На правах рукописи

БЕЗРУКОВ ЕВГЕНИЙ ВЛАДИМИРОВИЧ

Окислительная димеризация метана на марганецсодержащих катализаторах в периодическом режиме

02.00.04. – физическая химия

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Томск – 2004

Работа выполнена в Институте химии нефти СО РАН

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор,
Заслуженный деятель науки РФ,
Курина Л.Н.

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Мамаев Анатолий Иванович.

кандидат химических наук, доцент
Осипова Нина Александровна

Ведущая организация: Институт органического синтеза УрО РАН, г. Екатеринбург.

Защита состоится “16” декабря 2004 г. в 14.00 час. в ауд. 212 на заседании диссертационного совета Д 212.267.06 в Томском государственном университете по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина 36, факс (3822)529895,
E-mail: EWBezrukov@mail.ru

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Томского государственного университета

Автореферат разослан “___” _____ 2004 г.

Ученый секретарь диссертационного совета Д 212.267.06,
кандидат химических наук, доцент Ю.Г. Слижов

Общая характеристика работы

Актуальность проблемы. Происходящие изменения в структуре добычи и потребления углеводородов свидетельствуют о неуклонном возрастании роли природного газа как энергоносителя и сырья для химической и нефтехимической промышленности. Этому способствуют два основных фактора: большие запасы природного газа, существенно превосходящие запасы нефти, и более высокая экологическая безопасность использования газообразных углеводородов. Однако широкому применению метана – основного компонента природного газа – в качестве сырья для производства нефтехимических продуктов препятствует его высокая стабильность. Поэтому вовлечение метана в химические превращения является не только практически важной задачей, но и фундаментальной проблемой, связанной с активацией инертных молекул. Современная промышленная переработка природного газа направлена на получение синтез газа, который служит сырьем для производства ряда продуктов (метанола, высших спиртов, высокомолекулярных соединений и др.). С начала 80-х годов XX в. химия метана вступила в новый этап, связанный с интенсивным поиском эффективных катализаторов для прямого превращения CH_4 в ценные продукты. Одним из наиболее перспективных способов переработки метана является окислительная димеризация метана (ОДМ) в C_2-углеводороды – этилен и этан. Этот процесс открыт в 80-е годы XX в., промышленная реализация его в России отсутствует.

Известны два способа проведения процесса:

1) периодический – за счет кислорода катализатора с регенерацией последнего кислородсодержащим газом,
2) непрерывный – при совместной подаче метана и окислителя.

Основные усилия исследователей, занимающихся ОДМ, направлены на выявление факторов, определяющих активность каталитических систем, механизм реакции ОДМ. Однако на данный момент нет однозначных данных по механизму диффузионных процессов, протекающих в объеме катализатора в условиях периодического режима.

Целью работы являлось выявление факторов, определяющих активность и селективность марганецсодержащих катализаторов окислительной димеризации метана в условиях периодического 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 окислительной димеризации метана на марганецсодержащих системах в периодическом режиме;
- выявить роль промотирующих добавок (солей натрия) и способа их внесения в марганецсодержащие системы;
- детализировать механизм окислительно-восстановительные свойства Mn-систем, в реакции ОДМ в периодическом режиме.

Научная новизна.

В сопоставимых условиях проведен систематический анализ физико-химических и каталитических характеристик массивных и нанесенных марганцевых катализаторов в реакции окислительной димеризации метана при раздельной подаче метана и окислителя (воздуха).

Выявлено, что прочность связи активного кислорода, участвующего в реакции ОДМ, зависит от состава многофазной системы. Исследование окислительно-восстановительных свойств катализаторов Na_2SiO_3/Mn_2O_3 показало существование динамического равновесия между слабо- и прочносвязанным кислородом в условиях реакции ОДМ. Установлено, что скорость окислительного сочетания метана зависит от скорости диффузии слабосвязанного кислорода из фазы, кристаллическая решетка которой содержит оксид марганца, к структурам кристаллической решетки, содержащим прочносвязанные формы кислорода, т.е. в фазу, содержащую промотирующую добавку.

Показано, что каталитические свойства промотированных фосфатом натрия, нанесенных на SiO_2 марганецсодержащих катализаторов, зависят от способа их получения, при этом метод поэтапного нанесения компонентов каталитической системы Na_3PO_4 и Mn_2O_3 на поверхность силикагеля SiO_2 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 ($Na_3PO_4/MnO_x/SiO_2$, $Na_2WO_4/MnO_x/SiO_2$, $Na_2B_4O_7/MnO_x/SiO_2$) в процессе ОДМ; варьирование природы аниона соли натрия позволяет регулировать активность и селективность сложных оксидных катализаторов.

Практическая ценность работы.

Диффузионные явления, наблюдаемые в работе, свидетельствует о том, что окислительные свойства Mn-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.

В работе защищаются следующие положения:

1. Существование диффузионных потоков активного кислорода в структуре марганецсодержащих катализаторов при периодическом воздействии на них окислительной и восстановительной реакционной среды.

2. Связь между реакционной способностью метана и структурой катализатора.

3. Способ нанесения активного компонента (оксида марганца, щелочного промотора) на поверхность силикагеля, обеспечивающий активность и селективность катализатора в реакции ОДМ в периодическом режиме.

Апробация работы.

Результаты исследований докладывались на научно-практической конференции «Получение и свойства новых неорганических веществ и материалов, диагностика, технологический менеджмент» (Томск, 2001), International Symposium on Science and Technology (Томск, 2001), Всероссийской научной конференции «Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий» (Томск, 2002), научно-практической конференции «Проблемы и пути эффективного освоения и использования ресурсов природного и нефтяного газа» (Томск, 2002), конференции «Химия нефти и газа» (Томск, 2003).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 2 статьи в рецензируемых журналах, 7 тезисов докладов, получен 1 патент.

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, трех глав, выводов и списка литературы. Работа изложена на 121 страницах, содержит 46 рисунков и 4 таблицы. Список цитируемой литературы включает 150 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновывается актуальность выбранной тематики и формулируется цель исследования, описывается структура работы.

