**Пархоменко Ксения Викторовна. Исследование окислительных превращений метана и его производных на оксидных катализаторах : диссертация ... кандидата химических наук : 02.00.13 / Пархоменко Ксения Викторовна; [Место защиты: Рос. гос. ун-т нефти и газа им. И.М. Губкина].- Москва, 2007.- 150 с.: ил. РГБ ОД, 61 07-2/647**

**РОССИЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ НЕФТИ И ГАЗА им. И.М. ГУБКИНА**

На правах рукописи

**61:07-2/647**

**Пархоменко Ксения Викторовна**

**ИССЛЕДОВАНИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ МЕТАНА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ НА ОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ**

**(02.00.13 — нефтехимия)**

**ДИССЕРТАЦИЯ**

**на соискание ученой степени кандидата химических наук**

**Научный** руководитель **д.х.н., проф.** Дедов А.Г.

**Научный консультант д.х.н., проф. Локтев А.С.**

Москва — 2007

**Содержание**

[Введение 4](#bookmark4)

[Глава 1. Литературный обзор 7](#bookmark5)

1. [Окислительная димеризация метана 7](#bookmark6)
2. [Механизм реакции ОДМ 11](#bookmark7)
3. [Кинетический предел выхода Сг-углеводородов в процессе ОДМ 19](#bookmark10)
4. [Катализаторы ОДМ на основе соединений РЗЭ 23](#bookmark11)
5. [Мембранные катализаторы реакции ОДМ 41](#bookmark14)
6. [Способы повышения эффективности процесса ОДМ 45](#bookmark15)
7. [Заключение 47](#bookmark16)

[Глава 2. Экспериментальная часть 48](#bookmark17)

1. [Характеристика объектов исследования 48](#bookmark18)

[' 2.2. Аппаратура, используемая для проведения экспериментов 49](#bookmark19)

1. [Приготовление катализаторов на основе оксидов РЗЭ 55](#bookmark20)
2. [Методика анализа продуктов реакций 71](#bookmark21)
3. [Определение физико-химических характеристик катализаторов 73](#bookmark22)

[Глава 3. Обсуждение результатов 75](#bookmark23)

1. [Исследование реакции ОДМ в присутствии нанесенных катализаторов [212-215]; 75](#bookmark24)
2. [Результаты укрупненных испытаний катализаторов ОДМ в автотермическом режиме [216,218] 80](#bookmark25)
3. [Изучение влияния факторов тепло-массообмена на функционирование катализатора LaCe/MgO [217] 89](#bookmark26)
4. [Влияние начальной концентрации кислорода на концентрацию этилена в продуктах реакции 90](#bookmark27)
5. [Влияние диффузионного фактора 91](#bookmark28)
6. [Влияние максимальной температуры в слое катализатора на концентрацию этилена в продуктах реакции 92](#bookmark29)
7. [Оценка теплового эффекта процесса 93](#bookmark30)
8. [Изучение кинетических закономерностей протекания реакции О ДМ на лантан-цериевом катализаторе, нанесенном на периклаз 94](#bookmark31)
9. [Исследование процесса О ДМ в присутствии катализатора La-Ce/MgO с добавлением диоксида углерода 98](#bookmark32)
10. [Исследование мезопористых материалов, содержащих лантан- цериевую смесь, в качестве катализаторов ОДМ 100](#bookmark34)
11. [Исследование окислительных превращений метана в присутствии мембранных материалов, содержащих лантан-цериевую смесь [249] 104](#bookmark35)
12. Исследование окислительных превращений субстратов, содержащих метальный фрагмент, в присутствии катализатора LaCe/MgO [255,256]. 109

[Выводы 123](#bookmark40)

Приложение 125

[Список литературы 126](#bookmark41)

**Введение**

В настоящее время природный газ и его основной компонент метан используются главным образом в качестве энергоносителей. Около 40% метана расходует промышленность, 40% метана используется в бытовом секторе, и только 5% природного газа используется для квалифицированной переработки в химические продукты [1].

Метан, является не только горючим, но и очень ценным и перспективным сырьем нефтехимических процессов. Наиболее привлекательным процессом вовлечения метана в нефтехимическую переработку является - окислительная димеризация метана (ОДМ) с получением этилена - основного «строительного блока» нефтехимии. Этот процесс каталитический, и протекает при температурах выше 700°С.

Этилен принадлежит к числу важнейших полупродуктов современной нефтехимии. Мировые мощности производства этилена постоянно дают среднегодовой прирост. Мировой спрос на этилен также увеличивается из года в год. Основное количество этилена потребляется для получения полиэтилена (до 61%), стирола, хлористого винила, оксида этилена, этиленгликоля, ацетальдегида, винилацетата, а также ряда других соединений. Спрос на этилен тесно связан с экономическими циклами, его возрастание в последние годы превышает прирост объёмов производства этилена, что, вместе с повышением стоимости нефтяного сырья, ведет к постоянному увеличению цен на этот продукт.

Объём производства этилена служит одним из важнейших показателей экономического развития страны, а потребность в этилене отражает состояние нефтехимической промышленности.

