

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА
И КАТАЛИЗ

УДК 544.43/542.943'7/547.211:544.272.3

КИНЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ
МЕТАНА В 1,4-БУТАНДИОЛ НА МОДИФИЦИРОВАННОМ
ЦЕОЛИТНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

© 2022 г. А. М. Алиев^а, А. Р. Сафаров^{а,*}, Ф. В. Алиев^а, Г. А. Али-заде^а, М. Г. Алиева^а

^аИнститут катализа и неорганической химии им. акад. М.Ф. Нагиева, Баку, Азербайджан

*e-mail: agil_s@mail.ru

Поступила в редакцию 22.02.2022 г.

После доработки 25.04.2022 г.

Принята к публикации 28.04.2022 г.

Исследована каталитическая активность природного цеолита – клиноптилолита, модифицированного методом ионного обмена катионами Mn^{2+} , Mg^{2+} , Li^+ и Ni^{2+} , в реакции окислительного превращения метана молекулярным кислородом в 1,4-бутандиол. Установлено, что клиноптилолит с силикатным модулем $\lambda = 10.8$ и кристаллическостью 80–85%, содержащий 8 мас. % Mn^{2+} , 7 мас. % Li^+ и 8 мас. % Ni^{2+} , проявляет относительно высокую каталитическую активность в рассматриваемой реакции. Изучены кинетические закономерности протекания реакции на указанном катализаторе и выявлены её основные маршруты. На основе анализа экспериментальных данных предложена кинетическая схема, стадийные механизмы каждого маршрута протекания реакции и разработана теоретически обоснованная кинетическая модель процесса.

Ключевые слова: метан, 1,4-бутандиол, клиноптилолит, механизм, кинетическая схема, кинетическая модель

DOI: 10.31857/S0044453722110024

1,4-Бутандиол является важнейшим продуктом органического синтеза, который применяется для производства тетрагидрофурана, полибутилентерефталата, γ -бутиролактона и др. Кроме того, 1,4-бутандиол используется как наиболее эффективный функциональный растворитель в электронике, фармацевтике, промышленной очистке и агрохимии [1–3].

В настоящее время наиболее распространенный способ получения 1,4-бутандиола, применяемый на большинстве предприятий (BASF, Shanxi Sanwei, Du Pont, GAF Corp и др.) – метод “Реппе”. Суть этого метода заключается в конденсации ацетилена с формальдегидом на медно-висмутовом катализаторе при температуре 90–100°C и давлении 0.5–0.6 МПа с последующим гидрированием образовавшегося 2-бутин-1,4-диола на медно-никель-хромовом катализаторе при температуре 150–160°C и давлении 20 МПа [4, 5]. Основными недостатками этого метода являются: применение дорогих реагентов (формальдегид, ацетилен), высокое давление процесса гидрирования 2-бутин-1,4-диола, а также возможности образования взрывоопасных реакционных смесей ацетилена с компонентами катализатора, что требует использования дорогих взрыво- и ог-

неопасных оборудований. Эти недостатки значительно повышают себестоимость 1,4-бутандиола.

Предложены также другие способы получения 1,4-бутандиола: малеиновый ангидрид превращают в метилмалеатовый эфир, который затем гидрируют (способ “Дэви”) [2]; окислением пропилена получают аллиловый спирт, из которого гидроформилированием синтезируют 4-гидроксобутилальдегид, что при гидрировании приводит к образованию 1,4-бутандиола [5, 6]. Известно также большое количество патентов по процессу гидроформилирования аллилового спирта [7–9]. Однако из-за многостадийности, технологической сложности проводимых процессов и дороговизны используемых реагентов эти способы не нашли широкого применения.

С экономической точки зрения получение 1,4-бутандиола путем прямого каталитического окислительного превращения метана при атмосферном давлении представляет большой практический интерес. Однако анализ литературных источников показал отсутствие работ, посвященных изучению этого процесса.

Поэтому целью настоящей работы является изучение возможности протекания реакции окислительного превращения метана в 1,4-бутан-

диол на модифицированных цеолитных катализаторах, подбор активного состава катализатора и изучение кинетических закономерностей и механизма реакции на активном модифицированном цеолитном катализаторе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследование каталитической активности синтезированных образцов катализатора и кинетические закономерности реакции изучали на лабораторной проточной экспериментальной установке с двухступенчатыми последовательно соединенными кварцевыми трубчатыми реакторами со ступенчатой подачей кислорода. Аналитическая часть была непосредственно соединена с реакционным узлом.

Принципиальная схема лабораторной установки для исследования реакции окислительного превращения метана в 1,4-бутандиол представлена ниже на рис. 1.

Одна из причин использования двухреакторной системы это разные температурные режимы в отдельно взятом реакторе. В первом реакторе температура катализатора $T^1 = 800\text{--}815^\circ\text{C}$, а во втором – $T^2 = 600\text{--}700^\circ\text{C}$. Поэтому газообразный катализат на выходе из первого реактора охлаждается до температуры второго реактора и смешивается с подогретым кислородом. Кроме того, подаваемая в первый реактор реакционная смесь из-за взрывоопасности $((n_{\text{CH}_4}^0)^1 : (n_{\text{O}_2}^0)^1 = 1 : 2)$ имеет ограничение на её состав.

Катализаторы готовили на основе природного клиноптилолита Азербайджанского месторождения с силикатным модулем $\lambda = 8.68$ и кристаллическостью 80–85%.

Исходные образцы природных цеолитов переводились в водородную форму двумя способами: декатионированием (ДК) 1 н. раствором NH_4Cl и деалюминированием (ДА) 0.5 н. раствором соляной кислоты в течение 60 мин при $85\text{--}90^\circ\text{C}$. посредством деалюминирования цеолита в растворе 0.5 н. HCl силикатный модуль доводили до $\lambda = 10.8$. ДА образцы подвергались дополнительной обработке раствором NH_4Cl . Затем образцы отмывали дистиллированной водой до отсутствия ионов Cl^- , сушили при температуре $80\text{--}120^\circ\text{C}$ (3 ч), прокаливали при температуре 400°C (4 ч) и 550°C (3 ч). Для этого отбирали 20 г фракции с размером зерен 0.315–0.8 мм, высыпали в литровую колбу, где обрабатывали 0.1 н. раствором HCl при температуре $95\text{--}98^\circ\text{C}$ 3 раза по 2 ч каждый раз, затем образцы промывали, сушили и термически обрабатывали.

