**Безруков Евгений Владимирович. Окислительная димеризация метана на марганецсодержащих катализаторах в периодическом режиме : Дис. ... канд. хим. наук : 02.00.04 : Томск, 2004 121 c. РГБ ОД, 61:05-2/192**

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ

РШСТИТУТ ХИМИИ НЕФТИ

На правах рукописи

БЕЗРУКОВ ЕВГЕНИЙ ВЛАДИМИРОВИЧ

ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДИМЕРИЗАЦИЯ МЕТАНА НА

МАРГАНЕЦСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ В ПЕРИОДИЧЕСКОМ

РЕЖИМЕ

02.00.04. - физическая химия

диссертация

на соискание ученой степени

кавдидата химических наук

Научный руководитель:

Д.Х.Н., профессор Курина Л.Н.

Томск

2004

Введение 4

ГЛАВА 1, Литературный обзор 7

1.1. Условия проведения процесса окислительной димеризации метана 7

1.1.1. Окислительная димеризация метана в периодическом режиме 7

1.1.2. Окислительная димеризация метана в непрерывном режиме 8

1.2. Катализаторы окисл1ггельной димеризации метана 8

1.3.2. Марганецсодержащие катализаторы ОДМ в условиях периодического режима... 15

1.3.3. Роль многофазности марганецсодержащих катализаторов в ОДМ 16

1.4. Механизм окислительной димеризации метана 20

1.4.1. Механизм активации метана 20

1.4.2. Гетерогенно-гомогенный механизм окислительной конденсации метана 22

1.4.3. Участие решеточного кислорода в окислении метана 25

ГЛАВА 2. Объекты и методы исследования 27

2.1. Методика синтеза катализаторов 27

2.2. Методика эксперимента 29

2.2.1. Методика каталитического эксперимента 29

2.2.2.Методика эксперимента ТПО (температурно-программированного окисления).... 33

2.2.3. Определение основности поверхности катализаторов 39

2.2.4. Рентгенофазовый анализ катализаторов 40

ГЛАВА 3. Реакция ОДМ на марганецсодержащих

катализаторах в условиях периодического режима 41

3.1. Промотирующее действие силиката натрия в оксидах марганца в реакции ОДМ в

условиях периодического режима 41

3.1.1. Каталитические свойства оксида марганца, промотированного силикатом

натрия 42

3.1.2. Окисл1ггельно-восстанов1ггельные свойства систем НагЗЮз/МпгОз 57

3.1.3. Роль компонентов модификатора ЫагЗЮз (МагО, ЗЮг) в Мп-содержащих

системах в процессе ОДМ 67

3.2. Оксиды марганца, промотированные фосфатом натрия, в реакции ОДМ в

условиях периодического режима 77

3.2.1. Нанесенные оксиды марганца, промотированные фосфатом натрия, в процессе

ОДМ 77

3.2.2. Массивные оксиды марганца в процессе ОДМ 86

2

3.3. Промотирующее действие солей N326407, Na2W04, Na3V04, Na3P04 на систему

МпОх/8Ю2вОДМ 100

Выводы 107

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ 109

**ВВЕДЕНИЕ**

**Актуальность проблемы**

Происходящие изменения в структуре добычи и потребления углеводородов

свидетельствуют о неуклонном возрастании роли природ1юго газа как энергонос1ггеля

и сырья для хим1П1еской и нефтехимической промышленности [1]. Этому

способствует два основных фактора: большие запасы природаюго газа, существенно

превосходящие запасы нефти, и более высокая экологаческая безопасность

использова1Н1Я газообразных углеводородов. Однако широкому использованию

метана - основного компонента природного газа - в качестве сырья для производства

нефтсхи.мических продуктов препятствует его высокая стабильность. Поэтому

вовлечение метана в юшические превращения является не только практически

важной задачей, но и фундаментальной проблемой, связанной с активацией инертных

моле1^л. Современная промышленная переработка природного газа включает

получение сингез газа, который служит сырьем для производства ряда продуктов

(метанола, высокомолекулярных соединений). С начала 80-х годов химия метана

вступила в новый этап, связанный с интенсивным поиском эффективных

катализаторов для прямого превращения СН4 в Сг - и другие углеводороды. Наиболее

перспективным способом перерабсугки метана является окисл1ггельная димеризация

метана (ОДМ) в Сг-углеводороды:

2СН4 + 0.5О2 = СгНб + HiO

С2Нб + 0.5О2 = С2Н4 + Н2О

Известны два способа проведения процесса:

периодический - за счет кислорода катализатора с регенерацией последнего

кислородсодержащим газом,

непрерывный - при совместной подаче метана и окислителя.

Впервые реакция ОДМ в условиях периодш1еского режима упоминается в

работе Киллера и Басина [2], в которой исследовалась серия нанесенных оксвдных

систем; среди них наиболее активными и селективными катализаторами оказались

марганецсодержащие. После этой работгы появились публикации по полу^шнию *Ci-*

углеводородов в непрерывном процессе.

Основные усилия исследователей, занимающихся ОДМ, за период со времени

опфытия данного процесса были направлены на поиск эффективных каталюаторов,

условий проведения процесса, выявлешш факторов, определяющих активность

систем. Однако до сих пор не установлен общепринятый механизм реакции ОДМ, в

том числе нет однозначных данных по механизму дифф>'зионных процессов,

протекающих в объеме катализатора в условиях периодического режима.

