

**СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА И АКТИВНОСТИ
КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ КОНДЕНСАЦИИ МЕТАНА: МОНО- И
БИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ МОДЕЛЬНЫЕ ОБРАЗЦЫ**

С.Д. Васильев^{1,2}, В.В. Кузнецов¹, Е.В. Матус¹

Научный руководитель: к.х.н. И.З. Исмагилов

¹Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН

Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5, 630090

²Новосибирский государственный технический университет,

Россия, г. Новосибирск, пр. К. Маркса, 20, 630073

E-mail: gelio8@yandex.ru

**COMPARATIVE STUDY OF PHASE COMPOSITION AND ACTIVITY OF CATALYSTS FOR
OXIDATIVE COUPLING OF METHANE: MONO- AND BIMETALLIC MODEL SAMPLES**

S.D. Vasil'ev^{1,2}, V.V. Kuznetsov¹, E.V. Matus¹

Scientific Supervisor: Dr. I.Z. Ismagilov

¹Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Russia, Novosibirsk, pr. Akademika Lavrentieva, 5, 630090

²Novosibirsk State Technical University, Russia, Novosibirsk, pr. K. Marksa, 20, 630073

E-mail: gelio8@yandex.ru

Abstract. *Oxidative coupling of methane (OCM) is one of the perspective catalytic processes for the production of ethylene from natural and associated petroleum gas. In this work the comparative study of phase composition and activity of OCM catalysts using mono- and bimetallic model samples of Na-Mn-W-(La)/SiO₂, as one of the standard catalysts, was conducted. X-ray diffraction (XRD) has revealed the peculiarities of crystal structures in the model catalysts Na(Mn,W,La)/SiO₂, Na-Mn(W,La)/SiO₂ and Mn-W(La)/SiO₂. Catalyst activity measurements have demonstrated that methane conversion, C₂ hydrocarbon product selectivity and yield are related with model catalyst composition and OCM reaction temperature. The obtained results show that the presence of Na is very beneficial for the structure formation and activity of standard and model catalysts, while each of the two other key metals, Mn and W (as well as added La), give their own contributions.*

Введение. Одной из актуальных задач каталитических исследованиях является разработка новых и улучшение существующих окислительных процессов переработки метана [1]. Это отвечает трем требованиям: превращение метана в более эффективные топлива (в частности, синтез-газ для водородной энергетики), получение более ценных первичных химических продуктов (например, C₂ углеводороды, метанол и формальдегид) и защита окружающей среды путем минимизации сжигания отходов метана на различных производствах. Окислительная конденсация метана (ОКМ) является перспективным каталитическим процессом для производства этана и этилена из природного и попутного нефтяного газа [1–3]. Целью данной работы было сравнительное исследование фазового состава и активности катализаторов ОКМ с использованием моно- и биметаллических модельных образцов Na-Mn-W-(La)/SiO₂, как одного из стандартных катализаторов [1,2], для улучшения понимания роли отдельных металлов (Na, Mn, W, La) и их сочетаний в структурных и каталитических свойствах образцов [2,3].

Материалы и методы исследования. Катализаторы Na-Mn-W-(La)/SiO₂ получали методом последовательной пропитки по влагоемкости диоксида кремния SiO₂ (Davisil 646, Sigma-Aldrich) водными растворами солей Na₂C₂O₄ (ч.), Mn(CH₃COO)₂·4H₂O (х.ч.), Na₂WO₄·2H₂O (ч.д.а.) и La(NO₃)₃·6H₂O (ч.) с заданными концентрациями. Образцы сушили под ИК-лампой, затем прокаливали в муфельной печи при 850 °С в течение 6 ч. Содержание металлов составляло ~ 1,6 мас.% Na, ~ 2,0 мас.% Mn, ~ 3,1 мас.% W и ~ 2,0 мас.% La. Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов проводили на дифрактометре HZG-4C (Freiberger Präzisionmechanik, Германия) в монохроматизированном CoK_α-излучении (λ = 1,59021 Å). Активность катализаторов в реакции ОКМ исследовали в проточном кварцевом реакторе при атмосферном давлении, температурах 650–950 °С и скорости газового потока 200 мл/мин. Исходное мольное соотношение реагентов CH₄ : O₂ : He составляло 4 : 1 : 2. Реакционную смесь анализировали на масс-спектрометрическом анализаторе QMS 300 (Stanford Research Systems, США).

Результаты. Данные РФА свидетельствуют о том, что монометаллические образцы Mn/SiO₂, W/SiO₂ и La/SiO₂ представляют собой рентгеноаморфные вещества, в то время как Na/SiO₂, напротив, имеет кристаллическую структуру и содержит в своем составе смесь двух полиморфных модификаций диоксида кремния: α-кristобалит (основная фаза) и тридимит (следы). Некоторые отличия дифракционных картин Mn/SiO₂, W/SiO₂ и La/SiO₂ от рентгеноаморфного диоксида кремния SiO₂ указывают на наличие в этих образцах других фаз в малых количествах. На Рис. 1 показаны данные РФА биметаллических модельных катализаторов. Для Na-содержащих образцов наблюдается образование таких же фаз диоксида кремния SiO₂ (α-кristобалит + тридимит) как и в Na/SiO₂ - единственном окристаллизованном монометаллическом образце. В образцах MnNa/SiO₂ и NaLa/SiO₂ дополнительных фаз не обнаружено, в то время как NaW/SiO₂ содержит в своем составе активную фазу вольфрамата натрия Na₂WO₄. В случае биметаллических катализаторов, не содержащих Na, на фоне дифракционной картины рентгеноаморфной фазы, характерной также для монометаллических Mn,W,La/SiO₂ образцов, проявляются максимумы, наличие которых может свидетельствовать о присутствии фаз MnWO₄ (в MnW/SiO₂), LaMnO₃ (в MnLa/SiO₂) и La₆WO₁₂ (в WLa/SiO₂), и отсутствии образования фазы La₂O₃.

