

**МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН**

**НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ УЗБЕКИСТАНА
имени МИРЗО УЛУГБЕКА**

**На правах рукописи
УДК 544.3:544.4:128:542.943**

ФАЙЗУЛЛАЕВ ОДИЛЖОН ОЧИЛДИЕВИЧ

**КИНЕТИКА ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ КОНДЕНСАЦИИ МЕТАНА НА
КАТАЛИЗАТОРЕ $(\text{Mn}_2\text{O}_3)_x \cdot (\text{ZrO}_2)_y \cdot (\text{KCl})_z$ И ОПТИМИЗАЦИЯ
ПРОЦЕССА**

02.00.04-Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

Ташкент – 2010

Работа выполнена на кафедре физической химии и химической экологии Самаркандского государственного университета имени Алишера Навои

Научный руководитель: кандидат химических наук, доцент
Мурадов Кадир Мурадович

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Шарипов Хасан Туробович
кандидат химических наук, доцент
Асамов Мавзур Камилович

Ведущая организация: **Институт общей и неорганической химии АН РУз**

Защита состоится «____» _____ 2010 года в _____ часов на заседании Объединенного специализированного совета Д 067.02.09 при Национальном университете Узбекистана имени Мирзо Улугбека по адресу: 100174, г. Ташкент, Вузгородок, химический факультет, аудитория 225.
Тел: (998-71) 214-52-36, Факс: (998-71) 246-53-21, 246-02-24.
E-mail: rector@nuuz.uzsci.net

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Национального университета Узбекистана имени Мирзо Улугбека

Автореферат разослан «____» _____ 2010 г.

Ученый секретарь Объединенного специализированного совета

Х.И.Акбаров

1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ДИССЕРТАЦИИ

Актуальность работы. Республика Узбекистан считается одной из богатейших стран мира по запасам нефти и природного газа, на территории которой около 60 % добыча нефти и газа считается перспективной. По газодобыче Республика Узбекистан занимает 8 место в мире. На сегодняшний день на территории Республики разведаны свыше 190 нефтегазовых месторождений, 88 из которых эксплуатируются. Объем разведанных газовых запасов составляет 2,44 трлн. м³, из них 1,89 трлн. м³ находится в свободном виде, а остальная часть в попутных газах.

В Узбекистане бурными темпами развивается и сфера газопереработки. Работы в этом направлении проводятся в трех основных газоперерабатывающих комплексах: Мубарекском заводе газопереработки, «Шуртаннефтегаз» и Шуртанском газо-химическом комплексе.

Ведутся работы по выделению из природного газа ценных компонентов – этана, пропана, бутана и газового конденсата, из которых производятся малотоксичные моторные топлива, хладагенты и являются сырьевой базой для развития нефтехимической отрасли. Полученный газоконденсат используется для производства бензина, авиакеросина, дизельных и печных топлив; пропан-бутановая – фракция в качестве автомобильного топлива и хладагентов; а этан – как сырье для производства полиэтилена.

Несмотря на это основной объем добываемого природного газа используется в качестве горючего в различных отраслях народного хозяйства и экспортируется в качестве сырья. На сегодняшний день химически перерабатывается лишь 1,5-2,0 % добываемого природного газа. В то же время с уменьшением запасов нефти требуется производство альтернативного топлива из природного газа. В связи с этим в этом направлении уже выполнено не мало работ, среди которых наибольший интерес представляют работы, посвященные окислительной конденсации метана, позволяющей в одностадийном процессе синтезировать ценный продукт – этилен. Выполнено определенное количество исследований по получению C₂-углеводородов из метана одностадийным процессом, который отличается своей экономической эффективностью. Несмотря на это работы, проведенные в этом направлении все еще не достаточны. Для Республики Узбекистан, исходя из требований времени, актуальной проблемой являются выбор катализаторов, изучение закономерностей протекания реакции, моделирование и оптимизация процесса. Изучение механизма каталитических процессов, разработка математической модели и оценка ее адекватности являются актуальными с точки зрения разработки автоматической системы контроля и их оптимизации. Успех исследований, выполняемых в этом направлении во многом зависит от выбора оптимальных и специфичных катализаторов, а также проверки возможностей их применения. Поэтому в этой области проведены соответствующие работы, в том числе подобраны катализаторы и изучены кинетические закономерности процесса окислительной конденсации метана в условиях интегрального реак-

тора. Однако, сравнение экспериментальных данных, полученных в этих условиях, очень сложно и на их основании нельзя прийти к единому мнению по моделированию и оптимизации процесса. В связи с этим целесообразно изучить термодинамические закономерности одностадийного процесса получения ценнейшего сырья – этилена окислительной конденсацией метана, выбор специфичных и эффективных катализаторов, провести его моделирование и оптимизацию в условиях дифференциального реактора.

Степень изученности проблемы. Разработаны различные катализаторы и изучены кинетические закономерности реакции окислительной конденсации метана в условиях интегрального реактора, а также математические модели и выполнены работы по теоретической оптимизации. Изучена зависимость селективности конверсии кислорода и образования этилена от объемной скорости, температуры и объемного соотношения реагентов. На катализаторах различного состава, в том числе состава 34 % $\text{PbO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, 3-7 % $\text{Li}_2\text{O}/\text{MgO}$, $\text{SrO}/\text{La}_2\text{O}_3$, $\text{SrF}_2/\text{Sm}_2\text{O}_3$, WO_3/ZrO_2 изучен выход по C_2 -углеводородам, который составляет 19,6-25,8 % при селективности – 50,3-98,5 %. Несмотря на вышесказанное, оценка получаемых кинетических данных, полное изучение механизма процесса и его термодинамическое обоснование являются одной из актуальных задач, стоящих перед исследователями.

Связь диссертационной работы с тематическими планами НИР. Диссертационная работа выполнена в соответствии с планом НИР кафедры физической химии и химической экологии Самаркандского государственного университета им.А.Навои (ГН № 01910052214).

Цель исследования: Термодинамическое обоснование, изучение кинетических закономерностей реакции окислительной конденсации метана в условиях дифференциального реактора, моделирование и оптимизация процесса.

Задачи исследования:

- термодинамическое обоснование протекания реакции окислительной конденсации метана;
- изучение некоторых кинетических закономерностей процесса при различных парциальных давлениях исходных веществ и температурах на катализаторе $(\text{Mn}_2\text{O}_3)_x \cdot (\text{ZrO}_2)_y \cdot (\text{KCl})_z$, пропитанном на керамзит, в условиях дифференциального реактора;
- разработка модели реакции окислительной конденсации метана в зависимости от парциального давления исходных веществ и температуры в условиях дифференциального реактора;
- оптимизация процесса окислительной конденсации метана в условиях дифференциального реактора.

Объект и предмет исследования: Метан, кислород, природный газ, воздух, газ-носитель – азот, инертный газ – гелий, керамзит, катализаторы, монокарбид кальция, этилен, ацетилен, водород, монооксид углерода. Пред-

мет исследования – моделирование механизма и кинетики реакции окислительной конденсации метана.

Методы исследования. Исходя из цели и поставленных задач, нами использованы следующие методы исследования:

- термодинамический;
- кинетический;
- газохроматографический;
- статистические.

