

На правах рукописи

Фикрет Вахид оглу Алиев

**ПОДБОР АКТИВНОГО КАТАЛИЗАТОРА И
ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ И МЕХАНИЗМА РЕАКЦИИ
ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ МЕТАНА**

2306.01 – Химическая кинетика и катализ

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание ученой степени
доктора философии по химии**

БАКУ – 2014

Работа выполнена в Институте катализа и неорганической химии имени М.Ф.Нагиева Азербайджанской Национальной Академии Наук

Научный руководитель

**академик, д.т.н. проф.
А.М.Алиев**

Официальные оппоненты:

**член-корр. НАНА, д.х.н., проф.
Ю.Н.Литвишков
д.х.н., проф. Э.И.Ахмедов**

Ведущая организация:

**Азербайджанская Государственная
Нефтяная Академия, кафедра
Физической и аналитической
химии**

Защита состоится " 31 " ____ 10__ 2014 года в ____ часов на заседании диссертационного совета _____ в Институте катализа и неорганической химии им. М.Ф.Нагиева Национальной Академии Наук Азербайджана, Баку, пр. Г.Джавида, 113.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института катализа и неорганической химии им. М.Ф.Нагиева Национальной Академии Наук Азербайджана.

Автореферат разослан " ____ " _____ 2014

**Ученый секретарь
Специализированного совета
Доктор философии по химии**

С.А.Алиева

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Природный газ является одним из основных первичных энергоносителей и источников получения химического сырья. Это является главной причиной большого интереса ко всему комплексу вопросов, связанных с его ресурсами, добычей, транспортировкой и переработкой. Большинство возникающих при этом проблем обусловлено свойствами основного компонента природного газа - метана. Поэтому проблема использования природного газа - прежде всего проблема использования метана. Однако если в качестве энергетического ресурса природный газ уже получил широкое распространение, то его роль в производстве вторичных энергоносителей и химических продуктов значительно ниже. Высокая прочность связи C-H в молекуле метана затрудняет его использование в технических процессах. Практически все реализованные в промышленном масштабе пути переработки природного газа в химические продукты основаны на сложном энерго- и капиталоемком процессе его предварительного превращения в синтез-газ, что является главным фактором, ограничивающим масштабы его использования. Перспективным способом переработки метана является процесс его прямой каталитической окислительной димеризации (ОДМ) в C₂-углеводороды – этан, этилен и ацетилен. Реакция ОДМ, как и окисление метана в метанол или формальдегид, имеет свои специфические особенности, связанные с низкой химической активностью молекулы метана и с большей реакционной способностью по сравнению с метаном, а также с наличием гомогенных стадий. Поэтому промышленное осуществление процесса синтеза этилена и ацетилена при совместной подаче метана и окислителя осложнено такими факторами, как низкий выход C₂-углеводородов, нестабильность катализаторов, низкие концентрации этилена и ацетилена на выходе из реактора, малая производительность катализаторов.

В этой связи изучение реакции ОДМ, разработка нового метода синтеза двух важнейших полупродуктов органического синтеза – этилена и ацетилена на основе доступного и дешевого для Республики сырья - метана путем его каталитического окислительного превращения на модифицированном природном цеолите Азербайджанского месторождения представляет большой практический интерес для нашей Республики.

Цель работы. Синтез и подбор активного модифицированного цеолитного катализатора для реакции окислительного превращения метана в этилен и ацетилен, а также в бутандиол-1,4 и изучение

кинетических закономерностей и механизма реакций образования этилена и ацетилена. Исследование оптимальности процесса окислительной димеризации метана в этилен и ацетилен на основе кинетической модели.

Научная новизна. Осуществлен подбор активного модифицированного цеолитного катализатора для реакции окислительного превращения метана в этилен и ацетилен. Установлено, что природный клиноптилолит с силикатным модулем – 10,8, модифицированный катионами металлов 7 масс.% Li⁺, 8 масс.% Ca²⁺ и 8% масс.% Mg²⁺, проявляет относительно высокую активность в реакции окислительного превращения метана в этилен и ацетилен в двухступенчатом реакторе со ступенчатой подачей кислорода. Анализ экспериментальных данных показал, что реакция димеризации метана в этан протекает на катализаторе. Этилен же образуется в свободном объеме реактора в результате обычного дегидрирования поступившего сюда с катализатора этана, а ацетилен – в результате каталитического окислительного дегидрирования этилена.

На основе рентгенографических исследований установлено, что при оптимальном температурном режиме реакции ОДМ кристаллическая структура цеолита (клиноптилолит) разрушается и каталитическую активность проявляет диоксид кремния (SiO₂) с частицами металлов с наноразмерами, которые введены в цеолит методом ионного обмена.

На основе анализа литературных материалов и полученных экспериментальных данных предложен вероятный стадийный механизм протекания реакций и разработана теоретически обоснованная кинетическая модель процесса. На основе кинетической модели определен оптимальный режим протекания реакции. Выявлена возможность окислительного превращения метана в бутандиол-1,4 в двухступенчатом реакторе со ступенчатой подачей кислорода на модифицированном цеолитном (клиноптилолит) катализаторе Mn²⁺, Li⁺ и Ni²⁺.

Практическая значимость. Цеолитные катализаторы для реакции окислительного превращения метана в этилен и ацетилен можно применять для промышленной реализации этого процесса. Теоретически обоснованная кинетическая модель процесса может быть использована при разработке его полной математической модели и оптимальном проектировании процесса.

На основе кинетической модели найден оптимальный режим протекания реакции окислительной димеризации метана в этилен и ацетилен в двухступенчатом реакторе: T^I=800⁰C, T^{II}=600⁰C V^I=65см³, V^{II}=45 см³, V^I_{кат}, V^{II}_{кат} = 0.5, V^I = 19000 ч⁻¹. При этом ре-

жиме выходы этилена и ацетилен составляют: $A_{C_2H_4} = 37,6\%$, $A_{C_2H_2} = 31,4\%$

Апробация работы и публикации. Результаты диссертационной работы докладывались на следующих республиканских и международных конференциях: Europa cat. catalysis across the disciplines (Scotland 2011), IV Всероссийская конференция (Москва 2012), Ümummilli lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 89-cu il dönümünə həsr olunmuş 6-cı Respublika elmi konfransı (Bakı 2012), The 5 international conference nuclear energy (Baku 2012), VIII Бакинская Международная Мамедалиевская конференция (Баку 2012), 15th International Congress on Catalysis (Munich, Germany 2012), IX international conference mechanism of catalytic reactions (St.Petersburg 2012), 7th World Congress on Oxidation Catalysis (Las Vegas, USA 2013)

Публикации. Основное содержание диссертации опубликовано в 15 работах, из них 5 статей, 8 тезисов и 2 патента на изобретение.

Объем и структура работы. Диссертационная работа излагается на 132 страницах машинописного текста, включает 29 рисунков и 23 таблиц, список цитируемой литературы содержит 128 наименований работ. Она состоит из введения, пяти глав и заключения.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении дано обоснование актуальности темы исследования, дана оценка научной новизны и практической значимости полученных результатов, сформулирована цель работы.

В первой главе диссертации представлен литературный обзор существующих способов получения этилена и ацетилена, рассмотрено состояние исследований в области изучения реакций окислительной димеризации метана (ОДМ), а также вопросы изучения кинетики и механизма реакций. Приведены выводы из литературного обзора и дана постановка задачи.

Во второй главе представлено описание лабораторных установок, методики анализа реагентов и продуктов реакции, приготовления катализаторов, проведения эксперимента и обработки экспериментальных данных. Приведены экспериментальные данные по подбору активных и селективных катализаторов для реакций окислительного превращения метана в этилен и ацетилен, а также в бутандиол-1,4, синтезированных на основе природных цеолитов.

Кроме того, в этой главе приведена методика изучения степени внедрения металлов в состав цеолита, а также результаты исследования изменения состояния катализаторов под влиянием условий реакции рентгенофазовым методом анализа на приборе BRUKER D2 PHASER.

В третьей главе приведены экспериментальные данные по изучению кинетических закономерностей процессов ОДМ на активном катализаторе.

