

## Парциальное каталитическое окисление $C_3$ – $C_4$ -углеводородов монооксидом азота

В.А. Остапюк, Л.М. Алексеенко, В.Л. Стружко, С.Н. Орлик

Институт физической химии им. Л.В. Писаржевского НАН Украины,  
Украина, 03039 Киев, просп. Науки, 31; факс: (044) 265-62-16

Показана возможность образования ценных продуктов парциального окисления, в частности спиртов, при взаимодействии  $C_3$ – $C_4$ -углеводородов с монооксидом азота на оксидных и цеолитных катализаторах. Скорость и селективность процесса зависят как от природы катализатора (кислотных свойств поверхности), так и от условий проведения реакции (температуры, соотношения концентраций реагентов, времени контакта).

Селективное каталитическое окисление углеводородов – перспективный путь получения ценных оксигенатов. Для решения этой задачи в последнее время применяют нетрадиционные окислители, в частности, перекись водорода, оксиды азота [1, 2]. Прямое моноокисление легких алканов в соответствующие спирты с использованием гетерогенных катализаторов является одним из наиболее привлекательных направлений исследования окислительного катализа [3].

С практической точки зрения среди проблем производства реформулированного бензина возникает острая необходимость в оксигенатах, среди которых выделяются спирты (метанол, этанол, изопропиловый спирт) и эфиры (метилтретбутиловый – МТБЭ, метилтретамилловый – МТАЭ, этилтретбутиловый – ЭТБЭ, диизопропиловый – ДИПЭ) [4]. Поскольку ДИПЭ образуется в результате реакции изопропилового спирта (ИПС) с пропиленом, нефтеперерабатывающий завод может сам себя обеспечивать последним. Таким образом, получение ИПС как оксигената, который является также реагентом для получения ДИПЭ, имеющего лучшие показатели как оксигенат, чем ИПС [5], является актуальной практической задачей.

В работе [3] показана возможность превращения метана и этана в соответствующие спирты, используя закись азота и железозосодержащие катализаторы. Перспективным является процесс получения фенола из бензола с помощью  $N_2O$ , протекающий с высокой селективностью на цеолите Fe-ZSM-5 [6, 7]. Парциальное окисление алканов осуществлено [8,9] в газовой фазе в присутствии NO и показано, что при температуре выше 600 °C оксиды азота ( $NO_x$ ) можно использовать как гомогенные катализаторы, так как они значительно увеличивают выход оксигенатов (альдегидов, кетонов, спиртов). Ранее нами показано [10], что в реакции восстановления NO бутаном в отсутствие кислорода на кобальтсодержащем цеолите (Co-H-CVH) при значительном превращении углеводорода практически не наблюдалось продуктов его полного окисления – оксидов углерода. Мы предположили, что моно-

оксид азота действует как мягкий окислитель и при его взаимодействии с углеводородом образуются кислородсодержащие органические соединения. Аналогичный результат был получен и при восстановлении NO пропан-бутановой смесью на оксидном катализаторе на основе  $ZrO_2$  [11].

В данной работе изучена возможность протекания реакции парциального окисления низших углеводородов (пропана, пропилена, бутана, пропан-бутановой смеси) монооксидом азота с целью получения кислородсодержащих соединений. В качестве катализаторов тестированы как оксидные системы (оксиды циркония, церия, титана, ванадия), так и цеолитные (кобальт- и железосодержащие пентасилы).

### Экспериментальная часть

Исследование парциального окисления низших углеводородов проводили на проточной установке при атмосферном давлении. Катализатор в количестве 2 см<sup>3</sup> зернением 1–2 мм загружали в стеклянный реактор и прогревали перед каждым опытом в воздухе при 773 К в течение 1 ч. Стандартная реакционная смесь содержала об. долей NO 25 % и об. долей углеводородов в гелии 10 % (пропан-бутановая смесь,  $C_3:C_4 = 1:1,25$ ), скорость потока составила 100 мл/мин.

