

contact time as a result of the influence of chain gas-phase reaction selective extraction of iron in the form  $\text{FeCl}_3$  takes place. It has been also shown that only after completion of iron extraction titanium dioxide chlorination starts.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Авт. свид. 1257500 (1985), СССР/Манташян А. А., Мартиросян В. А., Вардересян Г. П., Запросян А. В. — Бюлл. изобр. № 45, 1986.
2. Манташян А. А., Мартиросян В. А., Запросян А. В. — Арм. хим. ж., 1989. т. 42, № 6, с. 351.
3. Манташян А. А., Запросян А. В., Мартиросян В. А. — Арм. хим. ж., 1989. т. 42, № 9, с. 551.
4. Симоилов В. М., Рябов А. Н. — Кин. и кат., 1978, т. 19, № 1, с. 250.
5. Симоилов В. М., Рябов А. Н., Киселева Т. И. — Изв. АН СССР, сер. неорг. материалы, 1974, № 8, с. 1478.
6. Гармата В. А., Петрунько Л. Н., Галицкий Н. В., Олесов Ю. Г., Сандлер Р. А. — Титан. М., Metallургия, 1983, 618 с.
7. Сергеев В. В., Галицкий Н. В., Киселев В. П., Козлов В. М. — Metallургия титана. М., Metallургия, 1971, 320 с.
8. Серяков Г. В., Вакс С. А., Страшун Н. Е., Туляков Н. В. — ЖПХ, 1970, т. 43, № 8, с. 1653.
9. Серяков Г. В., Вакс С. А., Желтова В. В., Страшун Е. П., Туляков Н. В. — Сб. научных трудов института «Гиредмет». М., Metallургия, 1969, с. 21.

Армянский химический журнал, т. 43, № 6, стр. 357—361 (1990 г.)

УДК 542.971.3+542.943.7+547.211+546.215

### ВЛИЯНИЕ ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА НА АКТИВНОСТЬ ОКИСНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДИМЕРИЗАЦИИ МЕТАНА

Л. А. ВАРТИКЯН, В. Т. МИНАСЯН и Т. А. ГАРИБЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 30 VI 1989

Изучен процесс димеризации метана на катализаторах 10%  $\text{PbO}$ /аэросил,  $\text{ZnO}$  и 10%  $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{ZnO}$  при температуре 1013 К и атмосферном давлении для смеси состава  $9\text{CH}_4:10\text{O}_2$ . Показано, что периодическое введение паров  $\text{H}_2\text{O}_2$  в метан-кислородную смесь позволяет увеличить выход  $\text{C}_2$ -углеводородов.

Рис. 1, табл. 2, библиограф. ссылок 9.

Наряду с традиционными способами превращений метана (окисление, хлорирование, конверсия в синтез-газ) в последнее время получило развитие новое направление химической переработки  $\text{CH}_4$  — окислительная димеризация метана в  $\text{C}_2$ -углеводороды [1—3]. Развитие работ в этом направлении подразумевает, в первую очередь, понимание механизма реакции, природы активных центров и факторов их дезактивации. По имеющимся представлениям [4—6], в каталитическом окислении  $\text{CH}_4$  могут участвовать ион-радикальные формы кислорода  $\text{O}^-$  и  $\text{O}^{2-}$ , способные осуществлять эффективную гомолитическую активацию  $\text{C}-\text{H}$  связи. Имеются данные об участии в

активации метана также пероксид-иона  $O_2^-$  [7]. В работе [8] обнаружено, что на поверхности оксидов в ходе распада  $H_2O_2$  образуются парамагнитные центры (в частности  $O_2^-$ ), которые также могут активировать C—H связь. В то же время процесс окислительной димеризации  $CH_4$ , идущий при высоких температурах (900 К и выше), сопровождается отложением на поверхности катализатора продуктов уплотнения, которые приводят к уменьшению активности катализатора. Для восстановления активности в систему можно вводить пары  $H_2O_2$ , поскольку, согласно данным работы [9], взаимодействие паров  $H_2O_2$  с различными модификациями углерода приводит к образованию кислородсодержащих соединений углерода, переходящих в газовую фазу в виде  $CO$ ,  $CO_2$ .