Гипотеза исследования. Предусматривается выявление механизма и моделирование течения окислительной конденсации метана на основе полученных кинетических закономерностей.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Термодинамическая оценка реакции окислительной конденсации метана в условиях дифференциального реактора показала, что она может протекать с 86 %-ным выходом (по продуктам).

2. Выбранное кинетическое уравнение адекватно описывает реакцию окислительной конденсации метана:

$$W = \frac{k \cdot K_{CH_4} \cdot P_{CH_4} \cdot K_{O_2} \cdot P_{O_2}}{(1 + K_{CH_4} \cdot P_{CH_4} + K_{O_2} \cdot P_{O_2})^2}.$$

3. Выбранные оптимальные условия окислительной конденсации метана на катализаторе $(Mn_2O_3)_x(ZrO_2)_y(KCl)_z$ обеспечивают ~20 % превращение его в этилен.

Научная новизна. Реакция окислительной конденсации метана термодинамически оценена по методу Кандинера и Бренклея. В условиях дифференциального реактора изучены ее некоторые кинетические закономерности на выбранном катализаторе $(Mn_2O_3)_x(ZrO_2)_y(KCl)_z$, на основе которых разработана математическая модель процесса и оценена её адекватность, а также выбраны оптимальные условия его проведения.

Научная и практическая значимость результатов исследования. В условиях дифференциального реактора определены некоторые кинетические закономерности реакции окислительной конденсации метана и на основе предложенных кинетических уравнений изучен ее механизм. Выбраны оптимальные условия протекания реакции. Это приводит к увеличению степени превращения метана в C_2 -углеводороды, обеспечивает высокую селективность катализатора, дает возможность для создания условий автоматизированной системы управления процессом.

Реализация результатов. Дифференциальный реактор, собранный для каталитической окислительной конденсации метана, внедрен для изучения других подобных реакций как окислительное хлорирование метана, а также некоторые результаты внедрены в учебный процесс.

Апробация работы. Результаты работы доложены на научных конференциях: «Проблемы развития химии и технологии органических соединений в Узбекистане» (Ташкент, 1998 г), «Аналитик кимё ва экология муаммолари»

(Научно-практическая конференция, Самарканд, 2000), «American Chemical Society National Meeting» (222nd – Chicago, IL, USA, 2001, 223rd – Orlando, FL, USA, 2002, 229th – San Diego, CA, USA, 2005), «The 39th IUPAC Congress and 86th Conference of the Canadian Society for Chemistry», (Ottawa, Canada, 2003), «Аналитик кимё фанининг долзарб муаммолари» (II-Республиканская научно-практическая конференция, Термез, 2005), «Нефть ва газ саноати кимёвий технологияларининг долзарб муаммолари» (Научно-практическая конференция, Карши, 2009), «Кимёнинг долзарб муаммолари» (Илмий-амалий конференцияси. – Самарканд: 2009) и на Семинаре первичной экспертизы диссертационных работ при Узбекском Национальном университете имени Мирзо Улугбека по специальности 02.00.04 – “Физическая химия” (Ташкент, 2010).

Опубликованность результатов. Полученные основные результаты по теме диссертации опубликованы в 16 научных работах, в том числе в 4 статьях и 12 материалах конференций.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из: введения, 4-х глав, выводов, списка использованной литературы (162) и приложений, изложена на 128 страницах, содержит 17 таблиц и 19 рисунков.

2. ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

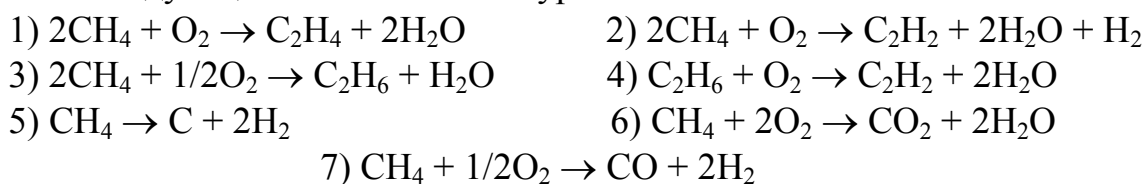
Во введении отражены актуальность и степень изученности проблемы, сформированы цель и задачи работы, приведены основные сведения, выносимые на защиту, научная и практическая новизна полученных результатов.

В первой главе приведен обзор литературы, посвященный изучению процесса окислительной конденсации метана. В этой части основное внимание уделено его кинетике, факторам, оказывающим влияние на него и его оптимизацию.

Во второй главе освещены методы исследования и анализа полученных газообразных продуктов реакции.

В третьей главе термодинамически оценен процесс окислительной конденсации метана. Известно, что прежде чем провести кинетические исследования, целесообразно получить сведения о составе смесей, полученных при окислительной конденсации метана. Такие сведения очень полезны с точки зрения выяснения механизма течения реакций и интерпретации кинетических закономерностей.

Известно, что процесс окислительной конденсации метана может быть изображен следующими химическими уравнениями:



Как видно из приведенной схемы, основные реакции протекают параллельно, а реакции получения этана и ацетилена из метана протекают последовательно.

Для определения равновесного состава веществ в смесях использовались значения $\lg K_p$, приведенные в литературе. Значения $\lg K_p$ для температур 1000, 1100 и 1200 К рассчитаны методом интерполяции (табл.1).

Таблица 1

Значения $\lg K_p$ компонентов, участвующих в окислительной конденсации метана при различных температурах

Т, К	Значения $\lg K_p$ для компонентов						
	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₂	H ₂ O	CO	CO ₂
700	0,957	-7,079	-3,402	-13,892	15,585	12,966	29,503
800	0,154	-6,690	-4,347	-11,795	13,290	11,933	25,826
900	-0,484	-6,399	-5,100	-10,170	11,499	11,126	22,966
1000	-1,001	-6,173	-5,711	-8,875	10,062	10,478	20,676
1100	-1,464	-5,961	-6,011	-7,799	8,872	9,896	18,809
1200	-1,867	-5,765	-6,457	-6,922	7,933	9,426	17,248
1300	-2,143	-5,632	-6,893	-6,179	7,062	9,037	15,927

Для определения мольных долей веществ, участвующих в реакции окислительной конденсации метана, был использован метод, предложенный Кандинером и Бренклеем.

Состав сложных смесей, находящихся в равновесии, является результатом одновременно протекающих нескольких реакций, он может быть рассчитан максимально просто и точно с помощью специально подобранных «ключевых» компонентов. Для этого составляется матрица, столбцы которой соответствуют химическим элементам, входящим в состав смеси, а строки – числу элементов в каждом компоненте. В соответствии с вышеприведенными уравнениями реакций число независимых компонентов равно 4. Поскольку подбор компонентов в известной степени является произвольным, то для упрощения последующих расчетов в качестве независимых компонентов выбраны следующие вещества: n_1 – CH₄; n_2 – O₂; n_3 – H₂O; n_4 – H₂. В качестве зависимых от них веществ выбраны n_5 – C₂H₄; n_6 – C₂H₂; n_7 – C₂H₆; n_8 – C.