Реагенты и продукты реакции анализировали хроматографически. Для определения газообразных компонентов (углеводороды, NO,  $N_2$ , CO,  $CO_2$ ) применяли хроматограф с детектором по теплопроводности, колонки, заполненные молекулярными ситами и силикагелем. Органические вещества (углеводороды, продукты парциального окисления) анализировали на хроматографе Chrom-4 с адсорбентом Separon BD и детектором ионизации в пламени в режиме линейного программирования при 383–503 К со скоростью 20 К/мин. Продукты реакции накапливали в петле крандозатора хроматографа, помещая ее в этанол, охлажденный жидким азотом, затем нагревали до 423 К и компоненты направляли в поток газа-носителя.

Для отдельных образцов катализаторов был проведен также масспектрометрический анализ продуктов реакции с использованием методик ионизации электронным ударом, бомбардировкой быстрыми атомами аргона и ионизацией в электрическом поле. Для этого продукты реакции вымораживали на выходе из реактора в охлажденной до 203–213 К стеклянной ловушке, полученный таким образом конденсат вводили в масспектрометр<sup>1</sup>.

Каталитическую активность характеризовали конверсией углеводородов ( $X_{\text{УВ}}$ ) и NO ( $X_{\text{NO}}$ ), которую определяли в температурном интервале 673–823 К. Селективность рассчитывали как отношение скорости образования продуктов к скорости превращения углеводородов. Удельную поверхность образцов катализаторов определяли методом тепловой десорбции азота. Кислотные свойства поверхности изучали методом термопрограммированной десорбции аммиака по методике, описанной в работе [11].

### Результаты и их обсуждение

Для теоретической оценки возможности получения ценных кислородсодержащих продуктов и эффективности различных окислителей предварительно была проанализирована термодинамическая вероятность протекания интересующих реакций с участием в качестве окислителей оксидов азота и кислорода. Расчеты проводили на примере реакций окисления пропана до пропанола и пропионового альдегида, а также для сравнения – до продуктов полного окисления – CO и CO<sub>2</sub>. Окислители – оксиды азота N<sub>2</sub>O, NO, NO<sub>2</sub> и кислород. Принималось, что монооксид азота восстанавливается до азота, а NO<sub>2</sub> может превращаться как в азот, так и в монооксид азота.

Для каждой реакции были рассчитаны изменение свободной энергии Гиббса и константа равновесия на 1 моль продуктов при стехиометрическом составе исходной смеси при 300–700 К, используя табличные данные для энтальпий и энтропий компонентов реакции [12, 13]:

$$\ln K_p = -(\Delta G/RT);$$

$$\Delta G = \sum \nu_i \Delta H_i^{\text{пр}} - \sum \nu_j \Delta H_j^{\text{исх}} - T(\sum \nu_i S_i^{\text{пр}} - \sum \nu_j S_j^{\text{исх}}),$$

где  $K_p$  – константа равновесия;  $\Delta G$  – изменение свободной энергии Гиббса;  $R$  – газовая постоянная;  $T$  – температура;  $\Delta H_i^{\text{пр}}$  и  $\Delta H_j^{\text{исх}}$  – энтальпии образования продуктов реакции и исходных веществ;  $S_i^{\text{пр}}$  и  $S_j^{\text{исх}}$  – энтропии продуктов реакции и исходных веществ;  $\nu_i$ ,  $\nu_j$  – стехиометрические коэффициенты.

Рассчитанные величины приведены в табл. 1. Видно, что все реакции характеризуются отрицательным изменением свободной энергии Гиббса, т. е. их протекание термодинамически возможно. Количественные

результаты свидетельствуют о том, что наиболее эффективным окислителем является закись азота. Далее по мере уменьшения эффективности реагенты располагаются в ряд: монооксид азота, диоксид азота (в случае его восстановления до азота), кислород и диоксид азота (в случае восстановления до монооксида азота):



Таблица 1. Изменение энергии Гиббса и константы равновесия для реакций окисления пропана при 700 К

