

УДК 547:544.42/43

## ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ КОНДЕНСАЦИЯ МЕТАНА В С<sub>2</sub>-УГЛЕВОДОРОДЫ И КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИЕ ПРОДУКТЫ НА МОДИФИЦИРОВАННОМ ПРИРОДНОМ КЛИНОПТИЛОЛИТЕ

А.М.Алиев, Ф.В.Алиев, К.И.Матиев, У.А.Мамедова

*Институт катализа и неорганической химии им. акад. М.Нагиева  
Национальной АН Азербайджана*

*e-mail: [Itphct@itphct.ab.az](mailto:Itphct@itphct.ab.az)*

*AZ 1143 Баку, пр.Г.Джавида, 113; e-mail: [fikret.eliyev@gmail.ru](mailto:fikret.eliyev@gmail.ru)*

*Изучена каталитическая активность модифицированного природного цеолита в реакции окислительной конденсации метана. На основе экспериментальных исследований установлено, что модифицированный катионами Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Li<sup>+</sup> и Mn<sup>2+</sup>, Li<sup>+</sup>, Ni<sup>2+</sup> природный клиноптилолит проявляет высокую активность в вышеуказанной реакции.*

**Ключевые слова:** *этилен, ацетилен, 1,4-бутандиол, конденсация, метан.*

Природный газ является одним из основных первичных энергоносителей и источников получения химического сырья. Это является главной причиной большого интереса ко всему комплексу вопросов, связанных с его ресурсами, добычей, транспортировкой и переработкой. Практически все реализованные в промышленном масштабе пути переработки природного газа в химические продукты основаны на сложном энерго- и капиталоемком процессе его предварительного превращения в синтез-газ, что ограничивает масштабы его использования. Перспективным способом переработки метана является процесс его каталитической окислительной конденсации (ОКМ) в С<sub>2</sub>-углеводороды [1].

Несмотря на многообразие имеющихся теоретических возможностей превращения метана, наибольший интерес исследователей и производителей в последнее время привлекают следующие процессы:

1. Получение синтез-газа;
2. Каталитическое превращение метана в этилен - окислительная конденсация метана;
3. Прямое каталитическое окисление метана в кислородсодержащие продукты - спирты и формальдегид.

Процессы химической переработки метана в ценные продукты (этилен, ацетилен) в большинстве случаев находятся

в исследовательской стадии или существуют в лабораторных вариантах [2,3].

Разработка процесса прямого каталитического окисления метана в кислородсодержащие продукты, в частности 1,4-бутандиол, началась еще в начале XX столетия. Несмотря на то, что этот процесс термодинамически возможен при атмосферном давлении и комнатной температуре, до сих пор не удалось подобрать эффективные катализаторы. Поэтому в настоящее время этот процесс проводят без катализатора при высоких давлениях, однако выходы полезных продуктов невелики. Следовательно, данный процесс не является в настоящее время перспективным для промышленной реализации [4].

Остановимся подробнее на наиболее привлекательном методе превращения метана - окислительной конденсации метана, в результате которого открывается возможность получения таких продуктов, как этилен, ацетилен и 1,4-бутандиол, которые находят широкий спектр применения в органическом синтезе. Анализ литературных материалов показал, что количество работ по использованию высококремнеземных, а также природных цеолитов в процессе окислительной конденсации метана незначительно.

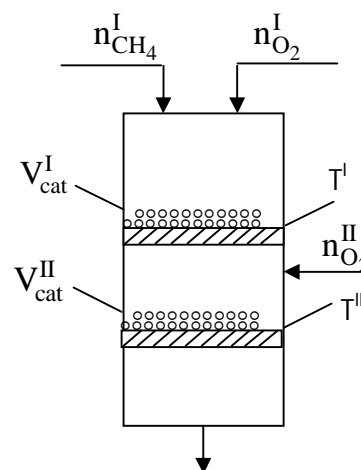
Учитывая все вышеизложенное, в данной работе проводилась окислительная конденсация метана (ОКМ) с использованием в качестве катализаторов природного цеолита клиноптилолита (с силикатным модулем равным  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=10.8$ ), модифицированного ионами металлов (8%  $\text{Ca}^{2+}$ , 8%  $\text{Mg}^{2+}$ , 7%  $\text{Li}^+$  и 8%  $\text{Mn}^{2+}$ , 7%  $\text{Li}^+$ , 8%  $\text{Ni}^{2+}$ ), с целью получения таких ценных продуктов, как этилен, ацетилен и кислородсодержащее соединение -1,4-бутандиол.

