Смирнов Максим Юрьевич. Окислительная димеризация метана в С2-углеводороды в непрерывном и периодическом режимах на олово- и марганецсодержащих катализаторах : диссертация ... кандидата химических наук : 02.00.04.- Томск, 2000.- 114 с.: ил. РГБ ОД, 61 01-2/375-9

Т0МС1СИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

***СМИРНОВ МАКСИМ ЮРЬЕВИЧ***

**ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДИМЕРИЗАЦИЯ МЕТАНА В С2-УГЛЕВОДОРОДЫ**

**В НЕПРЕРЫВНОМ И ПЕРИОДИЧЕСКОМ РЕЖИМАХ НА**

**ОЛОВО- И МАРГАНЕЦСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ**

Специальность 02.00.04. - физическая химия

Диссертация

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

***J***

Научные руководители:

доктор химических наук,

профессор Курина Л.Н.

кандидат химических наук,

с.н.с. Галанов СИ.

Томск - 2000

СВЕДЕНИЕ 4

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР 8

1.1. Условия проведения процесса окислительной димеризации метана 8

***1.1.1. Окислительная димеризация метана в периодическом режиме 8***

***1.1.2. Окислительная димеризация метана в непрерывном режиме 9***

1.2. Катализаторы окислительной димеризации метана 9

***1.2.1 Оксиды щелочных и щелочноземельных металлов 9***

***1.2.2 Оксиды металлов III группы И***

***1.2.3 Оксиды металлов IV и Vгрупп 12***

***1.2.4 Оксиды переходных металлов 13***

1.3. Общие закономерности подбора катализаторов окислительной димеризации

метана 15

1.4. Влияние добавок различных газов на показатели процесса ОДМ 20

1.5. Механизм окислительной конденсации метана 22

7.5.***1. Гетерогенно-гомогенный механизм реакции окисления метана 22***

***1.5.3 Активные центры и механизм акгпивации метана. 26***

***1.5.4. Восстановление и реокисление катализаторов — 27***

ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ 30

2.1. Методика синтеза катализаторов 30

2.2. Методика экспериментов 32

***2.2.1. Описание установок 32***

***2.2.2. Методика каталитического эксперимента 36***

***2.2.3. Методика эксперимента ТПО 40***

***2.2.4 Рентгенофазовый анализ катализаторов 49***

***2.2.5 Измерение удельной поверхности 49***

ГЛАВА 3. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОТЕКАНИЯ ОДМ ПРИ СОВМЕСТНОЙ

ПОДАЧЕ МЕТАНА И КИСЛОРОДА (НЕПРЕРЫВНЫЙ ПРОЦЕСС) 50

2

3.1 Оловосодержащие катализаторы окислительной димеризащш метана 50

***3.1.1 Каталитические свойства промотированных стататов щелочных***

***металлов 61***

***3.1.2 Влияние высших углеводородов и сероводорода на процесс синтеза***

***этилена 73***

ГЛАВА 4. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОТЕКАНИЯ ОДМ ПРИ РАЗДЕЛЬНОЙ

ПОДАЧЕ МЕТАНА И КИСЛОРОДА (ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС) 81

4.1. Мп-содержащие катализаторы ОДМ 82

***4.1.1. Окислительные свойства Мп-содержащих катализаторов 84***

4.2. Каталитические свойства Мп-содержащих систем 90

4.3. Процесс каталитического синтеза этилена в периодическом режиме ОДМ ~ 96

ВЫВОДЫ 99

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ 100

3

**ВВЕДЕНИЕ**

Актуальность проблемы

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. Большинство возникаюш;их при этом проблем

обусловлено свойствами основного компонента природного газа - метана. Поэтому

проблема использования природного газа - прежде всего проблема использования

метана. Однако если в качестве энергетического ресурса природный газ ***уже*** получил

широкое распространение [1], то его роль в производстве вторичных энергоносителей