Реакция	$\Delta G_p$ , кДж/моль	$\ln K_p$
$\text{C}_3\text{H}_8 + \text{N}_2\text{O} = \text{C}_3\text{H}_7\text{OH} + \text{N}_2$	-295,4	50,8
$\text{C}_3\text{H}_8 + \text{NO} = \text{C}_3\text{H}_7\text{OH} + 1/2\text{N}_2$	-207,9	35,7
$\text{C}_3\text{H}_8 + 1/2\text{NO}_2 = \text{C}_3\text{H}_7\text{OH} + 1/4\text{N}_2$	-164,5	28,3
$\text{C}_3\text{H}_8 + 1/2\text{O}_2 = \text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	-125,9	21,6
$\text{C}_3\text{H}_8 + \text{NO}_2 = \text{C}_3\text{H}_7\text{OH} + \text{NO}$	-121,2	20,8
$\text{C}_3\text{H}_8 + 2\text{N}_2\text{O} = \text{C}_3\text{H}_6\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{N}_2$	-611,7	105,1
$\text{C}_3\text{H}_8 + \text{C}_3\text{H}_8 + 2\text{NO} = \text{C}_3\text{H}_6\text{O} + \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2$	-523,1	89,9
$\text{C}_3\text{H}_8 + \text{NO}_2 = \text{C}_3\text{H}_6\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 1/2\text{N}_2$	-436,4	75,0
$\text{C}_3\text{H}_8 + \text{O}_2 = \text{C}_3\text{H}_6\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	-359,2	61,7
$\text{C}_3\text{H}_8 + 2\text{NO}_2 = \text{C}_3\text{H}_6\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{NO}$	-412,4	70,9
$\text{C}_3\text{H}_8 + 10\text{NO} = 3\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O} + 5\text{N}_2$	-2933	503,9
$\text{C}_3\text{H}_8 + 7\text{NO} = 3\text{CO} + 4\text{H}_2\text{O} + 7/2\text{N}_2$	-1620	278,3

Изменение свободной энергии Гиббса больше при переходе к реакциям получения более окисленных продуктов, например, от пропанола до пропионового альдегида и оксидов углерода. Следовательно, необходим подбор селективных катализаторов парциального окисления, на которых не происходило бы дальнейшее доокисление целевых продуктов.

Таблица 2. Парциальное окисление C<sub>3</sub>–C<sub>4</sub>-углеводородов монооксидом азота на Co- и Fe-содержащих цеолитах (C<sub>n</sub>H<sub>m</sub> : NO = 1:2,5; V = 3000 ч<sup>-1</sup>)

Катализатор	Углеводород	Конверсия углеводорода, % / T, К	Селективность по O-содержащим продуктам, %
Co-H-ЦВМ	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	12/673	17
	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	14/673	23
Fe-ЦВК	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	18/673	22

Результаты экспериментального исследования кобальт- и железосодержащих цеолитов структуры пентасилов в реакции окисления пропана и бутана представлены в табл. 2. При окислении пропана на кобальтсодержащем катализаторе основными кислородсодержащими продуктами были изопропанол и метанол. Взаимодействие NO с пропиленом на этом катализаторе характеризуется образованием большого количества кислородсодержащих продуктов, включая этанол, пропанол, уксусную и пропионовую кислоты. Среди продуктов парциального окисления бутана на кобальтовом катализаторе идентифицированы также бутанол,

<sup>1</sup> Масспектрометрический анализ продуктов реакции выполнен в лаборатории канд. физ.-мат. наук В.Г. Головатого.

метанол, пропанол и уксусная кислота, тогда как на железосодержащем цеолите образуется преимущественно этанол.

Повышение температуры и концентрации окислителя снижало селективность реакции парциального окисления. Увеличение времени контакта приводило к повышению выхода более окисленных продуктов, в частности, соответствующих кислот, что свидетельствует о способности образующихся спиртов доокисляться монооксидом азота на металлцеолитных катализаторах.