Катализаторы для обеих реакций были приготовлены методом ионообмена. Модифицирование цеолита катионами элементов осуществлялось растворами хлоридов соответствующих металлов. Перед модифицированием катионами металлов природный клиноптилолит dealюминировался посредством кислотной обработки (0.1 N HCl). После ионного обмена катализатор отфильтровали, промывали и сушили 2 часа при температуре  $125^\circ\text{C}$ .

Работа была осуществлена в двух одинаковых кварцевых реакторах (рис.1). Аналитическая часть включает два газовых хроматографа, которые непосредственно соединены к выходу реактора. В каждый реактор загружали по  $0.5 \text{ см}^3$  катализатора с размером частиц 0.25-0.63мм и активировали его в токе воздуха в течение 2-х часов при  $750^\circ\text{C}$ . В опытах использовали метан со степенью чистоты 99.6%. Процесс осуществлялся в интервале температур 600-

$800^\circ\text{C}$  и объемной скорости  $V=16000-25200 \text{ ч}^{-1}$ , соответственно. Анализ продуктов реакции осуществлялся газо-хроматографическим методом. Также анализ реагентов и продуктов реакции проводили хроматографическим методом на хроматографе марки Agilent 7890A GC с массовым спектрометром марки Agilent 5975 MSD.

Результаты реакции ОКМ в этилен, ацетилен на синтезированном катализаторе представлены в таблице 1. Из таблицы видно, что на выход продуктов существенное влияние оказывает температура реакции, объёмная скорость подачи реакционной смеси.



**Рис.1.** Схематическое изображение реактора окислительной конверсии метана:  $V_{\text{cat}}^I$ ,  $V_{\text{cat}}^II$ ,  $T^I$ ,  $T^II$ ,  $n_{\text{O}_2}^I$ ,  $n_{\text{CH}_4}^I$  и  $n_{\text{O}_2}^II$  - объемы катализатора, температуры и скорости подачи: кислород, метан в первой и второй секциях соответственно.

**Таблица 1.** Результаты исследований по подбору активного катализатора

№	Катализатор	$T^1, ^\circ\text{C}$	$T^2, ^\circ\text{C}$	X, % метана	Выход, %			
					$\text{C}_2\text{H}_4$	$\text{C}_2\text{H}_2$	$\text{C}_2\text{H}_6$	$\text{CO}_2$
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	Клиноптилолит (8.68)	800	600	19.9	5.93	7.50	0.6	5.4
2	Морденит	800	600	5.4	1.3	1.79	0.3	1.7
3	Клиноптилолит (10.8)HCl	800	600	27.7	6.21	7.10	0.5	13.1
4	Морденит (9.6) HCl	800	600	10.9	2.89	3.65	0.2	4.16
5	Кл.(10.8)Mg(5%)	800	600	36.4	5.64	7.17	0.2	22.8
6	Кл.(10.8) Mg(7%)	800	600	40.2	7.35	7.67	0.2	24.3

7	Кл.(10.8)Mg(10%)	800	600	41.0	7.28	8.40	0.3	24.8
8	Кл.(10.8)Ca(5%)	800	600	35.9	6.64	7.72	0.25	20.5
9	Кл.(10.8)Ca(7%)	800	600	39.8	7.84	8.95	0.3	22.1
10	Кл.(10.8)Ca(10%)	800	600	40.7	8.34	9.40	0.4	22.1
11	Кл.(10.8)Ca(5%) Li(3%)	800	600	51.1	12.82	11.75	0.5	25.6
12	Кл.(10.8)Ca(5%) Li(5%)	800	600	52.2	13.31	12.37	0.5	25.4
13	Кл.(10.8)Ca(5%) Li(7%)	800	600	53.0	13.80	13.35	0.6	24.9
14	Кл.(10.8)Ca(7%) Li(3%)	800	600	58.8	14.31	12.59	0.65	30.8
15	Кл.(10.8)Ca(7%) Li(5%)	800	600	54.9	14.98	13.94	0.67	24.83
16	Кл.(10.8)Ca(7%) Li(7%)	800	600	58.2	17.51	14.55	0.81	25.0
17	Кл.(10.8)Ca(10%) Li(3%)	800	600	51.5	15.70	9.63	0.64	25.1
18	Кл.(10.8)Ca(10%) Li(5%)	800	600	53.5	16.37	9.73	0.57	26.83
19	Кл.(10.8)Ca(10%) Li(7%)	800	600	53.8	16.73	10.86	0.9	24.94
20	Кл.(10.8)Mn(5%)	800	600	29,7	6.78	6.72	0.41	14.9
21	Кл.(10.8)Mn(7%)	800	600	32.8	7.61	6.79	0.42	17.4
22	Кл.(10.8)Mn(10%)	800	600	36.3	8.37	6.53	0.50	19.9
23	Кл.(10.8) Li(5%) Mg(3%)	800	600	47,0	9,2	7.3	0.8	29.4
24	Кл.(10.8) Li(5%) Mg(5%)	800	600	40,7	12.1	8.1	0.74	19.3
25	Кл.(10.8) Li(7%) Mg(7%)	800	600	31,3	11.6	7.6	0.73	10.9
26	Кл.(10.8) Mg(5%) Mn(7%)	800	600	38,8	7.3	6.8	0.54	23.9
27	Кл.(10.8) Mg(7%) Mn(7%)	800	600	41,2	10.9	8.3	0.62	20.83
28	Кл.(10.8) Ca(5%) Li(7%) Mg(5%)	800	600	65.0	26.0	13.0	0.7	24.9
29	Кл.(10.8) Ca(8%) Li(7%) Mg(5%)	800	600	68.2	19.1	13.1	0.76	34.86
30	Кл.(10.8) Ca(8%) Li(5%) Mg(8%)	800	600	73.0	20.4	13.2	0.63	38.3
31	Кл.(10.8) Ca(8%) Li(7%) Mg(8%)	800	600	79.8	25.0	9.7	0.56	43.97