В четвёртой главе на основе экспериментальных и литературных данных представлен вероятный стадийный механизм реакций ОДМ и результаты исследования по разработке теоретически обоснованных кинетических моделей процесса

В пятой главе приведены результаты теоретической оптимизации процесса ОДМ на основе кинетической модели.

Экспериментальное исследование реакций ОДМ

Экспериментальная часть работы включает описание лабораторной установки, методики анализа реагентов и продуктов реакции, приготовления катализаторов, проведения эксперимента.

В работе исследовались природные цеолиты – клиноптилолит ($\alpha=8,68$) Айдагского месторождения и морденит ($\alpha=9,6$) Чананабского месторождения, а также их водородные формы и формы модифицированные катионами щелочных и щелочноземельных металлов. Модифицирование цеолитов катионами щелочных и щелочноземельных элементов осуществлялось методом ионного обмена с раствором хлорида соответствующего металла. Перед модифицированием катионами переходных металлов природные цеолиты деалюминировали (ДА) кислотной обработкой.

Для определения количества введенного катиона был использован метод элементного анализа ИСП-МС.

В процессе окислительной конденсации метана в C_2 -углеводороды были использованы Н-формы цеолитов.

Н-формы были получены двумя путями:

1. Путём обработки исходных цеолитов раствором 1Н NH_4Cl получены NH_4^+ формы с последующей их термической ($450-850^\circ C - 10$ ч) и термопаровой обработкой (только термообработанный образец при $550^\circ C$, $400^\circ C - 2$ ч).

2. Исходные цеолиты вначале были обработаны в растворе 0,5 Н HCl , а затем в 1Н растворе NH_4Cl и далее термообработаны при $550^\circ C$ (3 ч).

Количество Na_2O в полученных Н-формах составляло 0,01-0,02%.

Исследование каталитической активности синтезированных образцов катализаторов и кинетические закономерности реакций изучали на лабораторной экспериментальной установке с двухступенчатыми последовательно соединенными кварцевыми трубчатыми реакторами проточного типа со ступенчатой подачей кислорода.

Изменение состояния катализатора под влиянием условий реакции изучалось рентгенофазовым методом анализа на приборе BRUKER D2 PHASER.

Анализы, проведенные после экспериментальных исследований, показали, что катализаторы по истечении времени работы теряют свою первоначальную кристалличность и через определенное время их структура разрушается, что на выходы целевых продуктов существенно не влияет.

В оба реактора загружали одинаковые объемы (0.3-0.8 см³) катализатора с размером частиц 0,25-0,63 мм и активировали его в токе воздуха ($V=3000 \text{ ч}^{-1}$) в течение 2-х часов при 400⁰С. В опытах использовали CH₄ и O₂ 99,9-99,6% чистоты. Опыты проводили в стационарной системе с неподвижным слоем катализатора при атмосферном давлении. Анализ сырья и продуктов реакции осуществлялся газохроматографическим методом на газожидкостном хроматографе фирмы Agilent 7820 с двумя детекторами (FID, TCD).

Подбор активного катализатора для реакции окислительного превращения метана в этилен и ацетилен

Результаты исследований по окислительному превращению метана на металлцеолитных катализаторах показали, что в зависимости от различных факторов – типа и структурных особенностей цеолита, природы и количества введенного катиона и условий проведения реакции наряду с целевым продуктом – ацетиленом, образуется этан (C₂H₆), этилен (C₂H₄), диоксид углерода (CO₂), , монооксид углерода (CO).

Исследования каталитической активности цеолитов различного типа в реакции окислительного превращения метана показало, что исходные натриевые формы цеолитов проявляют низкую каталитическую активность по сравнению с их модифицированными формами. Это объясняется тем, что в натриевых и водородных формах цеолитов имеет место явление блокировки протонами входных окон в полости кристаллической решетки, что приводит к лимитированию реакций. Ослабление этого эффекта достигается путем обмена однозарядных ионов на многозарядные.

В табл. 1 представлены результаты исследований по подбору активного катализатора для реакции окислительного превращения метана в этилен и ацетилен.

Из данных таблицы следует, что из немодифицированных цеолитов относительно высокую каталитическую активность в рассматриваемой реакции проявляет природный клиноптилолит (оп. 1-4). Причем увеличение силикатного модуля приводит к увеличению

каталитической активности клиноптилолита (оп. 1-2).

Таблица 1. Результаты исследований по подбору активного катализатора

№	Катализатор	T ¹ , °C	T ² , °C	X, %	Выход, %			
					C ₂ H ₄	C ₂ H ₂	C ₂ H ₆	CO ₂
1	Клиноптилолит (8,6)	800	600	19.9	5.93	7.50	0.6	5.4
2	Морденит	800	600	5.4	1.3	1.79	0.3	1.7
3	Клиноптилолит (10,8)HCl	800	600	27,7	6.21	7.10	0.5	13.1
4	Морденит (9,6) HCl	800	600	10.9	2.89	3.65	0.2	4.16
5	Кл.(10,8)Mg(5%)	800	600	36.4	5.64	7.17	0.2	22.8
6	Кл.(10,8) Mg(7%)	800	600	40.2	7.35	7.67	0.2	24.3
7	Кл.(10,8)Mg(10%)	800	600	41.0	7.28	8.40	0.3	24.8
8	Кл.(10,8)Ca(5%)	800	600	35.9	6.64	7.72	0.25	20.5
9	Кл.(10,8)Ca(7%)	800	600	39.8	7.84	8.95	0.3	22.1
10	Кл.(10,8)Ca(10%)	800	600	40.7	8.34	9.40	0.4	22.1
11	Кл.(10,8)Ca(5%)Li(3%)	800	600	51.1	12.82	11.75	0.5	25.6
12	Кл.(10,8)Ca(5%)Li(5%)	800	600	52.2	13.31	12.37	0.5	25.4
13	Кл.(10,8)Ca(5%)Li(7%)	800	600	53.0	13.80	13.35	0.6	24.9
14	Кл.(10,8)Ca(7%)Li(3%)	800	600	58.8	14.31	12.59	0.65	30.8
15	Кл.(10,8)Ca(7%)Li(5%)	800	600	54.9	14.98	13.94	0.67	24.83
16	Кл.(10,8)Ca(7%)Li(7%)	800	600	58.2	17.51	14.55	0.81	25.0
17	Кл.(10,8)Ca(10%)Li(3%)	800	600	51.5	15.70	9.63	0.64	25.1
18	Кл.(10,8)Ca(10%)Li(5%)	800	600	53.5	16.37	9.73	0.57	26.83
19	Кл.(10,8)Ca(10%)Li(7%)	800	600	53.8	16.73	10.86	0.9	24.94
20	Кл.(10,8)Mn(5%)	800	600	29,7	6.78	6.72	0.41	14.9
21	Кл.(10,8)Mn(7%)	800	600	32.8	7.61	6.79	0.42	17.4
22	Кл.(10,8)Mn(10%)	800	600	36.3	8.37	6.53	0.50	19.9
23	Кл.(10,8) Li(5%)Mg(3%)	800	600	47,0	9,2	7,3	0,8	29,4
24	Кл.(10,8) Li(5%)Mg(5%)	800	600	40,7	12,1	8,1	0,74	19,3
25	Кл.(10,8) Li(7%)Mg(7%)	800	600	31,3	11,6	7,6	0,73	10,9
26	Кл.(10,8) Mg(5%)Mn(7%)	800	600	38,8	7,3	6,8	0,54	23,9
27	Кл.(10,8) Mg(7%)Mn(7%)	800	600	41,2	10,9	8,3	0,62	20,83
28	Кл(10,8) Ca(5%)Li(7%)Mg(5%)	800	600	65.0	26.0	13.0	0.7	24.9
29	Кл(10,8) Ca(8%)Li(7%)Mg(5%)	800	600	68.2	19.1	13.1	0.76	34.86
30	Кл(10,8) Ca(8%)Li(5%)Mg(8%)	800	600	73.0	20.4	13.2	0.63	38.3
31	Кл(10,8) Ca(8%)Li(7%)Mg(8%)	800	600	79.8	25.0	9.7	0.56	43.97

Введение катионов магния и кальция в деалюминированный клиноптилолит с силикатным модулем, равным 10,8, повышают активность катализатора (оп. 5-10). Наилучшие результаты достигаются при введении в клиноптилолит 10,0 мас.% кальция (оп.10). В

присутствии ионов лития каталитическая активность клиноптилолита модифицированного катионами кальция, повышается (оп. 11-19), что можно объяснить с уменьшением доли глубокого окисления метана.