В главе 1, в первой ее части рассмотрены условия проведения реакции окислительной димеризации метана, а также проведен анализ принципов подбора катализаторов. Во второй части проанализированы литературные данные по окислительной димеризации метана на марганецсодержащих системах. В третьей части представлены предполагаемые в литературе механизмы реакции.

В главе 2 излагаются методы получения и экспериментального исследования свойств Mn-катализаторов в реакции ОДМ. Для установления структуры и свойств катализаторов был применен метод температурно-программированного окисления

(ТПО), рентгенофазовый анализ (РФА), а также метод потенциометрического неводного титрования. Исследование каталитических свойств проводилось на проточной и импульсной установках с использованием нестационарных методов восстановления катализаторов. Анализ продуктов проводится хроматографически.

В главе 3 приводятся результаты исследования физико-химических и каталитических свойств марганцевых систем, промотированных силикатами и фосфатами натрия; показано влияние способа приготовления на каталитические свойства массивных и нанесенных Mn-катализаторов; анализируется роль аниона соли промотора на каталитические свойства нанесенного на силикагель оксида марганца.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

Промотирующее действие силиката натрия в оксидах марганца в реакции ОДМ в условиях периодического режима

Каталитические свойства оксида марганца, промотированного силикатом натрия

Исследование каталитических свойств системы Na_2SiO_3/Mn_2O_3 проводилось в условиях попеременной подачи в реактор метана и окислителя (воздуха). Содержание Na_2SiO_3 составляло 5, 10, 15 мол. %. Катализаторы получены смешением водных растворов Na_2SiO_3 и $Mn(NO_3)_2$ с последующей обработкой при 200^0C и прокаливанием при 900^0C в течение 8 часов. Метод позволяет равномерно распределить Na_2SiO_3 в объеме кристаллической решетки оксида марганца.

Рентгенофазовый анализ показал, что свежеприготовленные катализаторы Na_2SiO_3/Mn_2O_3 состоят из трех фаз Mn_2O_3, $Na_{0,2}MnO_2$, SiO_2. Относительное содержание оксида марганца (III), оцененное по интенсивности дифракционной полосы 2,704 A^0, уменьшается с увеличением количества силиката натрия в образце: 5 мол. % >10 мол. % >15 мол. %. Обработка катализаторов метаном в условиях реакции приводит к изменению их фазового состава. Оксид марганца (III) в результате потери решеточного кислорода в процессе реакции ОДМ превращается в Mn_3O_4 и MnO. Одновременно исчезает фаза $Na_{0,2}MnO_2$, и появляется $Na_2Mn_7Si_{10}O_{28}$, что свидетельствует об изменении структуры катализаторов под действием реакционной среды. Очевидно, такое перераспределение компонентов системы и возникновение новых фаз приводит к изменению состояния кислорода, появлению прочно- и слабосвязанных форм.

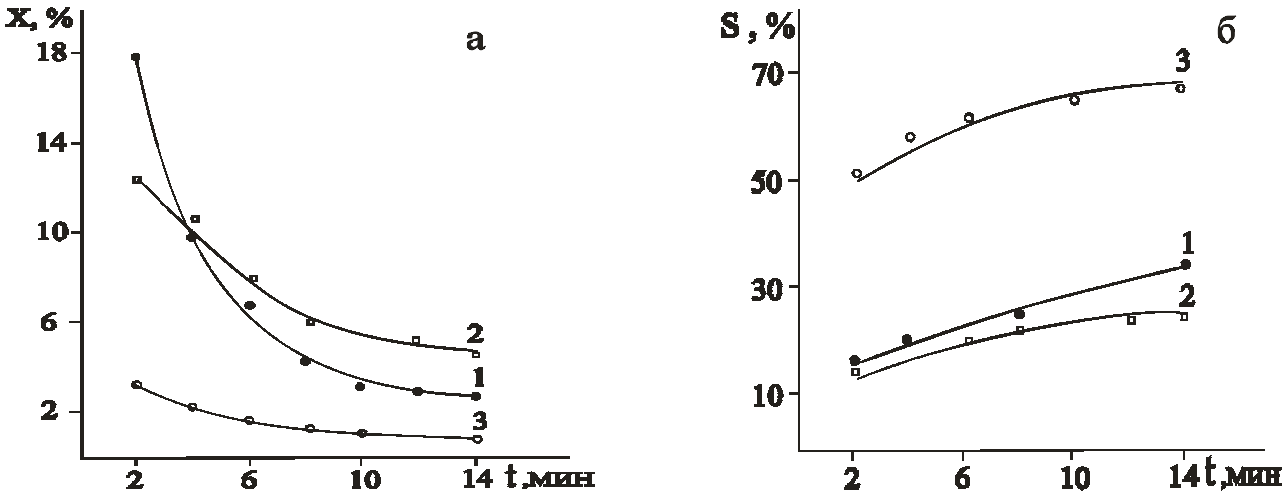

Рис. 1. Зависимость степени превращения метана (а) и селективности по C_2-углеводородам (б) от времени реакционного цикла при времени контакта τ=4с и T=900^{0}C (1 - 5, 2 - 10, 3 - 15 мол. % Na_2SiO_3/Mn_2O_3)

Как показано на рис.1 по мере увеличения длительности реакционного цикла наблюдается снижение степени превращения метана и рост селективности по целевым продуктам. Образец 15мол.%Na_2SiO_3/Mn_2O_3 является наиболее селективным катализатором. Это связано с диффузионными факторами, степенью участия слабосвязанного кислорода в процессе активации метана. Расчет порядка реакции по кислороду показал, что он меньше 1. Это свидетельствует о значительном вкладе в реакцию окислительной димеризации метана диффузии подвижного кислорода.

