

**ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ПРОТЕКАНИЯ ПРОЦЕССА ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ
КОНДЕНСАЦИИ МЕТАНА НА КАТАЛИЗАТОРЕ Sr/La₂O₃**

Р.В. Петров, С.И. Решетников

Научный руководитель: в.н.с., д.х.н. С.И. Решетников

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

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

E-mail: petrov@catalysis.ru

STUDY OF REGULARITIES OF OXIDATIVE METHANE COUPLING OVER Sr/La₂O₃ CATALYST

R.V. Petrov, S.I. Reshetnikov

Scientific Supervisor: Dr. S.I. Reshetnikov

Boreskov institute of catalysis SB RAS, Russia, Novosibirsk, Akademica Lavrentieva str., 5, 630090

E-mail: petrov@catalysis.ru

***Abstract.** Based on experimental data obtained at low conversions over Sr/La₂O₃ catalyst, the scheme of the methane conversion into CO_x and C₂-hydrocarbons was clarified. It is shown that the formation of these products occurs by parallel routes.*

Введение. Перспективными процессами прямой переработки метана (минуя стадию получения синтез-газа) являются синтез метанола, синтез формальдегида, ароматизация метана, а также окислительная конденсация метана (ОКМ). В процессе ОКМ основными целевыми продуктами являются этан и этилен. Производство этилена является одним из основных нефтехимических процессов. Ежегодно в мире производится около 156 млн тонн этилена в год, и ежегодный темп роста составляет около 4,5% [1]. Возрастаение спроса на этилен превышает прирост объёмов его производства, что, вместе с повышением стоимости нефтяного сырья, ведет к увеличению цен на этот продукт. В процессе ОКМ метан при высоких температурах (> 550°C) окисляется на катализаторах с образованием целевых продуктов: этана и этилена, и побочных – оксидов углерода [2, 3]. Целевые продукты также участвуют в процессах окисления с образованием монооксида и диоксида углерода. Поскольку процесс ОКМ является гомогенно-гетерогенным, то проведение экспериментальных исследований по выявлению закономерностей протекания ОКМ на различных гетерогенных катализаторах является актуальной задачей.

Целью работы являлось исследование влияния температуры и времени контакта на закономерности протекания процесса ОКМ на катализаторе Sr/La₂O₃, уточнение схемы образования продуктов реакции.

Экспериментальная часть. Экспериментальные исследования по определению конверсий метана и кислорода и селективностей по продуктам (этан, этилен, монооксид и диоксид углерода) в реакции окислительной конденсации метана изучали в проточной установке с неподвижным слоем катализатора. Смесь реагентов (CH₄, O₂ в N₂) из баллона через регулятор расхода газа поступала в реактор с катализатором при давлении, близком к атмосферному. Реактор из кварца обогревался высокотемпературной электропечью с кипящим слоем песка. После реактора отбирали пробы

реакционной смеси, которые в режиме *on-line* поступали на хроматографический анализ. В качестве газа носителя использовался гелий. Исследования в процессе ОКМ проводили в следующих условиях: температура $T = 450\text{--}650^\circ\text{C}$, давление $P = 0,1$ МПа, загрузка катализатора 0,5 мл, соотношение $\text{CH}_4:\text{O}_2 = 4$ в метан-воздушной смеси и время контакта 0,02–0,06 секунд.

Результаты. По данным экспериментальных исследований конверсии кислорода и метана увеличиваются с ростом температуры, селективности по этану и этилену увеличиваются, а селективность по монооксиду углерода снижается (рис. 1). При этом селективность по этану начинает увеличиваться при более низкой температуре, чем селективность по этилену (рис. 1Б). Это указывает на то, что первичным продуктом в процессе ОКМ является этан, из которого дегидрированием и окислительным дегидрированием образуется этилен [4].

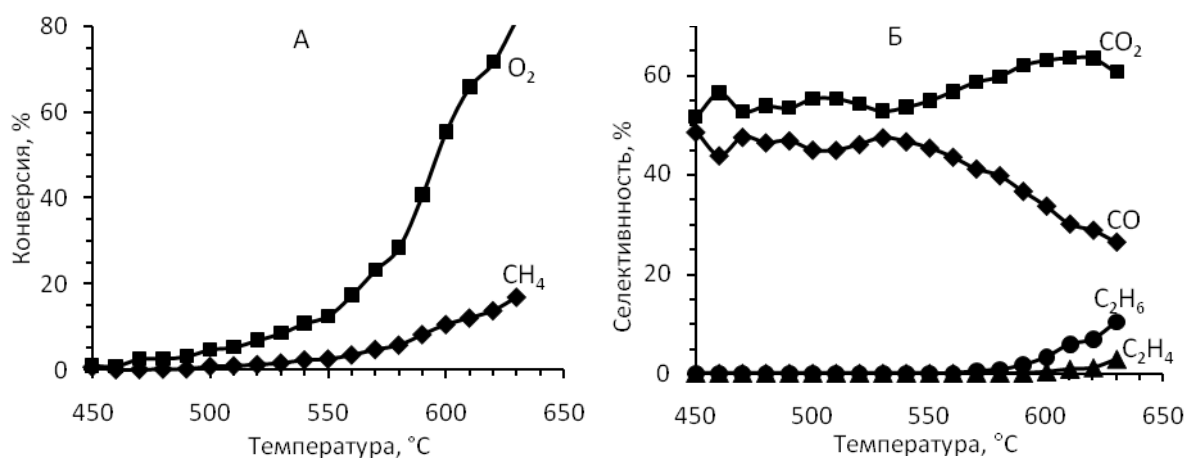


Рис. 1. Зависимости конверсии кислорода и метана (А) и селективностей продуктов (Б) от температуры при времени контакта 0,06 с

В области низких конверсий метана при постоянной температуре (500 °C) с увеличением конверсии метана селективности по монооксиду и диоксиду углерода не меняются (рис. 2), что согласуется с данными [5, 6].

