

УДК 541.128.3

Окислительная димеризация метана: кинетика, математическое моделирование и оптимизация процесса на La/Ce катализаторах

**В. А. Махлин, М. В. Подлесная, А. Г. Дедов, А. С. Локтев,
Н. О. Тельпуховская, И. И. Моисеев**

ВЛАДИЛЕН АБРАМОВИЧ МАХЛИН — кандидат технических наук, старший научный сотрудник, заведующий лабораторией промышленного катализа ФГУП «НИФХИ им. Л.Я. Карпова». Область научных интересов: гетерогенный катализ, математическое моделирование, аппаратурно-технологическое оформление процессов. E-mail makhlin@bk.ru

МАРИЯ ВЛАДИМИРОВАНА ПОДЛЕСНАЯ — младший научный сотрудник ФГУП «НИФХИ им. Л.Я. Карпова». Область научных интересов: математическое моделирование, аппаратурно-технологическое оформление каталитических процессов. E-mail podlesnaya@bk.ru

АЛЕКСЕЙ ГЕОРГИЕВИЧ ДЕДОВ — доктор химических наук, член-корреспондент РАН, профессор, заведующий кафедрой общей и неорганической химии Российского государственного университета нефти и газа им. И.М. Губкина (ОНХ РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина). Область научных интересов: катализ, аналитическая химия, экология. E-mail genchem@gubkin.ru

АЛЕКСЕЙ СЕРГЕЕВИЧ ЛОКТЕВ — доктор химических наук, профессор кафедры ОНХ РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина. Область научных интересов: катализ, превращение легких алканов. E-mail al57@rambler.ru

НАТАЛЬЯ ОЛЕГОВНА ТЕЛЬПУХОВСКАЯ — аспирантка кафедры ОНХ РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина. Область научных интересов: катализ, превращения легких алканов. E-mail genchem@gubkin.ru

ИЛЬЯ ИОСИФОВИЧ МОИСЕЕВ — доктор химических наук, академик, профессор кафедры ОНХ РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина. Область научных интересов: химия благородных металлов, нефтехимия, катализ в органическом синтезе, гомогенный катализ, химия кластеров и кластерный катализ, промышленное использование катализа. E-mail ilya.moiseev@mail.ru

105064 Москва, ул. Воронцово поле, 10, НИФХИ им. Л.Я. Карпова.

117917 Москва, Ленинский просп., 65, РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина.

В условиях сокращения мировых запасов нефти природный газ привлекает все большее внимание как альтернативный источник сырья для нефтехимических производств. Традиционные методы переработки метана в жидкие углеводороды осуществляются через сложные многостадийные процессы, протекающие при высоких давлениях и температурах. Реализация таких процессов сопряжена с большими капиталовложениями.

Более рациональными представляются одностадийные методы переработки метана в этилен, в частности, метод окислительной димеризации метана, осуществляемый при давлении, близком к атмосферному [1, 2].

Реакция окислительной димеризации метана

Прежде всего, отметим большой интерес исследователей к процессу окислительной димеризации метана, о чем свидетельствует огромное количество публикаций [см., например, 1, 3—10].

В одной из ранних работ [11] описано получение этана и этилена из метана при поочередном напуске метана и воздуха на оксиды металлов переменной валентности, нанесенные на Al_2O_3 в количестве 5—10%. Катализаторы MnO/Al_2O_3 и CdO/Al_2O_3 при температуре 800 °С обеспечивали 10—11%-ную конверсию метана при селективности 40—45%. Аналогичные процессы разрабатывались фирмами «Atlantic Richfield Co.» [13, 14] и «Union Carbide» [16]. Катализаторами служили оксиды, способные аккумулировать кислород, например, оксиды празеодима [16, 17], тербия [18] и церия [19].

Возможность проведения реакции окислительной димеризации метана в непрерывном режиме впервые была реализована с использованием катализаторов 34% PbO/Al_2O_3 [20], 3—7% Li_2O/MgO [21], оксидов РЗЭ [22]. Сравнительно высокий выход C_2 -углеводородов — 19,6% при селективности 50,3% был достигнут на катализаторе Li_2O/MgO [21], а наибольшая селективность

92,8—98,5% получена на катализаторе Sm_2O_3 при 700 °С, конверсия метана составила 1—5% [22].

Можно выделить три основные группы наиболее активных катализаторов окислительной димеризации метана:

— оксиды *d*- и некоторых *p*-элементов-металлов с переменной степенью окисления, например, марганца и свинца;

— оксиды щелочных и щелочноземельных металлов;

— оксиды редкоземельных элементов.