Катализаторы, приготовленные на основе клиноптилолита с силикатным модулем 10,8 и катионов марганца менее активны по сравнению с катализаторами (оп. 20-22), содержащими ионы кальция и лития. Введение ионов лития в магний содержащий клиноптилолит также повышает каталитическую активность (оп. 23-25) по сравнению с клиноптилолитом, содержащим только ионы магния (оп. 5-7), что можно объяснить с уменьшением доли глубокого окисления метана.

Клиноптилолит содержащий ионы магния и марганца (оп. 26-27) имеют относительно высокую активность по сравнению с катализаторами содержащими только катионы магния (оп. 5-7), что можно объяснить улучшением распределения активных центров на поверхности катализатора при введении в клиноптилолит катионов марганца.

Оптимальное распределение активных центров на поверхности катализатора для реакции окислительного превращения метана в этилен и ацетилен достигается при модифицировании природного клиноптилолита с силикатным модулем равным, 10,8, с катионами кальция, магния и лития (оп. 28-31). Путем варьирования концентраций катионов найден оптимальный состав катализатора, Кл(10,8) Са (8,0%) Li (7,0%) Mg (8,0%) (оп. 31).

Подбор активного катализатора для реакции окислительного превращения метана в бутандиол-1,4

Бутандиол-1,4 является ценным продуктом органического синтеза. В промышленности бутандиол-1,4 синтезируют из ацетилена и формальдегида через бутиндиол-1,4. Обе стадии процесса являются каталитическими и протекают под давлением, что значительно удорожает себестоимость бутандиола-1,4. С этой точки зрения получение бутандиола-1,4 более экономическим методом путем прямого каталитического окислительного превращения метана при атмосферном давлении представляет большой практический интерес.

Нами синтезированы модифицированные цеолитные катализаторы на основе природного клиноптилолита с силикатным модулем-10,8 для осуществления этой реакции. Активность этих катализаторов исследована в двухступенчатом реакторе со ступенчатой подачей кислорода.

Результаты исследований по подбору активного катализатора для реакции окислительного превращения метана в бутандиол-1,4 (BD) представлены в таблице 2.

Таблица 2. Результаты исследований по подбору активности катализатора

Катализатор	T ^{1*} °C	T ^{2*}	V ч ⁻¹	X %	Выход		
					A _{BD} %	A _{C₂H₂} %	A _{C₂H₄} %
Кл.(10,8)Mn	815	600	16000	36,3	2,6	14,9	1,3
	815	600	16000	35,7	2,2	14,8	1,5
	815	630	19000	29,7	2,0	13,5	1,0
Кл.(10,8) Ni-Li-Mg	800	600	19000	53,8	8,0	11,5	2,8
	800	700	16000	66,3	8,7	7,0	2,1
	800	600	19000	46,3	6,2	4,7	1,9
Кл.(10,8) Mn-Li-Ni	770	600	19000	80,2	23,1	4,4	2,3
	670	650	19000	63,3	15,9	2,9	1,5
	750	650	19000	64,2	17,3	4,4	2,8
	800	650	19000	72,8	22,3	5,9	3,9
	800	700	25200	59,4	14,9	3,4	3,0

Из данных таблицы следует, что из синтезированных образцов катализаторов относительно высокую активность проявляет природный клиноптилолит, модифицированный катионами марганца, лития и никеля. Дальнейшие наши исследования будут посвящены определению оптимального состава катализатора, исследованию кинетических закономерностей и механизма протекания реакции на этом катализаторе.

Экспериментальное исследование кинетических закономерностей реакции окислительного превращения метана в этилен и ацетилен

Экспериментальное исследование кинетических закономерностей реакции окислительного превращения метана в этилен и ацетилен проводили в широком диапазоне варьированием температур: T¹ = 500-850°C, T² = 500-750°C, объемной скорости V= 12000-25000 час⁻¹, скорости подачи метана n_{CH₄}⁰= 0.267-0.536, скорости подачи кислорода (n_{O₂}⁰)¹0.267-0.312, (n_{O₂}⁰)²=0,134÷0,245 на катализаторе природный клиноптилолит с силикатным модулем SiO₂/Al₂O₃=10,8, содержащий: 7,0 мас.% Li, 8,0 мас.% Mg и 8.0 мас.% Са при атмосферном давлении.

Опыты проводили при условиях, обеспечивающих отсутствие внутренне-внешне диффузионного торможения.

Специальной серией опытов путем варьирования свободного

объема после слоя катализатора в одноступенчатом реакторе было доказано, что поверхности катализатора с относительно высокой скоростью протекает реакция окислительной димеризации метана в этан, а в свободном объеме - обычное дегидрирование этана в этилен. Результаты этого исследования приведены в табл.3.

Таблица 3.

№	$T, ^\circ\text{C}$	$n^0_{\text{CH}_4}$, моль/ч	$n^0_{\text{O}_2}$, моль/ч	$V_{\text{св}}=45 \text{ см}^3$, $V_{\text{кат}}=0,5 \text{ см}^3$		$V_{\text{св}}=25 \text{ см}^3$, $V_{\text{кат}}=0,5 \text{ см}^3$		$V_{\text{св}}=55 \text{ см}^3$, $V_{\text{кат}}=0,5 \text{ см}^3$	
				$A_{\text{C}_2\text{H}_6}$	$A_{\text{C}_2\text{H}_4}$	$A_{\text{C}_2\text{H}_6}$	$A_{\text{C}_2\text{H}_4}$	$A_{\text{C}_2\text{H}_6}$	$A_{\text{C}_2\text{H}_4}$
1	800	0.312	0.267	15.4	17.1	26.2	5.3	1,2	30,3

Из таблицы видим, что с уменьшением свободного объема реактора выход этилена уменьшается, а этана увеличивается при одинаковом неизменном объеме катализатора. Это объясняется уменьшением времени контакта процесса пиролиза этана в этилен в меньшем объеме реактора.

Из данных таблицы также видно, что в продуктах реакции на выходах из одноступенчатого реактора ацетилен отсутствует, следовательно, ацетилен образуется во второй ступени путем каталитического окислительного дегидрирования этилена.

Часть результатов экспериментальных кинетических исследований реакции окислительного превращения метана в этилен и ацетилен в двухступенчатом реакторе представлены на рисунках 1-4 в виде кривых зависимостей выходов целевых продуктов от температур, объемной скорости и молярного соотношения реагентов.

На рис. 1 представлены результаты исследований по изучению влияния температуры в первом реакторе на ход реакции при температуре во втором реакторе 600°C , объемной скорости 19000 ч^{-1} и молярное соотношение реагентов $\text{CH}_4:\text{O}_2=1:2$.

Как видно из рис.1 с повышением температуры конверсия метана повышается, а выхода этилена и ацетилена проходят через максимумы, которые достигаются при температуре 800°C .

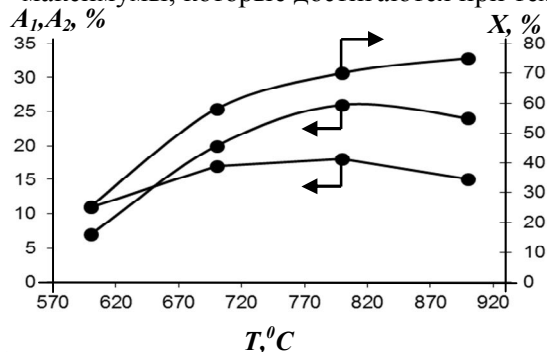


Рис.1. Влияние температуры первого реактора на выход продуктов реакции ОДМ и на конверсию метана.

На рис.2 представлены результаты исследований по изучению влияния температуры в первом реакторе на ход реакции при температуре в первом реакторе 800°C , объемной скорости 19000 ч^{-1} и молярное соотношение реагентов $\text{CH}_4:\text{O}_2=1:2$.