и химических продуктов значительно ниже. Высокая прочность связи С-Н

в молекуле метана затрудняет его использование в технических процессах. Практически

все реализованные в промьппленном масштабе пути переработки природного

газа в химические продукты основаны на сложном энерго- и капиталоемком

тфоцессе его предварительного превраш,ения в синтез-газ, что является главным

фактором, ограничиваюш;им масштабы его использования. Перспективным способом

переработки метана является процесс его прямой каталитической окислительной

димеризации (ОДМ) в Сг-углеводороды - этан и этилен [2,3]:

2СН4 + 0.5О2 = ***СгВб +*** Н2О

СгНб +0.502= С2Н4 + Н2О

Известны два способа проведения процесса:

- непрерьшный - при совместной подаче на катализатор метана и

окислителя,

периодический - за счет кислорода катализатора с регенерацией последнего

кислородсодержап1;им газом.

Основные усилия исследователей, работающих в этой области, сосредоточились

на непрерьшном способе проведения реакции ОДМ и за десять лет, прошедших

с момента отБфытия реакции ОДМ, проведены исследования, в результате которых

найдены активные катализаторы, условия проведения процесса, выявлены

факторы, определяющие активность катализаторов. При этом не существует общего

представления о механизме взаимодействия метана и кислорода в присутствии

оксидных катализаторов, которое позволило бы целенаправленно и научно обосно-

4

ванно подбирать селективные катализаторы. Невьюсненным остаётся вопрос о

влиянии выспшх углеводородов и других возможных примесей в природном газе

на реакцию окислительной димеризации метана; практически не разработан процесс

ОДМ в периодическом режиме.

Реакция ОДМ, как и окисление метана в метанол или формальдегид, имеет

свои специфические особенности, связанные с низкой химической активностью

молекулы метана и с большей реакционной способностью, по сравнению с метаном,

образующихся продуктов, а также наличием гомогенных стадий. Поэтому

промьппленное осуществление процесса синтеза этилена при совместной подаче

метана и окислителя осложнено такими факторами, как низкий выход

Сг-углеводородов, нестабильность катализаторов, низкие концентрации этилена на

выходе из реактора, малая производительность катализаторов. В этой связи изз^е-

ние реакции ОДМ в периодическом режиме представляют большой хфактический

интерес.

Целью работы являлось выявление факторов, определяющих повьппение активности

и селективности олово- и марганецсодержащих катализаторов окислительной

димеризации метана в условиях непрерьюного и периодического режимов

работы.

Работа вьшолнялась в соответствии с планами научных исследований Томского

государственного университета по приоритетным направлениям в науке и

технике "Разработка новых экологически чистых каталитических процессов синтеза

углеводородов и утилизации газовьк выбросов" (номер гос. регистрации 01.9.70

008911), в рамках ФЦНТП направление 04.03.02. "Принципы и методы создания

технологий химических веществ и материалов" по теме "Новая технология получения

ценных органических продуктов - этилена, этиленоксида каталитическим

окислением природного газа" (номер гос. регистрации 01.9.70 008912), РНТП: "Вузовская

наука - регионам" по теме "Технология получения органических продуктов

- этилена, этиленоксида каталитическим окислением метана" (номер гос. регистрации

01.9.70 008913), Координационньв! планом научно-исследовательских и

опытно-промьппленных работ по синтезу, исследованию и применению адсорбентов

по теме "Адсорбционное изучение механизма каталитических процессов парциального

окисления органических соединений" (секция М, шифр 2.15.4.).

5

Научная новизна

Разработаны активные и селективные в реакции ОДМ в непрерывном режиме

оловосодержащие катализаторы. Показано, что активность в реакции окислительной

димеризации оловосодержащих систем, промотированных оксидами щелочных

металлов, определяется наличием фазы станната щелочного металла.

