

УДК 544.344

ВИСМУТСОДЕРЖАЩИЕ ОКСИДНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕГИДРОДИМЕРИЗАЦИИ МЕТАНА В C_2 - УГЛЕВОДОРОДЫ**В.П.Висловский, В.Е.Шейнин, З.Ю.Магеррамова, А.М.Сардарлы**

*Институт химических проблем им. М.Ф.Нагиева Национальной АН Азербайджана
AZ 1143, Баку, пр.Г.Джавида, 29; E-mail:itpcht@itpcht.ab.az*

Несколько висмутсодержащих бинарных оксидов Bi-M ($M=Mn, Al, Pb, Sr, Ti, Zr, Sn, W$) изучены при $730^{\circ}C$ в качестве катализаторов промышленно перспективной реакции окислительной дегидродимеризации метана в этан и этилен. Фазовый состав наиболее эффективных из них (Bi-Mn, Bi-Pb, Bi-Al) исследован методом рентгенофазового анализа; выявлены их каталитически активные компоненты. Введением малых количеств оксидов щелочных металлов, особенно Li, в состав Bi-Mn оксида удалось улучшить показатели его действия и достичь довольно значимых значений выхода целевых веществ ~20% при 47%-ной конверсии метана и суммарной селективности по этану и этилену 47-48%.

Ключевые слова: окислительная дегидродимеризация метана, этан, этен, оксиды щелочных металлов, промоторы, каталитически активные компоненты, фазовый состав.

Введение

Окислительная дегидродимеризация углеводородов - сравнительно новый тип гетерогенно-каталитических реакций с участием кислорода, позволяющих получать ценные для практики дегидродимеры из доступного сырья [1-6]. Так, показана перспектива создания эффективного каталитического метода получения этана и этилена из метана, являющегося основным компонентом природного газа и в значительных количествах содержащегося в газах нефтедобычи, нефтепереработки и нефтехимии. По причине высокой стабильности и инертности в химических реакциях метан способен селективно

превращаться в углеводороды C_2 при умеренно высоких температурах ($700-800^{\circ}C$) лишь при наличии окислителя и в присутствии активного и селективного катализатора. Анализ литературы в области окислительной дегидродимеризации метана [3-6] показывает, что в этой реакции почти не изучены висмутсодержащие оксидные системы, многие из которых способны катализировать дегидросочетание низших олефинов и толуола [1,2]. Представляло интерес выяснить, насколько они эффективны в аналогичной реакции метана.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Изученные в работе бинарные оксидные системы приготовлены методом термического разложения совместно осаждённых гидроксидов металлов. Исходными соединениями служили, в основном азотнокислые соли металлов, в случае титана и олова – их хлориды, а при синтезе вольфрамсодержащего контакта –

паравольфрамат аммония. Осаждение гидроксидов производили 25%-ным водным раствором аммиака с после дующим упариванием образующихся суспензий при перемешивании. Полученную массу формовали, сушили при $130^{\circ}C$ и подвергали ступенчатой прокалке на воздухе в течение 12 часов. Верхнюю температуру прокали

(800°C) выбирали, исходя из условий каталитической реакции. Фазовый состав прокалённых катализаторов изучали методом рентгенографии на дифрактометре ДРОН-0.5. Удельную поверхность образцов измеряли хроматографически по тепловой десорбции аргона. Каталитическую активность висмутсодержащих оксидных систем в реакции окислительного превращения метана определяли в стеклянной проточной установке. Установка состоит из узла подготовки, регулирования и измерения расходов подаваемых из товарных баллонов газов (квалификации «ч» с содержанием основного вещества 99.8%,

дополнительно очищаемых и осушаемых в колонках с никельхромовым катализатором, активированным углём, молекулярными ситами и кобальтированным силикагелем); обогреваемого электропечью реактора, изготовленного из кварцевой трубки диаметром 15 мм и имеющего U-образную форму, и аналитического блока (хроматограф типа ЛХМ, сочленённый с установкой через металлический шестиходовый кран). Опыты выполнены в условиях, принятых в данной части за стандартные: температура 730°C, состав смеси, об. %: CH₄-30, O₂-20, N₂ -50, время контакта 12 с [7].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты определения активности и селективности бикомпонентных висмутсодержащих оксидов в реакции окислительной дегидродимеризации метана приведены в таблице 1. Продуктами

реакции были диоксид углерода, этан и этилен. Образование монооксида углерода и каких-либо других кислородсодержащих соединений практически не наблюдали.