Модификация цеолитов катионами металлов (Li, Mg, Mn, Ni) осуществлялась ионообменным методом с использованием водных растворов со-

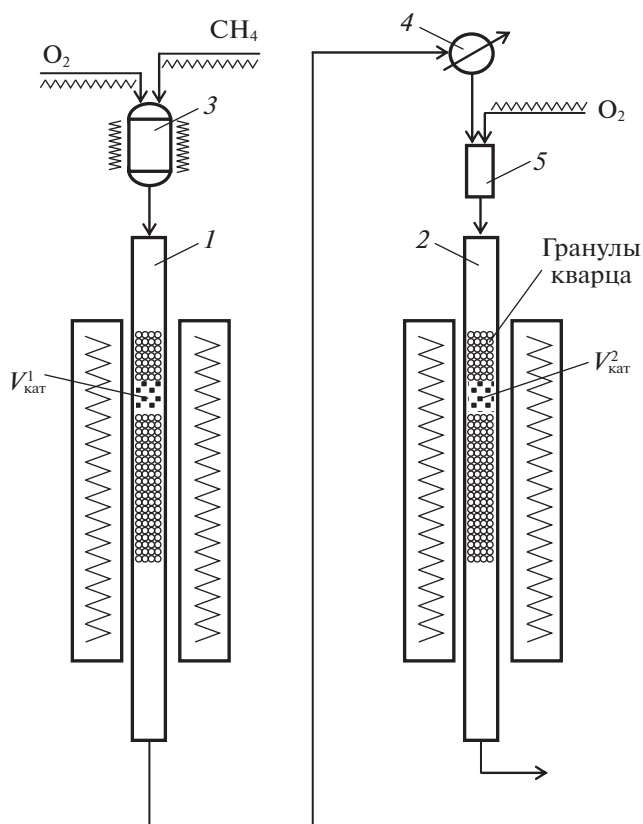


Рис. 1. Принципиальная схема лабораторной установки: 1, 2 – реакторы, 3 – подогреватель, 4 – охладитель газовой смеси, 5 – смеситель.

ответствующих солей. Для этого высушенные Na и H^+ формы цеолитов определенного веса помещались в круглодонную колбу, в которую добавляли 100 мл дистиллированной воды (до покрытия цеолита) и при перемешивании нагревали до $95\text{--}98^\circ\text{C}$. Затем постепенно, по каплям, добавляли раствор $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ECN 231-743-0, ACS 99%, 5.88 г $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, растворенный в 100 мл воды), содержащий 8% ионов Ni^{2+} , раствор $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (ECN 231-212-3, ACS 99%, 8.49 г, растворенный в 100 мл воды), содержащий 7% ионов Li, раствор $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ECN 232-094-6, ACS 99.0-102.0%, 13.5 г $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, растворенный в 100 мл воды), содержащий 8% ионов Mg^{2+} , и раствор $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (ECN 231-869-6, ACS 99%, 8.4 г $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, растворенный в 100 мл воды), содержащий 8% ионов Mn^{2+} . По окончании обмена катализатор отмывали от ионов Cl^- дистиллированной водой, высушивали при температуре $120\text{--}150^\circ\text{C}$ (3–5 ч) и термически обрабатывали при температуре $350\text{--}400^\circ\text{C}$.

Смесь перемешивалась до полного введения ионов в состав цеолита. Для установления полноты обмена введенных катионов использовали качественную реакцию на эти ионы.

Для определения количества введенных катионов, кроме вышеуказанного аналитического метода, еще использовали элементный анализ на ICP-MS Agilent 7700 X (метод масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой в элементном анализе) и рентгенофазовые методы анализа на дифрактометре – D2 PHASER Bruker.

Элементный анализ состава катализатора был проведен методом DG-CE-23 на аппарате Agilent ICP-MS 7700 x. Для этого определенную часть образца (катализатора) высушивали в сушильном шкафу при 105°C. После чего образец гомогенизировали и проводили через сито размером 63 микрон. Дальше обработку образцов проводили на микроволновой печи марки Sineo. При этом в первой стадии температуру на микроволновке поднимали до 220°C в течение 10 мин, а на второй стадии устанавливали изотермический режим температуры в течение 20 мин.

Затем готовый образец был разбавлен и анализирован. Перед анализом были приготовлены стандарты с разными концентрациями анализируемых элементов. Было установлено, что количество элементов, внедренных в состав цеолита, составляет соответственно Li^+ – 7.0 мас. %, Mn^{2+} – 8.0 мас. %, Ni^{2+} – 8.0 мас. %, Mg^{2+} – 8.0 мас. %.

Изменение состояния катализатора под влиянием условий реакции изучалось рентгенофазовым методом анализа на приборе BRUKER D2 PHASER. После 200 ч работы катализатора кристалличность клиноптилолита уменьшается на 3.0%, что незначительно влияет на каталитиче-

скую активность. Химический состав катализатора после 200 ч работы не изменяется.

В оба реактора загружали одинаковые объемы (0.3–0.8 см³) синтезированного 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 400°C. В опытах использовали CH_4 и O_2 , 99.9% и 99.6% чистоты соответственно. Опыты проводили в стационарной системе с неподвижным слоем катализатора при атмосферном давлении.

Анализ сырья и продуктов реакции осуществлялся на газожидкостном хроматографе фирмы Agilent 7820 с двумя детекторами. Пламенно-ионизационный детектор ДИП с капиллярной колонкой HP-5ms длиной 30 м использован для разделения углеводородов (CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 , C_2H_2 , $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$), а детектор по теплопроводности – катарометр с капиллярной колонкой HP-Plot Q длиной 50 м – для разделения H_2 , O_2 , CO_2 , H_2O .

Специальной серией опытов путем варьирования линейной скорости потока и размеров частиц катализатора было доказано, что реакция при этих условиях протекает в кинетической области.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты по испытанию каталитической активности синтезированных образцов модифицированных цеолитных катализаторов в реакции окислительного превращения метана в 1,4-бутандиол представлены в табл. 1.