Данные об активности тестированных катализаторов при окислении пропан-бутановой смеси монооксидом азота и селективность по продуктам парциального окисления при 773 К приведены в табл. 3. В этих условиях полное окисление углеводородов протекало в основном до  $\text{CO}_2$ , лишь в некоторых случаях наблюдали образование небольшого количества  $\text{CO}$ , а монооксид азота восстанавливается до азота,  $\text{N}_2\text{O}$  в продуктах реакции не обнаружен.

Таблица 3. Активность катализаторов в реакции окисления  $\text{C}_3$ - $\text{C}_4$ -углеводородов монооксидом азота при 773 К

Катализатор	$S_{\text{уд.}}$ , м <sup>2</sup> /г	$X_{\text{УВ}}$ , %	$X_{\text{NO}}$ , %	Селективность по продуктам, %
$\text{TiO}_2$	9	5–8	28	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ –19 <i>i</i> - $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ –1,0 $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ –0,3 <i>i</i> - $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ –следы
$\text{ZrO}_2$ (при $T = 823$ К)	10	9	20	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ –7,5 <i>i</i> - $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ –0,15
$\text{CeO}_2$	8	18	70	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ –4,3 $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ –следы <i>i</i> - $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ –следы
$_{0,97}\text{Fe}$ -ЦВК ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ )	68	23	34	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ –5,5 $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ –0,8 $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ –2,0 $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$ –0,4
$\text{FePO}_4$	0,06	8	15	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ –21 <i>i</i> - $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ –1,0 <i>i</i> - $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ –0,5
35 % $\text{Fe}/\text{SiO}_2$	305	9,5	18	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ –7,8 $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ –1,7 <i>i</i> - $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ –0,4 $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ –0,4
5 % $\text{Fe}/\text{SiO}_2\text{-Zr}^{4+}$	325	7,5	14	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ –7,8 <i>i</i> - $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ –1,3 $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ –2,5 <i>i</i> - $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ –0,2 $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ –0,4
0,59 % $\text{V}_2\text{O}_5$ – 0,49 % $\text{SnO}_2$	28	30	90	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ –3,2 <i>i</i> - $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ –7,9 $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ –3,7 $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$ –9,5

Из оксидных катализаторов наибольшую активность проявил  $\text{CeO}_2$ , в значительной мере ему уступа-

ли  $\text{TiO}_2$  и  $\text{ZrO}_2$ , последний катализировал процесс с заметной скоростью при 823 К, все они характеризовались небольшими и близкими значениями удельной поверхности (табл. 3). Анализ органических соединений показал наличие ряда продуктов парциального окисления углеводородов. На оксидных катализаторах основными из них были  $\text{C}_2$ – $\text{C}_4$ -спирты (преимущественно этанол).

Исследование железосодержащих катализаторов (табл. 3, образцы № 4–7) обусловлено известными литературными данными, касающимися в первую очередь  $\text{Fe-ZSM-5}$ , для которого было показано, что кластеры железа, стабилизированные в матрице термически активированного пентасила, способны фиксировать новую форму активного кислорода (так называемую  $\alpha$ -форму), образующуюся при разложении  $\text{N}_2\text{O}$  [6].