Для расчетов использовались такие системы уравнений, в которых количество каждого зависимого компонента выражалось константой и количеством независимых компонентов, т.е.

$$n_5 = K_5 \cdot n_1^2 \cdot n_2 \cdot n_3^{-2}; \quad n_6 = K_6 \cdot n_1^2 \cdot n_2 \cdot n_3^{-2} \cdot n_4 \cdot \left(\frac{P}{N}\right);$$

$$n_7 = K_7 \cdot n_1^2 \cdot n_2^{1/2} \cdot n_3^{-1} \cdot \left(\frac{P}{N}\right)^{-1/2}; \quad n_8 = K_8 \cdot n_1 \cdot n_4^{-1}$$

где P – общее давление системы; N – общее равновесное мольное количество веществ смеси.

Расчеты производились методом последовательных приближений. При этом количество равновесных независимых компонентов смеси рассчитано на основе уравнений материального баланса реакций:

$$\begin{aligned} n_1 &= \nu_1 - 2n_5 - 2n_6 - 2n_7 - n_8; & n_2 &= \nu_2 - n_5 - n_6 - \frac{1}{2}n_7; \\ n_3 &= \nu_3 + 2n_5 + 2n_6 + n_7; & n_4 &= \nu_4 + n_6 + n_8. \end{aligned}$$

где ν_i – количество i -компонента, моль.

Расчеты проводились до тех пор, пока не была достигнута необходимая степень точности мольных концентраций исходных и конечных «ключевых» компонентов. Равновесный состав смеси рассчитан при различных температурах для 86 % степени превращения метана и соотношения - метан : кислород 1:1,2 (табл.2).

Таблица 2

Равновесный состав (моль) продуктов окислительной конденсации метана при различных температурах

Температура, К	Компоненты			
	$n_5 - C_2H_4$	$n_6 - C_2H_2$	$n_7 - C_2H_6$	$n_8 - C$
1000	0,150	0,050	0,065	0,080
1100	0,200	0,035	0,030	0,100
1200	0,175	0,030	0,010	0,250

По данным табл.2 рассчитана степень превращения метана в продукты (табл.3).

Таблица 3

Степень превращения метана (%) в продукты при различных температурах

Температура, К	Степень превращения метана в продукты, (в %)			
	C_2H_4	C_2H_2	C_2H_6	C
1000	30	10	13	8
1100	40	7	6	10
1200	35	6	2	25

На основе полученных результатов можно отметить, что окислительная конденсация метана протекает по вышеуказанному механизму и равновесные концентрации веществ в смеси определены указанным ранее методом. Как видно из табл.3, степень превращения метана в этилен выше, чем в другие продукты и с повышением температуры проходит через максимум. Результаты опытов также подтверждают протекание ряда параллельных и последовательных реакций в процессе окислительной конденсации метана. На основе выше изложенного можно заключить, что окислительная конденсация метана протекает термодинамически.

Четвертая глава посвящена изучению кинетики окислительной конденсации метана в условиях дифференциального реактора и разработке его адекватных кинетических уравнений.

Изучению кинетических закономерностей окислительной конденсации метана предшествовало исследование ее макрокинетических закономерностей. При этом учитывалось влияние линейной скорости потока исходных газов и величины размера катализатора на степень превращения метана в этилен, а также влияние температуры ($973 \div 1023$ К) и парциального давления ($P_{CH_4} = 0,017 \div 0,033$ МПа, $P_{O_2} = 0,010 \div 0,014$ МПа) исходных газов на линейную скорость. Изменение линейной скорости осуществлялось посредством уменьшения объемной скорости. При объемной скорости $55,8 \div 83,7$ моль/кг.кат.час линейная скорость соответствует $1,3 \div 6,2$ см/сек. Постоянство относительной объемной скорости поддерживалось за счет загрузки катализатора в реактор.

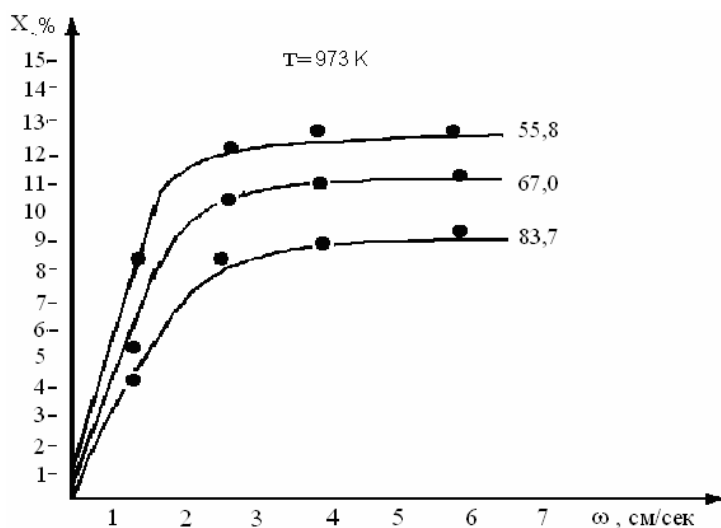


Рис.1. Зависимость степени превращения метана от линейной скорости газового потока при 973 К

Продукты реакции в потоке анализировались методом газовой хроматографии. На основе полученных результатов изучена зависимость степени превращения метана в этилен от линейной скорости (рис.1). Как видно из него, при увеличении линейной скорости от 1,3 до 2,2 см/сек во всех значениях изучаемого предела объемной скорости степень превращения метана в этилен возрастает. Дальнейший рост линейной скорости не приводит

к заметному изменению степени превращения. Изучено влияние внутренней диффузии, объемной скорости ($55,8 \div 83,7$ моль/кг.кат.час), температуры ($973 - 1023$ К), парциального давления метана (0,033 МПа) при постоянной линейной скорости (4,0 мл/сек) на кинетику исследуемой реакции. При этом размеры частиц катализатора варьировались от $0,5 \div 1$ до $4 \div 6$ мм. Полученные результаты представлены в табл.4, из которых видно, что в изученных пределах объемной скорости и при уменьшении размера частиц катализатора от $4 \div 6$ до $2 \div 4$ мм степень превращения метана в этилен увеличивается. Изменение размера частиц катализатора от $2 \div 4$ до $0,5 \div 1$ мм на степень превращения заметного влияния не оказывает, что указывает на то, что процессы переноса взаимодействующих веществ во внутрь гранул катализатора не оказывают заметного влияния на кинетику изучаемой реакции.

Таким образом, в пределах температуры 973-1023 К при линейной скорости газового потока не ниже 2,2 см/сек на катализаторе

$(\text{Mn}_2\text{O}_3)_x(\text{ZrO}_2)_y(\text{KCl})_z$, пропитанном на керамзит, с размером частиц от 0,5 до 4,0 мм окислительная конденсация метана в присутствии молекулярного кислорода протекает в кинетической области.

Таблица 4

Влияние размера частиц катализатора на степень превращения метана в этилен ($P_{\text{CH}_4} = 0,033 \text{ МПа}$, $P_{\text{O}_2} = 0,014 \text{ МПа}$, $P_{\text{общ}} = 0,1 \text{ МПа}$)

Т, К	Объемная скорость, моль/кг.кат.час	Размер частиц катализатора, мм			
		4÷6	2÷4	1÷2	0,5÷1
		Степень превращения метана в этилен, %			
973	55,8	10,8	13,9	13,8	13,5
	67,0	8,7	11,3	11,5	11,0
	83,7	6,3	9,0	8,9	9,2
998	55,8	12,8	16,0	16,3	15,9
	67,0	9,5	13,0	12,8	13,3
	83,7	7,5	11,1	11,0	10,8
1023	55,8	17,0	19,5	19,6	19,3
	67,0	13,4	16,5	16,2	16,5
	83,7	10,6	13,3	13,0	13,4

В данной кинетической области проведены специальные эксперименты для определения условий работы дифференциального реактора.