Таблица 1. Результаты экспериментального исследования по подбору активного катализатора для реакции окислительного превращения метана в 1,4-бутандиол

№	Катализатор	$T^1, ^\circ\text{C}$	$T^2, ^\circ\text{C}$	$V, \text{ч}^{-1}$	$X, \%$	Выход, %		
						$A_{\text{БД}}$	$A_{\text{C}_2\text{H}_2}$	$A_{\text{C}_2\text{H}_4}$
1	Mn(8.0%)	815	600	16000	36.3	2.6	14.2	1.3
2	Mn(8.0%)Li(7.0%)	815	600	16000	33.4	2.1	15.4	2.1
3	Mn(8.0%)Li(7.0%)Ni(8.0%)	815	630	19000	68.3	19.8	4.8	2.7
4	Mg(8.0%)Li(7.0%)Ni(8.0%)	800	600	19000	53.8	8.0	11.5	2.8
5	Mg(8.0%)Li(7.0%)Ni(8.0%)	800	700	16000	66.3	8.7	7.0	2.1
6	Mg(8.0%)Li(7.0%)Ni(6.0%)	800	600	19000	46.3	6.2	4.7	1.9
7	Mn(8.0%)Li(7.0%)Ni(8.0%)	670	650	19000	63.3	15.9	2.9	1.5
8	Mn(8.0%)Li(7.0%)Ni(8.0%)	750	650	19000	64.2	17.3	4.4	2.8
9	Mn(8.0%)Li(7.0%)Ni(8.0%)	800	650	19000	72.8	22.3	5.9	3.9
10	Mn(8.0%)Li(7.0%)Ni(8.0%)	800	700	25200	59.4	14.9	3.4	3.0
11	Mn(8.0%)Li(7.0%)Ni(8.0%)	770	600	19000	80.2	23.1	4.4	2.3
12	Mn(6.0%)Li(7.0%)Ni(8.0%)	770	600	19000	78.5	20.0	4.0	1.9
13	Mn(8.0%)Li(7.0%)Ni(5.0%)	770	600	19000	75.1	17.1	3.1	1.4
14	Mn(8.0%)Li(5.0%)Ni(8.0%)	770	600	19000	76.4	18.6	2.9	2.1

Примечание. Силикатный модуль клиноптилолита $\lambda = 10.8$.

Анализ данных, приведенных табл. 1, показывает, что катализаторы, синтезированные на основе природного клиноптилолита с силикатным модулем $\lambda = 10.8$ и катионов Mn^{2+} , Li^+ и Ni^{2+} методом ионного обмена проявляют более высокую каталитическую активность в реакции окислительного превращения метана в 1,4-бутандиол (опыты № 3, 7–14) по сравнению с другими изученными катализаторами (опыты № 1, 2, 4–6).

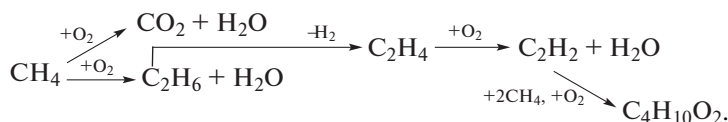
Как видно из приведенных результатов, все составы Mn-Li-Ni-клиноптилолит проявляют относительно высокую активность и селективность в рассматриваемой реакции. Клиноптилолит с силикатным модулем $\lambda = 10.8$ содержащий 8 мас. % Mn^{2+} , 7 мас. % Li^+ и 8 мас. % Ni^{2+} , является наиболее активным для рассматриваемой реакции во всех изученных режимах. На способ получения 1,4-бутандиола с участием этого катализатора получен патент [10].

С целью выявления механизма образования продуктов реакции и составления кинетической схемы процесса нами проведена серия опытов в одноступенчатых кварцевых реакторах со свободными объемами после слоя катализатора: $V_1 = 25 \text{ см}^3$, $V_2 = 45 \text{ см}^3$ и $V_3 = 55 \text{ см}^3$ при температуре $T = 800^\circ\text{C}$, с объемом катализатора $V_{\text{кат}} = 0.5 \text{ см}^3$ и

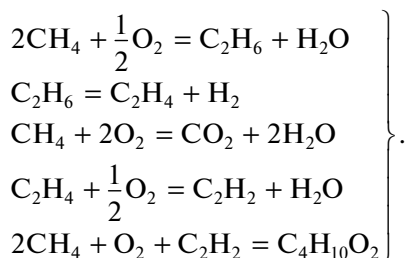
скорости подачи реагентов $n_{\text{CH}_4}^0 = 0.312 \text{ моль/ч}$, $n_{\text{O}_2}^0 = 0.2 \text{ моль/ч}$.

Было выявлено, что с увеличением свободного объема реактора после слоя катализатора выход этилена возрастает, а этана уменьшается. При этом степень превращения метана и выход диоксида углерода практически не изменяются. Это говорит о том, что на поверхности катализатора с относительно высокой скоростью протекает реакция окислительной димеризации метана в этан, а в свободном объеме – обычное дегидрирование этана в этилен. Постоянство конверсии и выхода диоксида углерода при разных свободных объемах после слоя катализатора, а также отсутствие кислорода в продуктах реакции после катализатора свидетельствуют о том, что реакция образования диоксида углерода протекает на поверхности катализатора окислением метана. В продуктах реакции, протекающей в одноступенчатых реакторах, ацетилен и 1,4-бутандиол отсутствовали. Следовательно, они образуются во второй ступени реактора на поверхности катализатора.

На основе вышесказанного кинетическую схему процесса каталитического окислительного превращения метана в 1,4-бутандиол можно представить в следующем виде:

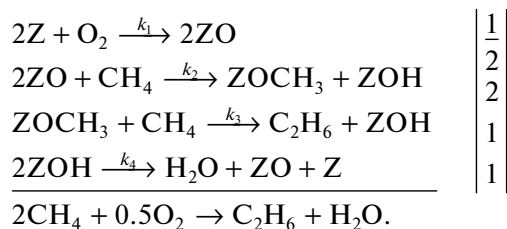


Предложенной кинетической схеме соответствуют следующие брутто-стехиометрические уравнения образования этана, этилена, диоксида углерода, ацетилена и бутандиола:



Согласно вышеприведенным брутто-стехиометрическим уравнениям, реакция протекает по пяти независимым суммарным маршрутам. Приведем описание каждого маршрута и скорости его протекания. В итоге, объединив уравнения скоростей каждого маршрута в систему относительно общих переменных, получим полную теоретически-обоснованную кинетическую модель рассматриваемого процесса.

