

ДВОЙНАЯ РОЛЬ КАТАЛИЗАТОРА И КИНЕТИКА ПРОЦЕССОВ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕНИЯ ЛЕГКИХ АЛКАНОВ

Синев М.Ю., Ломоносов В.И., Гордиенко Ю.А., Пономарева Е.А.

*Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской Академии Наук,
119991, Москва, улица Косыгина, 4
e-mail: mysinev@yandex.ru*

Легкие алканы (ЛА) являются основными компонентами природного и попутного нефтяного газов. Их вовлечение в производство продуктов с высокой добавленной стоимостью весьма привлекательно с точки зрения повышения эффективности использования природных ресурсов. Существующие технологии переработки ЛА основаны на предварительном получении смеси СО и Н₂ (синтез-газа). Создание процессов прямого превращения ЛА в целевые продукты остается нерешенной задачей.

В течение нескольких десятилетий ведутся активные исследования в области превращения ЛА в низшие олефины на основе процессов окислительной конденсации метана, окислительного дегидрирования алканов C₂₊ и окислительного крекинга алканов C₃₊. Все три процесса эффективно протекают в присутствии оксидных катализаторов, как правило, не содержащих переходных металлов при высоких температурах (> 600°C) по гетерогенно-гомогенному механизму: при взаимодействии молекул ЛА с активными центрами катализатора происходит гомолитический разрыв С-Н-связи и образование алкильных радикалов, вторичные превращения которых в газовой фазе и с участием центров поверхности приводят к образованию конечных продуктов.

Эксперименты и данные моделирования показывают, что в такого рода процессах катализатор выполняет двойную роль: он активизирует исходные молекулы ЛА и одновременно ингибирует развитие гомогенного окисления по цепному механизму. В результате сложной комбинации обоих эффектов наблюдаемая скорость процесса не может служить мерой активности катализатора. Это приводит к необходимости уточнения понятия "каталитическая активность" применительно к процессам рассматриваемых типов на основе развития представлений о кинетике процесса. Особого внимания требуют интерпретация результатов кинетического эксперимента и выяснение влияния стадий с участием свободных радикалов на величины определяемых эмпирически кинетических параметров в процессах гетерогенно-гомогенного типа.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХФ РАН 0082-2014-0007, номер государственной регистрации АААА-А18-118020890105-3 и при частичной финансовой поддержке РФФИ, проект 18-33-00798.