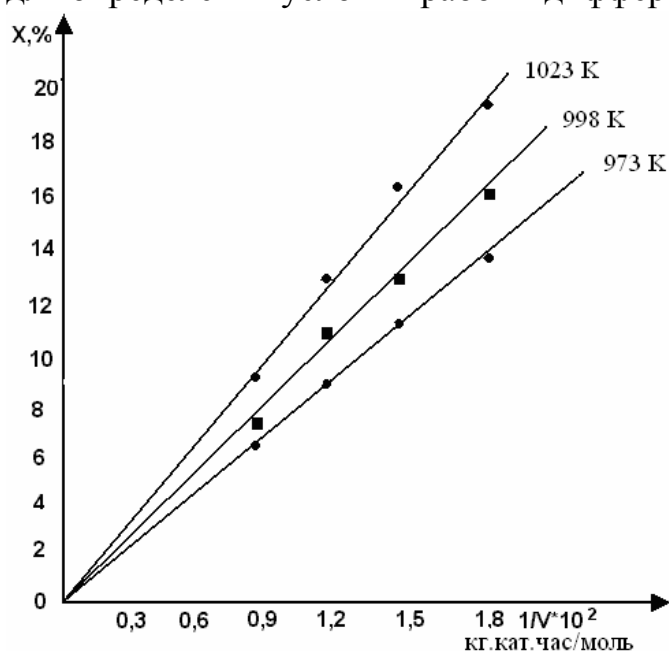


Рис.2. Зависимость степени превращения метана в этилен от условного времени контакта при различных температурах ($P_{\text{CH}_4} = 0,033 \text{ МПа}$, $P_{\text{O}_2} = 0,014 \text{ МПа}$, $P_{\text{общ}} = 0,1 \text{ МПа}$)

указанных условиях.

Изучение влияния парциального давления метана и кислорода на кинетику процесса окислительной конденсации метана. Влияние парциального давления реагентов на взаимодействие метана с молекулярным ки-

Из графика (рис.2.), видно, что с увеличением температуры при всех изученных значениях удельной объемной скорости степень превращения метана в этилен линейно возрастает.

Отсюда можно заключить, что окислительная конденсация метана протекает в условиях дифференциального реактора.

Все опыты по изучению кинетических закономерностей окислительной конденсации метана в условиях дифференциального реактора проводились в выше-

слородом изучалось при изменении давления (P_i) одного и постоянстве давления второго компонента. В необходимых случаях объемная скорость потока газовой смеси поддерживалась постоянной посредством ввода в реакционную среду гелия. Постоянство удельной объемной скорости при введении метана в реакционную среду и изменении его парциального давления поддерживалось изменением вводимого количества катализатора, как указано выше. Удельная объемная скорость подачи метана поддерживалась в пределах 55,8 - 112,3 моль/кг.кат.час, что обеспечивало условия работы дифференциального реактора в выбранном температурном интервале. Эксперименты проводились при линейной скорости газового потока – 4,0 см/сек и размерах частиц катализатора – 2÷3 мм. Результаты изучения влияния парциального давления метана на процесс его окислительной конденсации при различных температурах и постоянной линейной скорости приведены в табл.5.

Таблица 5

Результаты исследования влияния парциального давления метана на процесс окислительной конденсации при различных удельных объемных скоростях и температурах ($P_{\text{общ}} = 0,1 \text{ МПа}$; $P_{\text{O}_2} = 0,014 \text{ МПа}$)

Удельная объемная ско- рость метана, моль/кг.кат.час	P_{CH_4} , МПа	Степень превращения метана в этилен, %			Скорость образования этилена, моль/кг.кат.час		
		T, K					
		973	998	1023	973	998	1023
55,8	0,017	8,9	11,6	15,5	4,96	6,47	8,64
67,0	0,017	7,3	9,0	13,0	4,89	6,03	8,71
83,7	0,017	5,4	7,5	10,0	4,51	6,28	8,37
112,3	0,017	4,0	4,3	7,0	4,49	4,83	7,86
55,8	0,025	10,8	13,2	17,5	6,02	7,36	9,76
67,0	0,025	9,0	10,8	14,2	6,03	7,23	9,51
83,7	0,025	6,7	8,8	11,2	5,60	7,36	9,37
112,3	0,125	5,0	5,4	7,8	5,62	6,06	8,75
55,8	0,033	13,8	16,4	19,5	7,70	8,92	10,88
67,0	0,033	11,3	13,2	16,4	7,57	9,98	11,05
83,7	0,033	9,0	11,1	13,0	7,53	9,21	10,88
112,3	0,033	6,5	7,0	9,2	7,29	7,86	10,33

Как видно из полученных результатов, в изученных условиях дифференциального реактора степень превращения метана в этилен зависит от условного времени его контакта с катализатором и при всех изученных значениях парциального давления величина коэффициента корреляции соответствует $r \geq 0,97$.

В пределах удельной объемной скорости 55,8-112,3 моль/кг.кат.час, изученных температурных пределах и при увеличении парциального давления метана от 0,017 МПа до 0,033 МПа его степень превращения в этилен

линейно растет. Это свидетельствует о том, что скорость реакции прямо пропорциональна парциальному давлению метана. В свою очередь увеличение температуры обеспечивает рост выхода продуктов.

Независимо от того, что применяемые катализаторы процесса различны, эти зависимости соответствуют сведениям, приводимым в литературе, так как С-Н связь в молекуле метана взаимодействует с кислородом, находящимся на поверхности катализатора и в результате образуются радикалы $\cdot\text{CH}_3$, из которых, в свою очередь, образуются молекулы этана. Чем больше молекул метана, тем больше вероятность образования $\cdot\text{CH}_3$ -радикалов.

Также изучено влияние парциального давления кислорода, применяемого в качестве исходного вещества в реакции окислительной конденсации метана. Вначале были проведены опыты по выяснению роли кислорода в механизме реакции. Для этого в реактор подавали только метан и показано, что если в составе катализатора отсутствует кислород, то реакция окислительной конденсации не протекает, и в составе продуктов отсутствуют этилен и этан. В случаях присутствия кислорода в составе катализатора образуется этилен, что подтверждено многочисленными опытами. Если в реакционную газовую смесь не вводится кислород, то реакция окислительной конденсации продолжается до тех пор, пока не израсходуется кислород, входящий в состав катализатора. Отсюда следует, что кислород, входящий в состав Mn_2O_3 , является основным его источником, обеспечивающим реакцию окислительной конденсации, который в последствии регенерируется за счет кислорода газовой фазы. Для обоснования этого предположения проводили опыты, изменяя количество Mn_2O_3 в составе катализатора, при уменьшении последнего в составе катализатора выход этилена в реакционной смеси уменьшался. Галогениды щелочных металлов, введенные в состав катализатора, увеличивают количество слабосвязанного с кристаллической решеткой кислорода и соответственно вероятность образования этилена. В случае добавления KCl наблюдается наибольший выход углеводородов C_2 . Замена KCl на KBr приводит к уменьшению конверсии метана в C_2 -углеводороды. Продукты окислительной конденсации, образующиеся при добавлении в состав катализатора KCl , состоят главным образом из этилена. Повышение эффективности катализаторов обусловлено не только подавлением центров глубокого окисления, но и участием радикалов $\text{Cl}\cdot$ в некоторых стадиях окислительной конденсации метана. Появление этих радикалов в результате высокотемпературного разложения хлорида и их взаимодействия с молекулами CH_4 дает частицы $\text{CH}_3\cdot$. Радикалы $\text{Cl}\cdot$ могут также отрывать водород от C_2H_6 , что способствует дегидрированию этана в этилен. Таким образом, промотирующий эффект KCl включает взаимодействие с катализатором и появление новых частиц, активных в разрыве С-Н связей в углеводородах. Этим объясняется добавление в состав катализатора KCl .

