**Тельпуховская Наталья Олеговна. Исследование окислительной конденсации метана на новых мезопористых металлосиликатах : диссертация ... кандидата химических наук : 02.00.13, 02.00.15 / Тельпуховская Наталья Олеговна; [Место защиты: Рос. гос. ун-т нефти и газа им. И.М. Губкина].- Москва, 2009.- 130 с.: ил. РГБ ОД, 61 09-2/292**

**Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования РОССИЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ НЕФТИ И ГАЗА имени И.М. ГУБКИНА**

На правах рукописи

04200953920

**Тельпуховская Наталья Олеговна**

ИССЛЕДОВАНИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНОИ КОНДЕНСАЦИИ МЕТАНА НА НОВЫХ МЕЗОПОРИСТЫХ МЕТАЛЛОСИЛИКАТАХ 02.00.13 — нефтехимия 02.00.15 - катализ

**ДИССЕРТАЦИЯ**

**на соискание ученой степени кандидата химических наук**

Научный руководитель чл.-корр. РАН, д.х.н., проф. Дедов А.Г.

Научный консультант д.х.н., доц. Локтев А.С.

Москва — 2009

**СОДЕРЖАНИЕ**

[**Введение 4**](#bookmark2)

[**Глава 1 Литературный обзор 7**](#bookmark3)

1. [Процессы химической переработки метана 7](#bookmark4)
2. [Окислительная конденсация метана 9](#bookmark5)
3. [**Механизм реакции ОКМ 10**](#bookmark6)
4. [**Катализаторы окислительной конденсации метана 16**](#bookmark9)
5. Новые мезопористые материалы - перспективные катализаторы

нефтехимии 28

[**Глава 2 Экспериментальная часть 54**](#bookmark12)

1. [Синтез мезопористых аморфных металлосиликатов 54](#bookmark13)
2. **Исходные вещества для синтеза мезопористых аморфных металлосиликатов.... 55**
3. **Методика синтеза мезопористых аморфных металлосиликатов 55**
   1. [Определение физико-химических характеристик синтезированных материалов 57](#bookmark14)
      1. **Метод термопрограммированной десорбции аммиака (ТПД) 57**
      2. [**Метод низкотемпературной адсорбции-десорбции азота 58**](#bookmark15)
      3. **Метод рентгеновской дифрактометрии 60**
      4. **Метод электронной микроскопии 60**
   2. [Методика проведения каталитических экспериментов по окислительной конденсации метана 60](#bookmark17)
      1. **Установка для проведения реакции окислительной конденсации метана 60**
      2. [**Реактивы для проведения ОКМ 63**](#bookmark18)
      3. [**Анализ продуктов реакции ОКМ 63**](#bookmark19)
   3. Методика каталитических экспериментов по диспропорционированию

толуола 65

[**Глава 3 Обсуждение результатов 67**](#bookmark25)

1. [Исследование реакции ОКМ в присутствии новых мезопористых аморфных РЗЭ-силикатов 67](#bookmark26)
2. [**Синтез и исследование физико-химических свойств мезопористых аморфных металл осиликатов 67**](#bookmark27)
3. **Исследование каталитических свойств новых мезопористых аморфных РЗЭ- силикатов в реакции ОКМ 78**
4. Исследование каталитической активности аморфных мезопористых

алюмосиликатов в реакции диспропорционирования толуола 93

[**Выводы 98**](#bookmark29)

[**Список литературы 100**](#bookmark30)

**Приложение 1 127**

**ВВЕДЕНИЕ**

Рациональное использование легких углеводородов природного газа, попутного нефтяного газа, факельных газов и пр., в первую очередь метана — глобальная задача. В настоящее время примерно 5% природного газа (ПГ) перерабатывается в ценные химические продукты, остальное используется как топливо. Из метана (основного компонента ПГ) и легких алканов, входящих в ПГ, можно получать разнообразные ценные продукты. Во всем мире отмечается нарастание проблем, связанных с использованием нефтяного сырья, что ставит задачу переориентации производства продуктов нефтехимии на альтернативное нефти сырьё. В России создание производства продуктов нефтехимии из газового сырья особенно актуально, поскольку имеется обширная сырьевая база для этого процесса. На долю России приходится около 30% мировых запасов природного газа [1,2].

Кроме того, химическая переработка природного и попутных газов решет проблемы ресурсосбережения и охраны окружающей среды. Эти задачи во многом связаны с проблемами, которые касаются всех и являются прерогативой, как вопросы безопасности, в первую очередь Государства. В конечном итоге, сохранение окружающей среды - это улучшение качества жизни. Выбросы твердых загрязняющих веществ на факельных установках составляют 12% от общего объема выбросов в России. Россия занимает первое место в мире по объему сжигаемого попутного нефтяного газа (ПНГ). Есть разные оценки. В частности, Всемирный банк (ВБ) с помощью спутников, выявил реальный размер, одной из главных экологических проблем - сжигания попутного газа. По данным ВБ Россией в 2004г. было соженно 50,7 млрд. куб.м газа. Опять же ПНГ на 90% состоит из легких алканов, основным компонентом которых является метан.