Впервые исследована окислительная конверсия метана в присутствии этана,

пропана и сероводорода на оловосодержащих каталитических системах. Показано,

что добавка этана и пропана в метан-воздушную смесь способствует росту производительности

по этилену на порядок по сравнению с чистым метаном. На примере

оловосодержащих катализаторов выяснено, что сероводород, присутствующий в

природном газе, не приводит к необратимому отравлению катализатора, но снижает

выход этилена за счёт гетерогенно-гомогенных реакций с **ИСХОДНЬЕМИ** компонентами

и продуктами реакции.

Синтезированы и исследованы в реакции окислительной димеризации метана

в периодическом режиме массивные марганецсодержащие системы, промотиро-

ванные фосфатом лития. Выявлено влияние фосфат-иона в образовании многофазных

систем при формировании катализаторов и стабилизации структуры в нестационарных

условиях реакции ОДМ. Показано, что увеличение количества вводимого

фосфата лития приводит к уменьшению подвижности кислорода кристаллической

решётки и, соответственно, уменьшению конверсии метана за рабочий

цщш. Методом температурно-программированного окисления (ТПО) показано, что

образование многофазных систем способствует увеличению энергии активации ре-

окисления промотированных марганецсодержащих катализаторов. Показано, что

лимитирующей в образовании Сг-углеводородов в реакции ОДМ на марганцевых

катализаторах является стадия диффузии кислорода из объёма и реокисление восстановленной

поверхности катализатора.

Практическая ценность работы

Созданы активные и стабршьные каталитические системы, разработаны условия

проведения процесса окислительной димеризации метана, позволяющие получать

реакционные смеси, выходная концентрация этилена и состав газов в которых

делает возможным их использование непосредственно в синтезе этиленоксида,

без промежуточного вьщеления этилена.

6

Добавление этана и пропана в реакционную смесь не увеличивает конверсию

метана, но позволяет поднять выход и объёмную концентрацию этилена в выходящей

из реактора смеси. Синтезированные оловосодержащие катализаторы позволяют

получать этилен окислительной конверсией смеси природный газ - воздух,

с концентрацией на выходе из реактора 4-6%. На марганецсодержащих катализаторах

в периодическом режиме получен выход этилена до 8% при конверсии

метана - 10-16% и суммарной селективности по Сг-углеводородам - 85-100%.\_\_

**в ы в о ды**

**1.** Изучены в реакции окислительной димеризации метана оловосодержапще

катализаторы при совместной (непрерьшный) и марганецсодержащие при

раздельной (периодический) подачей метана и окислителя (воздух). Выявлены

основные различия в поведении каталитических систем.

2. Исследована окислительная конверсия метана в присутствии этана и пропана

на оловосодержащих каталитических системах. Показано, что добавка этана

и пропана в исходную метан-воздушную смесь способствует росту производительности

по этилену на порядок по сравнению с **ЧИСТЬПЙ** метаном, а также

позволяет снизить температуру процесса.

3. На примере оловосодержащих катализаторов установлено, что сероводород,

присутствуюпщй в природном газе, не приводит к необратимому отравлению

катализатора, но снижает выход этилена за счёт гетерогенно-гомогенных реакций

с исходными компонентами и продуктами реакции.

4. Исследованы марганецсодержащие системы в периодическом процессе

ОДМ. Показано, что промотирование фосфатом лития щ)иводит к образованию

многофазных композиций, высокоактивных в ОДМ с периодической подачей

метана и окислителя (воздух). Введение катиона лития приводит к образованию

новых, активных в ОДМ фаз, а фосфат анион способствует стабилизации

фазового состава в условиях нестационарного процесса.

5. Импульсным методом восстановления метаном и методом температур-

но-программированного окисления марганецсодержащих катализаторов показано,

что увеличение количества промотора приводит к снижению скорости

диффузии кислорода кристаллической решётки, что способствует росту

селективности процесса в условиях переменной подачи метана и кислорода.

6. Показано, что для достижения высокой эффективности в периодическом режиме

ОДМ катализатор должен характеризоваться высокой ёмкостью по кислороду

для обеспечения большого времени рабочего цикла.