кислород, азот) с той же скоростью, что и чистый азот. Варьировался состав смеси, но сохранялся ламинарный режим газового потока.

Результаты и обсуждение

Поскольку мягкое окисление метана осуществляется на кислотнo-основных катализаторах, представляло интерес выяснить, протекает ли в исследуемых условиях окислительный крекинг метана. По [16], окислительный крекинг метана происходит при $1000\text{--}1100^\circ$, в продуктах реакции обнаружены водород, этан, этилен и двуокись углерода. В присутствии небольшой концентрации кислорода (0,5—5 об.%) на силикагеле крекинг метана начинается при 600° и в продуктах реакции обнаруживаются этан, водород и двуокись углерода. В табл. 2 приведены экспериментальные данные по окислительному крекингу метана, полученные в безградиентном реакторе на силикагеле.

На рис. 1 и 2 показана зависимость разогрева дифференциальной термопары при окислении метана на силикагеле и окиси алюминия от содержания кислорода в исходной смеси при 650° . По оси ординат положительная величина разогрева указывает на объемную реакцию, а от-

рицательная—на протекание реакции на поверхности катализатора; по оси абсцисс—время опыта.

Таблица 2

Окислительный крекинг метана на силикагеле.
Концентрация CH_4 в исходной смеси 50 об. %

$t, ^\circ\text{C}$	Состав продуктов реакции, об. %					
	5 об. % O_2 в исходной смеси			25 об. % O_2 в исходной смеси		
	C_2H_6	H_2	CO_2	C_2H_6	H_2	CO_2
650	—	1,5	1,0	—	—	2,5
700	1	2,0	1,5	1,5	—	4,0

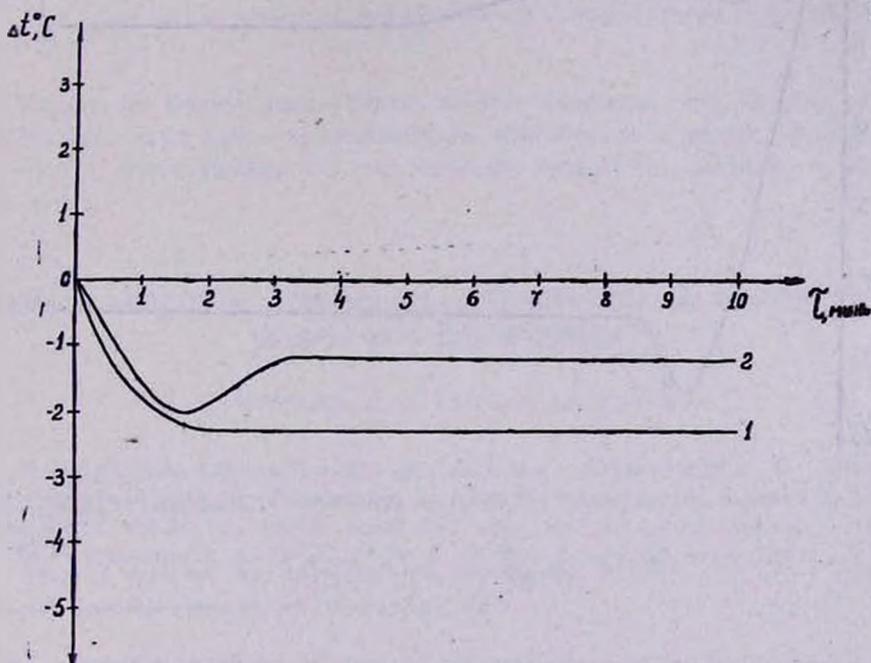


Рис. 1. Влияние концентрации кислорода в реакционной смеси на разогрев дифференциальной термопары (Δt) при окислении метана на силикагеле (650°): 1 — 20; 2 — 5 об. % O_2 .