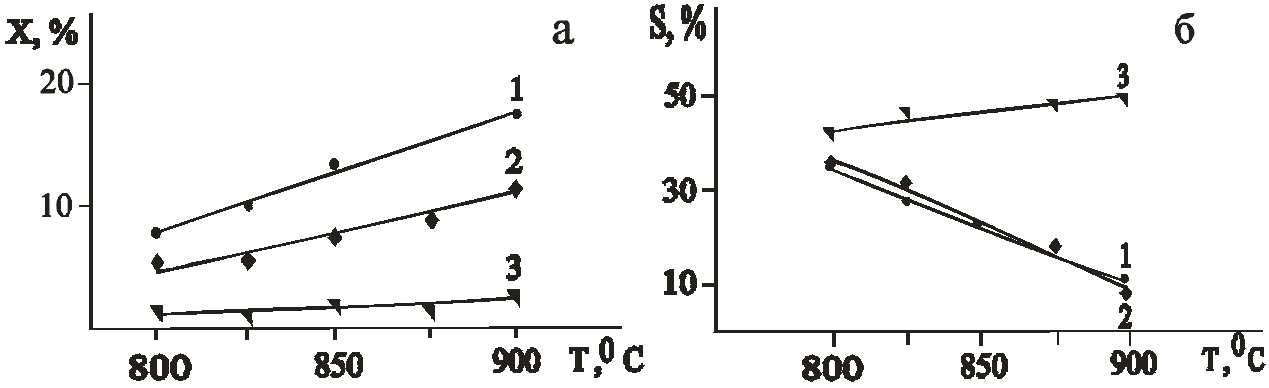

Рис. 2. Влияние температуры реакции на степень превращения метана (а) и на селективность по C_2-углеводородам (б) при времени контакта 4 с и длительности реакционного цикла 2 мин (обозначения см. рис. 1).

Изменение температуры реакции в интервале 800 - 900°C в присутствии образцов 5 и 10 мол. % Na_2SiO_3/Mn_2O_3 приводит к увеличению степени превращения CH_4 в результате роста скорости глубокого окисления метана, снижению селективности по C_2-углеводородам (рис.2). Для образца 15 мол.% Na_2SiO_3/Mn_2O_3 с увеличением температуры селективность по целевым продуктам растет. Различия в поведении образцов связаны с тем, что в условиях нестационарного режима

увеличение доли силиката натрия в каталитической системе до 15 мол.% приводит к изменению характера диффузии активного кислорода из объема катализатора к его поверхности. Каталитические системы 5 и 10 мол. % Na_2SiO_3/Mn_2O_3 содержат больше Mn_2O_3, генерирующего слабосвязанный кислород. Увеличение температуры реакции для 5 и 10 мол. % Na_2SiO_3/Mn_2O_3 приводит к активации слабосвязанного кислорода в направлении глубокого окисления метана, тогда как для катализатора 15 мол. % Na_2SiO_3/Mn_2O_3, содержащего меньшее количество Mn_2O_3, рост температуры приводит к активации слабосвязанного кислорода и увеличению его диффузии к поверхностным структурам, содержащим прочносвязанный кислород. Данные структуры, очевидно, содержат фазу $Na_{0.2}MnO_2$.

Изучение каталитических свойств систем показало, что реакция ОДМ лимитируется диффузионными процессами, протекающими внутри гранулы катализатора, причем активность катализатора определяется не только количеством прочносвязанного кислорода в системе, но и долей слабосвязанного, способного замещать вакансии, возникающие при удалении поверхностного прочносвязанного кислорода в результате реакции ОДМ.

Окислительно-восстановительные свойства систем Na_2SiO_3/Mn_2O_3.

Скорость диффузии кислорода из объема непромотированного оксида марганца к поверхности значительно выше, чем для промотированных силикатом натрия катализаторов, причем величина $W_{диф}$ снижается по мере увеличения содержания Na_2SiO_3 в составе образцов: оксид марганца > 5, > 10, > 15 мол.% Na_2SiO_3/Mn_2O_3 (рис.3а).

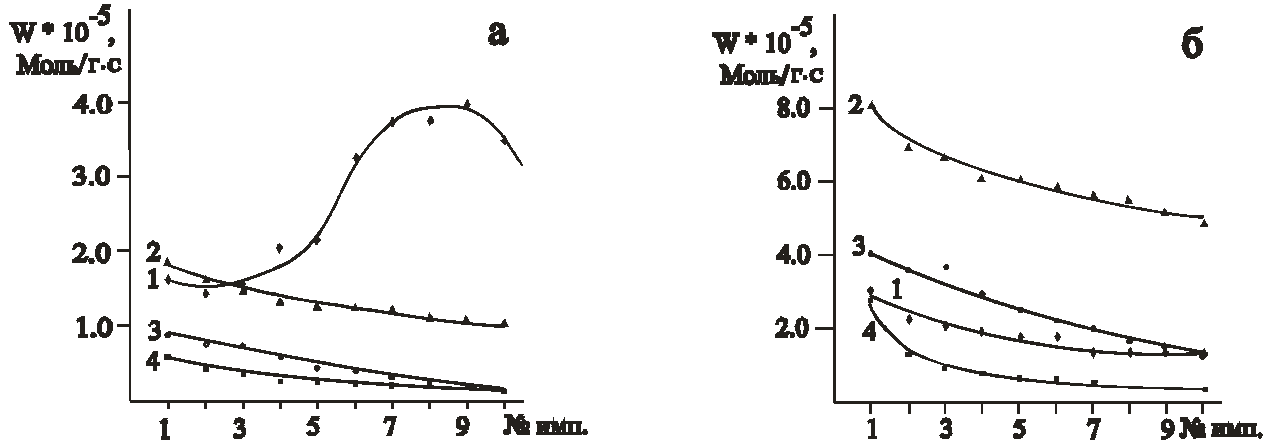

Рис. 3. Зависимость скорости диффузии кислорода из объема к поверхности катализатора (а) и к центрам селективного превращения метана (б) от номера импульса при температуре 870^0C, 1 - Mn_2O_3, 2 - 5, 3 - 10, 4 - 15 мол.% Na_2SiO_3/Mn_2O_3.

Расчет скорости диффузии кислорода к центрам селективного превращения метана (рис. 3б) показал, что на непромотированном оксиде марганца значение $W_{диф}$

кислорода из объема к центрам селективного сочетания метана ниже, чем на катализаторах 5 и 10 мол.% Na_2SiO_3/Mn_2O_3, однако выше, чем на катализаторе 15 мол.% Na_2SiO_3/Mn_2O_3.