Эффективны также комбинации этих катализаторов, в том числе на носителях различной природы. Так, например, выход продуктов окислительной димеризации метана 25,8% был достигнут на катализаторе $\text{SrO}/\text{La}_2\text{O}_3$ при 800—850 °С (селективность 85,6%) [24] и 19% — на катализаторе 50% $\text{SrF}_2/\text{Sm}_2\text{O}_3$ при 800 °С (конверсия метана 34%) [25]. На гидроксилатапите максимальный выход углеводородов C_2 (этилен, этан) при 750 °С составил 22% [24].

Предложены активные катализаторы на основе сверхкислот WO_3/ZrO_2 в качестве носителей [26]. Методом пропитки на них наносили Eu или Ce вместе с Li_2CO_3 либо Ce или Mn совместно с NaCl. Выход C_2 -углеводородов на катализаторах первого типа составил 18%. Катализатор устойчиво работает более 100 ч. Катализаторы второго типа обеспечивают больший выход продуктов, но они быстро дезактивируются.

В РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина совместно с НИФХИ им. Л.Я. Карпова и ИОНХ РАН им. Н.С. Курнакова в течение ряда лет проводятся исследования процесса окислительной димеризации метана с использованием катализаторов на основе оксидов редкоземельных металлов, синтезированных в том числе из промышленно выпускаемых нитратных растворов РЗЭ [2, 27—31]. Показано, что при сочетании каталитически более активного в процессе димеризации метана оксида лантана и менее активного оксида церия достигается синергический эффект в отношении выхода продуктов C_{2+} (этилен, этан, пропилен, пропан). Показано также, что катализатор, содержащий смесь оксидов La и Ce (9:1 мол.), нанесенную на плавный MgO (периклаз), может эффективно функционировать более 100 ч.

Накопленные к настоящему времени данные позволяют оптимистично оценивать перспективы практической реализации процесса получения этилена окислительной димеризацией метана. Однако для определения оптимального режима и разработки аппаратного оформления процесса необходимо знание о кинетических закономерностях этой реакции.

Кинетическая модель окислительной димеризации метана

Методика эксперимента

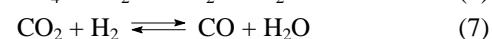
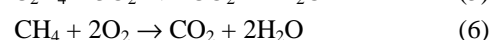
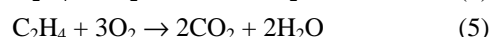
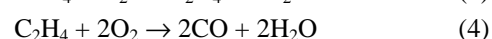
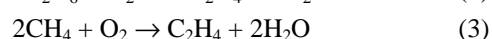
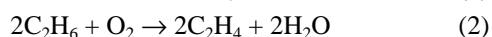
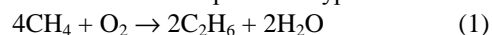
Кинетические исследования проводили на лабораторной установке с реактором проточного типа. Реактор представляет собой кварцевую трубку (длина 650 мм, внутренний диаметр 8 мм), снабженную подвижной

термопарой для измерения продольного профиля температур. Слой катализатора La-Ce/MgO (крупность частиц 0,25—0,50 мм, навеска 0,1—0,5 г) помещали в зону температурного плато реактора. На входе в реактор, а также перед слоем катализатора и после него укладывали слой кварцевой ваты, обеспечивающий гашение свободных радикалов. Такая конструкция реактора позволяет свести к минимуму вклад газофазных реакций. В качестве исходного сырья использовали смешиваемые в потоке кислород (чистота 99,999 % об.) и метан (чистота 99,99 % об., поставщик — ОАО «Московский газоперерабатывающий завод»).

Условия проведения процесса: атмосферное давление, температура в пределах 700—860 °С, объемное соотношение метан: кислород в пределах 2—7, скорость подачи газовой смеси 1—15 л/ч. Продукты реакций идентифицировали методом хромато-масс-спектрометрии (хромато-масс-спектрометр Automass-150 фирмы «Delsi-Nermag», Франция). Количественный анализ осуществляли методом газо-жидкостной хроматографии. Разделение компонентов проводили на трех колонках (длина 2 м), заполненных соответственно порпаком-Q, цеолитом NaX или алюмогелем, модифицированным карбонатом натрия. Детектор — катарометр, газ-носитель — гелий. Полученные результаты представлены в табл. 1

Построение кинетической модели процесса

Анализ данных табл. 1 показывает, что в условиях эксперимента конверсия реагентов и селективность по C_{2+} изменяются в широких пределах: метана — от 1 до 35%, кислорода — от 4 до 98%, селективность — от 30 до 70 %. Для описания полученных данных была предложена следующая система стехиометрических уравнений:



В соответствии с этой схемой кинетическая модель процесса, осуществляемого в проточном реакторе, представляет собой систему дифференциальных уравнений, описывающих скорости расходования реагентов и образования продуктов в реакциях (1—7):

$$\frac{dy_{\text{CH}_4}}{d\tau} = -4k_1 \cdot p \cdot C_{\text{O}_2} - 2k_3 \cdot p \cdot C_{\text{O}_2} - k_6 \cdot p \cdot C_{\text{O}_2}$$

$$\frac{dy_{\text{O}_2}}{d\tau} = -k_1 \cdot p \cdot C_{\text{O}_2} - k_2 \cdot p^2 \cdot C_{\text{O}_2} \cdot C_{\text{C}_2\text{H}_6} - k_3 \cdot p \cdot C_{\text{O}_2} - 2k_4 \cdot p^2 \cdot C_{\text{O}_2} \cdot C_{\text{C}_2\text{H}_4} - 3k_5 \cdot p^2 \cdot C_{\text{O}_2} \cdot C_{\text{C}_2\text{H}_4} - 2k_6 \cdot p \cdot C_{\text{O}_2}$$

$$\frac{dy_{\text{C}_2\text{H}_4}}{d\tau} = 2k_2 \cdot p^2 \cdot C_{\text{O}_2} \cdot C_{\text{C}_2\text{H}_6} + k_3 \cdot p \cdot C_{\text{O}_2} - k_4 \cdot p^2 \cdot C_{\text{O}_2} \cdot C_{\text{C}_2\text{H}_4} - k_5 \cdot p^2 \cdot C_{\text{O}_2} \cdot C_{\text{C}_2\text{H}_4}$$

Таблица 1

Результаты кинетических исследований процесса окислительной димеризации метана

Опыт	CH ₄ /O ₂	t, °C	Подано, мл/ч			Получено, мл/ч									
			CH ₄	O ₂	N ₂	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	N ₂	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	CO ₂	CO	O ₂	H ₂
1	3,6	716	13577	3771	43	13352	4	33	43	0	0	91	60	3641	139
2	3,6	790	13427	3730	42	12716	24	148	42	0	4	237	118	3168	216
3	5,3	790	13244	2499	46	12689	19	136	46	0	4	158	75	2115	163
4	3,4	800	8242	2424	43	7562	36	117	43	2	2	243	119	2095	178
5	3,4	838	10107	2973	55	8673	154	227	55	8	10	433	185	1845	68
6	3,4	855	9153	2692	50	7700	181	213	50	14	9	406	190	1535	170
7	2,9	806	2325	802	47	1992	33	30	47	2	1	123	75	423	74
8	2,9	810	2299	793	48	1990	29	28	48	2	1	115	71	451	71
9	2,9	818	2328	803	50	1947	43	30	50	3	1	135	88	370	75
10	3	830	2335	778	42	1868	71	29	42	4	1	171	81	269	78
11	3	840	2310	770	49	1822	71	28	49	4	1	165	110	219	86
12	3	844	2349	783	49	1830	81	28	49	4	1	171	115	178	90
13	3,8	829	2379	626	53	1987	59	31	53	3	1	113	87	220	76
14	3,8	833	2377	626	52	1968	64	31	52	3	1	118	89	213	77
15	3,8	837	2367	623	52	1958	66	31	52	3	1	113	90	203	77
16	3,8	841	2440	642	53	2010	71	31	53	3	1	119	95	193	80
17	1,9	855	1951	1027	128	1343	81	39	128	5	1	294	56	29	58
18	2,1	849	2008	956	118	1400	86	31	118	4	1	312	47	29	58
19	2,9	786	1995	688	77	1519	41	44	77	2	3	241	50	83	72
20	2,9	807	2091	721	73	1561	59	51	73	3	2	270	25	19	65
21	2,9	824	2029	700	168	1521	61	39	168	3	2	253	40	39	59
22	3,6	740	1238	344	44	1163	4	10	44	0	0	36	11	274	26
23	3,6	761	1256	349	50	1172	5	11	50	0	0	38	14	286	27
24	3,4	794	1109	326	75	1002	12	11	75	1	0	46	12	259	27
25	3,4	797	1162	342	55	1030	16	11	55	1	0	52	23	163	29
26	4,4	798	2009	457	49	1824	21	23	49	2	1	65	23	273	42
27	4,4	845	1957	445	48	1699	46	21	48	2	0	86	32	144	49
28	6,9	798	3821	554	46	3632	15	51	46	0	0	46	11	408	45
29	6,9	784	3776	547	44	3673	4	27	44	0	0	33	8	433	39
30	6,9	820	3817	553	47	3592	25	48	47	1	1	59	14	338	49
31	6,9	830	3828	555	65	3590	29	48	65	2	1	60	15	323	50
32	6,9	852	4010	581	47	3674	56	56	47	3	1	79	21	246	64
33	5,1	735	4436	870	48	4373	2	12	48	0	0	31	4	784	15
34	5,9	750	4297	728	47	4220	3	15	47	1	0	33	5	727	35
35	5,9	796	3827	649	46	3640	16	38	46	0	0	63	16	573	52
36	5,9	860	3597	610	51	3179	76	49	51	5	1	105	45	306	76