В начале опыта наблюдается разогрев поверхности; после определенного времени («период индукции») наступает стационарный режим, при котором в зависимости от концентрации кислорода в исходной смеси величина стационарного разогрева изменяется. Чем больше кислорода в смеси, тем больше разогрев поверхности и, вероятно, реакция частично продолжается в объеме. На окиси алюминия при большой концентрации кислорода в исходной смеси разогрев достигает большой величины (-14°). Уменьшение удельной поверхности катализатора при-

водит к изменению характера кривых и величин разогревов. По-видимому, вследствие диффузии молекула формальдегида задерживается в узких порах и дожигается. Влияние концентрации кислорода на величину Δt для силикагеля такое же, но абсолютные величины Δt меньше.

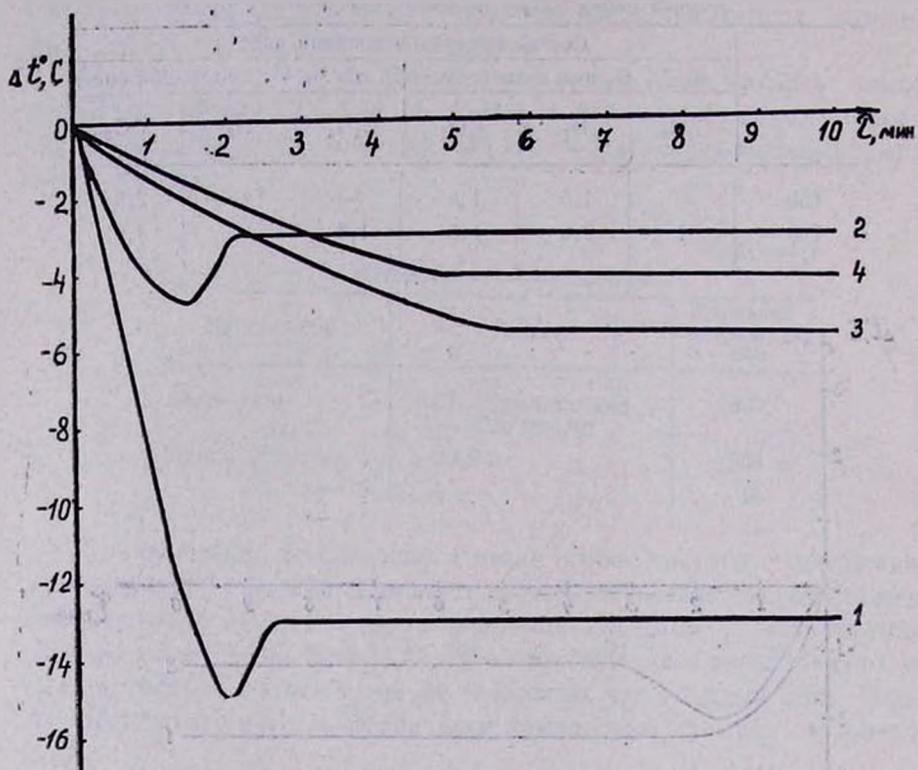


Рис. 2. Влияние концентрации кислорода в реакционной смеси на разогрев дифференциальной термпары (Δt) при окислении метана на окиси алюминия: а) уд. поверхность $300 \text{ м}^2/\text{г}$; 1—20; 2—5 об. % O_2 , б) уд. поверхность $13 \text{ м}^2/\text{г}$; 3—20; 4—5 об. % O_2 .

В табл. 3 приведены результаты опытов по окислению метана (анализ продуктов реакции) и величины разогревов Δt на различных катализаторах. Конверсия метана на окиси алюминия с большой удельной поверхностью выше, чем на том же катализаторе с меньшей поверхностью. На силикагеле конверсия метана еще меньше, но количество образовавшегося формальдегида сравнительно выше. Величины разогревов Δt зависят от действия катализаторов на процесс окисления. Если на силикагеле продуктами окисления являются окись углерода и формальдегид, то на окиси алюминия образуется также двуокись углерода. Изменение механизма окисления (конверсия CH_4 , продукты реакции) приводит к изменению тепловыделения, т. е. величины разогрева дифференциальной термпары.