Снижение скорости диффузии кислорода на промотированных образцах по мере импульсного восстановления связано с уменьшением концентрации активного кислорода в приповерхностной области зерна катализатора и вовлечением в процесс кислорода, находящегося внутри зерна, извлечение которого на поверхность требует более длительного времени.

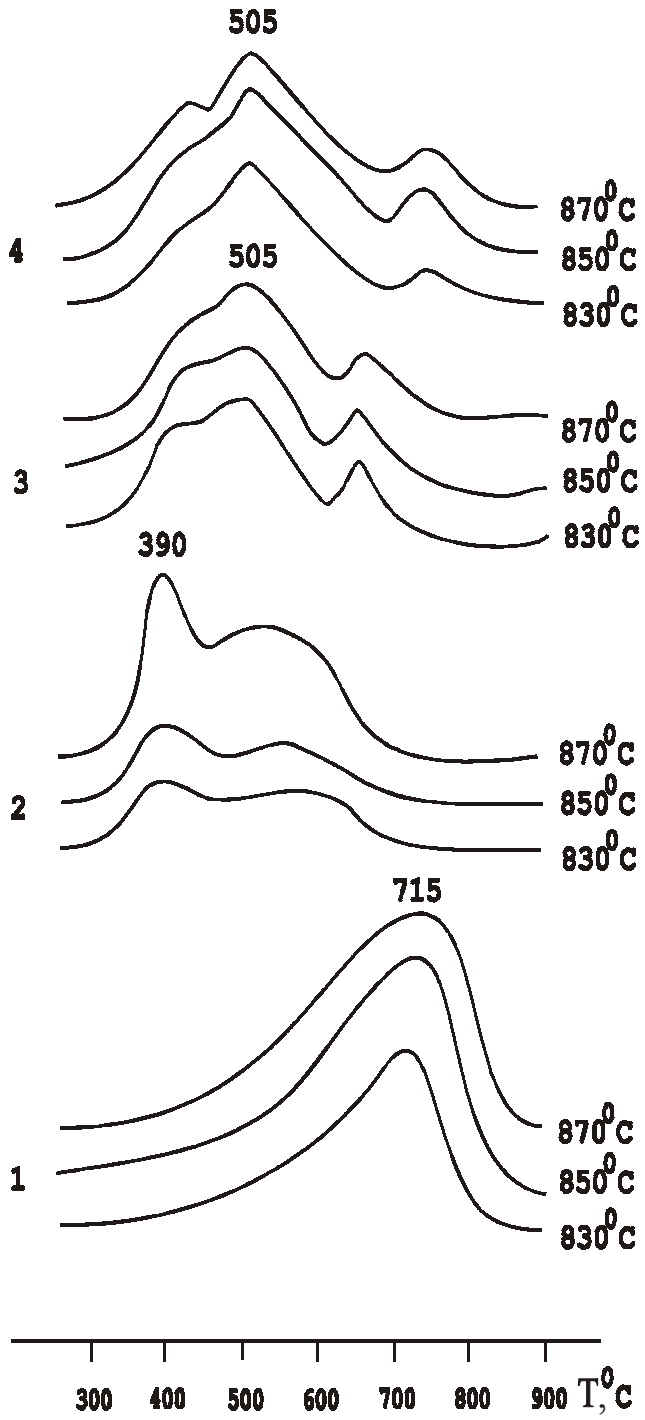

Рис. 4. ТПО-спектры поглощения кислорода после 10-го импульса метана при температуре 870, 850, 830^0C, 1 – Mn_2O_3, 2 – 5, 3 - 10, 4 - 15мол.% Na_2SiO_3/Mn_2O_3.

Методом термо - программированного окисления (ТПО) (рис. 4) показано, что непромотированный оксид марганца после восстановления метаном имеет один широкий максимум поглощения кислорода при 715^0C, который может быть отнесен к слабосвязанным формам кислорода, ответственным за полное окисление метана. Промотированные системы содержат несколько пиков поглощения кислорода, что связано с сложностью строения кристаллической решетки системы Na_2SiO_3/Mn_2O_3. Первый пик поглощения 390-400°C соответствует реокислению центров системы, обладающих наиболее высокой прочностью связи с кислородом, второй пик при 505°C – реокислению центров, структура которых генерирует слабосвязанные формы

кислорода. Так как скорость взаимодействия метана с Mn_2O_3 выше, чем с промотированными Na_2SiO_3 образцами, а процесс реокисления Mn_2O_3 требует значительно большей энергии активации, чем система Na_2SiO_3/Mn_2O_3, можно предположить, что адсорбционная способность по отношению к кислороду непромотиованного оксида марганца ниже, чем образцов Na_2SiO_3/Mn_2O_3.

Массивный оксид марганца является преимущественно поставщиком слабосвязанного кислорода, а кристаллическая решетка Na_2SiO_3/Mn_2O_3 содержит как прочносвязанный, так и слабосвязанный кислород, при этом распределение подвижного кислорода происходит в соответствии с динамическим равновесием. Внутри объема катализаторов возможны диффузионные переходы подвижного кислорода.

Так как структура оксида марганца требует наибольшей энергии активации в процессе реокисления (рис. 5), а кислород, генерируемый ею, наиболее реакционноспособен при взаимодействии с метаном, вероятно, диффузия кислорода протекает из фазы, кристаллическая решетка которой содержит оксид марганца, в фазу, в составе которой содержится промотирующая добавка.

Движущей силой селективного взаимодействия метана с поверхностью катализатора, очевидно, является диффузия подвижного кислорода из оксида марганца в фазу, содержащую Na_2SiO_3.