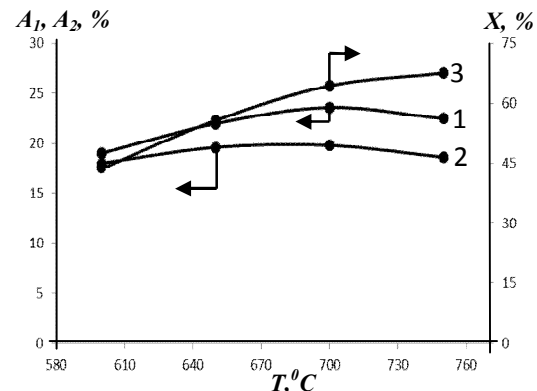


Рис.2. Влияние температуры второго реактора на выход продуктов реакции ОДМ и на конверсию метана.

Из рис.2 следует, что с повышением температуры конверсия метана повышается, а выхода этилена и ацетилена проходят через максимумы, которые достигаются при температуре 700°C .

Влияние объемной скорости на течение реакции окислительного превращения метана в этилен изучали при температурах $T_1=600^\circ\text{C}$, $T_2=800^\circ\text{C}$ и молярных соотношениях реагентов 1:2. С повышением объемной скорости конверсия метана уменьшается, а выхода продуктов реакции увеличиваются (рис. 3).

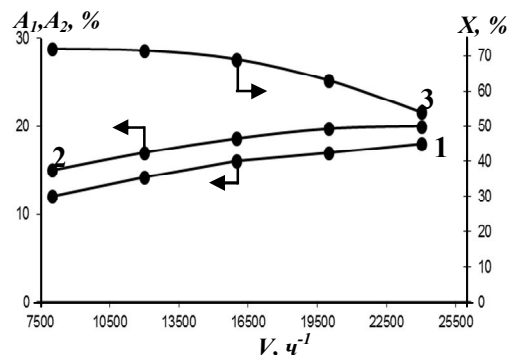


Рис.3. Влияние объемной скорости на выход продуктов реакции ОДМ и на конверсию метана при $T_1=600^\circ\text{C}$, $T_2=800^\circ\text{C}$ и молярных соотношениях реагентов 1:2.

Влияние молярного соотношения реагентов на ход реакции окислительного превращения метана в этилен изучено при температурах $T_1=800^\circ\text{C}$, $T_2=600^\circ\text{C}$ и объемной скорости 19000 ч^{-1} представлено на рис.4.

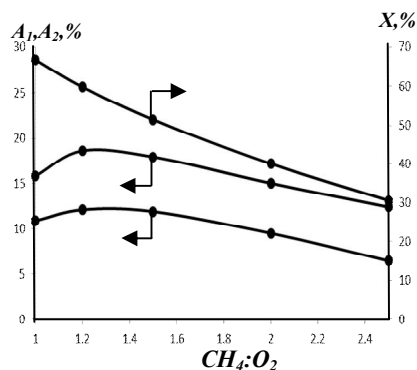
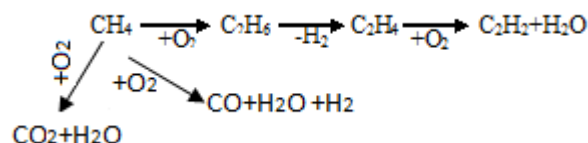


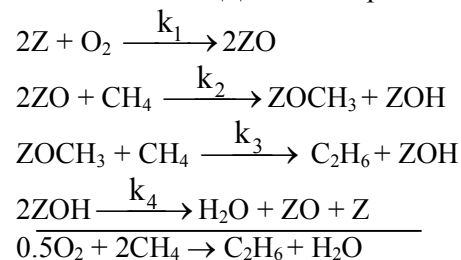
Рис.4. Влияние молярного соотношения реагентов на выход продуктов реакции ОДМ и на конверсию метана при $T_1=800^\circ\text{C}$, $T_2=600^\circ\text{C}$ и объемный скорости 19000 ч^{-1} .

Как видно из рис.4, максимальный выхода этилена и ацетилена достигаются при молярном соотношении реагентов $\text{CH}_4:\text{O}_2=1.2$

На основе проведенных экспериментальных исследований суммарную кинетическую схему процесса окислительного превращения метана в этилен и ацетилен можно представить в виде:



1. Механизм ОДМ на поверхности катализатора:

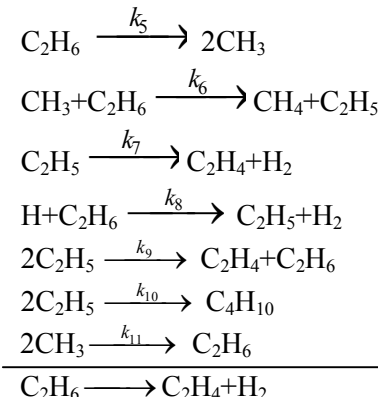


Соответствующее этому механизму уравнение скорости образования этана:

$$r_{\text{C}_2\text{H}_6} = \frac{k_3^2 P_{\text{CH}_4}}{4k_2} \left\{ - \left(\sqrt{\frac{k_2 P_{\text{CH}_4}}{k_1 P_{\text{O}_2}}} + \sqrt{\frac{k_2 P_{\text{CH}_4}}{k_4}} + 1 \right) + \sqrt{\left(\sqrt{\frac{k_2 P_{\text{CH}_4}}{k_1 P_{\text{O}_2}}} + \sqrt{\frac{k_2 P_{\text{CH}_4}}{k_4}} + 1 \right)^2 + 4 \frac{k_2}{k_3}} \right\} \quad (1)$$

2. Реакция дегидрирования этана в этилен происходит при пи-

ролизе этана в свободных объемах V^I и V^{II} по радикально-цепному механизму.

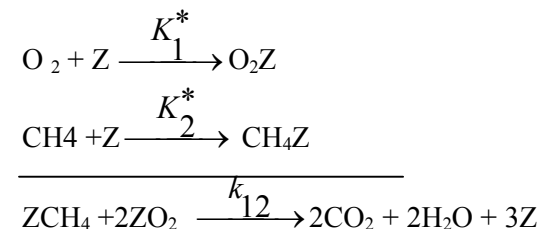


Уравнение скорости образования этилена, соответствующее этому механизму:

$$r_{\text{C}_2\text{H}_4} = 3k_6 P_{\text{C}_2\text{H}_6} \left(1 - \frac{0.33}{1 + \frac{K_8}{k_9}} \right) + \frac{k_5 \left(\frac{k_7}{k_9} \right)^{1/2}}{\left(1 + \frac{k_8}{k_9} \right)^{1/2}} p_{\text{C}_2\text{H}_6}^{1/2} \quad (2)$$

3. Диоксид углерода CO_2 обнаружен в составе контактного газа на выходе из I и II реакторов, что свидетельствует об образовании его на поверхности обоих катализаторов. Реакция протекает при взаимодействии слабо адсорбированных молекул кислорода и метана.

Механизм этой реакции имеет вид:

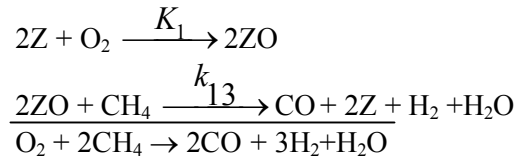


Уравнение скорости образования CO_2 :

$$r_{\text{CO}_2} = \frac{2k_{12} K_1^* P_{\text{O}_2} K_2^* P_{\text{CH}_4}}{\left(1 + K_1^* P_{\text{O}_2} + K_2^* P_{\text{CH}_4} \right)^2} \quad (3)$$

4. Оксид углерода CO образуется на выходе из I и II реакторов в незначительных количествах. Реакция протекает при взаимодей-

ствии диссоциативно адсорбированных молекул кислорода с молекулами метана:

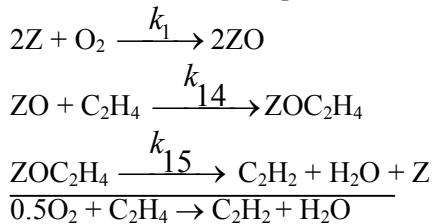


Уравнение скорости образования CO:

$$r_{CO} = k_{13} P_{CH_4} \left(\frac{1}{1 + \sqrt{\frac{k_{13} P_{CH_4}}{K_1 P_{O_2}}}} \right)^2 \quad (4)$$

5. Реакция окислительного дегидрирования этилена в ацетилен происходит при взаимодействии диссоциативно адсорбированных молекул кислорода с молекулами этилена, образуя кислород-углеводородное поверхностно-комплексное соединение ZOC_2H_4 , которое разлагается на молекулы ацетилена и воды.