Таблица 3

Окисление метана на различных катализаторах

Катализатор	5 об. % O ₂ в исходной смеси				Δt эксп., °C	20 об. % O ₂ в исходной смеси				Δt эксп., °C
	состав продуктов, об. %			конверсия CH ₄ , %		состав продуктов, об. %			конверсия CH ₄ , %	
	CO	CO ₂	CH ₂ O			CO	CO ₂	CH ₂ O		
SiO ₂	0,1	--	0,06	0,8	-1,4	0,7	--	0,12	4,1	-2,5
Al ₂ O ₃ 1) (300 м ² /г)	1	0,3	0,04	6,7	-3,8	2,2	2	0,06	21,3	-14
Al ₂ O ₃ 2) (13 м ² /г)	--	0,8	0,01	4	-3,8	0,4	0,9	0,08	6,9	-6,8

Примечание: Опыты проводились при 650°, концентрация CH₄ в исходной смеси 2) об. %.

Исходя из полученных данных можно ожидать, что оптимальная комбинация двух типов катализаторов—силикагеля и окиси алюминия, приведет к селективному каталитическому окислению метана в формальдегид.

ՄԵԹԱՆԻ ԿԱՏԱԼԻՏԻԿ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆԸ ԴԻՖԵՐԵՆՑԻԱԿԱԼՈՐԻՄԵՏՐԻԿԱՅԻ ՄԵԹՈՂՈՎ

Լ. Ա. ՆԵՐՍԻՍՅԱՆ, Ա. Ն. ԿՈԳԱՆ, Լ. ՅԱ. ՄԱՐԳՈԼԻՍ

Դիֆերենցիալ կալորիմետրիկայի մեթոդով հետազոտված է մեթանի կատալիտիկ օքսիդացումը 650°-ում սիլիկագելի և ալյումինի օքսիդի ներկայությամբ:

Ցույց է տրված, որ օքսիդացման ռեակցիան տեղի է ունենում հիմնականում կատալիզատորների մակերեսի վրա:

STUDY OF CATALYTIC OXIDATION METHANE BY DIFFERENTIAL CALORIMETRIC METHOD

L. A. NERSESSIAN, A. N. KOGAN and L. Y. MARGOLIS

Differential calorimetric studies show the catalytic oxidation of methane on aluminium oxide and silikagel takes place on the surfaces of the catalysts.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Л. Я. Марголис, Гетерогенное каталитическое окисление углеводов. Изд. «Химия», Л., 1967.
2. Ю. А. Горин, Хим. пром., 3, 194 (1959).
3. J. E. Germaln, P. Spender, J. P. Beaufills, Soc. Chim. Fr. Bull., № 11, 3158 (1965).
4. А. Р. Виленский, Канд. дисс., Л., ЛХТИ (1970).
5. Б. М. Ершэ, Канд. дисс., Киев, ИФХ, АН Укр. ССР (1968).
6. *Huttenwerke Oberhausen A. G.* (formerly *Bergbau A. G.*), Brit. patents, 926, 889 (1963).
7. Фр. пат. № 2106822, № 23 (1972).
8. Л. В. Кармилови, Н. С. Ениколопян, А. Б. Нилбандян, ЖФХ, 34, 550 (1960).
9. П. С. Ениколопян, Г. П. Конарева, Изд. АН СССР, ОХН, 230 (1961).
10. В. И. Уризко, М. В. Поляков, Укр. хим. ж., 24, 177 (1958).
11. П. И. Стадник, В. И. Голонай, Кин. и кат., 4, 348 (1963).
12. А. М. Маркевич, ЖФХ, 30, 735 (1956).
13. В. М. Сыса, Г. П. Корнейчук, В. А. Ройтер, Катализ и катализаторы, 6, 74 (1970).
14. М. Я. Бозояленская, А. А. Копальский, ЖФХ, 20, 1326 (1946).
15. Н. А. Болдырева, В. А. Ройтер, Н. А. Стукановская, Г. В. Пипко, Кин. и кат., 13, 6, 1475 (1972).
16. О. И. Сыляк, В. У. Шевчук, Кин. и кат., 12, 276, (1971).