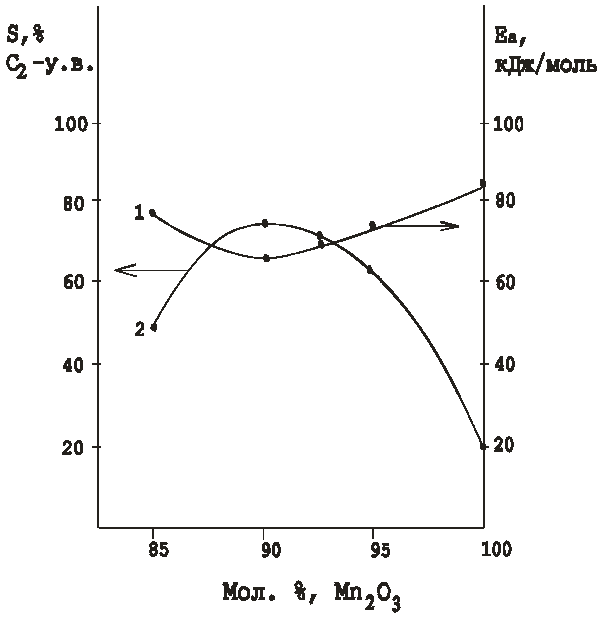

Рис. 5. Влияние содержания оксида марганца в образцах Na_2SiO_3/Mn_2O_3 на энергию активации процесса поглощения кислорода восстановленных метаном катализаторов (1) и суммарную селективность по этану и этилену ($T=870^0C$, № импульса=1)

Это подтверждается зависимостью селективности образования C_2-углеводородов от содержания оксида марганца в образце (рис.5). Видно, что селективность проходит через максимум при содержании оксида марганца 90 мол. %, при этом энергия активации реокисления поверхности меняется антибатно. Уменьшение содержания MnO_x в катализаторе до 85 мол. % приводит к снижению не только конверсии метана, но и селективности

образования C_2 - углеводородов, что связано с изменением характера связи кислорода при варьировании состава образца.

Таким образом, промотирующее действие Na_2SiO_3 при добавлении к оксиду марганца связано с образованием многокомпонентной системы, генерирующей прочносвязанный кислород, взаимодействие которого с метаном ведет к образованию C_2-углеводородов. Роль многокомпонентности каталитической системы заключается в стабилизации слабосвязанного кислорода в процессе замещения вакансий прочносвязанного кислорода при миграции из фазы, не содержащей промотор (Mn_2O_3), в фазу, содержащую компоненты промотирующей добавки ($Na_{0,2}MnO_2$). Так как в условиях нестационарного режима единственным источником кислорода является объемная часть образца, то, вероятно, для формирования активного катализатора, необходимо, чтобы структуры, генерирующие слабосвязанный кислород находились в объеме катализатора, а структуры, содержащие прочносвязанный кислород - на его поверхности. Это предположение позволяет сделать вывод, что для изученных систем окислительные свойства определяются не только природой промотора, но и характером его распределения в объеме и на поверхности катализатора.

Оксиды марганца, промотированные фосфатом натрия, в реакции ОДМ в условиях периодического режима

Для формирования активного и селективного катализатора важную роль играет природа промотора и способ его нанесения на каталитическую систему. Для изучения влияния способа приготовления катализаторов на их активность были выбраны массивные и нанесенные оксиды марганца с добавками фосфата натрия.

Нанесенные оксиды марганца, промотированные фосфатом натрия, в процессе ОДМ

Для сравнительного анализа способа приготовления катализаторов $Na_3PO_4/Mn_2O_3/SiO_2$ образцы синтезированы двумя методами: методом совместного смешения исходных компонентов катализатора (водных р-ров Na_3PO_4, $Mn(NO_3)_2$ с силикагелем) с дальнейшей просушкой, прокаливанием при 900^0C (образец №1 состава $5.7\%Na_3PO_4/27.67\%Mn_2O_3/SiO_2$) и методом последовательного нанесения компонентов с поэтапной просушкой и прокаливанием (образец №2) того же состава. В результате этого в первом случае фосфат натрия распределен в матрице кристаллической решетки Mn_2O_3, а во втором Na_3PO_4 находится на поверхности композиции Mn_2O_3/SiO_2. В соответствии с результатами РФА данные катализаторы содержат несколько фаз. Образец №1, полученный совместным смешение

компонентов, содержит: Mn_2O_3, $Na_{0,2}MnO_2$, SiO_2, $Mn(PO_3)_2$, SiP_2O_7; образец №2, полученный методом последовательного нанесения, содержит: Mn_2O_3, $Na_{0,2}MnO_2$, SiO_2, $Mn(PO_3)_2$, Na_3PO_4.

Показано, что способ последовательного нанесения компонентов каталитической системы более эффективен, чем способ совместного внесения. Образец №2 показал более высокую конверсию метана при постоянно высокой селективности обоих образцов (100% для первого образца и 96,3 для второго).

Для выявления влияния количества активного компонента (Na_3PO_4/Mn_2O_3) в системе $Na_3PO_4/Mn_2O_3/SiO_2$ на каталитические свойства в процессе ОДМ изучен ряд катализаторов с различным содержанием Mn_2O_3. Установлено, что активность системы убывает по мере снижения количества оксида марганца в катализаторе: 5.7% Na_3PO_4/ 27.67% Mn_2O_3/SiO_2 > 2.2% Na_3PO_4/10.6% Mn_2O_3/SiO_2 > 0.4% Na_3PO_4/7.08% Mn_2O_3/SiO_2. Уменьшение количества активного компонента ведет к снижению выхода целевого продукта.

Массивный оксид марганца, промотированный фосфатом натрия в процессе ОДМ

В процессе приготовления образцов методом последовательного нанесения основная доля промотирующей добавки Na_3PO_4 находится на поверхности композиции Mn_2O_3/SiO_2. Это повышает активность таких катализаторов. Представляло интерес изучить изменение окислительных свойств оксида марганца в зависимости от заполнения его поверхности промотирующей добавкой – фосфатом натрия.

Путем нанесения Na_3PO_4 на поверхность мелкокристаллического оксида марганца синтезирован ряд катализаторов: Mn_2O_3, 3, 5, 7, 9, 11 мол. % Na_3PO_4/ Mn_2O_3. Исследованные катализаторы (рис.6) характеризуются различной окислительной способностью по отношению к метану. Количество кислорода θ, расходуемого катализатором на взаимодействие с метаном за один импульс, последовательно снижается на образцах, содержащих более 5 мол. % Na_3PO_4. Для катализаторов Mn_2O_3 и 3 мол. % Na_3PO_4/Mn_2O_3 эта величина проходит через максимум. Видно, что нанесение на поверхность оксида марганца Na_3PO_4 меняет окислительную способность Mn_2O_3, что сказывается на кинетике восстановления катализаторов.