Влияние кислорода на реакцию окислительной конденсации метана изучалось при общем давлении 0,1 МПа, температурном интервале 973-1023 К и парциальном давлении кислорода 0,010, 0,012 и 0,014 МПа (табл. 6).

На основе данных таблицы можно заключить, что при превращении метана в этилен, закономерности влияния P_{O_2} и температуры соответствует влиянию P_{CH_4} и T , т.е. степень превращения метана в этилен линейно возрастает. В целом, увеличение парциального давления метана и кислорода, а также температуры (973-1023 К) приводит к возрастанию степени превращения. Это интерпретируется уменьшением условного времени контакта метана с катализатором. Полученные результаты дали возможность оптимизации P_{CH_4} , P_{O_2} , T по площади поверхности, пропитанного на керамзит катализатора $(Mn_2O_3)_x \cdot (ZrO_2)_y \cdot (KCl)_z$, оценить энергию активации, механизм реакции и вывода кинетического уравнения реакции окислительной конденсации метана.

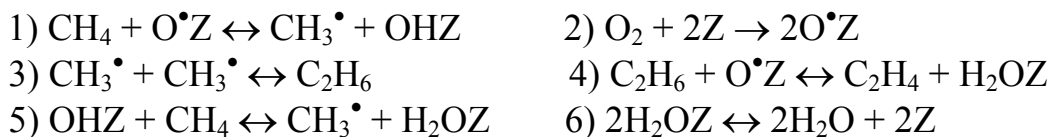
Таблица 6

Результаты исследования влияния парциального давления кислорода на процесс окислительной конденсации метана при различных удельных объемных скоростях и температурах ($P_{общ} = 0,1$ МПа; $P_{CH_4} = 0,033$ МПа)

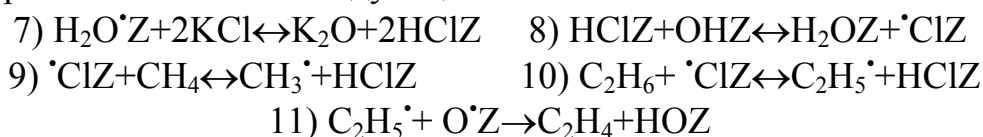
Удельная объемная ско- рость метана, моль/кг.кат.час	P_{O_2} , МПа	Степень превращения метана в этилен, %			Скорость образования этилена, моль/кг.кат.час		
		Т, К					
		973 К	998 К	1023К	973 К	998 К	1023К
55,8	0,010	8,8	11,2	13,5	4,91	6,25	7,73
67,0	0,010	7,9	10,0	12,5	5,29	6,70	8,37
83,7	0,010	6,0	7,5	9,4	5,02	6,28	7,95
112,3	0,010	4,2	5,5	6,5	4,72	6,18	7,30
55,8	0,012	10,7	13,0	16,0	5,97	7,25	8,93
67,0	0,012	9,2	11,5	14,2	6,16	7,70	9,51
83,7	0,012	7,0	8,5	10,6	8,86	7,11	8,87
112,3	0,012	5,5	7,0	8,2	6,18	7,86	9,21
55,8	0,014	13,8	16,4	19,5	7,70	8,92	10,88
67,0	0,014	11,3	13,2	16,4	7,57	9,98	11,05
83,7	0,014	9,0	11,1	13,0	7,53	9,21	10,88
112,3	0,014	6,5	7,0	9,2	7,29	7,86	10,33

Выбор кинетического уравнения и оценка его адекватности. Из выше приведенных данных видно, что с повышением парциального давления метана и кислорода в смеси выход этилена увеличивается. Это дает возможность утверждать, что независимо от состава применяемого катализатора, образование этилена из метана протекает по единому механизму. Исходя из

этого нами рекомендован нижеследующий механизм образования продуктов реакции окислительной конденсации метана:



Вышеприведенная схема предусматривает применение в качестве катализатора оксидные системы. При введении в состав применяемого катализатора галогенидов щелочных и щелочно – земельных металлов существенно увеличивается выход целевых продуктов (этана и этилена). Процесс образования C_2 -углеводородов при добавлении указанных галогенидов в состав катализатора можно описать следующим способом:



где Z- вакантный активный центр катализатора.

Для интерпретации полученных экспериментальных данных необходимо найти кинетическое уравнение, удовлетворяющее изменению параметров (скорость реакции, константа скорости реакции, адсорбционные коэффициенты и парциальные давления) в широком интервале.

На основе представлений о механизме реакции можно получить кинетическое уравнение, включающее в себя константы скоростей элементарных стадий и адсорбционные коэффициенты. Поскольку принимаемые представления о механизме реакции основаны на предположениях, то в зависимости от вида выбранного механизма для одной реакции можно получить различные кинетические уравнения. После определения кинетических параметров этих уравнений можно судить о том, какое из них удовлетворяет экспериментальные данные. С учетом вышесказанного выбраны следующие кинетические уравнения для окислительной конденсации метана и рассчитаны соответствующие параметры. Уравнения и вычисленные значения параметров для температуры 1023 К приведены в табл.7.

Проверена адекватность выбранных уравнений, приведенных в таблице 7. В качестве критерия адекватности кинетических уравнений принято выполнение следующего условия:

$$\sum_{i=1}^n (W_{\text{экспер}} - W_{\text{теор}})^2 \Rightarrow \min$$

Поскольку предложенные уравнения являются нелинейными, с математической точки зрения их решение может быть бесконечным. С кинетической точки зрения найдено решение этих уравнений на основе экспериментальных данных в пределах изменения кинетических параметров. Значения предложенных кинетических уравнений, т.е. константа скорости реакции k,

коэффициенты адсорбции K_{O_2} , K_{CH_4} вычислены на основе P_{O_2} , P_{CH_4} и W с использованием программы «НЕЛИН-НЬЮТЗ».

Значения вычисленных кинетических констант и коэффициентов адсорбции использовались для определения скорости реакции образования этилена с помощью различных кинетических уравнений. Также вычислены скорости и значения констант адсорбции образования этилена для разных температур различными кинетическими уравнениями.