Математическое моделирование и теоретическая оптимизация процесса

$$\frac{dy_{C_2H_6}}{d\tau} = 2k_1 \cdot p \cdot C_{O_2} - 2k_2 \cdot p^2 \cdot C_{O_2} \cdot C_{C_2H_6}$$

$$\frac{dy_{CO_2}}{d\tau} = 2k_5 \cdot p^2 \cdot C_{O_2} \cdot C_{C_2H_4} + k_6 \cdot p \cdot C_{O_2} - k_7 \cdot p^2 \cdot C_{CO_2} \cdot C_{H_2} \left[1 - \frac{C_{CO} \cdot C_{H_2O}}{K_7 \cdot C_{CO_2} \cdot C_{H_2}} \right]$$

$$\frac{dy_{CO}}{d\tau} = 2k_4 \cdot p^2 \cdot C_{C_2H_4} \cdot C_{O_2} + 2k_7 \cdot p^2 \cdot C_{CO_2} \cdot C_{H_2} \left[1 - \frac{C_{CO} \cdot C_{H_2O}}{K_7 \cdot C_{CO_2} \cdot C_{H_2}} \right]$$

$$\frac{dy_{H_2}}{d\tau} = -k_7 \cdot p^2 \cdot C_{CO_2} \cdot C_{H_2} \left[1 - \frac{C_{CO} \cdot C_{H_2O}}{K_7 \cdot C_{CO_2} \cdot C_{H_2}} \right]$$

$$\frac{dy_{H_2O}}{d\tau} = 2k_1 \cdot p \cdot C_{O_2} + 2k_2 \cdot p^2 \cdot C_{O_2} \cdot C_{C_2H_6} + 2k_3 \cdot p \cdot C_{O_2} + 2k_4 \cdot p^2 \cdot C_{O_2} \cdot C_{C_2H_4} + 2k_5 \cdot p^2 \cdot C_{O_2} \cdot C_{C_2H_4} + 2k_6 \cdot p \cdot C_{O_2} + k_7 \cdot p^2 \cdot C_{CO_2} \cdot C_{H_2} \left[1 - \frac{C_{CO} \cdot C_{H_2O}}{K_7 \cdot C_{CO_2} \cdot C_{H_2}} \right]$$

где τ — условное время контакта; $y_i = W_i/W_0$ — условная доля i -го компонента в потоке (W_0 и W_i — общий поток на входе в реактор и поток i -го компонента, мл/(ч·г)); p — общее давление в системе, атм; $C_i = y_i / \sum_i y_i$ —

мольная доля i -го компонента в системе; k_j — константа скорости j -ой реакции; K_7 — константа равновесия обратной реакции 7.

Численные значения аррениусовских параметров для расчета констант скорости реакции ($\ln k_i = A_i + E_i/RT$) в рамках кинетической модели процесса находили путем минимизации суммы квадратов относительных отклонений опытных и расчетных значений разностей выходных и входных потоков в реакторе методом Давидона—Флетчера—Пауэлла [32].

Получены следующие результаты:

	A_i	E_i/R
k_1	17,59	-11890
k_2	10,06	-9950
k_3	26,57	-20000
k_4	14,21	-2000
k_5	13,87	-10050
k_6	26,21	-18870
k_7	13,41	-2000

Средние относительные погрешности описания разностей выходных и входных потоков составили: для CH_4 — 32,3%; O_2 — 24,4%; C_2H_4 — 35,9%; C_2H_6 — 49,5%; CO_2 — 34,3%; CO — 48,1%.

На основе кинетической модели выполнены математическое моделирование и теоретическая оптимизация процесса окислительной димеризации метана, осуществляемого в реакторе идеального вытеснения в квазигомогенном приближении. Были исследованы зависимости конверсии кислорода и селективности образования этана и этилена от условного времени контакта, температуры, давления и объемного соотношения реагентов. Решение системы дифференциальных уравнений кинетической модели проводили с использованием программы DLSODE, обычно применяемой для решения задачи Коши в случае интегрирования жестких систем обыкновенных дифференциальных уравнений методом Гира [33].

Зависимость конверсии кислорода от времени контакта реагентов и температуры

Принимая во внимание, что в условиях промышленной реализации процесса потребуется рецикл избыточного метана, представляется важным оценить условное время контакта, необходимое для достижения глубокой конверсии кислорода. На рис. 1 представлена зависимость конверсии кислорода от времени контакта при постоянном объемном соотношении реагентов (3:1), давлении 0,1 МПа и различных температурах. Глубокая конверсия кислорода ($\geq 95\%$) достигается при температуре 700 °С за 0,9 с и с повышением температуры до 1000 °С время контакта уменьшается до 0,009 с.