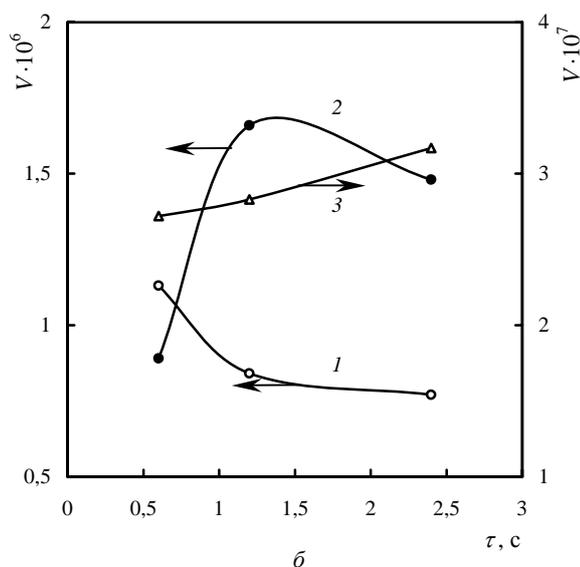
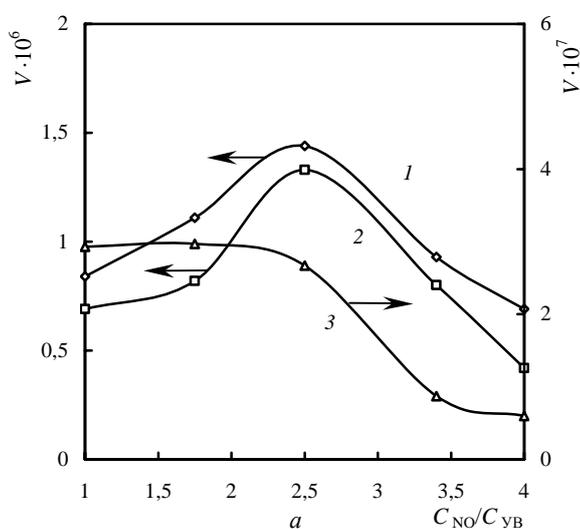
Образец № 6 (35 %  $\text{Fe}/\text{SiO}_2$ ) получен многократной пропиткой силикагеля раствором азотнокислого железа с последующими сушкой и прокаливанием. Образец № 7 (5 %  $\text{Fe}/\text{SiO}_2\text{-Zr}^{4+}$ ) получен пропиткой силикагеля, в который была введена мас. доля  $\text{Zr}^{4+}$  1 % методом ионного обмена, раствором азотнокислого железа с последующими сушкой и прокаливанием.

Малоактивным оказался образец фосфата железа (III), возможно, из-за его очень низкой удельной поверхности и практически нулевой кислотности поверхности, измеренной методом ТПДА аммиака. Вместе с тем в работе [3]  $\text{FePO}_4$  назван уникальным катализатором окисления метана и этана до спиртов с помощью закиси азота, поскольку оксиды железа ( $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) и фосфаты других металлов (V, Cr, Mn, Co, Ni, Zn) в этих реакциях оказались неактивными.

Среди других железосодержащих катализаторов наиболее активным оказался  $\text{Fe}$ -ЦВК. На этом цеолите кроме  $\text{C}_2$ – $\text{C}_4$ -спиртов (преимущественно этанол) образуются пропионовая кислота и ацетон, а при повышенной температуре – следовые количества масляной кислоты. С увеличением температуры выход продуктов парциального окисления углеводородов возрастает, а селективность, как правило, падает. Исключение составляет реакция образования масляной кислоты на катализаторе  $\text{Fe}$ -ЦВК, селективность по которой растет с увеличением температуры, т. е. при повышенной температуре увеличивается выход более окисленных продуктов.

На железосодержащем цеолите изучено влияние соотношения реагентов и времени контакта на выход продуктов парциального окисления. Показано, что с увеличением концентрации монооксида азота степень его превращения падает, а углеводородов растет. С увеличением времени контакта растет степень превращения обоих реагентов. В зависимости от концентрации  $\text{NO}$  (рис.1, а) выход пропанола и бутанола достигает максимальных значений, а пропионовой кислоты падает. При этом возрастает содержание  $\text{CO}_2$  в про-

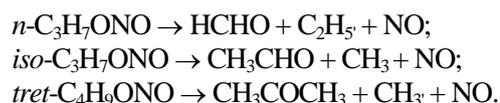
реагировавшей смеси. С увеличением времени контакта выход пропанола снижается, пропионовой кислоты возрастает, а бутанол достигает максимума (рис. 1, б). По-видимому, высокая концентрация окислителя (NO) способствует протеканию реакции глубокого окисления углеводородов, а увеличение времени контакта благоприятно сказывается на доокислении продуктов реакции, например, пропанола до пропионовой кислоты. Следовательно, для достижения максимального выхода определенных кислородсодержащих соединений необходима оптимизация условий проведения реакции окисления углеводородов монооксидом азота – температуры, концентрации реагентов, времени контакта.