I-й маршрут. Вероятный стадийный механизм окислительной димеризации метана на поверхности катализатора можно представить следующим образом:



Согласно стадийному механизму, реакция окислительного превращения метана в этан происходит при взаимодействии диссоциативно адсорбируемых молекул кислорода с молекулами метана с образованием кислород-углеводородного поверхностно-комплексного соединения ZOCH_3 , которое, взаимодействуя с молекулами метана, ведет к образованию этана.

Все эти стадии практически необратимы. Учитывая элементарность отдельных стадий механизма реакции окислительной димеризации ме-

тана в этан, описанных выше, уравнения скоростей этих стадий можно представить как

$$\begin{aligned} r_1^I &= k_1 P_{O_2} \theta_1^2; \\ r_2^I &= k_2 P_{CH_4} (\theta_2^I)^2; \\ r_3^I &= k_3 P_{CH_4} \theta_3^I; \\ r_4^I &= k_4 (\theta_4^I)^2, \end{aligned}$$

где r_1^I, r_2^I, r_3^I и r_4^I – скорости стадий первого маршрута; θ_1 – доля свободных центров поверхности катализатора; θ_2^I, θ_3^I и θ_4^I – доли центров, занимаемых адсорбированными образованиями O, ОСН₃ и ОН соответственно; P_{CH_4} и P_{O_2} – парциальные давления СН₄ и О₂; k_1, k_2, k_3 и k_4 – константы скоростей соответствующих реакций первого маршрута.

В условиях стационарности

$$r^I = r_1^I = r_2^I = r_3^I = r_4^I, \quad (1)$$

где r – общая скорость процесса.

Исходя из уравнений стадий данного механизма и постоянства общего числа поверхностных участков: $\theta_1 + \theta_2^I + \theta_3^I + \theta_4^I = 1$, можно найти концентрации промежуточных образований θ_i^I и скорость образования этана, т.е.:

$$\theta_1^I = \sqrt{\frac{k_2 P_{CH_4}}{k_1 P_{O_2}}} \theta_2^I; \quad \theta_3^I = \frac{k_2}{k_3} (\theta_2^I)^2; \quad \theta_4^I = \sqrt{\frac{k_2 P_{CH_4}}{k_4}} \theta_2^I.$$

Подставив эти величины в уравнение, учитывающее постоянство общего числа поверхностных участков, получим:

$$\begin{aligned} \sqrt{\frac{k_2 P_{CH_4}}{k_1 P_{O_2}}} \theta_2^I + \theta_2^I + \frac{k_2}{k_3} (\theta_2^I)^2 + \sqrt{\frac{k_2 P_{CH_4}}{k_4}} \theta_2^I - 1 &= 0, \\ \frac{k_2}{k_3} (\theta_2^I)^2 + \left(\sqrt{\frac{k_2 P_{CH_4}}{k_1 P_{O_2}}} + \sqrt{\frac{k_2 P_{CH_4}}{k_4}} + 1 \right) \theta_2^I - 1 &= 0. \end{aligned}$$

Решение этого уравнения дает выражение:

$$\theta_2^I = \frac{-\left(\sqrt{\frac{k_2 P_{CH_4}}{k_1 P_{O_2}}} + \sqrt{\frac{k_2 P_{CH_4}}{k_4}} + 1 \right) + \sqrt{\left(\sqrt{\frac{k_2 P_{CH_4}}{k_1 P_{O_2}}} + \sqrt{\frac{k_2 P_{CH_4}}{k_4}} + 1 \right)^2 + 4 \frac{k_2}{k_3}}}{2k_2/k_3}.$$

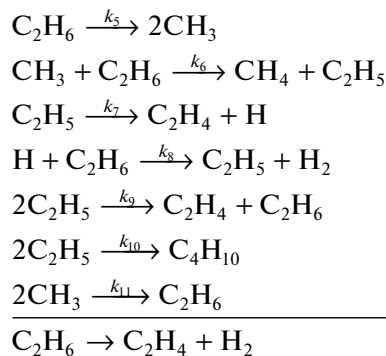
Подставив это значение в уравнение скорости реакции (1), получим значение скорости r^I реакции образования С₂Н₆ маршрута I:

$$\begin{aligned} r^I = r_2^I = k_2 P_{CH_4} (\theta_2^I)^2 &= k_2 P_{CH_4} \left(\frac{-\left(\sqrt{\frac{k_2 P_{CH_4}}{k_1 P_{O_2}}} + \sqrt{\frac{k_2 P_{CH_4}}{k_4}} + 1 \right) + \sqrt{\left(\sqrt{\frac{k_2 P_{CH_4}}{k_1 P_{O_2}}} + \sqrt{\frac{k_2 P_{CH_4}}{k_4}} + 1 \right)^2 + 4 \frac{k_2}{k_3}}}{2k_2/k_3} \right)^2 = \\ &= \frac{k_3^2 P_{CH_4}}{4k_2} \left\{ -\left(\sqrt{\frac{k_2 P_{CH_4}}{k_1 P_{O_2}}} + \sqrt{\frac{k_2 P_{CH_4}}{k_4}} + 1 \right) + \sqrt{\left(\sqrt{\frac{k_2 P_{CH_4}}{k_1 P_{O_2}}} + \sqrt{\frac{k_2 P_{CH_4}}{k_4}} + 1 \right)^2 + 4 \frac{k_2}{k_3}} \right\}^2. \end{aligned}$$

Уравнение скорости образования этана, соответствующее этому механизму, имеет вид:

$$\begin{aligned} r_{C_2H_6} &= \frac{k_3^2 P_{CH_4}}{4k_2} \left\{ -\left(\sqrt{\frac{k_2 P_{CH_4}}{k_1 P_{O_2}}} + \sqrt{\frac{k_2 P_{CH_4}}{k_4}} + 1 \right) + \right. \\ &\left. + \sqrt{\left(\sqrt{\frac{k_2 P_{CH_4}}{k_1 P_{O_2}}} + \sqrt{\frac{k_2 P_{CH_4}}{k_4}} + 1 \right)^2 + 4 \frac{k_2}{k_3}} \right\}^2. \end{aligned} \quad (2)$$

II-й маршрут. Реакция дегидрирования этана в этилен протекает по радикально-цепному механизму [11–13]:

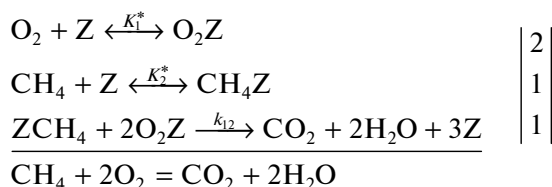


Уравнение скорости образования этилена, соответствующее этому механизму:

$$r_{C_2H_4} = 3k_6 P_{C_2H_6} \left(1 - \frac{0.33}{1 + k_8/k_9} \right) + \frac{k_5 P_{C_2H_6} (k_7/k_9)^{1/2}}{(1 + k_8/k_9)^{1/2}}. \quad (3)$$

Здесь k_5 – k_9 – константы скоростей соответствующих реакций второго маршрута.