Механизм этой реакции имеет вид:



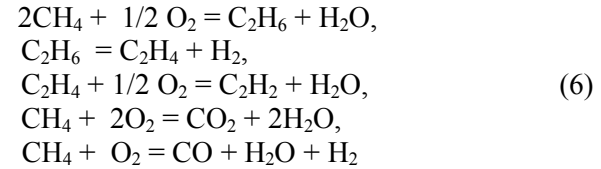
Уравнение скорости образования ацетилена, соответствующее этому механизму:

$$r_{C_2H_2} = k_1 P_{O_2} \left[\frac{-1 + \sqrt{1 + 4 \left(\frac{k_1 P_{O_2}}{k_{14} P_{C_2H_4}} + \frac{K_1 P_{O_2}}{k_{15}} \right)}}{2 \left(\frac{k_1 P_{O_2}}{k_{14} P_{C_2H_4}} + \frac{k_1 P_{O_2}}{k_{15}} \right)} \right]^2 \quad (5)$$

Уравнения (1-5) составляют полученную на основе экспериментальных исследований кинетическую модель процесса.

Стехиометрические уравнения реакций образования этана,

этилена, ацетилена, диоксида и монооксида углерода из метана можно представить в следующем виде:



Тогда кинетические модели для обоих изотермических реакторов в соответствии с составом контактного газа в них будут иметь вид:

I реактор

$$\begin{aligned} \frac{dA_{C_2H_6}}{dV_{кат}^I} &= \frac{1}{n_{CH_4}^0} \frac{k_3^2 P_{CH_4}}{4k_2} \left\{ - \left(\sqrt{\frac{k_2 P_{CH_4}}{k_1 P_{O_2}}} + \sqrt{\frac{k_2 P_{CH_4}}{k_4} + 1} \right) + \right. \\ &+ \sqrt{\left(\sqrt{\frac{k_2 P_{CH_4}}{k_1 P_{O_2}}} + \sqrt{\frac{k_2 P_{CH_4}}{k_4} + 1} \right)^2 + 4 \frac{k_2}{k_3}} \\ \frac{dA_{C_2H_4}}{dV^I} &= \frac{1}{n_{CH_4}^0} 3k_6 P_{C_2H_6} \left(1 - \frac{0.33}{1 + \frac{K_8}{k_9}} \right) + \frac{k_5 \left(\frac{k_7}{k_9} \right)^{1/2}}{\left(1 + \frac{k_8}{k_9} \right)^{1/2}} p_{C_2H_6}^{1/2} \end{aligned}$$

$$\frac{dA_{CO_2}}{dV_{кат}^I} = \frac{1}{n_{CH_4}^0} \frac{2k_{12} K_1^* P_{O_2} K_2^* P_{CH_4}}{\left(1 + K_1^* P_{O_2} + K_2^* P_{CH_4} \right)^2} \quad (7)$$

$$\frac{dA_{CO}}{dV_{кат}^I} = \frac{1}{n_{CH_4}^0} k_{13} P_{CH_4} \left(\frac{1}{1 + \sqrt{\frac{k_{13} P_{CH_4}}{K_1 P_{O_2}}}} \right)^2$$

$$\frac{dA_{C_2H_6}}{dV^I} = \frac{(A_{C_2H_6})_{V_{кат}^I} - A_{C_2H_6}}{V^I}$$

II реактор

$$\begin{aligned} \frac{dA_{C_2H_6}}{dV_{кат}^{II}} &= \frac{1}{n_{CH_4}^0} \\ \frac{k_3^2 P_{CH_4}}{4k_2} &\left\{ - \left(\sqrt{\frac{k_2 P_{CH_4}}{k_1 P_{O_2}}} + \sqrt{\frac{k_2 P_{CH_4}}{k_4}} + 1 \right) + \sqrt{\left(\sqrt{\frac{k_2 P_{CH_4}}{k_1 P_{O_2}}} + \sqrt{\frac{k_2 P_{CH_4}}{k_4}} + 1 \right)^2 + 4 \frac{k_2}{k_3}} \right\}^2 \\ \frac{dA_{C_2H_4}}{dV^{II}} &= \frac{1}{n_{CH_4}^0} 3k_6 P_{C_2H_6} \left(1 - \frac{0.33}{1 + \frac{K_8}{k_9}} \right) + \frac{k_5 \left(\frac{k_7}{k_9} \right)^{\frac{1}{2}}}{\left(1 + \frac{k_8}{k_9} \right)^{\frac{1}{2}}} p_{C_2H_6}^{\frac{1}{2}} \\ \frac{dA_{CO_2}}{dV_{кат}^{II}} &= \frac{1}{n_{CH_4}^0} \frac{2k_{12} K_1^* P_{O_2} K_2^* P_{CH_4}}{\left(1 + K_1^* P_{O_2} + K_2^* P_{CH_4} \right)^2} \\ \frac{dA_{CO}}{dV_{кат}^{II}} &= \frac{1}{n_{CH_4}^0} k_{13} P_{CH_4} \left(\frac{1}{1 + \sqrt{\frac{k_{13} P_{CH_4}}{K_1 P_{O_2}}}} \right)^2 \\ \frac{dA_{C_2H_2}}{dV^{II}} &= \frac{1}{n_{CH_4}^0} k_1 P_{O_4} \left[\frac{-1 + \sqrt{1 + 4 \left(\frac{k_1 P_{O_2}}{k_{14} P_{C_2H_4}} + \frac{K_1 P_{O_2}}{k_{15}} \right)}}{2 \left(\frac{k_1 P_{O_2}}{k_{14} P_{C_2H_4}} + \frac{k_1 P_{O_2}}{k_{15}} \right)} \right]^2 \\ \frac{dA_{C_2H_6}}{dV^{II}} &= \frac{(A_{C_2H_6}) V_{кат}^{II} - A_{C_2H_4}}{V^{II}} \end{aligned} \quad (8)$$

Так как в I реакторе C_2H_6 , CO_2 и CO образуются только на катализаторе $V_{кат}^I$, то в свободном объеме V^I скорости их образования равны нулю. Здесь идет лишь образование C_2H_4 в результате пиролиза этана, скорость которого $\frac{dA_{C_2H_4}}{dV^I}$.

Расход этана в свободном объеме I реактора можно представить последним уравнением системы (7).

Таким образом, общая кинетическая модель (7) перейдет для I реактора в систему из двух уравнений:

$$\begin{aligned} \frac{dA_{C_2H_4}}{dV^I} &= \frac{1}{n_{CH_4}^0} 3k_6 P_{C_2H_6} \left(1 - \frac{0.33}{1 + \frac{K_8}{k_9}} \right) + \frac{k_5 \left(\frac{k_7}{k_9} \right)^{\frac{1}{2}}}{\left(1 + \frac{k_8}{k_9} \right)^{\frac{1}{2}}} p_{C_2H_6}^{\frac{1}{2}} \\ \frac{dA_{C_2H_6}}{dV^I} &= \frac{(A_{C_2H_6}) V_{кат}^I - A_{C_2H_4}}{V^I} \end{aligned} \quad (9)$$

Текущие молярные скорости реагентов в потоке для метана, кислорода, этана, этилена, диоксида и монооксида углерода, ацетилена, водорода и воды соответственно:

$$\begin{aligned} n_{O_2} &= (n_{O_2}^0)^I + (n_{O_2}^0)^{II} - n_{CH_4}^0 \left(\frac{A_1}{4} + 2A_3 + A_4 + \frac{A_5}{4} \right), \\ n_{C_2H_6} &= \frac{A_1 n_{CH_4}^0}{2}, \\ n_{C_2H_4} &= \frac{A_2 n_{CH_4}^0}{2}, \\ n_{CO_2} &= A_3 n_{CH_4}^0, \\ n_{CO} &= A_4 n_{CH_4}^0, \\ n_{C_2H_2} &= \frac{A_5 n_{CH_4}^0}{2}, \\ n_{CH_4} &= n_{CH_4}^0 \left[1 - (A_1 + A_2 + A_3 + A_4 + A_5) \right], \\ n_{H_2O} &= n_{CH_4}^0 \left(\frac{A_1}{2} + 2A_3 + A_4 + \frac{A_5}{2} \right), \\ n_{H_2} &= n_{CO} + n_{C_2H_4} = n_{CH_4}^0 \left(A_4 + \frac{A_2}{2} \right). \end{aligned}$$

Здесь A_1-A_5 – выходы продуктов реакции (C_2H_6 , C_2H_4 , CO_2 , CO и C_2H_2).

