Министерство ойразования и науки Российской Федерации федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования РОССИЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ НЕФТИ И ГАЗА имени И.М. ГУБКИНА

На правах рукописи

Тюняев Алексей Алексеевич

ОКИСЛИТЕЛЬНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ МЕТАНА В ПРИСУТСТВИИ ОКСИДНЫХ КОМПОЗИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

02.00.13 - Нефтехимия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание учёной степени кандидата химических наук

Научный руководитель: академик РАН, д.х.н., проф. Моисеев И.И.

Научный консультант: проф. Рожер А.-С.

Москва - 2012

Оглавление

Введение 4

Глава 1. Литературный обзор 7

1.1 Химическая переработка метана в промышленности 7

1.2 Углекислотная конверсия метана - перспективный процесс получения синтез-газа.... 8

1.2.1 Механизм углекислотной конверсии метана 10

1.2.2 Катализаторы углекислотной конверсии метана 14

1.3 Окислительная конденсация метана - перспективный процесс получения этилена... 25

1.3.1 Механизм окислительной конденсации метана 28

1.3.2 Катализаторы окислительной конденсации метана 34

1.3.2.1 Кислородные центры катализаторов окислительной конденсации метана 48

1.3.2.2 Структурные дефекты катализаторов окислительной конденсации метана 51

1.3.2.3 Триметаллические Me-, W-, Mn-содержащие катализаторы окислительной конденсации метана на основе оксида кремния 53

Глава 2. Экспериментальная часть 85

2.1 Объекты исследования 85

2.1.1 Твердофазный синтез Мп-, W-содержащих композитных силикатных материалов, промотированных щелочными металлами 85

2.1.2 Золь-гель синтез Ni-, Rh-содержащих аморфных мезопористых силикатных композитных материалов 86

2.2 Определение физико-химических характеристик синтезированных материалов 88

2.2.1 Метод рентгеновской дифрактометрии 88

2.2.2 Метод растровой электронной микроскопии и энергодисперсионного рентгеновского анализа EDAX 92

2.2.3 Метод термопрограммированного восстановления 95

2.2.4 Метод низкотемпературной адсорбции-десорбции азота 96

2.2.5 Метод просвечивающей электронной микроскопии 101

2.2.6 Метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии 101

2.2.7 Метод термопрограммированного окисления 101

2.3 Методика проведения каталитических экспериментов по окислительной конденсации метана 102

2.3.1 Реактивы для проведения окислительной конденсации метана 102

2.3.2 Установка для проведения окислительной конденсации метана 102

2.3.3 Анализ продуктов окислительной конденсации метана 104

2.3.4 Результаты испытания Me-W-Mn-Si02 катализаторов в окислительной конденсации метана 105

2.4 Методика проведения каталитических экспериментов по углекислотной конверсии метана 110

2.4.1 Реактивы для проведения углекислотной конверсии метана 110

2.4.2 Установка для проведения углекислотной конверсии метана 110

2.4.3 Анализ продуктов углекислотной конверсии метана 112

2.4.4 Результаты испытания Ni- и Ni-Rh-содержащих катализаторов в углекислотной конверсии метана 115

Глава 3. Обсуждение результатов 116

3.1 Физико-химические свойства Me-Mn-W-Si02 материалов и их каталитические свойства в реакции окислительной конденсации метана 116

3.1.1 Результаты исследования физико-химических свойств Me-Mn-W-SiCh катализаторов 116

3.1.2 Сравнение каталитических свойств Me-W-Mn-SiCh катализаторов в окислительной конденсации метана 127

3.1.3 Влияние фазового состава Me-W-Mn-Si02 катализаторов на их активность в окислительной конденсации метана 133

3.1.4 О механизме окислительной конденсации метана на Me-W-Mn-Si02 катализаторах 137

3.1.5 Подходы к оптимизации процесса окислительной конденсации метана на Li\_W-Mn-Si02 катализаторе 142

3.1.6 Результаты математического моделирования процесса окислительной конденсации метана для Li-W-Mn-SiC^ катализатора 145

3.2 Физико-химические свойства Ni-SiC>2 и Ni-Rh-Si02 материалов и их каталитические свойства в реакции углекислотной конверсии метана 148

3.2.1 Результаты исследования физико-химических свойств Ni-Si02 и Ni-Rh-SiC>2 катализаторов 148

3.2.2 Сравнение каталитических свойств Ni-SiCh и Ni-Rh-SiCb катализаторов в углекислотной конверсии метана 152

3.2.3 Результаты исследования дезактивации Ni-SiCh и Ni-Rh-Si02 катализаторов в углекислотной конверсии метана 162

Выводы 168

Список литературы 169

Выводы

 Разработанновыйспособполученияуглеводородов СзпреимущественноэтиленаизметанапатентРФ№реакциейОКМсиспользованиемновогоэффективногооксидногокомпозитногокатализатора

 ВпервыепримененновыйподходметодтвердофазногосинтезадляполученияоксиднокремниевыхкомпозитныхматериаловобщейформулыКявляющихсявысокоэффективнымикатализаторамиОКМНовыекатализаторыобеспечиваютконверсиюметанаивыходпродуктовСдовтомчиследоэтиленаНаиболееэффективныйкатализаторхарактеризуетсявысокойстабильностьюработынеснижаетпоказателейконверсииметанаиселективностиобразованияпродуктовСвтечениеболеечасов

 ПоказаночтоприродащелочногометаллавлияетнакристаллическуюструктуруоксидакремниявсоставетриметаллическихоксиднокремниевыхкомпозитныхматериаловприготовленныхметодомтвердофазногосинтезаВсоставеМекатализаторовоксидкремниякристаллизуетсявформекварцаикристобалитаавсоставеМеКкатализатороввформекристобалитаитридимитаВкатализаторенесодержащемщелочнойметаллоксидкремнияостаетсяаморфным

 УстановленочтоприродащелочногометаллавлияетнаэффективностьщелочнойметаллкатализаторовОКМВыходцелевыхпродуктовОКМувеличиваетсяврядуКПоказаночтокатализаторынесодержащиекристаллическогооксидакремниямалоэффективнывОКМ

 ОбоснованыоптимальныеусловияпроведенияпроцессаОКМвприсутствиинаиболееэффективногокатализатора

 ВпервыеметодомзольгельсинтезаполученыидержащиеаморфныемезопористыекремнийоксидныематериалыактивныеселективныеистабильныекатализаторыУКМДостигнутыконверсияСконверсияСНселективностьобразованияНселективностьпоСОвремястабильнойработыболеечасовУстановленооптимальноесодержаниевсоставеновыхаморфныхмезопористыхкатализаторовУКМмасс

 СиспользованиемкомплексафизикохимическихметодовРФАпросвечивающаяэлектроннаямикроскопияидрпоказаночтостабильностьновыхикатализаторовУКМсвязанасравномернымраспределениемникелявсоставемезопористойаморфнойкремнеземнойматрицыкотороедостигаетсяпутемвведенияметаллическогопрекурсоранастадиизольгельсинтеза