Из данных таблицы следует, что из не модифицированных цеолитов относительно высокую каталитическую активность в рассматриваемой реакции проявляет

природный клиноптилолит (оп. 1-4). Причем увеличение силикатного модуля приводит к увеличению каталитической активности клиноптилолита (оп. 1-2).

Введение катионов магния и кальция в деалюминированный клиноптилолит с силикатным модулем равным 10.8, повышает активность катализатора (оп. 5-10). Наилучшие результаты достигаются при введении в клиноптилолит 10.0 мас.% кальция (оп. 10). В присутствии ионов лития каталитическая активность клиноптилолита, модифицированного катионами кальция, повышается (оп. 11-19), что можно объяснить уменьшением доли глубокого окисления метана. Катализаторы приготовленные на основе клиноптилолита с силикатным модулем 10.8 и катионов марганца менее активны по сравнению с катализаторами содержащими ионы кальция и лития (оп. 20-22). Введение ионов лития в магнийсодержащий клиноптилолит также повышает каталитическую активность (оп. 23-25) по сравнению с клиноптилолитом, содержащим только ионы магния (оп. 5-7), что можно объяснить уменьшением доли глубокого окисления метана. Клиноптилолит, содержащий ионы магния и марганца (оп. 26-27), имеет относительно высокую активность по сравнению с катализаторами, содержащими только катионы магния (оп. 5-7), что можно объяснить улучшением распределения активных центров на поверхности катализатора при введении в клиноптилолит катионов марганца.

Оптимальное распределение активных центров на поверхности катализатора для реакции окислительного превращения метана в этилен и ацетилен достигается при модифицировании природного клинопти-

лолита с силикатным модулем равным 10.8 катионами кальция, магния и лития (оп. 28-31). Путем варьирования концентраций катионов найден оптимальный состав катализатора - Кл(10.8) Са (8.0%) Li (7.0%) Mg (8.0%) (оп. 31).

Бутандиол-1,4 является ценным продуктом органического синтеза. В промышленности бутандиол-1,4 синтезируют из ацетилена и формальдегида через бутиндиол-1,4. Обе стадии процесса являются каталитическими и протекают под давлением, что значительно удорожает себестоимость бутандиола-1,4. С этой точки зрения получение бутандиола-1,4 более экономичным методом путем прямого каталитического окислительного превращения метана при атмосферном давлении представляет большой практический интерес. Для осуществления этой реакции нами синтезированы модифицированные цеолитные катализаторы на основе природного клиноптилолита с силикатным модулем-10.8. Активность этих катализаторов исследована в двухступенчатом реакторе, со ступенчатой подачей кислорода.

Результаты исследований по подбору активного катализатора для реакции окислительного превращения метана в бутандиол-1,4 (BD) представлены в таблице 2. Из данных таблицы следует, что из синтезированных образцов катализаторов относительно высокую активность проявляет природный клиноптилолит, модифицированный катионами марганца, лития и никеля.