Табл.1. Каталитические свойства бинарных висмутсодержащих оксидов в окислительном превращении метана.

Катализатор, Bi/M = 0.5	Конверсия CH ₄ , %	Селективность, %		
		этилен	этан	CO ₂
Bi-Mn-O	41.6	24.3	10.4	65.2
*Bi-Al-O	25.0	13.9	24.9	61.2
Bi-Pb-O	23.0	22.0	14.8	63.2
Bi-Sr-O	18.0	17.4	10.2	72.4
Bi-Ti-O	13.0	следы	следы	99
Bi-Zr-O	11.0	12.2	6.3	81.5
Bi-Sn-O	1.0	следы	следы	99
Bi-W-O	1.0	следы	следы	99

*Bi/Al=1

Активность исследованных систем существенно зависит от природы второго компонента. На олово- и вольфрамсодержащих образцах степень превращения метана (почти полностью в CO₂) не превышала 1%. Наиболее эффективными в целевой реакции оказались висмут-марганцевая, висмут-алюминиевая и висмут-свинцовая оксидные композиции, катализирующие образование C₂ углеводородов с 35-38%-ной избирательностью

при заметной (до 42%) глубине превращения метана.

Варьированием состава висмут-свинцовой оксидной системы во всей области концентраций компонентов, включая индивидуальные оксиды, установлено (рис.1а), что наилучшие показатели в целевой реакции демонстрирует представленный в табл.1 образец с атомным отношением Bi/Pb=0.5. Активные и селективные Bi-Pb оксидные образцы, судя по нашим рентгенографическим данным и

данным [8,9], представляют собой полифазные системы, содержащие наряду с исходными оксидами также ряд соединений ($\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{PbO}$, $3\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{PbO}$, $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{PbO}$ и т.п.). Среди висмут-алюминиевых катализаторов разного состава (рис.1б) наибольшие значения выхода (12%) и селективности (41%) в отношении этана и этилена наблюдаются у контакта с 50-60 ат. % висмута; оксид алюминия катализирует только глубокое

окисление метана. По данным рентгенофазового анализа, наиболее активные в образовании C_2 -углеводородов висмут-алюминиевые образцы содержат в своём составе фазу $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ в сочетании с одним или двумя соединениями $\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9$, BiAlO_3 и $\text{Bi}_{24}\text{Al}_2\text{O}_{39}$. Соединение $\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9$, в заметных количествах наблюдаемое в катализаторах, обогащённых алюминием, по-видимому, малоселективно в реакции оксидегидродимеризации метана.

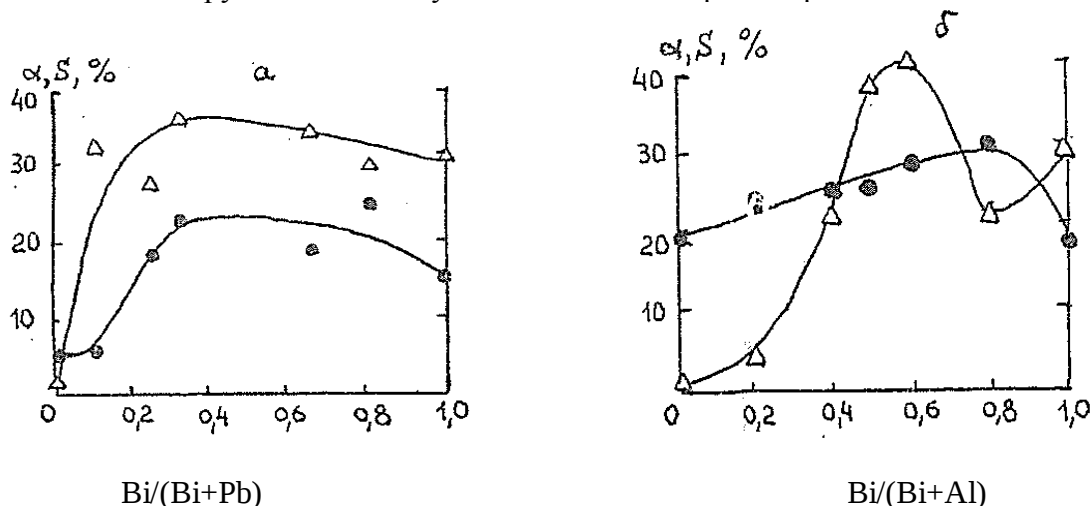


Рис. 1. Зависимости степени превращения метана (тёмные точки) и селективности в отношении C_2 – углеводородов (светлые точки) от состава висмут-свинцовой (а) и висмут-алюминиевой (б) оксидных систем.