Изложенные факты могут служить основой для постановки задачи по изучению процесса окислительной димеризации метана в присутствии паров пероксида водорода.

### Экспериментальная часть

Исследования проводились при атмосферном давлении на точной установке при температуре 1013 К. Смесь  $9CH_4+10O_2$  пропусклась через U-образный кварцевый реактор ( $l=11$  см,  $d=0,8$  см). В опытах с добавками  $H_2O_2$  смесь, прежде чем попасть в реактор, проходила через барботер, в котором содержалась концентрированная ( $\sim 98\%$ )  $H_2O_2$  марки «ос.ч.». При комнатной температуре содержание  $H_2O_2$  в смеси составляло 0,13 кПа. Скорость струн поддерживалась с помощью реометров и вентилях постоянной и равной  $5$  см<sup>3</sup>/мин.

Реагенты проходили через слой катализатора (диаметр гранул 1—2 мм, объем катализатора 0,5 см<sup>3</sup>), расположенный над насадкой, в качестве которой использовался кварцевый бой.

Основные продукты, по которым делался хроматографический анализ— $C_2H_6$ ,  $C_2H_4$ ,  $CO_2$ ,  $H_2$  и  $CO$ .

В качестве катализаторов были использованы 10%  $PbO$ /аэросил,  $ZnO$ , 10%  $Na_2O/ZnO$ . Катализатор 10%  $PbO$ /аэросил готовили пропиткой порошка аэросил-200 раствором  $Pb(NO_3)_2$  («ч.д.а.»), сушили при 373 К, после чего прокачивали при 1043 К на воздухе в течение 8 ч. Концентрацию раствора  $Pb(NO_3)_2$  подбирали так, чтобы вес  $PbO$  составил 10% от общего веса насыпки. Далее отбирались гранулы нужного диаметра. Подобным же образом готовили катализатор 10%  $Na_2/ZnO$ . Пропитку порошка  $ZnO$  производили раствором  $Na_2CO_3$  («ч.д.а.»).  $ZnO$  и 10%  $Na_2/ZnO$  таблетировали и измельчали на куски нужных размеров.

### Результаты и их обсуждение

В первой серии опытов процесс димеризации проводили с чистой метан-кислородной смесью. В табл. 1 приведены воспроизводимые данные, полученные по выходу продуктов реакции. Как видно из таблицы, наибольший выход  $C_2$ -углеводородов наблюдается на

10%  $\text{Na}_2\text{O}/\text{ZnO}$ . После получения воспроизводимости в метан-кислородную смесь вводили пары  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Наличие последних в смеси особенно заметно влияло на выход продуктов реакции в первые минуты после ввода  $\text{H}_2\text{O}_2$ , поэтому анализ и количественное сравнение продуктов делались после 5, 10 и 15 мин проведения реакции (табл. 2). Действие  $\text{H}_2\text{O}_2$  на соотношение и количество продуктов зависит от катализатора. В случае 10%  $\text{PbO}$ /аэросил наличие  $\text{H}_2\text{O}_2$  практически не сказывается на выходе  $\text{C}_2$ -углеводородов, в то время как содержание  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}$  сильно увеличивается. В случае  $\text{ZnO}$  и 10%  $\text{Na}_2\text{O}/\text{ZnO}$  добавки  $\text{H}_2\text{O}_2$  приводят к заметному росту выхода  $\text{C}_2$ -продуктов ( $\sim 2$  раза для 10%  $\text{Na}_2\text{O}/\text{ZnO}$ ) и конверсии  $\text{CH}_4$ . Указанное действие паров  $\text{H}_2\text{O}_2$  особенно заметно в начале опытов. Со временем эффект воздействия ослабевает и практически исчезает, что видно из сравнения табл. 1 и 2 (данные после 15 мин проведения реакции).