Тогда скорость подачи общего количества реагентов в систему из обоих реакторов и парциальное давление i-го компонента будут соответственно:

$$\sum n_i = n_{\text{CH}_4} + n_{\text{O}_2} + n_{\text{C}_2\text{H}_6} + n_{\text{C}_2\text{H}_4} + n_{\text{CO}_2} + n_{\text{CO}} + n_{\text{H}_2} + n_{\text{C}_2\text{H}_2} + n_{\text{H}_2\text{O}} =$$

$$= n_{\text{CH}_4}^0 + (n_{\text{O}_2}^0)^{\text{I}} + (n_{\text{O}_2}^0)^{\text{II}} + n_{\text{CH}_4}^0 (A_4 + 0.25A_5 - 0.25A_4)$$

$$P_i = \frac{n_i}{\sum n_i} P = \frac{n_i P}{n_{\text{CH}_4}^0 + (n_{\text{O}_2}^0)^{\text{I}} + (n_{\text{O}_2}^0)^{\text{II}} + n_{\text{CH}_4}^0 (A_4 + 0.25A_5 - 0.25A_4)}$$

С учетом того, что общее давление в системе $P = 1$ атм., имеем,

$$P_i = \frac{n_i}{n_{\text{CH}_4}^0 + (n_{\text{O}_2}^0)^{\text{I}} + (n_{\text{O}_2}^0)^{\text{II}} + n_{\text{CH}_4}^0 (A_4 + 0.25A_5 - 0.25A_4)}$$

Параметры кинетической модели определяли в соответствии с целевой функцией:

$$F(x) = \sum_{i=1}^N \left(\frac{(A_{\text{эксп}} - A_{\text{расч}})}{A_{\text{эксп}}} \right)^2, \text{ где } x - \text{кинетический}$$

параметр рассматриваемой модели; $A_{\text{эксп}}$, $A_{\text{расч}}$ – экспериментальные и расчетные значения выходов продуктов реакции; N – число компонентов.

Численные значения параметров кинетической модели представлены в табл. 5.

Таблица 5. Кинетические параметры модели реакции окислительной димеризации метана в этилен и ацетилен

Предэкспоненциальный множитель	Энергия активации, ккал/моль		
$\ln K_1^0$	16.79	E_1	6.62
$\ln K_2^0$	22.24	E_2	30.34
$\ln K_3^0$	43.08	E_3	26.16
$\ln K_4^0$	3.48	E_4	16.28
$\ln K_6$	12.08	E_5	14.49
$\ln K_5$	-16.43	E_6	4.47
$\ln K_7^0$	38.93	E_7	61.96
$\ln K_8^0$	-9.25	E_8	0.475
$\ln K_9^0$	1.77	E_9	0.59
$\ln K_1^*$	14.163	Q_1^*	3.676
$\ln K_2^*$	15.033	Q_2^*	3.023
$\ln K_{12}^0$	2.997	E_{12}	11.581
$\ln K_{13}$	20.681	E_{13}	5.807
$\ln K_{14}$	1.748	E_{14}	4.834
$\ln K_{15}$	20.68	E_{15}	5.807

Разработанная кинетическая модель реакции ОДМ в этилен и ацетилен адекватно описывает экспериментальные данные (относительная погрешность экспериментальных и расчетных данных не превышает 10%).

Теоретическая оптимизация ОДМ на основе кинетической модели

Для решения задачи оптимизации процесса ОДМ, протекающего в двух последовательно соединенных изотермических реакторах, предлагается следующий метод оптимизации:

1. на первом этапе на основе кинетической модели (9) maximизируется выход этилена

$$\max A_{\text{C}_2\text{H}_4} \{T^{\text{I}}, V^{\text{I}}, n_{\text{CH}_4}^0, n_{\text{O}_2}^0, v^{\text{I}}\}$$

в зависимости от указанных в скобках управляющих параметров при следующих ограничениях на них:

$$750 \leq T^{\text{I}} \leq 850; \quad 16000 \leq v^{\text{I}} \leq 25200; \quad n_{\text{CH}_4}^0 : n_{\text{O}_2}^0 \leq 2; \quad 25 \leq V^{\text{I}} \leq 90$$

2. на втором этапе на основе кинетической модели (8) при фиксированном значении свободного объема I реактора V^{I} и ограничениях, наложенных на переменные:

$$750 < T^{\text{II}} < 850, \quad 0.116 \leq (n_{\text{O}_2}^0)^{\text{II}} \leq 0.331, \quad 25 \leq V^{\text{II}} \leq 90, \quad 0.3 \leq V_{\text{кат}}^{\text{II}} \leq 0.8$$

а также условиях связи между параметрами I и II реакторов: $(A_{\text{C}_2\text{H}_6})^{\text{I}} = (A_{\text{C}_2\text{H}_6}^0)^{\text{II}}$, $(A_{\text{CH}_4})^{\text{I}} = (A_{\text{CH}_4}^0)^{\text{II}}$, $(A_{\text{CO}_2})^{\text{I}} = (A_{\text{CO}_2}^0)^{\text{II}}$, $(A_{\text{CO}})^{\text{I}} = (A_{\text{CO}}^0)^{\text{II}}$, $(A_{\text{C}_2\text{H}_4})^{\text{I}} = (A_{\text{C}_2\text{H}_4}^0)^{\text{II}}$

maxимизируется сумма выходов этилена и ацетилена на выходе из системы:

$$\max (A_{\text{C}_2\text{H}_4} + A_{\text{C}_2\text{H}_2}) \{V_{\text{кат}}^{\text{II}}, T^{\text{II}}, (n_{\text{O}_2}^0)^{\text{II}}, V^{\text{II}}\}$$

Задача оптимизации решалась с помощью программной системы «Поиск».

В результате оптимизации процесса ОДМ, протекающего в системе из двух последовательно соединенных кварцевых реакторов, найдены: оптимальный объем катализатора $V_{\text{кат}}^{\text{I}} = V_{\text{кат}}^{\text{II}} = 0.5 \text{ см}^3$, оптимальные свободные объемы $V^{\text{I}} = 65 \text{ см}^3$, $V^{\text{II}} = 45$. Зависимость состава контактного газа от объема реактора дана на рис. 5. Составы контактного газа для оптимального ведения процесса в I и II реакторах представлены в табл. 6.