III-й маршрут. Реакция образования диоксида углерода протекает при взаимодействии слабо адсорбированных молекул кислорода и метана:



Уравнение скорости образования CO_2 , соответствующее этому механизму, имеет следующий вид:

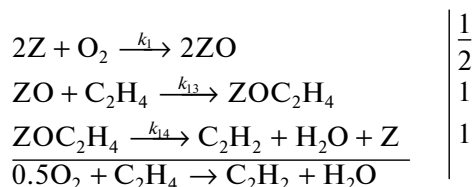
$$r_{CO_2} = \frac{2k_{12}K_1^*P_{O_2}K_2^*P_{CH_4}}{(1 + K_1^*P_{O_2} + K_2^*P_{CH_4})^2}. \quad (4)$$

Здесь K_1^* , K_2^* – адсорбционные константы равновесия; k_{12} – константа скорости реакции; r_{CO_2} – скорость образования диоксида углерода.

IV-й маршрут. 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:

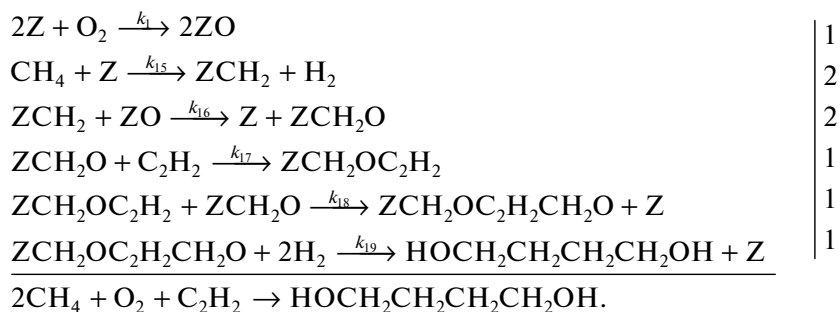


Уравнение скорости образования ацетилена, соответствующее этому механизму:

$$r_{C_2H_2} = k_1 P_{O_4} \left[\frac{-1 + \sqrt{1 + 4 \left(\frac{k_1 P_{O_2}}{k_{13} P_{C_2H_4}} + \frac{k_1 P_{O_2}}{k_{14}} \right)}}{2 \left(\frac{k_1 P_{O_2}}{k_{13} P_{C_2H_4}} + \frac{k_1 P_{O_2}}{k_{14}} \right)} \right]^2. \quad (5)$$

Здесь k_{13} , k_{14} – константы скоростей реакций четвертого маршрута; $r_{C_2H_2}$ – скорость образования ацетилена.

V-й маршрут. В результате анализа экспериментальных данных и литературных источников определена роль компонентов каталитической системы и предложен вероятный стадийный механизм протекания реакций пятого маршрута для реакции образования 1,4-бутандиола:



Согласно стадийному механизму окислительного превращения метана в 1,4-бутандиол, происходит диссоциативная адсорбция кислорода на свободных активных центрах (ZO). В то же самое время, на тех же свободных никелевых центрах метан, адсорбируясь, образует углеводородное поверхностно-комплексное соединение ZCH_2 . Адсорбированный кислород и соединение ZCH_2 , взаимодействуя между собой, приводят к образованию кислород-углеводородного поверхностно-комплексного соединения ZCH_2O . В свою очередь, комплекс ZCH_2O , реагируя с молекулами ацетилена, образует поверхностное соединение $ZCH_2OC_2H_2$. В дальнейшем

взаимодействие комплексов $ZCH_2OC_2H_2$ и ZCH_2O ведет к образованию поверхностного соединения $ZCH_2OC_2H_2CH_2O$. В итоге этот комплекс, реагируя с молекулами водорода, образует 1,4-бутандиол.

Учитывая элементарность природы отдельных стадий механизма реакции окислительного превращения метана в 1,4-бутандиол, скорости реакций отдельных стадий можно представить следующим образом:

$$\begin{aligned} r_1^V &= k_1 P_{O_2} (\theta_1^V)^2, \\ r_2^V &= k_{15} P_{CH_4} \theta_1^V, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 r_3^V &= k_{16}\theta_2^V\theta_3^V, & K^* &= \frac{P_{H_2}^2}{P_{CH_4}}\theta_3^{VI}, \\
 r_4^V &= k_{17}P_{C_2H_2}\theta_4^V, & \theta_3^V &= K^*\frac{P_{CH_4}}{P_{H_2}^2}, \\
 r_5^V &= k_{18}\theta_5^V\theta_4^V, \\
 r_6^V &= k_{19}\theta_6^V P_{H_2}^2,
 \end{aligned}$$

где $r_1^V, r_2^V, r_3^V, r_4^V, r_5^V$ и r_6^V – скорости реакций пятого маршрута; θ_1^{VI} – доля свободных центров поверхности катализатора (Z); $\theta_2^V, \theta_3^V, \theta_4^V, \theta_5^V$ и θ_6^V – доли центров, занимаемых адсорбированными образованиями O, CH₂, CH₂O, CH₂OC₂H₂, CH₂OC₂H₂CH₂O соответственно; P_{CH_4}, P_{O_2} и P_{H_2} – парциальные давления CH₄, O₂ и H₂ соответственно; $k_1, k_{15}, k_{16}, k_{17}, k_{18}, k_{19}$ – константы скоростей соответствующих реакций маршрута V.