**Таблица 2.** Окислительная конденсация метана в  $C_2$ -углеводороды и 1,4-бутандиол (BD) на модифицированном клиноптилолите

Катализатор	$T^{1*}, ^\circ C$	$T^{2*}, ^\circ C$	$V, ч^{-1}$	X %	Выход		
					$A_{BD}\%$	$A_{C_2H_2}\%$	$A_{C_2H_4}\%$
Кл.(10.8)Mn	815	600	16000	36.3	2.6	14.9	1.3
	815	600	16000	35.7	2.2	14.8	1.5
	815	630	19000	29.7	2.0	13.5	1.0
Кл.(10.8) Ni-Li-Mg	800	600	19000	53.8	8.0	11.5	2.8
	800	700	16000	66.3	8.7	7.0	2.1

	800	600	19000	46,3	6,2	4,7	1,9
Кл.(10.8) Mn-Li-Ni	770	600	19000	80.2	23.1	4.4	2.3
	670	650	19000	63.3	15.9	2.9	1.5
	750	650	19000	64.2	17.3	4.4	2.8
	800	650	19000	72.8	22.3	5.9	3.9
	800	700	25200	59.4	14.9	3.4	3.0

В таблице также приводятся различные ионные комбинации ( $Mn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Li^+$ ,  $Mg^{2+}$ ) модифицирования природного цеолита клиноптилолита, но как следует из таблицы, оптимальный выход 1,4-бутандиола 23.1% достигается в случае клиноптилолита, модифицированного ионами  $Mn^{2+}$ ,  $Li^+$  и  $Ni^{2+}$ . При температуре  $770^0$  С в первом реакторе, объемной скорости  $19000$  ч<sup>-1</sup>, при температуре  $600^0$  С во втором реакторе, селективность 1,4-бутандиола составляет **23,1 %** при конверсии метана 80.2 % .

Рассмотрев вышеизложенный каталитический процесс окислительной конденсации метана, можно с уверенностью сказать, что для этого процесса (получения этилена, ацетилен и 1,4-бутандиола) целесообразно проводить исследования в присутствии катализатора, приготовленного на основе природного цеолита клиноптилолита, модифицированного различными ионами металлов ( $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Li^+$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Li^+$  и  $Ni^{2+}$ ).

**Данная работа выполнена при финансовой поддержке Фонда Развития Науки при Президенте Азербайджанской Республики (Грант № EIF/GAM-1-2011-2(4)-26/19/4).**

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Galanov S.I., Kurina L.N., Kursina I.A. et al. Ethylene synthesis by catalytic conversion of natural gas. // 3th International Conference on Petroleum Chemistry. Tomsk. 1997. V.2. P. 135-136.
2. Миначев Х.М., Усачев Н.Я., Удут В.Н., Ходалов Ю.С. Окислительная конденсация метана - новый путь синтеза этана, этилена и других углеводородов. // Успехи химии. 1988. Т. L VII. вып.3. С.385-404.
3. Черный И.Р. Производство сырья для нефтехимических синтезов. М.: Химия. 1983. с.336.
4. Пат. 2102372. РФ . 1998.

**METANIN MODİFİKASIYA OLUNMUŞ TƏBİİ KLİNOPTİLOLİT ÜZƏRİNDƏ  
C<sub>2</sub>-KARBOHİDROGENLƏRİNƏ VƏ OKSİGENSAXLAYAN MADDƏLƏRƏ  
OKSIDLƏŞDİRİCİ KONDENSLƏŞMƏSİ**

*A.M.Əliyev, F.V.Əliyev, K.İ.Mətiyev, Ü.Ə.Məmmədova*

*Metanın oksidləşdirici kondensləşməsi reaksiyasında modifikasiya olunmuş təbii klinoptilolit katalitik aktivliyi öyrənilmişdir. Müəyyən olunmuşdur ki, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Li<sup>+</sup> və Mn<sup>2+</sup>, Li<sup>+</sup>, Ni<sup>2+</sup> kationları ilə modifikasiya olunmuş klinoptilolit bu reaksiyada yüksək aktivlik göstərir.*

*Açar sözlər: etilen, asetilen, 1,4-butandiol, kondensləşmə, metan.*

**OXIDATIVE CONDENSATION OF METHANE INTO C<sub>2</sub> HYDROCARBONS AND  
OXYGEN-CONTAINING PRODUCTS ON MODIFIED NATURAL CLINOPTILOLYTE**

*A.M.Aliyev, F.V.Aliyev, K.I.Matiev, U.A.Mamedova*

*Catalytic activity of the modified natural zeolites has been studied in the oxidative coupling reaction of methane. It has been established on the basis of experimental studies that the natural clinoptilolyte modified by Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Li<sup>+</sup> and Mn<sup>2+</sup>, Li<sup>+</sup>, Ni<sup>2+</sup> cations shows higher activity in the reaction.*

*Keywords: ethylene, acetylene, 1,4-butanediol, condensation, methane.*

*Поступила в редакцию 29.07.2014.*