Таблица 1  
Выход продуктов димеризации метана для смеси  $9\text{CH}_4 + 1\text{O}_2$

Катализатор	Выход продуктов, кПа				
	$\text{C}_2\text{H}_6$	$\text{C}_2\text{H}_4$	$\text{CO}_2$	$\text{CO}$	$\text{H}_2$
10% $\text{PbO}$ /аэросил	0,23	0,1	0,0	0,0	0,7
$\text{ZnO}$	0,0	0,0	0,23	0,03	0,33
10% $\text{Na}_2\text{O}/\text{ZnO}$	0,47	0,2	0,16	0,0	0,07

Таблица 2  
Зависимость выхода продуктов димеризации от времени для смеси  $9\text{CH}_4 + 1\text{O}_2 +$  пары  $\text{H}_2\text{O}_2$

Катализатор	Время опыта	Выход продуктов, кПа				
		$\text{C}_2\text{H}_6$	$\text{C}_2\text{H}_4$	$\text{CO}_2$	$\text{CO}$	$\text{H}_2$
10% $\text{PbO}$ /аэросил	5	0,23	0,16	0,8	5,0	4,0
	10	0,21	0,13	0,05	0,04	0,27
	15	0,21	0,13	0,03	0,03	0,07
$\text{ZnO}$	5	0,1	0,07	0,67	0,03	0,27
	10	0,04	0,0	0,33	0,03	0,27
	15	0,0	0,0	0,27	0,03	0,27
10% $\text{Na}_2\text{O}/\text{ZnO}$	5	0,8	0,5	0,9	0,0	0,23
	10	0,7	0,33	0,4	0,0	0,07
	15	0,48	0,2	0,16	0,0	0,07

Столь существенные изменения в выходах продуктов, наблюдаемые в первые минуты после введения в смесь незначительного количества  $\text{H}_2\text{O}_2$  (содержание  $\text{H}_2\text{O}_2$ -в смеси 0,1%), говорят о том, что происходит активация катализатора в присутствии  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Постепенное уменьшение активности катализатора, наблюдающееся после напуска паров  $\text{H}_2\text{O}_2$  в метан-кислородную смесь в процессе димеризации, может быть результатом действия продукта распада  $\text{H}_2\text{O}_2$ —воды, которая, накапливаясь, может блокировать актив-

ные центры катализатора. Опыты с добавками воды вместо  $\text{H}_2\text{O}_2$  (при постоянных других условиях) показали, что, действительно, наличие воды способствует быстрому падению активности катализатора. В связи с этим была изменена методика подачи  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Постоянная подача паров  $\text{H}_2\text{O}_2$ , которая применялась в наших исследованиях, была заменена импульсным режимом. В течение 2 мин подавалась  $\text{H}_2\text{O}_2$ , потом подача ее прерывалась на 3 мин с последующим повторением импульса. На рисунке приведены зависимости суммарного количества  $\text{C}_2$ -углеводородов от времени проведения реакции, полученные для двух способов подачи паров  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Как видно из рисунка, при реализации импульсного режима удается поддерживать первоначальный высокий выход продуктов димеризации метана во времени.

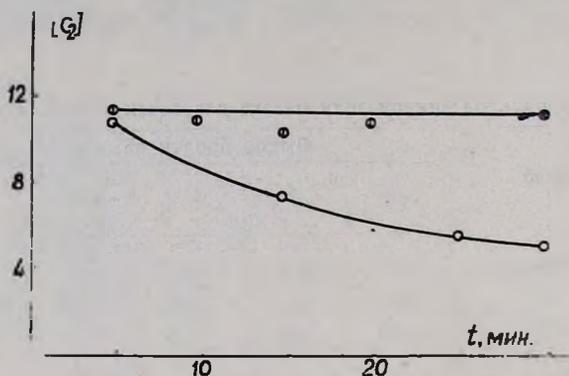


Рис. Зависимость суммарного количества  $\text{C}_2$ -углеводородов (в условных единицах) от времени проведения реакции, катализатор  $10\% \text{Na}_2\text{O}/\text{ZnO}$ : 1 —  $\text{H}_2\text{O}_2$  подается в импульсном режиме. 2 —  $\text{H}_2\text{O}_2$  подается в смесь непрерывно.