Таблица 7

Значения скоростей образования этилена при 1023 К

Уравнения	P_{CH_4} , МПа	W, моль/кг.кат.час		s, %	Константа и коэффициенты
		Практ.	Теорет.		
$W = \frac{k \cdot K_{CH_4} \cdot P_{CH_4} \cdot K_{O_2} \cdot P_{O_2}}{(1 + K_{CH_4} \cdot P_{CH_4} + K_{O_2} \cdot P_{O_2})}$	0,033	10,78	11,83	9,71	$k = 22,67$
	0,025	9,35	9,32	0,28	$K_{CH_4} = 24,66$
	0,017	8,39	6,61	21,23	$K_{O_2} = 3,24$
$W = \frac{k \cdot K_{CH_4} \cdot P_{CH_4} \cdot K_{O_2} \cdot P_{O_2}}{(1 + K_{CH_4} \cdot P_{CH_4} + K_{O_2} \cdot P_{O_2})^2}$	0,033	10,78	10,86	0,78	$k = 64,42$
	0,025	9,35	9,64	2,83	$K_{CH_4} = 64,52$
	0,017	8,39	7,74	4,76	$K_{O_2} = 3,37$
$W = \frac{k \cdot K_{CH_4} \cdot P_{CH_4} \cdot K_{O_2} \cdot P_{O_2}}{K_{CH_4} \cdot P_{CH_4} + K_{O_2} \cdot P_{O_2}}$	0,033	10,78	12,09	12,13	$k = 367,17$
	0,025	9,35	9,16	2,00	$K_{CH_4} = 1,00$
	0,017	8,39	6,23	25,69	$K_{O_2} = 13,65$

где W – скорость реакции; k – константа скорости реакции; K_{CH_4} и K_{O_2} – коэффициенты адсорбции метана и кислорода; P_{CH_4} и P_{O_2} – парциальное давление метана и кислорода.

Из исследованных трех уравнений уравнение

$$W = \frac{k \cdot K_{CH_4} \cdot P_{CH_4} \cdot K_{O_2} \cdot P_{O_2}}{(1 + K_{CH_4} \cdot P_{CH_4} + K_{O_2} \cdot P_{O_2})^2}$$

оказалось адекватным для процесса, оно подтвердило экспериментальные значения и при этом относительная ошибка не превышает 5 %.

Оценка энергии активации реакции окислительной конденсации метана. Из литературных данных известно, что энергия активации полного окисления метана составляет $E_a \sim 250$ кДж/моль. Это значение обеспечивает течение полного окисления метана при определенных условиях. При этом энергия активации разрыва связи углерод-водород в молекуле метана составляет $E_a \sim 84$ кДж/моль.

Введение в состав катализатора солей, содержащих хлорид ионы, способствует уменьшению энергии активации до ~ 16 кДж/моль. При этом реакция протекает по радикальному механизму. Поэтому определение энергии активации E_a реакции окислительной конденсации метана в присутствии катализатора $(Mn_2O_3)_x(ZrO_2)_y(KCl)_z$ дает ценные сведения при оценке его эффективности и механизма реакции. Для данного катализатора оценилась

энергия активации реакции окислительной конденсации метана, которая оказалась равной 35,55 кДж/моль. Это показывает высокую эффективность выбранного катализатора для разрыва связи С-Н. В то же время опытным путем доказано, что при непрерывном использовании его в течении 100 часов каталитическая активность не снижается. Эти сведения могут служить основой для рекомендации катализатор состава $(\text{Mn}_2\text{O}_3)_x(\text{ZrO}_2)_y(\text{KCl})_z$, нанесенного на керамзит, как эффективный для окислительной конденсации метана.

Оптимизация процесса окислительной конденсации метана. Пользуясь уравнением

$$W = \frac{k \cdot K_{\text{CH}_4} \cdot P_{\text{CH}_4} \cdot K_{\text{O}_2} \cdot P_{\text{O}_2}}{(1 + K_{\text{CH}_4} \cdot P_{\text{CH}_4} + K_{\text{O}_2} \cdot P_{\text{O}_2})^2}$$

адекватно описывающим кинетику окислительной конденсации метана были рассчитаны оптимальные условия проведения процесса. На основании вычисленных адсорбционных коэффициентов и константы скорости был проведен расчет скорости реакции при различных значениях парциальных давлений исходных веществ (табл.7).

Пользуясь расчетными данными, построен график зависимости скорости реакции от парциальных давлений метана и кислорода (рис.3 и рис.4). Как видно из рис.3, в изучаемом диапазоне температур зависимость скорости реакции от парциальных давлений исходных веществ имеет экстремальный характер, скорость образования этилена прямо пропорциональна температуре и обратно пропорциональна парциальному давлению метана. Из рис.3 видно,

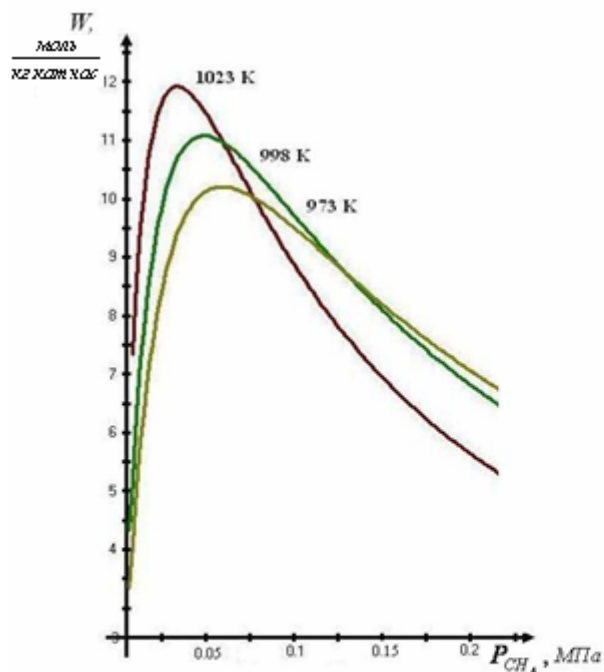


Рис.3. Зависимость скорости реакции от парциального давления метана ($P_{\text{общ}} = 0,1 \text{ МПа}$, $P_{\text{O}_2} = 0,014 \text{ МПа}$)

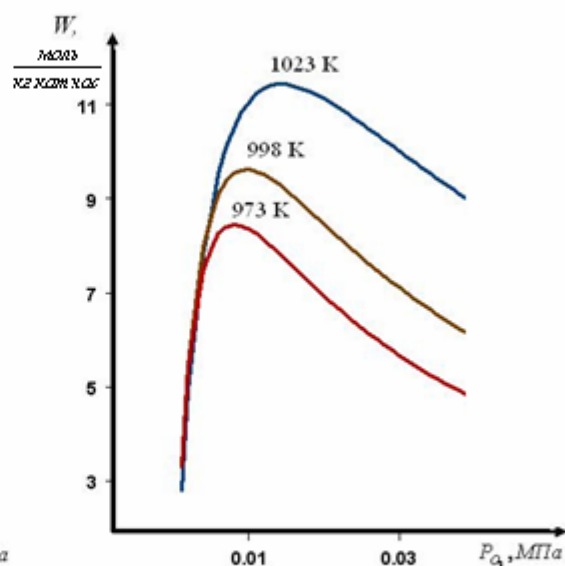


Рис.4. Зависимость скорости реакции от парциального давления кислорода ($P_{\text{общ}} = 0,1 \text{ МПа}$, $P_{\text{CH}_4} = 0,038 \text{ МПа}$)

что наибольшей скорости реакции (12,0 моль/кг.кат.час) достигается при парциальном давлении метана равной 0,038 МПа.