Влияние давления на конверсию кислорода

В связи с тем, что в условиях промышленной реализации процесса потребуется поддержание в реакторе некоторого избыточного давления, была проведена оценка его влияния на основные показатели процесса.

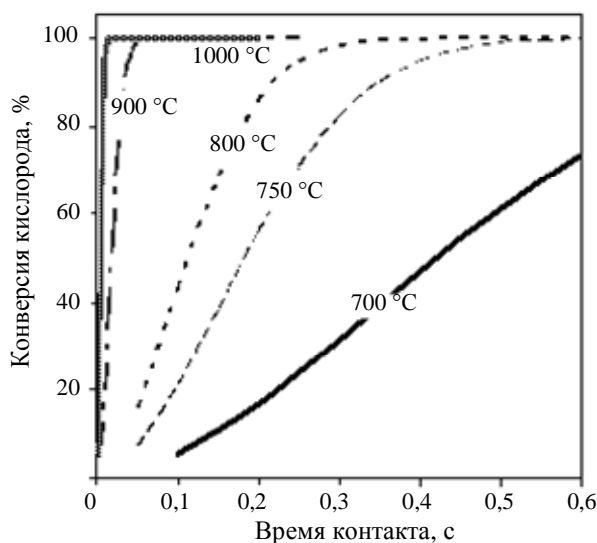


Рис. 1. Зависимость конверсии кислорода от времени контакта реагентов и температуры при давлении 0,1 МПа и $CH_4:O_2 = 3:1$

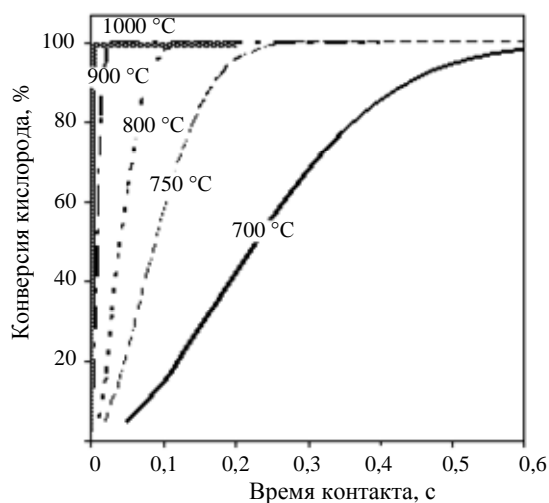


Рис. 2. Зависимость конверсии кислорода от времени контакта реагентов и температуры при давлении 0,17 МПа и $\text{CH}_4:\text{O}_2 = 3:1$

На рис. 2 представлены зависимости конверсии кислорода от времени контакта при давлении 0,17 МПа. Сравнение рис. 1 и 2 показывает, что с увеличением давления время контакта, необходимое для достижения одинаковой конверсии кислорода, уменьшается. Так, если при давлении 0,1 МПа и температуре 700 °С полная конверсия кислорода достигается за 0,9 с, то при давлении 0,17 МПа и при той же температуре время контакта составляет 0,5 с.

Влияние соотношения реагентов на конверсию кислорода

Из сравнения зависимостей конверсии кислорода от времени контакта при различных температурах и соотношении реагентов, равном 3:1 (рис. 1) и 6:1 (рис. 3)

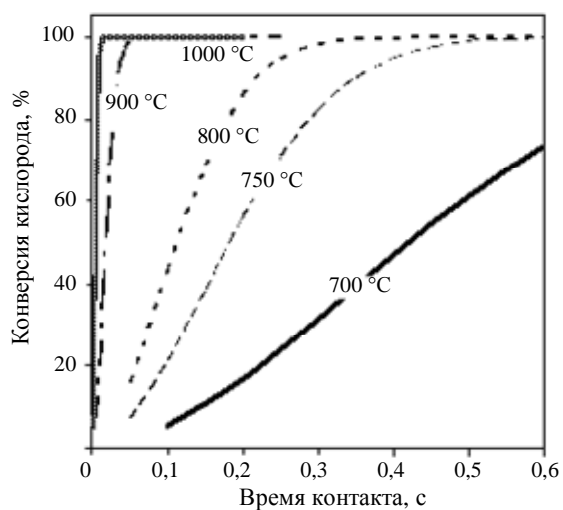


Рис. 3. Зависимость конверсии кислорода от времени контакта реагентов и температуры при давлении 0,1 МПа и $\text{CH}_4:\text{O}_2 = 6:1$

можно заключить, что с увеличением соотношения $\text{CH}_4:\text{O}_2$ время достижения полной конверсии кислорода уменьшается. При температуре 800 °С и соотношении реагентов 3:1 это время составляет 0,25 с, а при соотношении 6:1 — 0,18 с.