**Рис. 1.** Зависимость выхода продуктов частичного окисления ( $V$ , моль/мин) от соотношения концентраций реагентов ( $a$ ) и времени контакта при соотношении  $C_{NO}/C_{UB}=1,75$  (б): 1 –  $C_3H_7OH$ ; 2 –  $C_4H_9OH$ ; 3 –  $C_2H_3COOH$

Для катализатора Fe-ЦВК был проведен масспектрометрический анализ продуктов реакции ( $C_3-C_4+NO$ ) с применением различных методик. Масспектры продуктов реакции, полученные с применением ионизации электронным ударом и бомбардировкой быстрыми атомами аргона, содержат до нескольких десятков линий (в интервале 26–102 а.е.) и трудно поддаются интерпретации. В спектрах отмечены интенсивные сигналы ионов с нечетными массовыми числами, что может быть обусловлено осколками (фрагментами) органических соединений, состоящих только из атомов углерода, водорода и кислорода, или наличием в продуктах реакции соединений, содержащих трехвалентный азот, например аминов. В частности, наблюдаемые линии с массовыми числами 41, 45, 61 а.е. могут быть отнесены к соединениям, имеющим следующие химические формулы:  $CH_3CN$ ,  $C_2H_5NH_2$ ,  $HOCH_2CH_2NH_2$ . Последнее было подтверждено масспектрометрическим исследованием с ионизацией в электрическом поле в условиях, в которых практически отсутствовали осколки молекул. Так, в одном из спектров наблюдали интенсивные сигналы с массовыми числами 37 и 73 а.е. и менее интенсивный 74 а.е. Линию с массовым числом 37 а.е. можно отнести только к протонированному димеру воды  $H_3O-H_2O$ . Сигнал с массовым числом 73 а.е. обусловлен наличием в продуктах реакции аминов (бутиламина, диэтиламина и др.), 74 а.е. – их протонированными формами.

Таким образом, масспектрометрически показано, что наряду с продуктами частичного окисления возможно образование азотсодержащих органических соединений, в частности аминов и амидов. В работе [8], в которой NO использовали как гомогенный катализатор в процессе окисления легких алканов (метана, этана, пропана и изобутана) кислородом в газовой фазе, показано, что образование оксигенатов в присутствии монооксида азота происходит в результате разложения органических азотсодержащих соединений.  $NO_2$ , образующийся в равновесной реакции  $2NO+O_2 \leftrightarrow 2NO_2$ , инициирует окисление алканов по реакции  $RH+NO_2 \rightarrow R'+HNO_2$ . Образующийся алкилрадикал взаимодействует с  $NO_2$ , давая алкилнитрит и/или нитроалкан  $R'+NO_2 \rightarrow RONO$  ( $RNO_2$ ), которые разлагаются с образованием оксигенатов, в частности муравьиной, уксусной кислот, ацетона. Последнее подтверждено изучением разложения алкилнитритов:



Из всех тестируемых в данной работе катализаторов наиболее активным оказался оксидный ванадий-оловянный образец  $V_2O_5-SnO_2$ , приготовленный методом соосаждения метаванадата и хлорида олова с последующими сушкой и прокаливанием. Известно, что оксидные ванадийсодержащие системы являются эф-

фективными катализаторами селективного окисления углеводородов, в частности пропана до пропилена [14, 15]. Степень превращения пропан-бутана и монооксида азота на нем достигает 30 и 90 % соответственно, при этом основные продукты парциального окисления – изопропанол (селективность около 7,9 %) и ацетон (селективность 3,7 %). Это может свидетельствовать о том, что ацетон является продуктом дальнейшего доокисления изопропилового спирта.

$I$ , отн. ед.