Данные по каталитической активности висмут-марганцевой оксидной системы приведены в таблице 2.

Табл.2. Каталитические свойства висмут-марганцевой оксидной системы в окислительном превращении метана.

Атомное отношение Bi:Mn	Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$	Конверсия CH_4 , %	Селективность, %			Выход C_2 , %
			Этилен	Этан	CO_2	
0:100	5.3	25.8	Следы	Следы	99	-
11:89	4.7	45.0	6.2	4.7	89.1	4.5
25:75	4.9	34.4	22.2	9.4	68.4	9.9
33:67	3.8	41.7	24.3	10.4	65.3	14.4
43:57	4.4	37.7	10.1	6.4	83.5	6.1
67:33	7.1	37.0	13.3	6.9	79.9	7.5
100:0	6.3	15.7	17.2	14.0	68.8	4.9

Индивидуальный оксид марганца катализирует только глубокое окисление метана, но бинарные сочетания его с оксидом висмута характеризуются более

высокой в сравнении с Bi_2O_3 активностью в реакции оксидегидродимеризации метана. При 730°C наибольший суммарный выход этана и этилена (14.4%) наблюдается на

катализаторе с содержанием висмута 33 ат. %. Этот показатель при повышении температуры до 780⁰С возрастает до 16.4%. Дальнейшее повышение температуры приводит уже к резкому снижению активности катализатора, вызванному его плавлением и спеканием с кварцевым стеклом, из которого был изготовлен

реактор. Согласно данным рентгенографического анализа (рис.2), свежеприготовленный индивидуальный оксид висмута представляет собой чистую фазу α - Bi_2O_3 . Оксид марганца является смесью Mn_3O_4 с α - Mn_2O_3 , количество которой не превышает 10-15%.

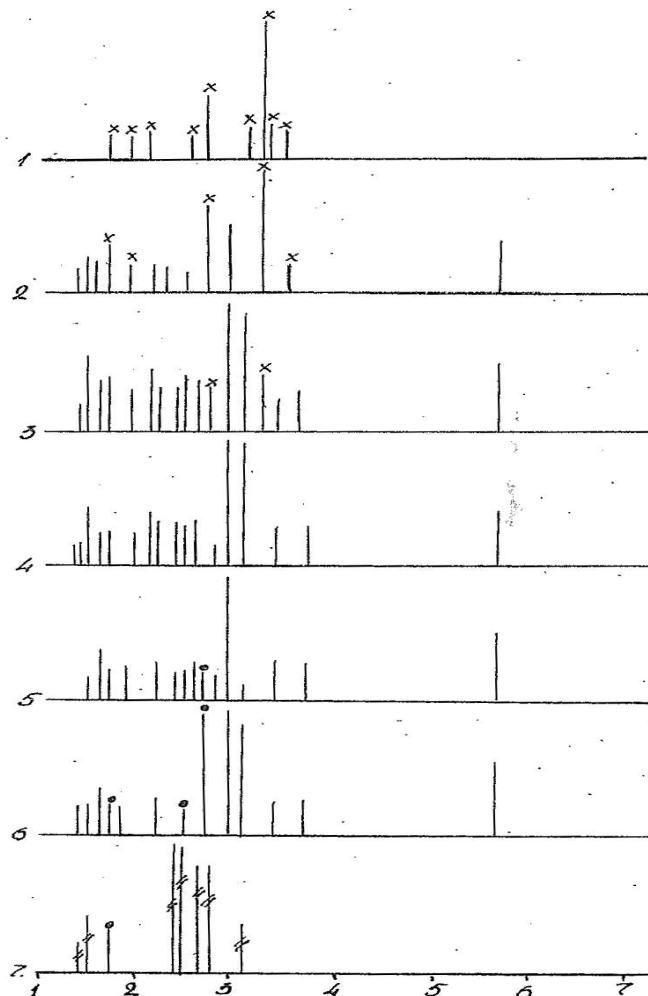
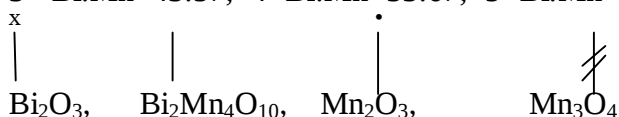