Зависимость селективности реакции от конверсии кислорода и температуры

На рис. 4а представлена зависимость селективности процесса по сумме этана и этилена от конверсии кислорода при различных температурах. Видно, что с увеличением конверсии кислорода селективность процесса уменьшается, однако зависимость от температуры имеет сложный характер. С повышением температуры до 800 °С селективность процесса уменьшается, а затем

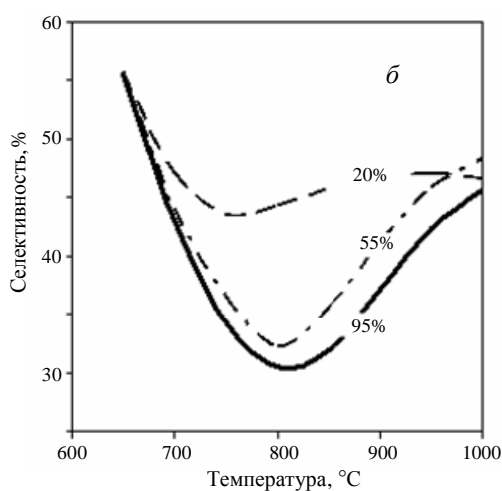
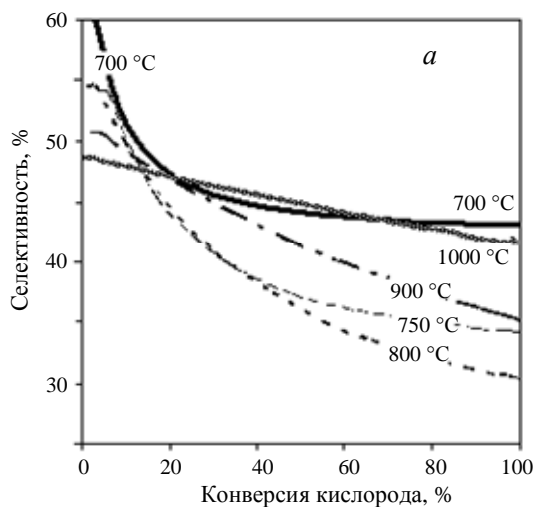


Рис. 4. Зависимость селективности процесса по этан-этиленовой смеси от конверсии кислорода при различных температурах (а) и от температуры при различной конверсии кислорода (б) при давлении 0,1 МПа; $\text{CH}_4:\text{O}_2 = 3:1$

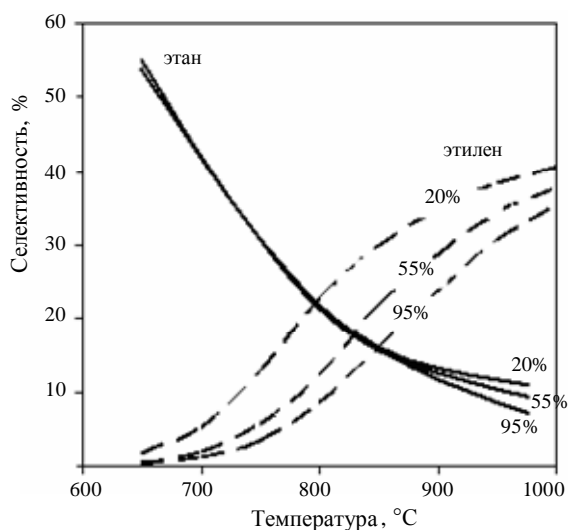


Рис. 5. Зависимость селективности процесса по этану и по этилену от температуры при различной конверсии кислорода; $p = 0,1$ МПа, $\text{CH}_4:\text{O}_2 = 3:1$

возрастает. Чтобы установить характер этой зависимости, результаты моделирования были представлены на фазовой плоскости селективность—температура при трех уровнях конверсии — 20, 55 и 95% (рис. 4б). Из полученного графика следует, что температурная зависимость селективности по этан-этиленовой смеси носит экстремальный характер с выраженным минимумом. Так, при 95%-ной конверсии кислорода минимальная селективность наблюдается при температуре 800 °С и составляет 30,4%. С уменьшением степени превращения кислорода экстремум сглаживается.

Чтобы установить причины столь необычной зависимости селективности образования продуктов C_2 от температуры, были построены температурные зависимости для каждого из целевых продуктов — этана и этилена (рис. 5). Оказалось, что в исследованной области температур эти зависимости носят антибатный характер, вследствие чего зависимость суммарной селективности приобретает экстремальный характер.