Основной путь решения этих задач — поиск путей превращений углеводородов (в первую очередь метана) вышеуказанного сырья в полезные продукты. Учитывая специфику химических свойств метана и его гомологов, каталитическая переработка — главный и наиболее перспективный путь

вовлечения в химическую переработку природного и попутных газов. Известные каталитические процессы получения продуктов нефтехимии на базе метана (синтез метанола, синтез Фишера — Тропша, производство ацетилена и галоидопроизводных) либо являются сложными и многостадийными, протекают при высоких давлениях и сопряжены с большими капиталовложениями, либо являются энергоемкими и небезупречными с экологической точки зрения.

Более рациональными представляются одностадийные методы переработки метана в продукты нефтехимии, в частности, процесс окислительной конденсации метана (ОКМ), позволяющий получать этилен из метана в автотермических условиях, при давлении, близком к атмосферному [3, 4]. Этилен является важнейшим полупродуктом для нефтехимической промышленности. В 2001 году производство этилена в мире составляло 90,4 млн. тонн. Средний годовой рост производства этилена с 1997 года составляет 3,9 % [5].

В настоящее время, несмотря на имеющиеся данные, позволяющие оптимистично оценивать перспективы практической реализации процесса

У

ОКМ, отсутствие подходящих технологичных катализаторов тормозит масштабное решение этой глобальной проблемы.

В последнее время в качестве катализаторов различных нефтехимических процессов интенсивно исследуются мезопористые силикатные системы. Новый класс этих систем — мезопористые аморфные металлосиликаты — отличается наличием трехмерной мезопористой структуры, элиминирующей внутридиффузионные ограничения для транспорта органических молекул и интермедиатов, что открывает дополнительные возможности для каталитических превращений. Поскольку каталитическая активность этих новых аморфных мезопористых материалов изучена явно недостаточно, представляет интерес исследование возможности использования их в качестве катализаторов процессов превращений

углеводородов. Материалы подобного типа ранее в качестве катализаторов процесса ОКМ не исследовались.

В связи с изложенным, цель данной работы состояла в поиске путей повышения эффективности процесса ОКМ, синтезе нового поколения мезопористых аморфных металлосиликатов и исследовании их каталитических свойств.

Для достижения поставленной цели решались следующие основные задачи:

* Изучить закономерности протекания окислительной конденсации метана в присутствии новых ранее не исследованных катализаторов ОКМ - мезопористых аморфных металлосиликатов.
* Охарактеризовать структуру новых катализаторов, используя физико­химические методы.
* Выявить влияние состава и структуры новых катализаторов на их каталитические свойства.

Работа выполнена в Российском Государственном Университете нефти и газа им. И.М. Губкина при финансовой поддержке Президиума РАН Программа №7 «Фундаментальные проблемы энергетики» (подпрограмма «Теоретические основы технологии моторных топлив и базовых нефтепродуктов из ненефтяного сырья», проект 7ПЗ), Российского фонда фундаментальных исследований (проекты 07-03-00536-а и 07-03-12039-офи), Совета по грантам при Президенте Российской Федерации по поддержке ведущих научных школ (научная школа академика РАН И.И. Моисеева).

**выводы**

1. Установлена возможность проведения процесса окислительной конденсации метана с получением этилена и продуктов С2+, а также диспропорционирования толуола в присутствии новых каталитических систем — мезопористых аморфных металл о силикатов.
2. Повышена эффективность процесса ОКМ за счет применения новых катализаторов, позволяющих превращать метан в углеводороды С2+ с селективностью более 50%, в том числе в этилен с селективностью более 30%.
3. Впервые синтезированы и исследованы физико-химическими методами новые аморфные мезопористые катализаторы, содержащие одновременно ионы лантана и церия, введенные на стадии синтеза в силикатную матрицу.
4. Обнаружено синергическое действие в катализе реакции ОКМ ионов лантана и церия, введенных на стадии золь-гель синтеза в мезопористую аморфную силикатную матрицу, приводящее к увеличению выхода С2+ - продуктов с 5-7% до 14-18%.
5. Обнаружено влияние диаметра мезопор катализаторов на эффективность протекания ОКМ. Показано, что наиболее эффективным катализатором реакции окислительной конденсации метана является мезопористый аморфный Ьа-Се-силикат Si/(La+Ce)=10 с преобладанием пор диаметром 25 нм. Катализаторы аналогичного состава с другим диаметром мезопор менее эффективны в ОКМ.
6. Выявлено влияние природы и количества металла, введенного в мезопористую аморфную силикатную матрицу, на характеристики пористой структуры этих катализаторов. Показано, что катализаторы, содержащие ионы алюминия, характеризуются преобладанием мезопор, замена алюминия на лантан приводит к формированию макропор, а при замене лантана на церий формируется система мезопор малого диаметра. Одновременное введение в силикатную матрицу ионов лантана и церия приводит к формированию однородной мезопористой структуры. Диаметр пор определяется содержанием смеси РЗЭ в силикатной матрице.

Методом термопрограммированной десорбции аммиака определены кислотные свойства аморфных мезопористых алюмосиликатов. Установлено, что использование сильнокислотных катализаторов в реакции диспропорционирования толуола повышает конверсию, а использование менее кислотных катализаторов ведет к снижению конверсии, но способствует селективному образованию ксилолов.