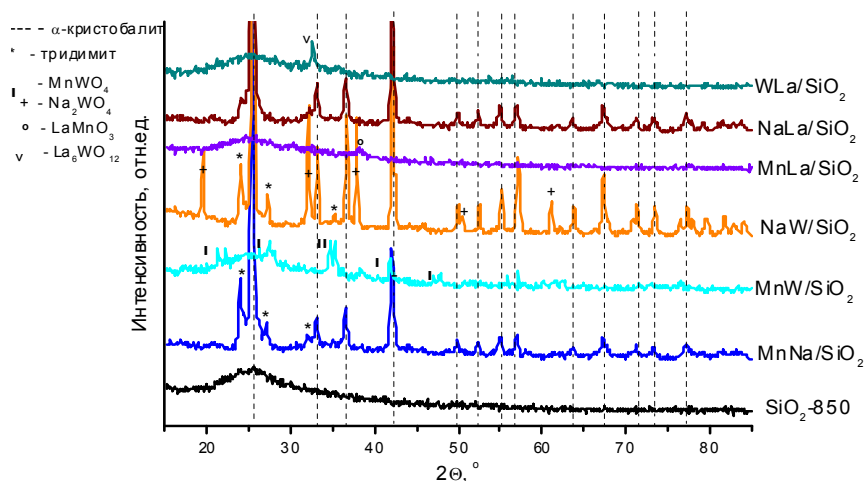


Рис. 1. РФА биметаллических модельных катализаторов ОКМ. Знаки отмечают наблюдаемые фазы

Исследование активности катализаторов показало, что при 800 °С конверсия метана ($X(\text{CH}_4)$) отмечается (до 15–18%) только при использовании Mn- и W-содержащих образцов, и увеличение температуры до 850 °С приводит к росту конверсии. На Рис. 2 показаны данные по активности катализаторов как селективности образования продуктов реакции ОКМ при 850 °С. При 800 °С селективность образования C2 углеводородов ($S(\text{C}_2)$) выше для стандартных образцов (39–65% в сравнении с 0–18% для модельных). Выход целевых C2 продуктов ($Y(\text{C}_2)$) для модельных образцов составляет не более 3%. С увеличением температуры до 850 °С для некоторых модельных образцов, в отличие от стандартных, наблюдается рост $S(\text{C}_2)$. Таким образом, присутствие Na необходимо для формирования структуры и активности стандартных катализаторов, в то время как каждый из двух остальных ключевых металлов, Mn и W (так же как и дополнительный La), дают их собственные вклады.

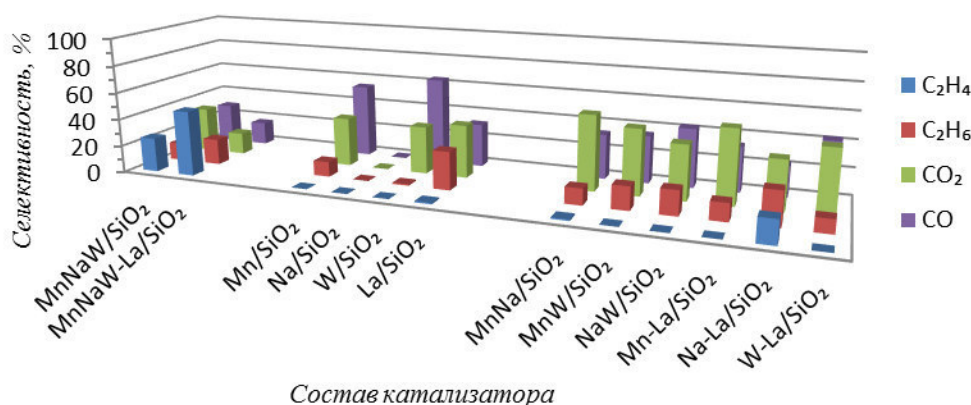


Рис. 2. Влияние состава катализаторов на селективность по продуктам реакции ОКМ при 850 °С

Закключение. Проведено сравнительное исследование фазового состава и активности катализаторов ОКМ с использованием моно- и биметаллических модельных образцов Na-Mn-W-(La)/SiO₂. Рентгенофазовый анализ (РФА) выявил особенности кристаллической структуры катализаторов Na(Mn,W,La)/SiO₂, Na-Mn(W,La)/SiO₂ и Mn-W(La)/SiO₂. Измерения активности показали, что конверсия метана, селективности по C2 углеводородным продуктам и их выходы связаны с составом катализаторов и температурой реакции. Присутствие Na способствует формированию структуры и активности катализаторов, в то время как каждый из других металлов Mn, W, La дает собственный вклад.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Арутюнов В.С. Окислительная конверсия природного газа. – М.: Красанд, 2011. – 640 с.
2. Arndt S., Otremba T., Simon U., Yildiz M., Schubert H., Schomäcker R. Mn–Na₂WO₄/SiO₂ as catalyst for the oxidative coupling of methane. What is really known? // Applied Catalysis A: General. – 2012. – V. 425–426. – P. 53–61.
3. Исмагилов И.З., Матус Е.В., Васильев С.Д., Кузнецов В.В., Керженцев М.А., Исмагилов З.Р. Окислительная конденсация метана в присутствии модифицированных MnNaW/SiO₂-катализаторов // Кинетика и катализ. – 2015. – Т. 56. – № 4. – С. 459–469.