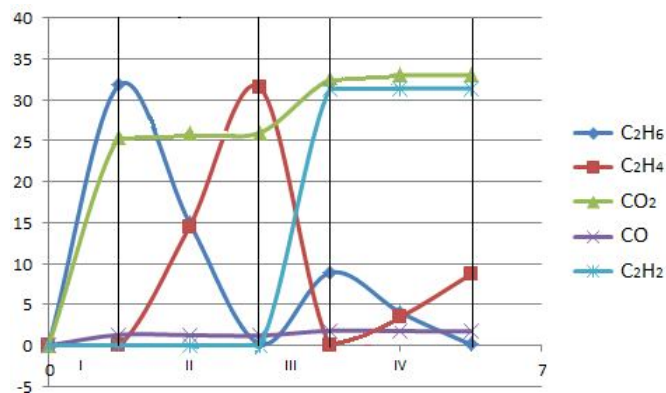


Рис.5. Зависимость состава контактного газа от объема реактора: области I,III относятся к $V^I_{кат}$, $V^{II}_{кат} = (0 - 0.5) \text{ см}^3$; области II, IV относятся к $V^I=65\text{см}^3, V^{II}=45 \text{ см}^3$

Таблица 6. Состав контактного газа для оптимального варианта ведения процесса в I и II реакторах

I реактор

Вход				Выход, %					
$T^I, ^\circ\text{C}$	$V, \text{ч}^{-1}$	$n_{\text{CH}_4}, \text{моль/ч}$	$n_{\text{O}_2}, \text{моль/ч}$	X^I	$A_{\text{C}_2\text{H}_4}^I$	$A_{\text{C}_2\text{H}_6}^I$	$A_{\text{CO}_2}^I$	A_{CO}^I	$S_{\text{C}_2\text{H}_4}^I$
800	12600	0.267	0.178	63.2	27.5	0.2	34	1.5	43.5
800	16000	0.312	0.267	66.5	23.7	0.1	41	1.7	35.6
800	16000	0.535	0.343	60.7	26.9	0.2	32	1.6	44.3
800	18000	0.402	0.267	57.6	30.6	0.1	25	1.9	53.1
800	19000	0.402	0.267	59.3	31.8	0.2	26	1.3	53.6
800	19000	0.402	0.267	63	27.4	0.2	34	1.4	43.4
800	20000	0.402	0.244	62.4	26.8	0.1	34	1.5	42.9
800	20000	0.535	0.343	63.6	37.6	0.1	24	1.9	59.1
800	22600	0.535	0.343	57.4	34.5	0.2	21	1.7	60.1
800	25200	0.536	0.312	51.3	30.9	0.1	19	1.3	60.2

II реактор

Вход		Выход, %								
T^{II}	$n_{\text{O}_2}, \text{моль/ч}$	X^{II}	X	S	$S^{II}_{\text{C}_2\text{H}_2}$	$S^{II}_{\text{C}_2\text{H}_4}$	$A^{II}_{\text{C}_2\text{H}_2}$	$A^{II}_{\text{C}_2\text{H}_4}$	A^{II}_{CO}	$A^{II}_{\text{CO}_2}$
700	0.116	16.8	80.0	43.95	32.25	11.7	25.8	9.4	1.9	43
600	0.134	17.7	84.2	34.9	27.6	7.3	23.3	6.2	2.5	52.2
700	0.331	16.2	76.9	44.8	30.9	13.9	23.8	10.7	2.1	40

600	0.134	15.4	73.0	51.4	35.3	16.1	25.8	11.8	3	32
600	0.178	15.7	75.0	53.6	41.8	11.8	31.4	8.9	1.8	33
650	0.178	16.8	79.8	43.4	31.3	12.1	25	9.7	2.0	43
600	0.201	16.6	79.0	43.0	33.6	9.4	26.6	7.5	2.3	43
700	0.331	16.9	80.5	58.7	35.0	23.7	28.2	19.1	2.5	31
700	0.331	15.3	72.7	59.6	35.6	24.0	25.9	17.5	2.3	27
700	0.267	13.7	65.0	60.0	40	20.0	26.0	13.0	1.7	24

В зависимости от того, какого целевого продукта в данный момент требуется больше (этилена, ацетилена или их суммы), оптимальные температуры, соответствующие максимальным выходам или сумме указанных продуктов, будут следующими:

- 1) $T^I=800^\circ\text{C}$, $T^{II}=700^\circ\text{C}$ при максимальном выходе этилена из I реактора 37.6 % и объемной скорости 20000 ч^{-1} ;
- 2) $T^I=800^\circ\text{C}$, $T^{II}=600^\circ\text{C}$ при максимальном выходе ацетилена из II реактора 31.4 % и объемной скорости 19000 ч^{-1} ;
- 3) $T^I=800^\circ\text{C}$, $T^{II}=700^\circ\text{C}$ при максимальном выходе из системы суммы целевых продуктов, равной $\sum(A_{\text{C}_2\text{H}_2}+A_{\text{C}_2\text{H}_4})=47.3\%$ при объемной скорости 20000 ч^{-1} .

В общем, в системе при предложенном способе ведения процесса ОДМ достигаются достаточно высокие выходы этилена (10-20%) и ацетилена (20-35%).

ВЫВОДЫ

1) Осуществлен подбор активного модифицированного цеолитного катализатора для реакции окислительного превращения метана в этилен и ацетилен. Установлено, что деалюминированный природный клиноптилолит с силикатным модулем 10,6, модифицированный катионами лития - 7,0 мас.%, кальция – 8,0 мас.%, магния – 8,0 мас.%, проявляет относительно высокую каталитическую активность в реакции окислительного превращения метана в этилен и ацетилен в двухступенчатом ректоре со ступенчатой подачей кислорода.

2) Установлено, что деалюминированный клиноптилолит с силикатным модулем 10,6, модифицированный катионами марганца – 8,0 мас.%, лития – 7,0 мас.% и никеля – 8,0 мас.% проявляет относительно высокую каталитическую активность в реакции окислительного превращения метана в бутандиол – 1,4 в двухступенчатом реакторе со ступенчатой подачей кислорода.

3) Рентгенографическими исследованиями установлено, что в условиях протекания реакции окислительного превращения метана в этилен и ацетилен кристаллическая структура клиноптилолита

разрушается и каталитическую активность проявляет диоксид кремния с восстановленными металлами наноразмеров, которые введены в цеолит методом ионного обмена.

4) В широком диапазоне варьирования температур в первом реакторе: $T^I = 500-850^\circ\text{C}$ во втором реакторе $T^{II} = 500-750^\circ\text{C}$, объемной скорости $v = 12000-25000 \text{ час}^{-1}$, скорости подачи; метана $n_{\text{CH}_4}^0 = 0.267-0.536$, кислорода $(n_{\text{O}_2}^0)^I = 0.267-0.312$; $(n_{\text{O}_2}^0)^{II} = 0.134-0.245$ при атмосферном давлении экспериментально исследованы кинетические закономерности протекания реакции окислительного превращения метана в этилен и ацетилен на катализаторе Кл, Li Ca Mg (Li–70%, Ca–8,0%, Mg–8,0%, силикатный модуль – 10,8) в двухступенчатом реакторе.

5) На основе анализа литературных материалов и полученных экспериментальных данных предложены вероятные стадийные схемы механизма протекания реакций и разработана теоретически обоснованная кинетическая модель процесса окислительного превращения метана в этилен и ацетилен.

6) На основе кинетической модели проведена теоретическая оптимизация процесса окислительного превращения метана в этилен и ацетилен с варьированием свободных объемов после слоя катализатора в первом и во втором катализаторах. Найден оптимальный режим функционирования двухступенчатого реактора:

$T^I = 800^\circ\text{C}$, $T^{II} = 600^\circ\text{C}$, $v = 19000 \text{ ч}^{-1}$, $n_{\text{O}_2}^I = 0.267$, $n_{\text{O}_2}^{II} = 0.178$, $n_{\text{CH}_4} = 0.402$, $v_{\text{св}}^I = 65 \text{ см}^3$, $A_{\text{C}_2\text{H}_4} = 37,6$, $v_{\text{св}}^{II} = 45 \text{ см}^3$, $A_{\text{C}_2\text{H}_2} = 31,4$.