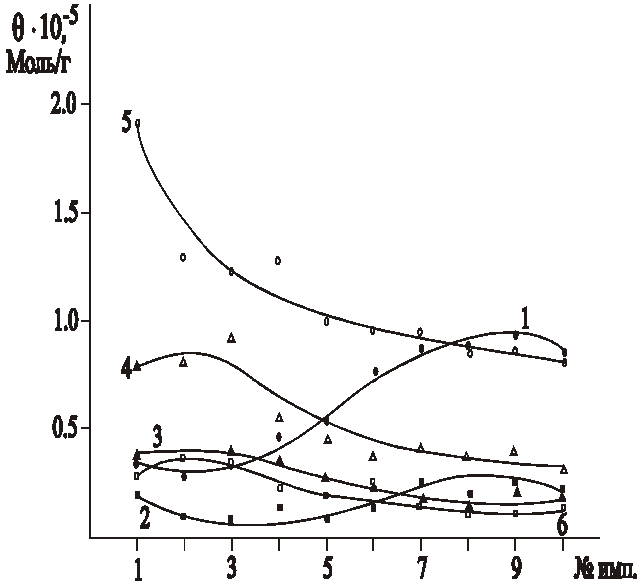

Рис. 6. Зависимость количества кислорода θ, расходуемого катализатором за один импульс метана, от номера импульса при восстановлении Na_3PO_4/Mn_2O_3 - катализаторов при 870^0C (1 - Mn_2O_3, 2 - 3, 3 - 5, 4 - 7, 5 - 9, 6 - 11мол.%Na_3PO_4/Mn_2O_3).

Нанесение на поверхность оксида марганца фосфата натрия в количестве более 3 мол. % приводит к увеличению концентрации кислорода, способного к взаимодействию с метаном (рис. 7), причем доля активного кислорода в катализаторе возрастает с ростом количества фосфата натрия в образце до 9 мол. %. Дальнейшее увеличение доли фосфата натрия приводит к снижению величины Q.

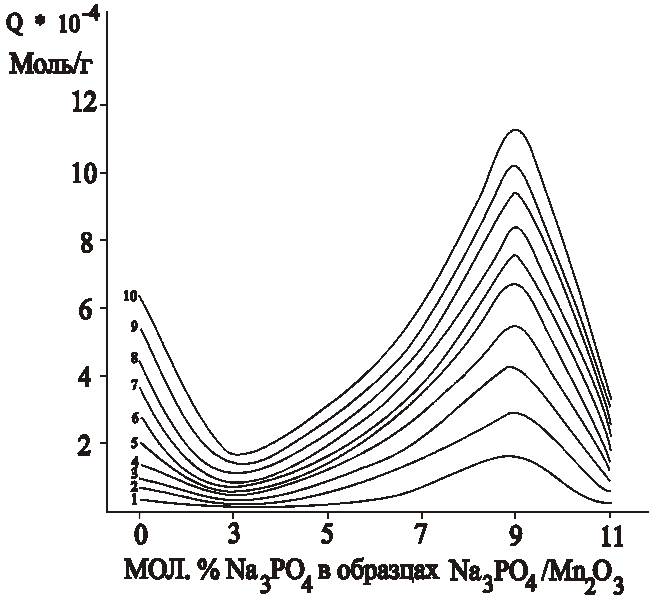

Рис. 7. Влияние изменения количества кислорода (Q), расходуемого в процессе импульсного восстановления метаном на селективное и глубокое окисление метана по мере увеличения количества добавки Na_3PO_4 в оксиде марганца при температуре 870^0C. (1,2,…10 – номера импульсов)

Данный факт свидетельствует о том, что поставщиком подвижного кислорода является не только фаза, в составе которой находится непромотированный оксид марганца, но и другие структуры, возникшие благодаря взаимодействию Na_3PO_4 и Mn_2O_3. В соответствии с данными РФА к таким структурам относится фаза $Na_{0,2}MnO_2$. Таким образом, на определенном этапе заполнения поверхности оксида марганца промотирующей добавкой происходит изменение характера взаимодействия метана с кислородом кристаллической решетки катализатора.

Для Mn_2O_3 и 3 мол. % Na_3PO_4/Mn_2O_3 (кривые 1 и 2 соответственно) доля кислорода, расходуемого на C_2-углеводороды, по мере восстановления катализаторов

метаном снижается, причем в образце 3 мол. % Na_3PO_4/Mn_2O_3, количество кислорода, расходуемого на C_2-углеводороды, выше, чем на непромотированном Mn_2O_3 (рис.8). Увеличение содержания фосфата натрия на поверхности Mn_2O_3 до 5 мол. % и выше приводит к изменению характера кривой зависимости N от номера импульса. Катализаторы с содержанием Na_3PO_4 больше 3 мол.% характеризуются ростом доли кислорода активного в направлении селективного сочетания метана по мере импульсного восстановления образца.

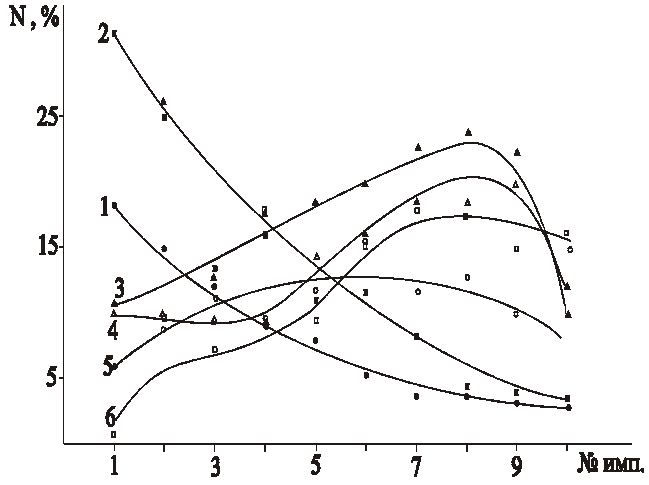

Рис.8. Зависимость отношения количества кислорода, расходующегося на реакцию образования C_2-углеводордов, к суммарному количеству кислорода, идущего на глубокое и селективное взаимодействие с метаном (N), от номера импульса (№) при температуре 870^0C. (1-6-состав образцов, см. рис. 6).