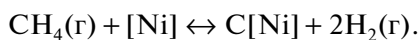
Исходя из этих уравнений и постоянства общего числа поверхностных участков: $\theta_1^V + \theta_2^V + \theta_3^V + \theta_4^V + \theta_5^V + \theta_6^V = 1$, можно найти концентрации промежуточных образований θ_i^{VI} и скорости образования 1,4-бутандиола, как функцию реактантов. Сделаем следующие преобразования:

$$\theta_6^V = 1 - (\theta_1 + \theta_2^V + \theta_3^V + \theta_4^V + \theta_5^V).$$

Учитывая, что при стационарности $r_1^V = r_2^V = r_3^V = r_4^V = r_5^V = r_6^V$, можно получить:

$$\begin{aligned}
 \theta_1^V &= \frac{k_{15}P_{CH_4}}{k_1P_{O_2}}, \\
 \theta_2^V &= \frac{k_1P_{O_2}(\theta_1^V)^V}{k_{16}\theta_3^V} = \frac{k_1P_{O_2}\left(\frac{k_{15}P_{CH_4}}{k_1P_{O_2}}\right)^2}{k_{16}K^*\frac{P_{CH_4}}{P_{H_2}^2}} = \frac{k_{15}^2P_{CH_4}P_{H_2}^2}{k_1P_{O_2}k_{16}K^*}, \\
 \theta_4^V &= \frac{k_{15}P_{CH_4}}{k_{17}P_{C_2H_2}}\theta_1 = \frac{k_{15}^2P_{CH_4}^2}{k_1P_{O_2}k_{17}P_{C_2H_2}}, \\
 \theta_5^V &= \frac{k_{17}P_{C_2H_2}}{k_{18}}.
 \end{aligned}$$

Выражение для θ_3^V определим, исходя из адсорбционно-химического равновесия метана на никеле. Оно имеет следующий вид:



Согласно этой реакции

$$K = \frac{\{C[Ni]\}P_{H_2}^2}{P_{CH_4}\{[Ni]\}} = \frac{\theta_3^{VI}P_{H_2}^2}{P_{CH_4}\{[Ni]\}},$$

где K^* – адсорбционная константа равновесия метана на поверхности никеля, определяемая по следующей формуле:

$$\lg K^* = A + \frac{B}{T}.$$

Здесь A и B эмпирические коэффициенты, полученные экспериментальным путем ($A = 20.6, B = 25.8$).

Тогда

$$\begin{aligned}
 \theta_6^V &= 1 - \left(\frac{k_{15}P_{CH_4}}{k_1P_{O_2}} + \frac{k_{15}^2P_{CH_4}P_{H_2}^2}{k_1P_{O_2}k_{16}K^*} + \right. \\
 &\left. + K^*\frac{P_{CH_4}}{P_{H_2}^2} + \frac{k_{15}^2P_{CH_4}^2}{k_1P_{O_2}k_{17}P_{C_2H_2}} + \frac{k_{17}P_{C_2H_2}}{k_{18}} \right).
 \end{aligned}$$

Подставив выражение θ_6^V в формулу r_6^V , получим уравнение скорости образования 1,4-бутандиола

$$\begin{aligned}
 r_6^V &= k_{19}P_{H_2}^2 \left\{ 1 - \left(\frac{k_{15}P_{CH_4}}{k_1P_{O_2}} + \frac{k_{15}^2P_{CH_4}P_{H_2}^2}{k_1P_{O_2}k_{16}K^*} + \right. \right. \\
 &\left. \left. + K^*\frac{P_{CH_4}}{P_{H_2}^2} + \frac{k_{15}^2P_{CH_4}^2}{k_1P_{O_2}k_{17}P_{C_2H_2}} + \frac{k_{17}P_{C_2H_2}}{k_{18}} \right) \right\}. \tag{6}
 \end{aligned}$$

Уравнения (2)–(6) составляют полную кинетическую модель процесса. Таким образом, для реакции окислительного превращения метана молекулярным кислородом в 1,4-бутандиол, на поверхности катализатора – клиноптилолита, модифицированного методом ионного обмена катионами металлов 8.0 мас. % Mn²⁺, 7.0 мас. % Li⁺ и 8.0 мас. % Ni²⁺, кинетическую модель в двухступенчатом реакторе идеального вытеснения можно представить следующим образом:

Для первого реактора:

$$\begin{aligned}
 \frac{dA_{C_2H_6}}{dV_{кат}^1} &= \frac{1}{n_{CH_4}^0} \frac{k_3^2}{4k_2} \left\{ - \left(\sqrt{\frac{k_2P_{CH_4}}{k_1P_{O_2}}} + \sqrt{\frac{k_2P_{CH_4}}{k_4}} + 1 \right) + \right. \\
 &\left. + \sqrt{\left(\sqrt{\frac{k_2P_{CH_4}}{k_1P_{O_2}}} + \sqrt{\frac{k_2P_{CH_4}}{k_4}} + 1 \right)^2 + 4\frac{k_2}{k_3}} \right\};
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \frac{dA_{C_2H_4}}{dV^1} &= \frac{1}{n_{CH_4}^0} \times \\
 &\times \left(3k_6P_{C_2H_6} \left(1 - \frac{0.33}{1 + k_8/k_9} \right) + \frac{k_5P_{C_2H_6}(k_7/k_9)^{1/2}}{(1 + k_8/k_9)^{1/2}} \right);
 \end{aligned}$$

$$\frac{dA_{\text{CO}_2}}{dV_{\text{кат}}^{\text{I}}} = \frac{1}{n_{\text{CH}_4}^0} \frac{2k_{12}K_1^*P_{\text{O}_2}K_2^*P_{\text{CH}_4}}{(1 + K_1^*P_{\text{O}_2} + K_2^*P_{\text{CH}_4})^2};$$

$$\frac{dA_{\text{C}_2\text{H}_6}}{dV^{\text{I}}} = \frac{(A_{\text{C}_2\text{H}_6})_{V_{\text{кат}}^{\text{I}}} - A_{\text{C}_2\text{H}_4}}{V^{\text{I}}}.$$