Рис.2. Штрихрентгенограммы Bi-Mn оксидной системы: 1- Bi_2O_3 ; 2-Bi:Mn=67:33; 3 - Bi:Mn=43:57; 4- Bi:Mn=33:67; 5- Bi:Mn=25:75; 6-Bi:Mn=11:89; 7- Mn_xO_y



Кроме этих оксидов, свежеприготовленные бикомпонентные катализаторы содержат фазу с наиболее интенсивными рефлексами при $d/n=2.96$, 3.12, и 5.76. Анализ значений межплоскостных расстояний

и интенсивностей всех линий этой фазы позволил идентифицировать её как соединение $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$. Из него практически нацело состоит образец с оптимальным для его образования соотно-

шением висмута к марганцу (33 ат. % Bi, 67 ат. % Mn). Она преобладает в образцах, содержащих 23 и 43 ат.% Bi, и в небольших количествах присутствует также и катализаторах с 11 и 67 ат.% Bi (основными фазами в них является, соответственно α -

Mn_2O_3 и α - Bi_2O_3). В условиях реакции соединение $Bi_2Mn_4O_{10}$ в составе проработавшего в течение 2 часов Bi-Mn катализатора с 33 ат.% висмута частично (~25-30%) распадается на α - Bi_2O_3 и α - Mn_2O_3 (рис.3).

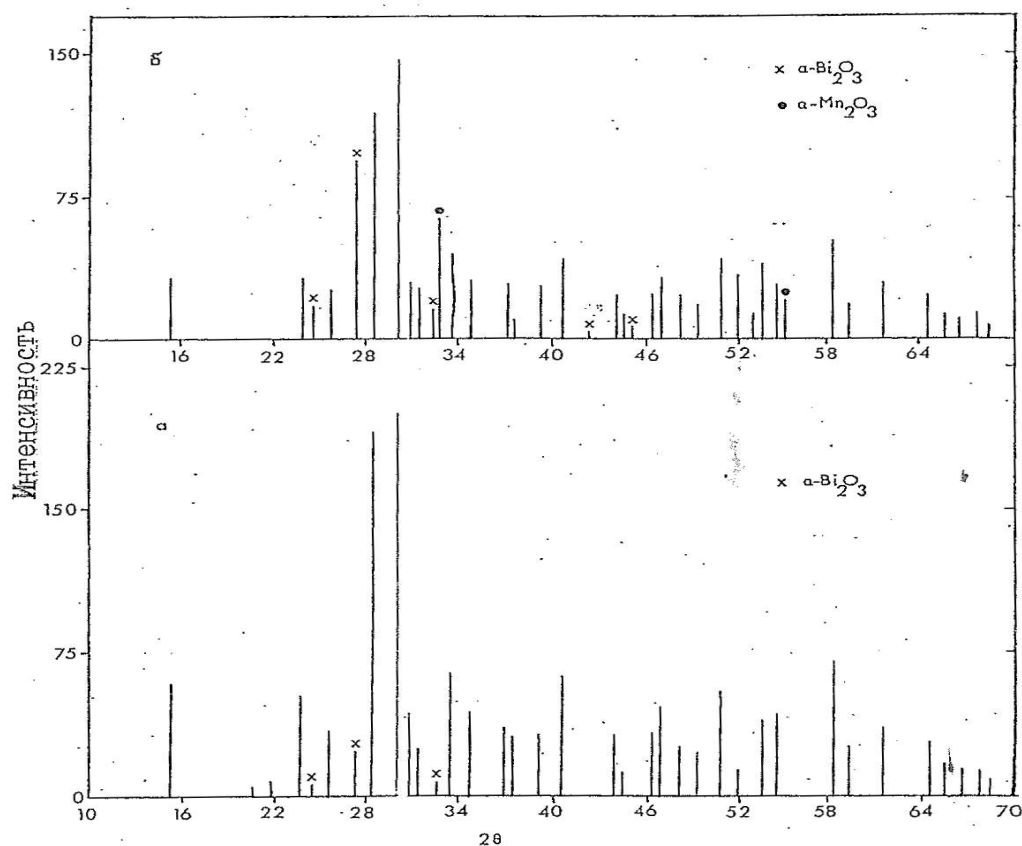
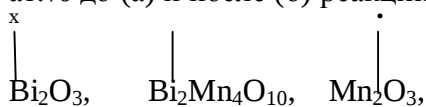