Таблица. Кинетические характеристики взаимодействия метана и кислорода с поверхностью Na_3PO_4/Mn_2O_3-катализаторов

Катализатор	E_A, кДж/моль (восстановление поверхности метаном)	E_A, кДж/моль (окисление поверхности)
MnO_x	182	85
3мол.%Na_3PO_4/Mn_2O_3	183	86
5мол.%Na_3PO_4/Mn_2O_3	221	86
7мол.%Na_3PO_4/Mn_2O_3	234	84
9мол.%Na_3PO_4/Mn_2O_3	222	75
11мол.%Na_3PO_4/Mn_2O_3	191	86

Энергия активации процесса окисления восстановленной поверхности изученных катализаторов имеет значения близкие к величине энергии активации реокисления непромотированного оксида марганца (таблица), поэтому можно предположить, что кислород, ответственный за образование CO_2, обладает такой же энергией связи, что и подвижный кислород, находящийся в объеме каталитической системы. Подвижный кислород, как поверхностный, так и объемный, способен активировать метан только в направлении глубокого окисления. Центры, содержащие прочносвязанные формы кислорода и находящиеся на поверхности катализатора, могут генерировать прочносвязанный кислород только при условии непрерывного

поглощения ими подвижной слабосвязанной формы из объема катализатора. Количество прочносвязанного кислорода возрастает по мере увеличения доли Na_3PO_4 в системах Na_3PO_4/Mn_2O_3, что подтверждается ростом энергии активации при восстановлении поверхности образцов.

Сравнительный анализ зависимости силы основных центров от количества фосфата натрия, нанесенного на поверхность оксида марганца, показал: при заполнении поверхности Mn_2O_3 фосфатом натрия Na_3PO_4 до 5 мол. % происходит последовательное снижение основности катализатора, дальнейшее увеличение Na_3PO_4 в образце в количестве более 5 мол. % не приводит к изменению силы основных центров. Стабилизация поверхности катализатора при содержании промотора в количестве более 5 мол. %, приводящая к формированию на ней центров одинаковой силы, вероятно, связана с полным перекрыванием поверхности гранулы оксида марганца избыточным фосфатом натрия, который становится единственным источником основных центров в катализаторе. Отмечено, что для изученных систем отсутствует зависимость между количеством кислорода, активного в направлении селективного превращения метана в C_2-углеводороды и основностью поверхности, что, вероятно, связано с значительным вкладом в кинетику процесса димеризации метана в условиях нестационарного процесса лимитирующей стадии - диффузии активного кислорода из объема к поверхности катализатора. Диффузия подвижного кислорода лимитирует акт взаимодействия поверхностных основных центров и молекул метана.

Таким образом, активность каталитической системы Na_3PO_4/MnO_x определяется концентрацией слабосвязанного кислорода, а способность катализатора генерировать прочносвязанный кислород определяется доступом слабосвязанной формы кислорода к центрам селективного превращения метана.

Промотирующее действие солей $Na_2B_4O_7$, Na_2WO_4, Na_3VO_4, Na_3PO_4 на систему Mn_2O_3/SiO_2 в ОДМ

Для выявления роли анионной составляющей солей натрия в системе Mn_2O_3/SiO_2 и оценки роли катиона натрия в Mn-содержащих системах в процессе ОДМ синтезирован ряд катализаторов методом последовательного нанесения компонентов $Na_2B_4O_7/Mn_2O_3/SiO_2$, $Na_3VO_4/Mn_2O_3/SiO_2$, $Na_2WO_4/Mn_2O_3/SiO_2$, $Na_3PO_4/Mn_2O_3/SiO_2$.

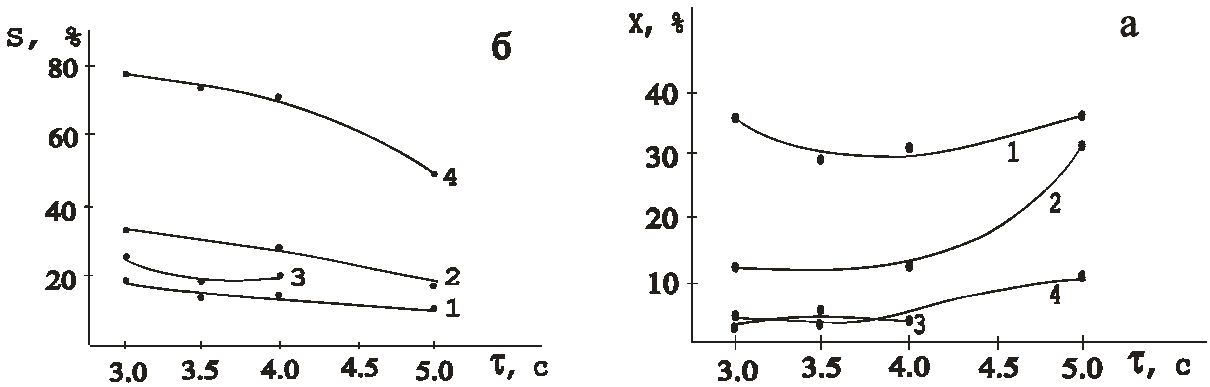

Рис. 9. Влияние времени контакта на степень превращения метана (а) и на селективность по C_2-углеводородам (б) при 900°С (время реакционног цикла t=2мин) 1 - $Na_2B_4O_7/Mn_2O_3/SiO_2$, 2- $Na_2WO_4/ Mn_2O_3/SiO_2$, 3- $Na_3VO_4/Mn_2O_3/SiO_2$, 4- $Na_3PO_4/ Mn_2O_3/SiO_2$

Степень превращения метана убывает в ряду $Na_2B_4O_7/ Mn_2O_3/SiO_2$> $Na_2WO_4/ Mn_2O_3/SiO_2$>$Na_3PO_4/Mn_2O_3/SiO_2$>=$Na_3VO_4/Mn_2O_3/SiO_2$, при этом селективность по C_2-углеводородам возрастает $Na_3PO_4/Mn_2O_3/SiO_2$> $Na_2WO_4/ Mn_2O_3/SiO_2$>$Na_2B_4O_7/ Mn_2O_3/SiO_2$>$Na_3VO_4/Mn_2O_3/SiO_2$ (рис.9). Различия каталитических свойств изученных систем свидетельствуют о возможности регулирования активности и селективности сложных катализаторов в ОДМ путем введения солей натрия с различными анионами.