Для второго реактора:

$$\frac{dA_{\text{C}_2\text{H}_6}}{dV_{\text{кат}}^{\text{II}}} = \frac{1}{n_{\text{CH}_4}^0} \frac{k_3^2}{4k_2} \left\{ - \left(\sqrt{\frac{k_2P_{\text{CH}_4}}{k_1P_{\text{O}_2}} + \frac{k_2P_{\text{CH}_4}}{k_4}} + 1 \right) + \sqrt{\left(\sqrt{\frac{k_2P_{\text{CH}_4}}{k_1P_{\text{O}_2}} + \frac{k_2P_{\text{CH}_4}}{k_4}} + 1 \right)^2 + 4\frac{k_2}{k_3}} \right\};$$

$$\frac{dA_{\text{C}_2\text{H}_4}}{dV^{\text{II}}} = \frac{1}{n_{\text{CH}_4}^0} \times \left(3k_6P_{\text{C}_2\text{H}_6} \left(1 - \frac{0.33}{1 + k_8/k_9} \right) + \frac{k_5P_{\text{C}_2\text{H}_6}(k_7/k_9)^{1/2}}{(1 + k_8/k_9)^{1/2}} \right);$$

$$\frac{dA_{\text{CO}_2}}{dV_{\text{кат}}^{\text{II}}} = \frac{1}{n_{\text{CH}_4}^0} \frac{2k_{12}K_1^*P_{\text{O}_2}K_2^*P_{\text{CH}_4}}{(1 + K_1^*P_{\text{O}_2} + K_1^*P_{\text{CH}_4})^2};$$

$$\frac{dA_{\text{C}_2\text{H}_2}}{dV_{\text{кат}}^{\text{II}}} = \frac{1}{n_{\text{CH}_4}^0} k_1P_{\text{O}_2} \frac{\left[-1 + \sqrt{1 + 4 \left(\frac{k_1P_{\text{O}_2}}{k_{13}P_{\text{C}_2\text{H}_2}} + \frac{k_1P_{\text{O}_2}}{k_{14}} \right)} \right]}{2 \left(\frac{k_1P_{\text{O}_2}}{k_{13}P_{\text{C}_2\text{H}_2}} + \frac{k_1P_{\text{O}_2}}{k_{14}} \right)};$$

$$\frac{dA_{\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2}}{dV_{\text{кат}}^{\text{II}}} = \frac{1}{n_{\text{CH}_4}^0} k_{19}P_{\text{H}_2}^2 \left\{ 1 - \left(\frac{k_{15}P_{\text{CH}_4}}{k_1P_{\text{O}_2}} + \frac{k_{15}^2P_{\text{CH}_4}P_{\text{H}_2}^2}{k_1P_{\text{O}_2}k_{17}K^*} + K^* \frac{P_{\text{CH}_4}}{P_{\text{H}_2}^2} + \frac{k_{15}^2P_{\text{CH}_4}^2}{k_1P_{\text{O}_2}k_{17}P_{\text{C}_2\text{H}_2}} + \frac{k_{17}P_{\text{C}_2\text{H}_2}}{k_{18}} \right) \right\};$$

$$\frac{dA_{\text{C}_2\text{H}_6}}{dV^{\text{II}}} = \frac{(A_{\text{C}_2\text{H}_6})_{V_{\text{кат}}^{\text{II}}} - A_{\text{C}_2\text{H}_4}}{V^{\text{II}}},$$

где $A_{\text{C}_2\text{H}_6}$, $A_{\text{C}_2\text{H}_4}$, A_{CO_2} , $A_{\text{C}_2\text{H}_2}$, $A_{\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2}$ – выходы продуктов реакции, %; $n_{\text{CH}_4}^0$, $n_{\text{O}_2}^0$ – начальные молярные скорости метана и кислорода соответственно, моль/с; P_i – парциальные давления соответствующих индексу веществ, Па; V^{I} , V^{II} – свободные объемы I и II реакторов, см^3 ; $V_{\text{кат}}^{\text{I}}$, $V_{\text{кат}}^{\text{II}}$ – объемы катализатора в I и II реакторах, см^3 . Для расчета констант скоростей k_i и адсорбционных констант равновесия (K_i^*) применялись аррениусовские зависимости: $k_i = k_i^0 e^{-E_i/RT}$, $K_i = K_i^0 e^{Q_i/RT}$. Здесь E_i , Q_i – энергия активации и теплота адсорбции i -й стадии.

С использованием брутто-стехиометрических уравнений, выходов продуктов реакции и исходных молярных количеств реагентов можно определить текущие молярные количества ингредиентов по следующим выражениям:

$$\left. \begin{aligned} n_{\text{CH}_4} &= n_{\text{CH}_4}^0 [1 - (A_1 + A_2 + A_3 + A_4 + A_5)] \\ n_{\text{O}_2} &= (n_{\text{O}_2}^0)^{\text{I}} + (n_{\text{O}_2}^0)^{\text{II}} - n_{\text{CH}_4}^0 \left(\frac{A_1}{4} + 2A_3 + \frac{A_4}{2} + \frac{A_5}{2} \right) \\ n_{\text{C}_2\text{H}_6} &= \frac{A_1 n_{\text{CH}_4}^0}{2} \\ n_{\text{C}_2\text{H}_4} &= \frac{A_2 n_{\text{CH}_4}^0}{2} \\ n_{\text{CO}_2} &= A_3 n_{\text{CH}_4}^0 \\ n_{\text{C}_2\text{H}_2} &= \frac{A_4 n_{\text{CH}_4}^0}{2} \\ n_{\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2} &= \frac{A_5 n_{\text{CH}_4}^0}{2} \\ n_{\text{H}_2\text{O}} &= n_{\text{CH}_4}^0 \left(\frac{A_1}{2} + 2A_3 + \frac{A_4}{2} \right) \\ n_{\text{H}_2} &= n_{\text{CH}_4}^0 \frac{A_2}{2} \end{aligned} \right\}$$

Здесь A_1 – A_5 – выходы продуктов реакции: этана, этилена, диоксида углерода, ацетилена и 1,4-бутандиола соответственно, %.

Тогда общая объемная скорость, подаваемая в систему реакторных элементов, и парциальные давления каждого i -го компонента составят:

$$\begin{aligned} \sum n_i &= n_{\text{CH}_4} + n_{\text{O}_2} + n_{\text{C}_2\text{H}_6} + n_{\text{C}_2\text{H}_4} + n_{\text{CO}_2} + \\ &+ n_{\text{H}_2} + n_{\text{C}_2\text{H}_2} + n_{\text{H}_2\text{O}} + n_{\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2} = \\ &= (n_{\text{O}_2}^0)^{\text{I}} + (n_{\text{O}_2}^0)^{\text{II}} + n_{\text{CH}_4}^0 (1 - 0.25A_1 - 0.5A_4 - A_5), \\ P_i &= \frac{n_i}{\sum n_i} P = \\ &= \frac{n_i P}{(n_{\text{O}_2}^0)^{\text{I}} + (n_{\text{O}_2}^0)^{\text{II}} + n_{\text{CH}_4}^0 (1 - 0.25A_1 - 0.5A_4 - A_5)}. \end{aligned}$$