Рис.3. Штрихрентгенограммы Bi-Mn оксидного катализатора с содержанием висмута 33 ат.% до (а) и после (б) реакции окислительного превращения метана



Наиболее эффективный из изученных Bi-Mn катализаторов с атомным отношением $Bi/Mn=0.5$ промотирован добавлением к исходным растворам нитратов висмута и марганца на стадии их совместного осаждения аммиаком небольших количеств гидроксидов щелочных элементов — калия, натрия и лития. Предварительными экспериментами пока-

зано, что такой метод синтеза модифицированных висмут-марганцевых катализаторов более эффективен, чем пропитка гидроксидами щелочных металлов готового Bi-Mn контакта. На рис.4 представлены данные о влиянии количества лития на каталитические свойства висмут-марганцевой оксидной композиции.

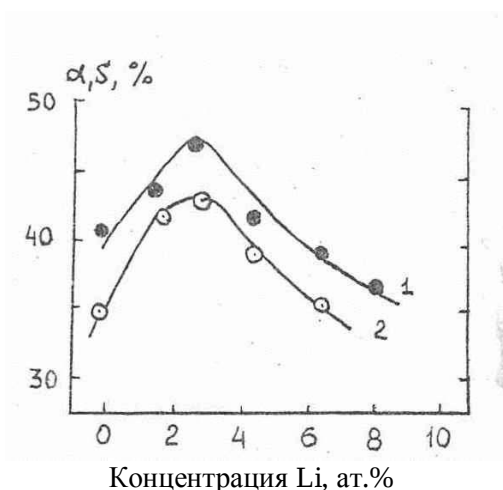


Рис. 4. Влияние количества введённого в Bi-Mn катализатор лития на конверсию метана (1) и селективность образования C₂ – углеводородов (2) при 730°C.

Видно, что введение в её состав 2.8 ат. % лития увеличивает как степень превращения метана, так и суммарную избирательность по углеводородам C₂. При дальнейшем увеличении концентрации добавки эти показатели снижаются. По-видимому, содержание щелочной добавки 2.8 ат. % близко к оптимальному. Исходя из этого, в Bi-Mn катализатор были введены такие же количества натрия и калия. Результаты определения каталитической активности модифицированных контактов в одинаковых условиях даны в таблице 3.

Табл. 3. Показатели реакции оксидегидродимеризации метана на Bi-Mn (Bi/Mn = 0.5) оксидных катализаторов, модифицированных 2.8 ат. % щелочных металлов

Катализатор	Конверсия CH ₄ , %	Селективность			Выход C ₂ , %
		Этилен	Этан	CO ₂	
Bi-Mn	41.7	24.3	10.4	65.3	14.4
Bi-Mn-K	43.0	21.9	14.7	63.4	15.7
Bi-Mn-Na	43.9	24.8	14.3	60.9	17.2
Bi-Mn-Li	46.8	28.3	14.8	56.9	20.2
	*48.0	31.2	15.3	53.5	22.3

*-данные при 780°C

Видно, что эти щелочные добавки благоприятно сказываются на показателях висмут-марганцевого катализатора, повышая как степень превращения метана, так и избирательность образования этилена и этана. На калий- и натрийсодержащих образцах выход C₂- углеводородов составляет 16-17% против 14.4 % на

немодифицированном катализаторе. Ещё более эффективной является добавка лития: содержащий его контакт даёт при 730°C более чем 20%-ный выход целевых веществ, возрастающий при повышении температуры реакции до 760°C до 22.3%. Суммарная избирательность по этану и этилену при этом достигает 47%.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мамедов Э.А., Окислительные реакции дегидродимеризации и циклизации ненасыщенных углеводородов на окисных катализаторах. // Успехи химии. 1981. Т.50. №3. С. 544-567.
2. Мамедов Э.А., Соколовский В.Д. Окислительная дегидродимеризация углеводородов. // Новосибирск: Наука. Сиб. отд. 1992. 187с.
3. Миначёв Х.М., Усачёв Н.Я., Удуд В.Н., Ходаков Ю.С. Окислительная конденсация метана – новый путь синтеза этана, этилена и других углеводородов. // Успехи химии. 1988. Т.57. №3. С.385-404.