Чтобы убедиться в том, что распад  $\text{H}_2\text{O}_2$  приводит к удалению продуктов уплотнения, образующихся в процессе димеризации на поверхности катализатора, были проведены опыты, в которых после 30 мин проведения реакции метан-кислородная смесь заменялась на азот. Реактор продувался азотом до тех пор, пока анализ не показывал отсутствие продуктов и реагентов. Введение с азотом паров  $\text{H}_2\text{O}_2$  приводило к появлению в продуктах оксидов углерода, количество которых со временем уменьшалось. Такая картина наблюдалась для всех изученных катализаторов. Полученные данные позволяют сделать вывод, что  $\text{H}_2\text{O}_2$ , вводимая в процесс окислительной димеризации метана, способствует удалению продуктов уплотнения, одновременно, возможно, принимая участие в формировании активных центров поверхности.

Таким образом, при поиске оптимальных условий проведения процесса димеризации следует учитывать возможность введения гомогенных добавок в реакционную смесь, регулирующих активность используемых катализаторов.

Հ<sub>2</sub>Օ<sub>2</sub>-ի ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՄԵԹԱՆԻ ԳԻՄԵՐՄԱՆ ՕՔՍԻԴԱՅԻՆ  
ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐՆԵՐԻ ԱԿՏԻՎՈՒԹՅԱՆ ՎՐԱ

Լ. Ա. ՎԱՐԴԻԿՅԱՆ, Վ. Գ. ՄԻՆԱՍՅԱՆ Ե Ք. Ա. ԴԱՐԻԲՅԱՆ

Ուսումնասիրված է մեթանի դիմերման ռեակցիան օքսիդային կատալիզատորների վրա մթնոլորտային ճնշման տակ, 9CH<sub>4</sub>:1O<sub>2</sub> խառնուրդի համար: Ցույց է տրված, որ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> գոլորշիների պարբերաբար ներմուծումը խառնուրդին թույլ է տալիս բարձրացնել C<sub>2</sub>-ածխածինների ելքը:

THE INFLUENCE OF HYDROGEN PEROXIDE ON THE ACTIVITY  
OF THE OXIDE CATALYSTS FOR METHANE DIMERIZATION

L. A. VARDIKIAN, V. G. MINASSIAN and T. A. GHARIBIAN

The process of methane dimerization on the catalysts composed of 10% of PbO/arsil, ZnO and 10% of Na<sub>2</sub>O/ZnO at 1013 K and atmosphere for the mixture of 9CH<sub>4</sub>:1O<sub>2</sub> has been studied. It has been shown that periodic introduction of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> vapour to the mixture results in the increase of C<sub>2</sub>-hydrocarbons yield.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Otsuka K., Jinno K., Morikawa A. — Chem. Lett., 1985, № 4, p. 499.
2. Otsuka K., Jinno K., Morikawa A. — J. Catal., 1986, № 2, p. 353
3. Миначев Х. М., Усачев П. Я., Удуг В. Н., Ходаков Ю. С. — Усп. хим., 1988, № 3, с. 385.
4. Driscoll D. J., Martir W., Wang J. Xiang, Lunsford J. A. — J. Am. Chem. Soc. 1985, v. 107, № 1, p. 58.
5. Синев М. Ю., Корчек В. Н., Крылов О. В., Григорян Р. Р., Гарибян Т. А. — Кин. и кат., 1988, т. 29, № 5, с. 1105.
6. Мурадян А. А., Гарибян Т. А., Налбандян А. Б. — Арм. хим. ж., 1988, т. 41, № 1—2, с. 43.
7. Lin Q., Morikawa A. — Inorg. chem. acta, 1986, v. 23, p. 118.
8. Арутюнян А. Ж., Қазарян К. Г., Гарибян Т. А., Григорян Г. Л., Налбандян А. Б. — Кин. и кат., 1988, т. 29, № 4, с. 880.
9. Вартукян Л. А., Григорян Г. Л., Налбандян А. Б. — Арм. хим. ж., 1986, т. 39, № 4, с. 205.