Галанов, Андрей Иванович. Физико-химическое изучение процесса окислительной дегидродимеризации метана на оксидных катализаторах : диссертация ... кандидата химических наук : 02.00.04.- Томск, 1998.- 129 с.: ил. РГБ ОД, 61 99-2/253-X

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО

ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

ГАЛАНОВ АНДРЕИ ИВАНОВИЧ

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕГИДРОДИМЕРИЗАЦИИ МЕТАНА НА ОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ Специальность 02.00.04 - физическая химия

диссертация на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:

доктор химических наук, профессор

Курина Лариса Николаевна

Томск - 1998

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ 4

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР 9

1.1. Способы проведения и катализаторы реакции

окислительной дегидродимеризации метана. 9

1.2. Механизм окислительной дегидродимеризации

метана. 19

1.2.1. Общая схема процесса окислительной

дегидродимеризации метана. 19

1.2.2. Природа активных центров катализаторов

и механизм активации метана. 22

ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ. 29

2.1. Методика синтеза катализаторов. 29

2.2. Методика изучения каталитических

превращений метана. 35

2.3. Рентгенофазовый анализ катализаторов. 38

2.4. Методика определения концентрации основных

центров. 38

2.5. Методика термодесорбционных исследований. 39

2.6. Методика температурно-программированного

восстановления и окисления. 43

ГЛАВА 3. КАТАЛИТИЧЕСКИЕ И КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ

СВОЙСТВА ОКСИДНЫХ СИСТЕМ. 46

3.1. Каталитические и кислотно-основные свойства

индивидуальных и модифицированных оксидов металлов. 46

3.2. Каталитические и кислотно-основные

свойства Mg-Sn-О и Ca-Sn-0 систем. 52

з

3.3, Каталитические и кислотно-основные свойства

марганцевых оксидных систем. 65

3.4. Сопоставление каталитических и кислотно -

основных свойств изученных оксидных сис¬тем. 73

ГЛАВА 4, ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕТАНА И КИСЛОРОДА

С ПОВЕРХНОСТЬЮ ОКСИДНЫХ СИСТЕМ. 79

4.1. Взаимодействие метана и кислорода со

Sn02, СаО и смешанными Ca-Sn-О системами. 7 9

4.2. Кислотно-основные центры поверхности кон¬

тактов и их роль в процессе активации ме¬тана. 89

4.3. Взаимодействие метана и кислорода

с марганецсодержащими контактами. 103

ВЫВОДЫ. 112

ЛИТЕРАТУРА. 114

выводы.

1. Изучены каталитические характеристики в процессе окисли­тельной дегидродимеризации метана и поверхностные кислотно­основные свойства ряда индивидуальных оксидов (Мд, Са, Ті, Cr, Mn, Fe, Со, Ni, Sn) , оксидов модифицированных Li20, а также оксидных систем (Mg-Sn-O, Ca-Sn-O, Li-Ca-Sn-O, Li(Na,К)-Mn-O). Установлена их корреляционная взаимосвязь.
2. Показано, что изменение каталитических и поверхностных протонно-акцепторных свойств контактов при модифицировании оксидов и получении сложных оксидных катализаторов связано с образованием и стабилизацией многофазных систем, что при­водит к появлению объёмных и поверхностных дефектов и, как следствие, к появлению на поверхности контактов координаци­онноненасыщенных ионов 0^, являющихся сильными нуклеофиль­ными центрами. Предположено, что активация молекулы метана происходит при взаимодействии с нуклеофильными центрами по­верхности катализаторов типа 0Z^ с гетеролитическим разры­вом С-Н связи.
3. Методом температурно-программируемого восстановления по­верхности SnO , СаО и Ca-Sn-O обнаружена незначительная ад­сорбция метана на поверхности контактов. Высказано предпо­ложение о возможности протекания процесса активации метана через стадию образования поверхностного адсорбированного комплекса с последующим образованием продуктов реакции с участием протонно-акцепторных центров поверхности катализа­торов .
4. Изучением спектров температурно-программируемой десорбции С02 с различной обработкой поверхности катализаторов впер­вые обнаружено избирательное взаимодействие метана с основ­ными центрами поверхности, характеризующимися энергией ак­тивации десорбции 76-86 кДж/моль. Высказано предположение о том, что эти центры являются центрами активации метана. Об­наруженные методом температурно-программируемой десорбции

NH3 слабые кислотные центры способствуют протеканию процес­сов полного окисления.

Разработаны катализаторы (40-60%(масс.) СаО в Sn02, Li-Mn- 0 (7,2%(масс.) Li20) позволяющие получать С2-углеводороды с выходом до 15-16% и выдерживающие перегревы свыше 900 °С