4. Аншиц А.Г., Воскресенская Е.Н. Окислительная конденсация метановый процесс переработки природного газа. // Соросовский образовательный журнал. 1999. №9. С.38-43.
5. Бармин И.В., Кунис И.Д. Сжиженный природный газ, вчера, сегодня, завтра. // Москва. Изд-во МГТУ им.Н.Э.Баумана. 2009. 256с.
6. Ерофеев А.Г. Осуществление реакции окислительной конденсации метана на газовом месторождении. IV Межд. Студ. электронная научн.конф. «Студен.научн.форум» 15февраля-31марта 2012г.
7. Байдикова И.В., Висловский В.П., Мустафаев Н.М. и др. Окислительная дегидродимеризация метана на висмутсодержащих оксидных катализаторах. // Кинетика и катализ. 1991. Т.32. №2. С.483-486.
8. Витинг Л.М., Горбовская Г.Т. О взаимодействии феррита кобальта с расплавами системы трёхоксид висмута-окись свинца. // Вест.МГУ. Сер.хим. 1966. Т.22. № 6. С.92-94.
9. Biefeld R.M., White S.S. Temperature/Composition phase diagram of the system $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO}$. // J. Amer. Ceram. Soc. 1981. V.64. №3. P. 182-184.

METANIN C_2 -KARBOHİDROGENLƏRİNƏ OKSİDLƏŞDİRİCİ DEHİDRODİMERLƏŞMƏ REAKSİYASININ BİSMUTTƏRKİBLİ OKSİD KATALİZATORLARI

V.P.Vislovskiy, V.Y.Şeynin, Z.Y.Məhərrəmovə, A.M.Sərdarlı

Metanın etana və etilenə sənaye perspektivli dehidrodimerləşmə reaksiyası üçün bir neçə bismuttərkibli binar oksid Bi-M (M=Mn, Al, Pb, Sr, Ti, Zr, Sn, W) katalitik sistemləri tədqiq edilmişdir. Effektiv katalizatorlar seçilmiş, onların faza tərkibi rentgenfaza analizi metodu ilə öyrənilmişdir və katalitik aktiv komponentlər təyin edilmişdir. Göstərilmişdir ki, qələvi metal oksidinin əlavə edilməsi (xüsusi ilə Li) onun katalitik xassələrini yaxşılaşdırır və reaksiyanın yüksək göstəricilərini təmin edir – məqsədli maddələrin çıxımı 20%, metanın konversiyası 47%, etan və etilen üzrə ümumi selektivlik 47-48% təşkil edir.

Acar sözlər: oksidləşdirici dehidrodimerləşmə, metan, etan, etilen, qələvi metalların oksidi, promotorlar, katalitik aktiv komponentlər, faza tərkibi.

BISMUTH-CONTAINING OXIDE CATALYSTS OF OXIDATIVE DEHYDRODIMERIZATION OF METHANE INTO C_2 -HYDROCARBONS

V.P.Vislovskiy, V.E.Sheynin, Z.Yu.Magerramova, A.M.Sardarly

Some bismuth-containing binary oxides Bi-M (M = Mn, Al, Pb, Sr, Ti, Zr, Sn, W) have been studied at 730°C as catalysts for industrially promising reaction of oxidative dehydrodimerization of methane into ethane and ethene. Phase composition of the most efficient ones (Bi-Mn, Bi-Pb, Bi-Al) have been analyzed by XRD; their catalytically active components have been revealed. Through the introduction of small amounts of alkali metal oxides, especially Li, into Bi-Mn oxide, it became possible to improve its performance indices and attain practically valuable yields of targeted C_2 -hydrocarbons ~20-22% at 47% methane conversion and aggregate selectivity by ethane and ethene - 47-48%.

Keywords: methane oxidative dehydrodimerization; ethane; ethene; alkali metal oxide, promoters; catalytically active components; phase composition.

Поступила в редакцию 14.11.2013.