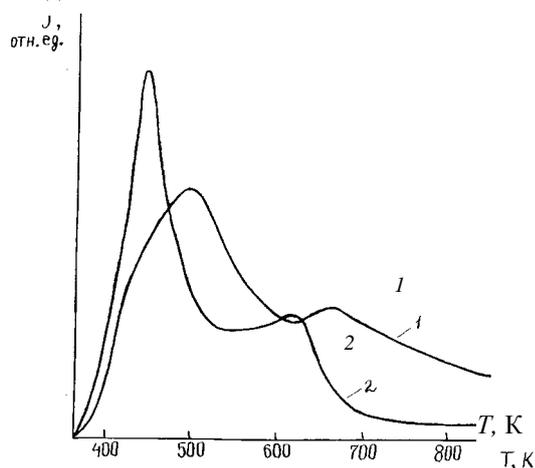


Рис. 2. Спектры ТПД аммиака с поверхности Fe-ЦВК(1) и  $V_2O_5-SnO_2$ (2)

Таблица 4. Концентрация кислотных центров изученных катализаторов по десорбции аммиака

Катализатор	Концентрация кислотных центров, ммоль/г	Температура максимума десорбции, К	
		$T_1$ , К	$T_2$ , К
Fe-ЦВК	0,43	493	663
35 % Fe/SiO <sub>2</sub>	0,10	463	–
5 % Fe/SiO <sub>2</sub> Zr <sup>4+</sup>	0,18	473	–
0,59 % V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /0,49 % SnO <sub>2</sub>	0,26	463	623

Известно, что активация углеводорода (протонирование) может происходить на кислотных центрах как цеолитных, так и оксидных катализаторов [16–18]. Поэтому была изучена кислотность поверхности отдельных образцов катализаторов методом ТПДА. Из табл. 4 следует, что в исследованном процессе на более активных катализаторах концентрация кислотных центров выше. Низкоактивный в нашем случае фосфат железа практически не адсорбировал аммиак. Кроме того, изученные образцы различаются и распределением кислотных центров по силе. Катализаторы Fe-ЦВК и  $V_2O_5-SnO_2$  кроме слабокислотных центров, десорбирующих аммиак при 463–493 К, обладают заметным количеством центров большей силы, десорбция с которых протекает в интервале 623–663 К. Это проиллюстрировано рис. 2, на котором приведены спектры термодесорбции аммиака с поверхности Fe-ЦВК и  $V_2O_5-SnO_2$ . Полученные результаты могут свидетель-

ствовать о наличии корреляции между количеством кислотных центров и их распределением по силе с конверсией углеводородов.

Таким образом, на основании результатов исследований можно говорить об образовании ценных продуктов парциального окисления, в частности спиртов, при взаимодействии низших углеводородов с монооксидом азота на оксидных и цеолитных катализаторах. Скорость и селективность процесса зависят как от природы катализатора, в том числе кислотных свойств поверхности, так и условий проведения процесса (температуры, времени контакта, соотношения концентраций реагентов).