Схожие закономерности наблюдались и при изучении влияния парциального давления кислорода (рис.4). Наиболее оптимальных результатов было достигнуто при температуре 1023 К и парциальном давлении кислорода 0,014 МПа. Анализируя вышеприведенные результаты можно констатировать, что наиболее оптимальными условиями проведения реакции являются $P_{CH_4} = 0,038 \text{ МПа}$ и $P_{O_2} = 0,014 \text{ МПа}$.

Согласно уравнению реакции образования этилена из метана и кислорода стехиометрическое соотношение равно 2:1. Однако, как показали расчеты, в случае использования предложенного катализатора это соотношение равняется 2,7:1. Это объясняется тем, что адсорбционный коэффициент метана значительно меньше адсорбционного коэффициента кислорода. Высокое значение адсорбционного коэффициента кислорода указывает, что на поверхности катализатора идет процесс хемосорбции.

В условиях, рассчитанных с помощью предложенного кинетического уравнения ($T=1023 \text{ К}$, объемная скорость 55,8 моль/кг.кат.час, $P_{CH_4} = 0,038 \text{ МПа}$, $P_{O_2} = 0,014 \text{ МПа}$) скорость образования этилена равна 11,8 моль/кг.кат.час.

3. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Методом Кандинера и Бренклея рассчитан термодинамически равновесный состав продуктов реакции окислительной конденсации метана. Показано, что с повышением температуры в составе продуктов реакции мольные доля кокса увеличивается, этилена проходит через экстремум, а ацетилен и этана уменьшаются.

2. Разработан газoadсорбционный хроматографический метод определения состава продуктов окислительной конденсации метана с погрешностью $\pm(3 - 5) \%$ отн. при совместном присутствии и изменении концентраций метана, этана и этилена в широких пределах.

3. Изучены макрокинетические закономерности процесса окислительной конденсации метана в присутствии молекулярного кислорода при изменении объемной скорости газового потока, температуры и размеров катализатора. При этом определены параметры, дающие возможность протекания реакции в кинетической области ($T=973\div 1023$ К; $P_{CH_4} = 0,017\div 0,033$ МПа; $P_{O_2} = 0,010\div 0,014$ МПа; объемная скорость $55,8\div 112,3$ моль/кг.кат.час; линейная скорость $\omega \geq 3,2$ см/сек; размеры катализатора $0,5\div 4$ мм) и определена область, обеспечивающая условия дифференциального реактора реакции окислительной конденсации метана при изменении удельной объемной скорости и температуры в широких пределах ($T=973\div 1023$ К; $55,8\div 112,3$ моль/кг.кат.час).

4. В условиях дифференциального реактора изучено влияние парциальных давлений метана и кислорода на скорость окислительной конденсации метана в присутствии оксидного катализатора состава $(Mn_2O_3)_x(ZrO_2)_y(KCl)_z$, пропитанного на керамзит. Установлено, что увеличение парциальных давлений метана ($P_{CH_4} = 0,017\div 0,033$ МПа) и кислорода ($P_{O_2} = 0,010\div 0,014$ МПа) в газовой смеси приводит к росту скорости образования этилена.

5. На основе экспериментальных и литературных данных предложены различные варианты кинетических уравнений реакции окислительной конденсации метана и оценены их адекватности. Среднеквадратичные отклонения скоростей реакций образования этилена, найденных экспериментально и рассчитанных по выбранному кинетическому уравнению, не превышают 5 %. На основе значений констант кинетических уравнений рассчитана энергия активации процесса ($E_a = 35,55$ кДж/моль).

6. На основе адекватного кинетического уравнения выбраны оптимальные условия проведения окислительной конденсации метана: $T=1023$ К ($t=750^\circ\text{C}$); $P_{CH_4}=0,038$ МПа; $P_{O_2}=0,014$ МПа; объемная скорость $55,8$ моль/кг.кат.час; линейная скорость $2,2$ см/сек; размеры катализатора $2\div 4$ мм. Скорость образования этилена в этих условиях составило $11,8$ моль/кг.кат.час.

4. СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ

1. Файзуллаев Н.И., Файзуллаев О.О. Кинетика и механизм окислительной конденсации метана.//«Ўзбекистонда органик бирикмалар кимёси ва технологиясини ривожлантириш муаммолари» мавзuidaги илмий-техникавий анжуман материаллари тўплами. –Тошкент: 1998. –95-97 б.
2. Мурадов К.М., Файзуллаев О.О., Файзуллаев Н.И., Мухамадиев Н.К., Юсупов Д.Ю. Газохроматографическое исследование кинетики реакции окислительной конденсации метана.//«Аналитик кимё ва экология муаммолари». Илмий-амалий конференция материаллари тўплами.–Самарканд: 2000. –С.92-94.
3. Мурадов К.М., Файзуллаев О.О., Файзуллаев Н.И., Юсупов Д.Ю. Макрокинетические закономерности реакции окислительной конденсации метана.// Узбекский химический журнал. –Ташкент. 2001, –№3. –С.38-39.
4. Мурадов К.М., Файзуллаев О.О., Файзуллаев Н.И., Юсупов Д.Ю. Кинетика реакции окислительной конденсации метана на нанесенных оксидных катализаторах.//Узбекский химический журнал, - Ташкент. 2001, –№4. –С.33-35.
5. Fayzullaev O.O., Muradov K.M., Marupov M.M. Optimization of composition of catalyst for oxidative condensation.//Abstracts of the American Chemical Society, 222nd National Meeting, August 26-30, –Chicago: 2001, Anyl. –P.112.
6. Fayzullaev O.O., Muradov K.M. Study of macrokinetic objective laws of reaction of oxidative condensation of methane.//Abstracts of the American Chemical Society, 222nd National Meeting, August 26-30, –Chicago 2001, Anyl. -P.142.
7. Файзуллаев О.О. Метаннинг оксиконденсация реакциясини термодинамик баҳолаш.//Ёш кимёгар, Ёш олимлар ва иқтидорли талабаларнинг маколалар тўплами.–Самарқанд: №3, 2001,67-68 б.
8. Fayzullaev O.O., Muradov K.M., Fayzullaev N.I. Synthesis of ethylene from methane on pield catalysts.//Book of abstracts of the 223nd ACS National Meeting, April 7-11, 2002. –Orlando, Florida, USA., Catl. –P.54.
9. Fayzullaev O.O., Muradov K.M., Fayzullaev N.I. Mechanism of rection of oxidative condensation of methane.//Book of abstracts of the 223nd ACS National Meeting, April 7-11, 2002. –Orlando, Florida, USA., Catl. –P.69.
10. Мурадов К.М., Файзуллаев Н.И., Файзуллаев О.О. Технология получения этилена реакцией окислительной конденсации метана.//Химическая промышленность. –Санкт-Петербург. 2003, т.80, –№6,–С.269-272.
11. Fayzullaev N.I., Fayzullaev O.O. One-phasic synthesis of ethylene from methane.//The 39th IUPAC Congress and 86th Conference of the Cana-

- dian Chemical Society. August 10-15, 2003, –Ottawa, Canada, OR.12. – P.-P039 (185).
12. Файзуллаев Н.И., Файзуллаев О.О. Кинетические закономерности реакции окислительной конденсации метана на нанесенных оксидных катализаторах.//Химическая промышленность.–Санкт-Петербург.2004,т.81,–№4, –С.204-207.
 13. Fayzullaev O.O. Gas-chromatographic research products of oxidative coupling of methane.// Book of abstracts of the 229thACS National Meeting, March 13-17, 2005. –San-Diego, Calofornia, USA., Anyl. –P.163.
 14. Файзуллаев О.О., Муродов Қ.М. Метаннинг окисконденсация реакциясининг кинетик қонуниятларини ўрганиш.//Нефть ва газ саноати кимёвий технологияларининг долзарб муаммолари. Илмий-амалий конференциянинг мақолалар тўплами. – Қарши: 2009. –37 б.
 15. Файзуллаев О.О., Муродов К.М., Файзуллаев Н.И., Шодиев А. Выбор оптимальных кинетических условий окислительной конденсации метана.//Кимёнинг долзарб муаммолари. Илмий-амалий конференциясининг материаллари. – Самарқанд: 2009. 82 б.
 16. Файзуллаев О.О., Муродов К.М., Файзуллаев Н.И. Некоторые вопросы механизма окислительной конденсации метана.//Кимёнинг долзарб муаммолари. Илмий-амалий конференциясининг материаллари. – Самарқанд: 2009. 84 б.