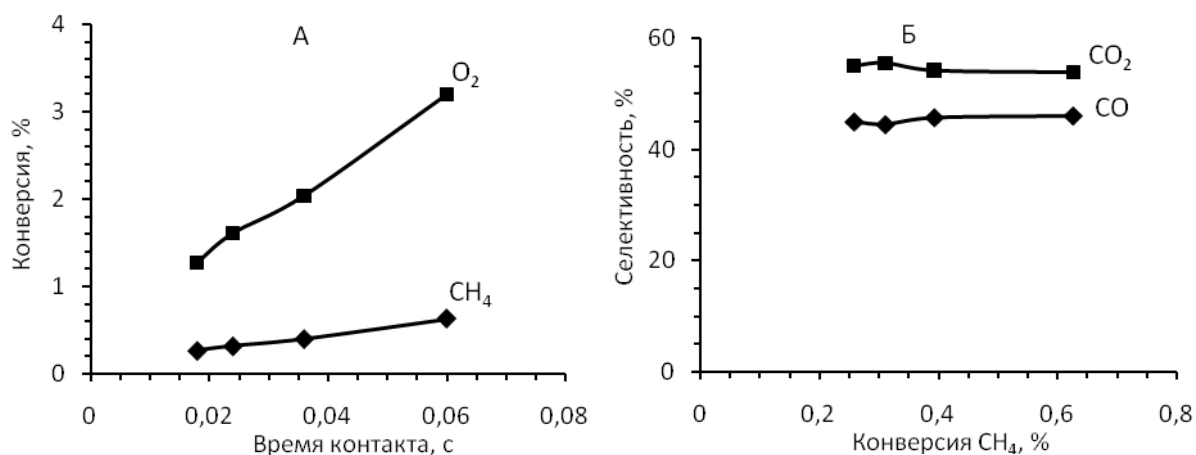


Рис. 2. Зависимости конверсии кислорода и метана (А) от времени контакта и селективностей продуктов от конверсии метана (Б) при температуре 500 °C

Соответственно, оксиды углерода являются первичными продуктами ОКМ наряду с этаном. При этом в гомогенном газофазном окислении всегда раньше появляется CO, а CO₂ образуется главным образом последовательно в результате реакций CO с кислородсодержащими радикалами и молекулами O₂. Это означает, что на поверхности катализатора могут протекать процессы, приводящие к образованию диоксида углерода, и существовать активные центры, ответственные за глубокое окисление [4].

Для оценки равновесных концентраций был проведен термодинамический анализ реакций, протекающих в процессе ОКМ в результате взаимодействия метана с кислородом. Расчетами показано, что равновесное содержание C₂-углеводородов (этан, этилен) в исследуемом диапазоне изменения температуры и начальных концентраций метана и кислорода в сумме составляло незначительную величину – менее 0,1%. Учитывая, что при каталитическом окислении метана концентрация C₂ более чем на порядок превышает полученное равновесное значение, это позволяет утверждать, что использование катализатора позволяет более селективно проводить окисление метана в целевые продукты: этан и этилен.

Заключение. На основе экспериментальных данных, полученных в области низких конверсий установлено, что первичными продуктами окисления метана являются этан и оксиды углерода, а этилен образуется в результате дегидрирования этана по различным реакциям. Показано, что использование катализатора, в частности Sr/La₂O₃, позволяет более селективно проводить окисление метана в C₂-углеводороды по сравнению с их равновесными концентрациями.

Благодарность. Работа выполнена в рамках государственного задания ФГБУН ИК СО РАН (проект № 0303-2016-0004).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bender M. An Overview of Industrial Processes for the Production of Olefins – C4 Hydrocarbons // ChemBioEng Reviews. – 2014. – Volume. 1. – P. 136-147.
2. Onsager O.T., Lodeng R., Soraker P., Anundskaas A., Helleborg B. The homogeneous gas phase oxidation of methane and the retarding effect of basic/inert surfaces // Catalysis Today. – 1989. – Volume. 4. – P. 355-363.
3. Pitchai R., Klier K. Partial Oxidation of Methane // Catalysis Reviews - Science and Engineering. – 1986. – Volume. 28. – № 1. – P. 13-88.
4. Ломоносов В.И., Синев М.Ю. Механизм и кинетика процесса окислительной конденсации метана // Кинетика и катализ. – 2016. – Т. 57. – № 5. – С. 652–684.
5. Daneshpayeh M., Khodadadi A., Mostoufi N., Mortazavi Ya., Sotudeh-Gharebagh R., Talebizadeh A. Kinetic modeling of oxidative coupling of methane over Mn/Na₂WO₄/SiO₂ catalyst // Fuel Processing Technology. – 2009. – Volume. 90. – P. 403-410.
6. Махлин В.А., Подлесная М.В., Дедов А.Г., Локтев А.С., Тельпуховская Н.О., Моисеев И.И. Окислительная димеризация метана: кинетика, математическое моделирование и оптимизация процесса на La/Ce катализаторах // Российский химический журнал. – 2008. – Т. LII. – № 5. – С. 73–79.