Влияние давления и соотношения реагентов на селективность процесса

Сопоставление температурных зависимостей селективности процесса по этан-этиленовой смеси (объемное соотношение реагентов 3:1) при различном давлении (см. рис. 4б и рис. 6) показывает, что с увеличением давления селективность образования этан-этиленовой смеси несколько уменьшается.

С увеличением объемного соотношения реагентов селективность процесса несколько увеличивается: при соотношении 3:1 минимальная селективность составляет 30,4%, а при соотношении 6:1 достигает 36,0% (ср. рис. 4б и рис. 7).

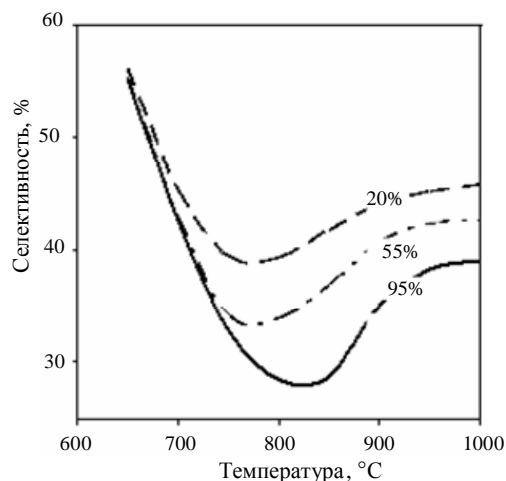


Рис. 6. Зависимость селективности процесса по этан-этиленовой смеси от температуры и конверсии кислорода при давлении 0,17 МПа

Анализ результатов теоретической оптимизации окислительной димеризации метана (табл. 2) позволяет локализовать область параметров, при которых достигается максимум селективности процесса продуктов C_2 :

- 1) область пониженной температуры 700—750 °С
- 2) область повышенной температуры 850—950 °С.

Оптимальное давление 1,0—1,7 ата, т.е. близкое к атмосферному. Повышение давления нежелательно, поскольку приводит к снижению селективности. Оптимальное объемное соотношение реагентов $\text{CH}_4:\text{O}_2$ лежит в пределах 3:1—6:1. Увеличение соотношения благоприятно сказывается на селективности, однако приводит к увеличению рецикла метана. Вместе с тем следует отметить, что время контакта, необходимое для достижения 95%-ной конверсии кислорода, составляет в об-

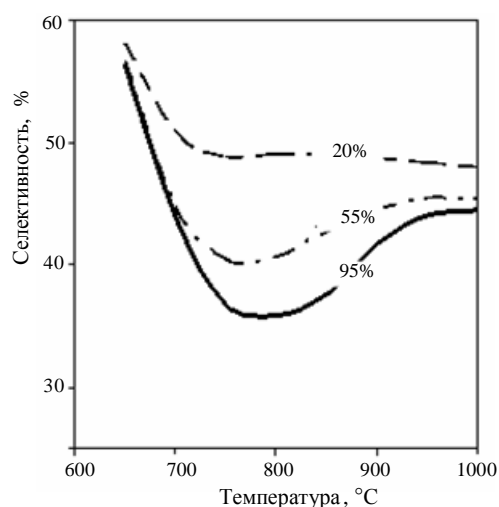


Рис. 7. Зависимость селективности процесса по этан-этиленовой смеси от температуры при различной конверсии кислорода; $\text{CH}_4:\text{O}_2 = 6:1$

Таблица 2

Результаты теоретической оптимизации процесса окислительной димеризации метана

p, атм	СН ₄ :О ₂ , об. доли	t, °С	Время достижения 95%-ной конверсии О ₂ , с	Селективность процесса	
				по С ₂ Н ₄ + С ₂ Н ₆ , %	по С ₂ Н ₄ , %
1	3:1	700	0,9	43,06	1,3
		800	0,25	30,4	8,5
		1000	0,009	45,6	35,26
1,7	3:1	700	0,5	42,52	0,77
		800	0,09	28,4	5,24
		1000	0,0035	39,0	31,56
1	6:1	700	0,65	43,94	2,2
		800	0,18	35,94	13,02
		1000	0,01	44,48	38,06

ласти низких температур 0,4—0,9 с, а в области высоких температур 0,02—0,125 с. Это обстоятельство также следует учитывать при выборе оптимальных условий, так как время контакта при прочих равных условиях определяет удельную производительность катализатора.

* * *

Работа выполнена при финансовой поддержке программы Президиума РАН № 7 «Фундаментальные проблемы энергетики» (подпрограмма «Теоретические основы технологии моторных топлив и базовых нефтепродуктов из ненефтяного сырья»), РФФИ (гранты 07-03-00533-а и 07-03-12039-офи) и гранта Президента РФ для поддержки ведущих научных школ Российской Федерации (научная школа акад. И.И. Моисеева).