Благодарность. Автор выражает глубокую признательность заведующему кафедрой «Физической химии и химической экологии» СамГУ, профессору Нурали Курбаналиевичу Мухамадиеву и доценту Нормуроду Ибодуллаевичу Файзуллаеву за постоянные научные консультации и всестороннюю помощь, оказанную при выполнении диссертационной работы.

Кимё фанлари номзоди илмий даражасига талабгор Файзуллаев Одилжон Очилдиевичнинг 02.00.04 – “Физик кимё” ихтисослиги бўйича “Метаннинг $(\text{Mn}_2\text{O}_3)_x \cdot (\text{ZrO}_2)_y \cdot (\text{KCl})_z$ катализаторида оксидланишли конденсацияланиши кинетикаси ва жараёни оптималлаштириш” мавзусидаги диссертациясининг

РЕЗЮМЕСИ

Таянч (энг муҳим) сўзлар: термодинамика, катализ, макрокинетика, кинетика, дифференциал реактор, хроматографик анализ, катализатор, кинетик модель, модель адекватлиги, тезлик константаси, адсорбция коэффициенти, парциал босим, ҳарорат.

Тадқиқот объектлари: Табиий газ, ҳаво, ташувчи газ – азот, инерт газ – гелий, керамзит, катализатор, кальций монокарбид, тоза ҳолдаги метан, этилен, ацетилен, водород, углерод монооксиди.

Ишнинг мақсади: Метаннинг оксидланишли конденсацияланиш реакциясини термодинамик асослаш, дифференциал реактор шароитида кинетик қонуниятларни ўрганиш ва улар асосида жараёни моделлаштириш ва оптималлаштириш.

Тадқиқот методлари: термодинамик, кинетик, газ хроматографик, статистик усуллар.

Олинган натижалар ва уларнинг янгиликлари: дифференциал реактор шароитида метаннинг оксидланишли конденсацияланиш реакцияси кинетик қонуниятлари ва тавсия этилган кинетик тенгламалар асосида реакция механизми аниқланган. Реакция боришининг мақбул шароити ишлаб чиқилган.

Амалий аҳамияти: Олинган натижалар метаннинг C_2 -углеводородларига айланиш унумини ошириш, катализаторнинг юқори селективлигини таъминлаш, жараённинг автоматик бошқарув тизимини яратиш имкониятини беради.

Татбиқ этиш даражаси ва иқтисодий самарадорлиги: ишлаб чиқилган усул ва кинетик моделлар бир босқичда метандан қимматли хомашё – этилен олиш имкониятини беради.

Қўлланилиш (фойдаланиш) соҳаси: физикавий кимё, кинетика ва катализ, нефть-газ кимёси.

РЕЗЮМЕ

диссертации Файзуллаева Одилжона Очилдиевича на тему: “Кинетика окислительной конденсации метана на катализаторе $(\text{Mn}_2\text{O}_3)_x \cdot (\text{ZrO}_2)_y \cdot (\text{KCl})_z$ и оптимизация процесса ” на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – “Физическая химия”

Ключевые слова: термодинамика, катализ, макрокинетика, кинетика, дифференциальный реактор, хроматографический анализ, катализатор, кинетическая модель, адекватность модели, константа скорости, коэффициенты адсорбции, парциальное давление, температура.

Объекты исследования: природный газ, воздух, газ-носитель – азот, инертный газ – гелий, керамзит, катализатор, монокарбид кальция, метан, этилен, ацетилен, водород, монооксид углерода.

Цель работы: термодинамическое обоснование реакции окислительной конденсации метана, изучение кинетических закономерностей в условиях дифференциального реактора, моделирование и оптимизация процесса на основе полученных данных.

Методы исследования: термодинамический расчет, кинетический расчет, газовая хроматография, статистические методы.

Полученные результаты и их новизна: в условиях дифференциального реактора изучены кинетические закономерности окислительной конденсации метана и на основании предложенных уравнений выявлен механизм реакции. Определены оптимальные условия проведения процесса.

Практическая значимость: полученные результаты дают возможность повысить степень превращения метана в C_2 -углеводороды, селективность катализатора, а также разработать системы автоматического управления процессом.

Степень внедрения и экономическая эффективность: разработанный метод и кинетические модели дают возможность получать ценный продукт – этилен одностадийным процессом.

Область применения: физическая химия, кинетика и катализ, нефтегазовая химия.

RESUME

Thesis of Fayzullaev Odiljon Ochildiyeovich on the scientific degree competition of the candidate of sciences in chemistry on speciality 02.00.04 – “Physical chemistry”, subject: “Kinetics of the oxidative coupling of methane on $(\text{Mn}_2\text{O}_3)_x \cdot (\text{ZrO}_2)_y \cdot (\text{KCl})_z$ catalyst and optimization of the process”

Key words: thermodynamics, catalysis, macrokinetics, kinetics, differential reactor, chromatographic analysis, catalyst, kinetic model, adequateness of the model, rate constant, adsorption constant, partial pressure.

Subject of research: natural gas, air, gas carrier - nitrogen, inert gas - helium, kermazite, catalyst, calcium monocarbide, methane, ethylene, acetylene, hydrogen, carbon mono-oxide.

Purpose of work: to base the oxidative coupling of methane thermodynamically to study kinetic law in the differential reactor condition and to model and to optimize the process on the basis of the obtained results.

Methods of research: thermodynamic calculations, kinetic calculations, gas-chromatography, statistical methods.

The results obtained and their novelty: kinetic regularities of the oxidative coupling (condensation) of methane in the differential reactor conditions have been studied and on the basis of recommended equations reaction mechanism was established. The optimal conditions of the process were elaborated.

Practical value: the obtained results give chance to increase the conversion degree of methane to C_2 -hydrocarbons, catalysts selectivity and elaborate the system of automatic control of the process.

Degree of embed and economic effectivity: the elaborated method and kinetic models will give chance to synthesis of valuable product ethylene by one-stage process.

Field of application: physical chemistry, kinetics and catalysis, petroleum-gas chemistry.

Разрешено к печати 03.04.2010 г.
Формат бумаги 60х84 1/16. Заказ № 017. Тираж 100 экз.

Отпечатано в типографии Самаркандского государственного университета.
140104, Самарканд, Университетский бульвар, 15