Учитывая, что общее давление в системе (P) равно одной атмосфере, получим:

$$P_i = n_i / [(n_{\text{O}_2}^0)^{\text{I}} + (n_{\text{O}_2}^0)^{\text{II}} + n_{\text{CH}_4}^0 (1 - 0.25A_1 - 0.5A_4 - A_5)].$$

Кинетику реакции исследовали в интервале температур: для реактора первой ступени $T^{\text{I}} = 670$ – 820°C , второй ступени $T^{\text{II}} = 600$ – 700°C , объемных скоростях $16\,000$ – $26\,000\ \text{ч}^{-1}$ и молярных соотношениях реагентов $[\text{CH}_4(0.312\text{--}0.536)] : [(\text{O}_2)^{\text{I}}(0.178\text{--}0.312)] : [(\text{O}_2)^{\text{II}}(0.116\text{--}0.267)]$ при условиях, обеспечивающих протекание реакции в кинетической области. Результаты экспериментального

Таблица 2. Результаты экспериментального исследования кинетических закономерностей реакции окислительного превращения метана в 1,4-бутандиол

№	$T_1, ^\circ\text{C}$	$T_2, ^\circ\text{C}$	$V, \text{ч}^{-1}$	$X, \%$	Выход ($A, \%$)		
					1,4-Бутандиола	Ацетилена	Этилена
1	770	600	19000	80.2	23.1	4.4	2.3
2	670	650	19000	63.3	15.9	2.9	1.5
3	750	650	19000	64.2	17.3	4.4	2.8
4	800	650	19000	72.8	22.3	5.9	3.9
5	800	700	25200	59.4	14.9	3.4	3.0
6	815	630	19000	68,3	19,8	4,8	2,7
7	800	630	18000	76.1	24.1	1.4	0.8
8	800	610	19000	77.5	20.5	2.2	1.1
9	750	600	16000	69.0	16.3	3.3	1.8
10	750	600	18000	76.1	20.3	4.1	2.1
11	730	600	20000	70.4	19.5	1.7	0.8
12	800	700	12600	62.4	15.4	1.3	0.9

Обозначения: V – объемная скорость.

исследования кинетических закономерностей протекания реакции представлены в табл. 2.

Таблица 3. Численные значения констант кинетической модели реакции окислительного превращения метана в 1,4-бутандиол

$\ln k_i^0, \ln K_i^0$	$E_i, Q_i, \text{ккал/моль}$	
$\ln k_1^0$	16.79	
$\ln k_2^0$	22.24	
$\ln k_3^0$	43.08	
$\ln k_4^0$	3.48	
$\ln k_5^0$	12.08	
$\ln k_6^0$	-16.43	
$\ln k_7^0$	38.93	
$\ln k_8^0$	-9.25	
$\ln k_9^0$	1.77	
$\ln K_1^0$	14.16	
$\ln K_2^0$	15.03	
$\ln k_{12}^0$	2.99	
$\ln k_{13}^0$	1.748	
$\ln k_{14}^0$	20.68	
$\ln k_{15}^0$	18.53	
$\ln k_{16}^0$	15.64	
$\ln k_{17}^0$	11.81	
$\ln k_{18}^0$	18.52	
$\ln k_{19}^0$	14.83	
	E_1	6.62
	E_2	30.34
	E_3	26.16
	E_4	16.28
	E_5	14.49
	E_6	4.47
	E_7	61.96
	E_8	0.47
	E_9	0.59
	Q_1	3.67
	Q_2	3.02
	E_{12}	11.58
	E_{13}	4.83
	E_{14}	5.80
	E_{15}	9.51
	E_{16}	5.72
	E_{17}	3.83
	E_{18}	4.91
	E_{19}	5.14

Расчет предэкспоненциальных множителей констант скоростей, значений энергий активации и теплот адсорбции кинетической модели проведен методами “скользящего допуска” и Пауэля с использованием программной системы “Поиск” [14], где целевая функция имела вид:

$$F = \min \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n \left(\frac{A_{ij}^{\text{экс}} - A_{ij}^{\text{рас}}}{A_{ij}^{\text{экс}}} \right)^2,$$

где $A_{ij}^{\text{экс}}$, $A_{ij}^{\text{рас}}$ – экспериментальные и расчетные значения выходов j -го компонента в i -м опыте, m – число экспериментов, n – число компонентов.

Численные значения параметров кинетической модели представлены в табл. 3. При этих численных значениях кинетических параметров относительная погрешность экспериментальных и расчетных данных не превышает 6%. Это свидетельствует о том, что разработанная кинетическая модель реакции окислительного превращения метана в 1,4-бутандиол достаточно хорошо описывает экспериментальные данные.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Каверин В.В. // Междунар. журн. прикладных и фундаментальных исследований. 2014. № 3 (ч. 2). С. 85.
2. Балов А., Станишевский М. // Хим. журн. 2011. № 9. С. 46.
3. Перспективы мирового спроса на 1,4-бутандиол: отрасл. обзор // АКПР, Сер. Химия и нефтепереработка. М., 2009. 32 с.

4. *Лебедев Н.Н.* Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. М.: Изд. Химия, 1981. С. 453.
5. *Платэ Н.А., Сливинский Е.В.* Основы химии и технологии мономеров: учеб. пособие. М.: Наука, МАИК – Наука/Интерпериодика, 2002. 696 с.
6. *Каверин В.В.* // Успехи современного естествознания. 2013. № 5. С. 125.
7. Патент США № SU 7,279,606 B1, 09.10.2007.
8. Патент США № SU 7,612,241 B1, 03.11.2009.
9. Патент США № SU 7,790,932 B1, 09.10.2010.
10. Патент. Способ получения 1,4-бутандиола. № а 2015 0106, I 20170005, 23.02.2017.
11. *Жоров Ю.М.* Расчеты и исследования химических процессов нефтепереработки. М.: Химия, 1973. 216 с.
12. *Панченков Г.М., Лебедев В.П.* Химическая кинетика и катализ. М.: МГУ, 1961. 552 с.
13. *Семенов Н.Н.* О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М.: Академия Наук СССР, 1958. 688 с.
14. *Шахтактинский Т.Н., Бахманов М.Ф., Келбалиев Г.И.* Методы оптимизации процессов химической технологии с программами для ЭВМ. Издательство “Элм”, Баку, 1985, 260 с.