Авторы выражают благодарность кандидату физико-математических наук А.Г. Зыскину за консультативную помощь в проведении расчетных работ и обсуждение настоящей работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Крылов О.В., Арутюнов В.С. Окислительные превращения метана. М.: Наука, 1998, 361 с.
2. Дедов А.Г., Локтев А.С., Моисеев И.И., Меньщиков В.А., Филимонов И.Н., Пархоменко К.В. Химическая промышленность сегодня, 2003, № 3, с. 12—25.
3. Fox J.M. Catal. Revs-Sci. Eng., 1993, v. 35, № 2, p. 169—212.
4. Lunsford J.H. Angew. Chem. Intern. Ed., 1995, v. 34, № 9, p. 970—980.
5. Sokolovskii V.D. Catal. Revs-Sci. Eng., 1990, v. 32, № 1—2, p. 1—49.
6. Hutchings G.J., Scurrrell M.S., Woodhouse J.R. Chem. Soc. Rev., 1989, v. 18, p. 251—283.
7. Amenomiya Y., Birs V.I., Goledzinowski M. e. a. Catal. Revs-Sci. Eng., 1990, v. 32, № 3, p. 163—227.
8. Pratt S., Wiley D.B., Harris I.R. Platinum Metals Review., 1999, v. 43, № 2, p. 50—58.
9. Lunsford J.H. Catal. Today, 2000, v. 63, p. 165—174.
10. Арутюнов В.С., Крылов О.В. Успехи химии, 2005, т. 74, № 12, с. 1237—1245.
11. Keller G.F., Bhasin M.M. J. Catal., 1982, v. 73, № 1, p. 9—19.
13. Sofranko J.A., Leonard J.L., Jones C.A. J. Catal., 1987, v. 103, № 2, p. 302—310.
14. Gaffney A.M., Jones C.A., Leonard J.L., Sofranko J.A. Ibidl., 1988, v. 114, № 2, p. 422—432.
15. Haggin J. Chem. and Eng. News, 1988, № 27, p. 22.
16. Патент США 4499323, МКИ³ С07С 2/00. Оpubл. 12.02.1985.
17. Патент США 4727211, МКИ³ С07С 2/00. Оpubл. 23.02.1988.
18. Патент США 4727212, МКИ³ С07С 2/00. Оpubл. 23.02.1988.
19. Патент США 4499324, МКИ³ С07С 2/00. Оpubл. 12.02.1985.
20. Hinsen W., Bytin W., Baerns M. Proc. VIII Int. Congress on Catalysis (West Berlin, 1984). Basel: Weinheim, 1984, v. 3, p. 581—592.
21. Ito T., Lunsford J.H. Nature, 1985, v. 314, № 6013, p. 721—722.
22. Otsuka K., Jinno K., Morikava A. J. Catal., 1986, v. 100, p. 353—359.
23. Yu L., Li W., Martin G.A., Mirodatos C., Ducarme V. Appl. Catal. A, 1998, v. 175, p. 173—179.
24. Choudhary V.R., Mulla S.A.R., Uphade B.S. Fuel, 1999, v. 4, p. 427—437.
25. Machocki A., Denis A. Proc. 5th Int. Natural Gas Conversion Symp., Giardini-Naxos. Sicily, 1998, v. 119, p. 313.
26. Bajus M., Back M.H. Proc. 5th Int. Natural Gas Conversion Symp., Giardini-Naxos. Sicily, 1998, v. 119, p. 289.
27. Патент РФ 2134675, МКИ⁵ С07С 2/48. Оpubл. 20.08.1999 г., Б.И. № 23.
28. Дедов А.Г., Локтев А.С., Меньщиков В.А., Карташева М.Н., Пархоменко К.В., Моисеев И.И. Докл. АН, 2001, т. 380, № 6, с. 791—794.
29. Дедов А.Г., Локтев А.С., Меньщиков В.А., Пархоменко К.В., Лякишев Г.Г., Моисеев И.И. Химическая технология, 2003, № 4, с. 5—10.
30. Махлин В.А., Дедов А.Г., Локтев А.С., Пархоменко К.В., Тельпуховская Н.О., Эвенчик А.С., Моисеев И.И. Там же, 2006, № 7, с. 29—34.
31. Dedov A.G., Loktev A.S., Moiseev I.I., Aboukais A., Lamonier J.-F., Filimonov I.N. Appl. Catal. A, 2003, v. 245, p. 209—220.
32. Fletcher R., Powel M. Computer Journal, 1963, v. 6, № 2, p. 163—168.
33. Gear C.W. Numerical initial value problems in ordinary differential equations. N.-Y., Prentice Hall, Englewood Cliffs, 1971, 252 p.