Основные результаты диссертационной работы отражены в следующих работах:

1. Aliyev A.M., Azizov A.O., Mohammad A.Al-Dosari, Aliyev F.V., Agayeva R.Yu. A Study of Kinetics and Mechanism of Oxidative Conversion of Methane into Ethylene and Acetylene over Ca and Li Cations Containing Natural Clinoptilolite / Europa cat. catalysis across the disciplines. Glasgow, Scotland. 28th august–2nd sept. 2011
2. А.М.Алиев, С.М.Меджидова, А.А.Сарыджанов, К.И.Матиев, З.А.Шабанова, У.А.Маммадова, Ф.В.Алиев, У.М.Наджаф-Кулиев. Ионнообменный метод модифицирования цеолитов катионами металлов как предельная модель нанесенного катализатора // Azərbaycan Kimya Jurnalı 2011 №4 S.9-21
3. А.М.Алиев, Мохаммед А.Ал-Досари, А.Ю.Касум-заде, К.И.Матиев, Ф.В.Алиев. Окислительное превращение метана в C_2 -продукты на модифицированном природном клиноптилолите // Azərbaycan kimya jurnalı №3 2011 səh 8-15
4. Алиев А.М., Матиев К.И., Алиев Ф.В., Агаева Р.Ю. Окислительная конденсация метана в C_2 углеводороды на природном цео-

лите клиноптилолите, модифицированном катионами Ca^{2+} , Li^{1+} и Mg^{2+} / Химическая технология (Сборник тезисов докладов) IV Всероссийская конференция по химической технологии. Москва, 2012 г. с.367-368

5. A.M.Əliyev, F.V.Əliyev, K.İ.Mətiyev, Ü.Ə.Məmmədova, R.Y.Ağayeva. Metanın C_2 karbohidrogenlərinə oksidləşdirici çevrilməsi / VIII бакинская международная Мамедалиевская конференция по нефтехимии 3-6 октября 2012 с.168-169
6. А.М.Алиев, Ф.В.Алиев, К.И.Матиев, У.А.Маммадова, Я.Б.Са-лаев, Ф.А.Агаев. Синтез этилена и ацетиленов путем окислительной конденсации метана /The 5 international confrance. Perspectives of peaceful use of nuclear energy. 2012 P. 134
7. Ф.В.Алиев. Катализатор для процесса окисления метана / Ümum-milli lider Heydər Əliyevin anadan olması-nın 89-cu il dönümünə həsr olunmuş doktorant, magistr və gənc tədqiqatçıların “Kimyanın aktual problemləri” 6-cı Respublika elmi konfransının materi-rialları.Bakı 2012. Səh 151-152
8. A.M. Aliyev, F.V. Aliyev, K.I. Matiyev. Oxidative coupling of methane over modified natural zeolites. /15th International Congress on Catalysis in Munich, Germany July 1 – 6, 2012 1.01_1462
9. Aliyev A.M., Matiyev K.I., Aliyev F.V., Agayeva R.Y. Investigation of mechanism of oxidative coupling of methane to C_2 -hydrocarbons / IX international conference mechanism of catalytic reactions st.petersburg. october 22-25 2012
10. Aliyev Fikrat Vahid, Matiev Kazim Islam, Sarijanov Alishah Ali, Salayev Yavar Bahruz. Oxidative coupling of methane over modified natural zeolites. /7th World Congress on Oxidation Catalysis June 8th-12th 2013 Abstract Number 1231 Page | 29.
11. Aliyev A.M., Shabanova Z.A., Aliyev F.V., Guseynova A.M. Zeolites modified metal cations as catalysts in hydrocarbon oxidation and the alkyl alcohol //European Researcher. International Multidisciplinary Journal. Vol.82, № 9-1, 2014.
12. А.М.Əliyev, F.V.Əliyev, K.İ.Mətiyev, Ü.Ə.Məmmədova. Окислительная конденсация метана в C_2 -углеводороды и кислородсодержащие продукты на модифицированном природном клиноптилолите. Kimya Problemləri №3 2014. Səh. 326-331
13. Ф.В.Алиев, А.М. Алиев, К.И.Матиев, У.А.Мамедова. Разработ-ка кинетической модели окислительной димеризации метана на модифицированном цеолитном катализаторе. Химическая про-мышленность 8, 2013, с.57-63.
14. Aliyev A.M., Matiyev K.I., Mohammad A.Al-Dosari. Asetilenin alınma üsulu. Müs. rəy. Sənaye Mülkiyyəti Obyektlərinin Eks-pertizası İddia sənədi № a 2012 0080 14.06.2012.
15. Aliyev A.M., Matiyev K.I. 1,4-butandiolun alınma üsulu. Müs. rəy. Sənaye Mülkiyyəti Obyektlərinin Ekspertizası İddia sənədi № a 2013 0013 28.01.2013.

Metanın oksidləşdirici çevrilməsi reaksiyası üçün aktiv katalizatorun seçilməsi və reaksiyanın kinetika və mexanizminin öyrənilməsi

Xülasə

Metanın etilen, asetilenə və 1,4 butandiola oksidləşdirici çevrilməsi reaksiyalarında təbii seolitlərin (klinoptilolit, mordenit), onların H və Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Li^{+} kationları ilə modifikasiya olunmuş formalarının katalitik aktivliyi tədqiq olunmuşdur. Müəyyən olunmuşdur ki, silikat modulu 10,8 olan və 7 kütlə % Li^{+} 8 kütlə % Ca^{2+} и 8 kütlə % Mg^{2+} təbii klinoptilolit iki pilləli reaktorda oksigenin mərhələli verilməsi ilə metanın etilen və asetilenə oksidləşdirici çevrilməsi reaksiyasında yüksək aktivlik göstərir.

Mn^{2+} , Li^{+} və Ni^{2+} kationları ilə modifikasiya olunmuş klinoptilolit seoliti üzərində iki pilləli reaktorda oksigenin mərhələli verilməsi ilə metanın 1,4 butandiola oksidləşdirici çevrilməsi imkanı aşkar edilmişdir.

Rentgenoqrafik tədqiqatlar nəticəsində müəyyən olumuşdur ki, metanın oksidləşdirici çevrilməsi reaksiyasının optimal temperatur rejimində seolit (klinoptilolit) kristallik strukturu dağılır və katalitik aktivliyi silisium dioksid (SiO_2) və ion mübadilə metodu ilə seolitə daxil edilmiş nano ölçülü metal hissəcikləri göstərir.

Ədəbiyyat materiallarının analizi və alınmış təcrübi nəticələr əsasında reaksiyaların ehtimal olunan getmə mexanizmləri təklif olunmuş və prosesin nəzəri əsaslandırılmış kinetik modeli tərtib olunmuşdur. Kinetik model əsasında reaksiyanın getməsinin optimal rejimi müəyyən olunmuşdur.

Selection of the active catalyst and study of the kinetics and mechanism of the oxidative conversion of methane

S U M M A R Y

It has been investigated the catalytic activity of natural zeolites (clinoptilolite, mordenite) modified by cations Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Li^{+} and H-forms of these zeolites in the reactions of oxidative conversion methane to ethylene and acetylene and the oxidative conversion of methane to butanediol-1,4. It has been established that the natural clinoptilolite with silicate modulus - 10.8, modified by cations 7 wt.% Li^{+} , 8 wt.% Ca^{2+} and 8% weight.% Mg^{2+} , shows relatively high activity in the oxidative conversion of methane to ethylene and acetylene, in a two-stage reactor with stepped feed of oxygen.

It has been identified the possibility of oxidative conversion of methane to 1,4-butanediol in a two-stage reactor with a stepped feed of oxygen on the clinoptilolite, modified by Mn^{2+} , Li^{+} and Ni^{2+} .

On the basis of X-ray studies determined that the optimum temperature range of the reaction oxidative conversion of methane the crystal structure of the zeolite (clinoptilolite) is destroyed and catalytic activity shows silicon dioxide (SiO_2) with a nanoscale metal particles which are introduced into the zeolite by ion exchange method.

On the basis of the analysis of literature material and the experimental data it has been suggested a probable stepwise mechanism of the reaction of oxidative conversion of methane to ethylene and acetylene and developed theoretically based kinetic model of the process. On the basis of a kinetic model it has been determined the optimal reaction regime.

Əlyazması hüququnda

FIKRƏT VAHİD OĞLU ƏLİYEV

METANIN OKSIDLƏŞDIRICI ÇEVRİLMƏSİ REAKSIYASI
ÜÇÜN AKTİV KATALİZATORUN SEÇİLMƏSİ VƏ
REAKSIYANIN KINETİKA VƏ MEXANİZMINİN
ÖYRƏNİLMƏSİ

2316.01 – Kimyəvi kinetika və kataliz

Kimya üzrə fəlsəfə doktoru elmi dərəcəsi
almaq üçün təqdim olunmuş dissertasiyanın

AVTOREFERATI

BAKİ – 2014

Подписано к печати: 26.09.2014. Формат бумаги 60x84 1/16. Тираж 100.
Издательство «Баки Университети», Баку, АЗ 1148, ул. З.Халилова, 23.