Процесс ОДМ с получением этилена вызывает очень большой интерес, ему посвящено множество работ, что отражает актуальность исследований в этом направлении. В качестве катализаторов процесса испытывались практически все элементы периодической системы Д.И.Менделеева и их соединения. Несмотря на множество предложенных катализаторов, сохраняется проблема создания технологичных и стабильных катализаторов О ДМ. Также надо отметить, что ни одна из известных каталитических систем не была испытана в укрупненном масштабе.

Наряду с изучением окислительной димеризации метана серьезный научный интерес представляет исследование возможности одностадийных окислительных превращений толуола, диметилового эфира (ДМЭ) и ацетонитрила: субстратов, содержащих метальный фрагмент, которые можно рассматривать в качестве производных метана. Димеризация этих молекул позволила бы упростить получение таких ценных продуктов нефтехимии, как стильбен, сукцинонитрил, диметиловый эфир этиленгликоля и некоторых других продуктов.

Целью данной работы являлась разработка эффективных катализаторов окислительных превращений метана и его производных, преимущественно в продукты димеризации; поиск путей повышения эффективности процесса ОДМ.

Для достижения поставленной цели решались следующие основные задачи:

* Синтез и исследование катализаторов ОДМ на основе оксидов РЗЭ различных типов:
* оксиды РЗЭ, нанесенные на носители;
* специально синтезированные новые материалы с включениями оксидов РЗЭ в мезопористую матрицу;
* оксиды РЗЭ, инкапсулированные в мембранный материал.
* Оценка влияния факторов тепломассообмена на эффективность работы катализаторов в процессе ОДМ в автотермических условиях, определение кинетических констант процесса ОДМ с целью проведения инжинирингового расчета промышленного реактора. Оценка влияния добавок диоксида углерода на протекание ОДМ с целью повышения эффективности процесса.
* Оценка способности катализатора ОДМ вести окислительные превращения других субстратов, содержащих метальный фрагмент (толуол, ДМЭ и ацетонитрил).

Работа выполнена в Российском Государственном Университете нефти и газа им. И.М. Губкина и Технологическом Университете г. Делфт, Нидерланды. Работа поддержана: грантами подпрограммы «Топливо и энергетика» НТП “Научные исследования высшей школы по приоритетным направлениям науки и техники” Минобразования РФ; грантами РФФИ 01-03­32508; 04-03-08127, 07-03-12039, программой «Фундаментальные проблемы энергетики» Президиума РАН (проект 7ПЗ), грантом Президента Российской Федерации № НШ-4959.2006.03 для поддержки ведущих научных школ Российской Федерации (научная школа академика РАН И.И. Моисеева) и грантом Президента Российской Федерации для студентов и аспирантов для обучения за рубежом в 2005/2006 учебном году.

**Выводы**

1. Впервые синтезированы и исследованы в качестве катализаторов реакции ОДМ мезопористые аморфные лантан-церий-силикатные оксидные системы. Установлена способность указанных систем к селективному (50-60%) превращению смеси СН4/О2 в этилен и этан с выходом 17-20%.
2. В результате сравнительных испытаний различных оксидных систем в качестве катализаторов окислительной димеризации метана найдены катализаторы для проведения процесса ОДМ на укрупненной установке в автотермическом режиме. В их числе - лантан-цериевая смесь, нанесенная на периклаз (конверсия метана 20-27%, селективность образования С2+-продуктов 57-75%, выход С2+-продуктов 16%), и катализатор ЬаСе-Ва0-А1203 (конверсия метана 24-29%, выход С2+- продуктов 16-20%, селективность 69-72%).
3. Впервые проведена комплексная оценка влияния факторов тепломассообмена на эффективность работы катализатора LaCe/MgO на укрупненной установке в автотермическом режиме. Показано, что природа исходных соединений лантана и церия не сказывается на свойствах катализатора в процессе ОДМ.
4. Впервые определены кинетические константы для процесса ОДМ, катализируемого смесью оксидов лантана и церия, нанесенной на периклаз. С использованием полученных данных в дальнейшем представляется возможным выполнить инжиниринговые расчеты для выбора оптимального дизайна промышленного реактора.
5. Найден эффективный метод повышения селективности лантан- цериевого катализатора по продуктам окислительной димеризации метана путем замены части подаваемого в реактор кислорода на диоксид углерода. Проведение реакции ОДМ с добавлением С02 позволяет достигать селективности по продуктам С2+ 86- 88%.
6. Установлено, что окислительные превращения метана на катализаторе La-Ce/MgO, помещенном в систему нанореакторов мембраны, приводят к селективному образованию синтез-газа. Тот же катализатор, функционирующий в стандартном реакторе проточного типа, способствует преимущественному образованию продуктов конденсации метана наряду с оксидом и диоксидом углерода.

Установлено влияние природы субстратов, содержащих метальный фрагмент, на реакционную способность молекул R-СНз в присутствии катализатора La-Ce/MgO. Показано, что наряду с образованием С­центрированных радикалов R-CH2\* путем разрыва С-Н связи метальной группы, интенсивно протекает образование радикалов за счет разрыва С- С связи в толуоле и ацетонитриле или С-0 связи в диметиловом эфире. Впервые показана способность катализатора La-Ce/MgO вести окислительное метилирование ацетонитрила в акрилонитрил и пропионитрил.