Целью работы являлось выявление факторов, определяющих актив1юсть и

селективность марганецсодержащих катализаторов окислительной димеризации

метана в условиях период№1еского режима на основании комплексного изучения

каталитических свойств, фазовых превращений, диффузионных процессов,

протекающих в структуре катализаторов.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

• изучить закономерности процесса окислителыюй димеризащщ метана на

марганецсодержащих системах в периодическом режиме;

• выявить роль промотирующнх добавок (солей натрия) и способ их внесения в

марганецсодержащие системы;

• детализировать .механизм окисл1ггельно-восстановительных свойств Мп-систем, в

реакщш ОДМ в периодатеском режиме.

**Научная новизна.**

**В** сопоставимых условиях проведен систематический анализ физико-химических

и катал1т1ческих характеристик массивных и нанесенных марганцевых

катализаторов **в** реакции окислительной димеризации метана при раздельной подаче

метана и окисл1ггеля (воздуха).

Выявлено, что прочность связи акпшного кислорода, участвующего в реакции

ОДМ, зависит от состава многофазной системы. Исследование окислительно-

восстанов1ггельных свойств каталшаторов NaaSiOj/MniOj показало существование

динамического равновесия между слабо- и прочносвязанным ю1слородом в условиях

реакции ОДМ. Установлено, что скорость окисл1Ггелыюго сочетания метана зависит

от скорости диффузии слабосвязанного кислорода из фазы, к-ристаллическая решетка

которой содержит оксид марга1ща, к структурам кристаллической решетю!,

содержащим прочносвязанныс формы кислорода, т.е. в фазу, содержащую

промот1фующу10 добавку.

Показано, что каталитические свойства промотированных фосфатом натрия,

нанесенных марганецсодержащих катализаторов, зависят от способа их полу^юния,

при этом метод поэтапного нанесения компоне1ггов каталшпческой системы ЫазР04 и

МпгОз на поверхность силикагеля ЗЮг эффективнее по сравнению с совместным

внесением этих реагентов. Повышение содержания оксида марганца в составе

образца увеличивает его активность.

Установлена роль анионов в составе промотирующих компонентов ряда

систем (НазР04/МпОх/8102, Na2W04/MnOx/Si02, Na2B407/MnOx/Si02) в процессе

ОДМ; варьирование природы аниона соли натрия позволяет регулировать активность

и селективность сложных оксидных катализаторов.

**Практическая ценность работы.**

Наблюдаемые в работе диффузионные явления, свидетельствует о том, что

окислительные свойства Мп-катализаторов зависят не столько от природы

промотирующей добавки, сколько от способа ее внесения в катализатор. Исходя из

этого, предложен оптимальный метод получения марганецсодержащих катализаторов

реакции ОДМ.\_\_

**Выводы**

**1. в** реакции окисл1тгельной димеризации метана изучено поведение

марганецсодсржащих катализаторов, модифицированных солями натрия, при

раздельной подаче метана и окислителя (воздуха). Показано, что система

КагЗЮз/МпгОз является многофазной, причем свежеприготовленный образец

содсржргг фазы: МП2О3, Nao,2Mn02, Si02. Под воздействием реакционной среды

фазовый состав изменяется, и появляются новые компоненты: МП3О4, МпО, Si02,

Na2Mn7Siio028. Увеличение содержания промотирующей добавки Na2Si03 в оксиде

марганца снижает конверсию метана, при малом изменении селективности по Сг-

углеводородам.

2. Методом импульсного восстановления катализаторов показано изменение

окислительных свойств с увеличением содержания силиката натрия в составе

образцов Ыа2810з/Мп20з. Предположено, что скорость окислтггелыюго сочетания

метана завист" от скорости диффузии слабосвязанного кислорода к структурам

кристаллической решетки, содержащим прочносвязанные формы кислорода.

3. Методом температурно-программированного окисления установлено, что

диффузия кислорода в системе ЫагЗЮз/МпгОз протекает из фазы, кристаллическая

решетка которой содержит оксид Mapratnw, в фазу, в составе которой содержится

промотирующая добавка. Движущей силон селективного взаимодех1Ствия метана с

поверхностью катализатора является диффузия подвижного кислорода из фазы

оксида марганца **(III)** в структурные единицы, в составе которых присутствует

Nao,2Mn02, Na2Mn7Siio028.

4. Активность нанесенных на Si02 марганецсодсржащих катализаторов,

промотированных фосфатом натрия в реактши ОДМ завис1гг от способа их

нриготовления, при этом метод поэтапного нанесения компоне1ггов катал 1ггической

системы ЫазР04 и МП2О3 на поверхность силикагеля имеет преимущество по

сравнению с совместным внесением реагентов. Высокая доля активного компонигга

(окс1ща марганца) в составе образца обуславливает его высокую активность.

5. Исследования серии массивных систем состава Na3P04/Mn203 показали, *^пo*

промотирование оксида марганца фосфатом натрия ведет к росту селективности по

Сг-углеводородам. Установлено, что НазР04/Мп20з содерЖ1гг нескольких фаз,

способных к различному поглощению кислорода.

107

*6.* предложен способ регулирования активности и селективности

марганецсодержащих катализаторов путем введения солей щелочных металлов,

содержащих различные анионы.\_\_