## Литература

- Mizuno N., Nishiyama Y., Kiyoto I. et al., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 2000, **130**, 797.
- Dumitriu D., Angelescu E., Parvulescu V.I., *Rom. Chem. Quart. Rev.*, 1998, **6** (2), 113.
- Wang Y., Otsuka K., *J. Chem. Soc. Faraday Trans. Part I*, 1995, **91** (21), 3 953.
- Топільницький П.І., Гайванович В.І., Шишак О.В., *Проблеми виробництва реформульованого бензину*, Львів, 1998.
- Ancilotti F., Fattore V., *Fuel Proc. Technol.*, 1998, **57** (3), 163.
- Панов Г.И., Харитонов А.С., *Рос. хим. журн.*, 2000, (4), 7.
- Tanabe K., Holderich W.F., *Appl. Catal. A: General*, 1999, **181**, 399.
- Otsuka K., Takahashi R., Iamanoka I., *J. Catal.*, 1999, **185** (1), 182.
- Otsuka K., Takahashi R., Amakawa K. et al., *Catal. Today*, 1998, **45** (1–4), 23.
- Орлик С.Н., Стружко В.Л., Стасевич В.П. и др., *Теорет. и эксперим. химия*, 1996, **32** (4), 47.
- Миронюк Т.В., Стружко В.Л., Орлик С.Н., *Там же*, 2000, **36** (5), 307.
- Жоров Ю.М., *Термодинамика химических процессов*, Москва, Химия, 1995.
- Сталл Д., Вэстрам Э., Зинке Г., *Химическая термодинамика органических соединений*, Москва, Мир, 1971.
- Michaels J.N., Stern D.L., Grasselli R.K., *Catal. Lett.*, 1996, **42** (3–4), 135.
- Sokolovskii V., Arena F., Giordano N. et al., *J. Catal.*, 1997, **167** (1), 296.
- Пудца М.Л., *Химия цеолитов и катализ на цеолитах*, Под ред. Дж. Рабо, Москва, Мир, 1980, 5.
- Miller J.T., Glusker E., Peddi R. et al., *Catal. Lett.*, 1998, **51** (1–2), 15.
- Орлик С.Н., Стружко В.Л., Миронюк Т.В. и др., *Теорет. и эксперим. химия*, 2001, **37** (5), 306.

## Парціальне каталітичне окислення C<sub>3</sub>–C<sub>4</sub>-вуглеводнів монооксидом азоту

*В.А. Остапюк, Л.М. Алексеєнко, В.Л. Стружко, С.М. Орлик*

*Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України  
Україна, 03039 Київ, просп. Науки, 31; факс: (044) 256-62-16*

Показана можливість утворення цінних продуктів парціального окислення, зокрема спиртів, під час взаємодії C<sub>3</sub>–C<sub>4</sub>-вуглеводнів з монооксидом азоту на оксидних і цеолітних каталізаторах. Швидкість і селективність процесу залежать як від природи каталізатора (кислотні властивості поверхні), так і від умов проведення реакції (температури, співвідношення концентрацій реагентів, часу контакту).

## Partial Catalytic Oxidation of C<sub>3</sub>–C<sub>4</sub>-Hydrocarbons by Nitrogen Monoxide

*V.A. Ostapyuk, L.M. Alekseenko, V.L. Struzhko, S.N. Orlik*

*L.V. Pysarzhovsky Institute of Physical Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine,  
31, Nauki Prosp., Kyiv, 03039, Ukraine; Fax: (044) 265-62-16*

A feasibility of the partial oxidation valuable products (alcohols, in particular) yield while C<sub>3</sub>–C<sub>4</sub>-hydrocarbons reacting with nitrogen monoxide in the presence of oxide and zeolite catalysts has been demonstrated. This process rate and selectivity were shown dependent on both the catalyst nature (surface acidic properties) and the reaction running conditions (i.e., temperature, reagents concentration proportion, contacting time period).

### **УВАГА! ВІДОМОСТІ ІЗ ПЕРШИХ РУК: НАДІЙНИЙ “ОДЯГ” ДЛЯ МЕТАЛЕВИХ ТРУБ!**

### **Водостійке покриття для металевих труб на основі епоксіпраймера і поліетиленової композиційної плівки “Термізол”.**

В лабораторії “Старіння та стабілізації покриттів” ІБОНХ НАН України розроблено і впроваджено у виробництво двошарову плівку “Термізол” з високою адгезією до модифікованого еластичного епоксіпраймера ЕП-0010М.

Технологічний процес нанесення покриття на труби включає такі операції:

- нанесення епоксіпраймеру (валками або розпиленням);
- намотка з натягом ( по спіралі) двошарової плівки “Термізол”;
- надання часу для формування покриття.

Технічні показники:

Температура експлуатації, °С	Від -60 до +90 °С
Адгезія до сталі, кг/см, не менше	6,0
Товщина праймування, мм, не більше	0,1
Товщина полімерного покриття, мм	
- в один шар,	1,1
- у два шари.	2,2
мінімальна температура формування покриття, °С	10
Час формування покриття, год, не менше	12

Телефон: 559-70-24