Выводы

1. В реакции окислительной димеризации метана изучено поведение марганецсодержащих катализаторов, модифицированных солями натрия, при раздельной подаче метана и окислителя (воздуха). Показано, что система Na_2SiO_3/Mn_2O_3 является многофазной, причем свежеприготовленный образец содержит фазы: Mn_2O_3, $Na_{0,2}MnO_2$, SiO_2. Под воздействием реакционной среды фазовый состав изменяется, и появляются новые компоненты: Mn_3O_4, MnO, SiO_2, $Na_2Mn_7Si_{10}O_{28}$. Увеличение содержания промотирующей добавки Na_2SiO_3 в оксиде марганца снижает конверсию метана, при малом изменении селективности по C_2-углеводородам.

2. Методом импульсного восстановления катализаторов показано изменение окислительных свойств с увеличением содержания силиката натрия в составе образцов Na_2SiO_3/Mn_2O_3. Предположено, что скорость окислительного сочетания метана зависит от скорости диффузии слабосвязанного кислорода к структурам кристаллической решетки, содержащим прочносвязанные формы кислорода.

3. Методом температурно-программированного окисления установлено, что диффузия кислорода в системе Na_2SiO_3/Mn_2O_3 протекает из фазы, кристаллическая решетка которой содержит оксид марганца, в фазу, в составе которой содержится

промотирующая добавка. Движущей силой селективного взаимодействия метана с поверхностью катализатора является диффузия подвижного кислорода из фазы оксида марганца (III) в структурные единицы, в составе которых присутствует $Na_{0,2}MnO_2$, $Na_2Mn_7Si_{10}O_{28}$.

4. Активность нанесенных на SiO_2 марганецсодержащих катализаторов, промотированных фосфатом натрия в реакции ОДМ зависит от способа их приготовления, при этом метод поэтапного нанесения компонентов каталитической системы Na_3PO_4 и Mn_2O_3 на поверхность силикагеля имеет преимущество по сравнению с совместным внесением реагентов. Высокая доля активного компонента (оксида марганца) в составе образца обуславливает его высокую активность.

5. Исследования серии массивных систем состава Na_3PO_4/Mn_2O_3 показали, что промотирование оксида марганца фосфатом натрия ведет к росту селективности по C_2-углеводородам. Установлено, что Na_3PO_4/Mn_2O_3 содержит нескольких фаз, способных к различному поглощению кислорода.

6. Предложен способ регулирования активности и селективности марганецсодержащих катализаторов путем введения солей щелочных металлов, содержащих различные анионы.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Безруков Е.В., Бобкова Е.С., Белоусова В.Н., Курина Л.Н. Окислительная димеризация метана на марганецсодержащих катализаторах в периодическом режиме. // Нефтехимия. – 2004. – том 44. - №4. – С. 1 – 4.

2. Безруков Е.В., Курина Л.Н. Взаимодействие метана и кислорода с поверхностью оксидных марганецсодержащих катализаторов. // Теоретическая и экспериментальная химия. – 2004. – Т.40. – №2.- С.117 – 120.

3. Галанов С.И., Курина Л.Н., Смирнов М.Ю., Сидорова О.И., Безруков Е.В., Новиков С.С. Способ получения этилена.// Пат. №2224734 РФ, заявл. 08.08.2001, опубл. 02.27.2004.

4. Безруков Е.В., Галанов С.И., Курина Л.Н. Влияние аниона промотирующей добавки в оксиде марганца на окислительную димеризацию метана.// Материалы научно-практической конференции «Проблемы и пути эффективного освоения и использования ресурсов природного и нефтяного газа». - Томск. – 2002. - С. 172-174.

5. Безруков Е.В., Галанов С.И., Курина Л.Н. Влияние количества активного компонента на каталитические свойства нанесенных марганцевых систем.// Материалы II Всероссийской научной конференции «Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий» - Томск. – 2002. - С.18-21.

6. Безруков Е.В. Влияние аниона промотирующей добавки в окислительной димеризации метана.// Материалы научно-практической конференции «Получение и свойства новых неорганических веществ и материалов, диагностика, технологический менеджмент» - Томск. – 2001. - С.17-19.
7. Smirnov M.Y., Galanov S.I., Kurina L.N., Novikov S.S., Bezrukov E.V. Influence of Higher Hydrocarbons and Hydrogen Sulfide on the Process of Ethylene Synthesis.// Proceeding of 5th Korea-Russia International Symposium on Science and Technology, - Tomsk - 2001.- V. 2. – P.179-181.
8. Безруков Е.В., Белоусова В.Н., Курина Л.Н. Окислительная димеризация метана на Na_2SiO_3/MnO_x- катализаторах.// Материалы конференции «Химия нефти и газа», - Томск – 2003. – С. 412-413.
9. Сухэ, Галанов С.И., Курина Л.Н., Безруков Е.В. Влияние промотора Na_2SiO_3 на восстановление – реокисление марганецсодержащих систем, катализаторов окислительной димеризации метана в C_2-углеводороды.// Материалы конференции «Химия нефти и газа», - Томск – 2003. – С. 414-416.
10. Курина Л.Н., Галанов С.И., Безруков Е.В., Белоусова В.Н. Синтез олефинов переработкой природнго газа.//Успехи современного естествознания. – 2003. - №4. – С.82.