

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА СЫРЬЯ И ДАВЛЕНИЯ НА ВЫХОД C_2 -УГЛЕВОДОРОДОВ В ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА

© А. А. Панин, Т. К. Обухова, Н. Н. Ежова, Н. В. Колесниченко

Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН,
119991, ГСП-1, г. Москва, Ленинский пр., д. 29
E-mail: panin@ips.ac.ru

Поступила в Редакцию 30 мая 2024 г.
После доработки 7 августа 2024 г.
Принята к публикации 2 сентября 2024 г.

Исследовано влияние состава сырья и давления на выход C_2 -углеводородов в окислительной углекислотной конверсии метана в присутствии одноатомного цеолитного родиевого катализатора, дополнительно модифицированного цинком. Найдено, что изменение объемного соотношения CH_4/CO_2 с 1/1 на 4/1 в составе исходной смеси повышает выход C_2 -углеводородов в 3 раза. Присутствие O_2 в исходной смеси (объемное соотношение $CH_4/CO_2 = 4/1$) также оказывает существенное влияние на выход целевых продуктов: резкое падение выхода C_2 -углеводородов наблюдается при концентрации O_2 в исходной смеси менее 1.0%. В оптимальных условиях катализатор стабильно работает в течение первых 10 ч, а дальнейшее снижение его активности, вероятно, связано с переходом большей части родия из одноатомного состояния ($Rh-O$) в кластеры ($Rh-Rh$).

Ключевые слова: окислительная конверсия метана; состав сырья; C_2 -углеводороды; родий; цинк; одноатомный катализатор

DOI: 10.31857/S0044461824040066; EDN: UULVRR

Конверсия парниковых газов, таких как метан и CO_2 , в ценные химические продукты является сложной задачей из-за высокой термодинамической и химической стойкости молекул обоих газов, поэтому их взаимодействие в процессе окислительной углекислотной конверсии метана протекает при очень высоких температурах [1]. В присутствии смешанных оксидных катализаторов прямая углекислотная конверсия метана в C_2 -углеводороды возможна при температуре выше $800^\circ C$ [2]. Использование каталитической системы, в которой частицы активного металла платиновой группы изолированы друг от друга за счет образования химической связи с подложкой, что обуславливает их одноатомное распределение, позво-

ляет значительно снизить температуру данного процесса [3, 4]. Так, ранее нами было показано [5], что в присутствии одноатомного цеолитного катализатора $Rh-Zn/HZSM-UZ$ в проточно-циркуляционном режиме при температуре $450^\circ C$ выход C_2 -углеводородов сопоставим с таковым в высокотемпературном процессе ($850^\circ C$) [2].

Цель работы — оптимизация процесса окислительной углекислотной конверсии метана в C_2 -углеводороды, протекающего при относительно умеренной температуре ($450^\circ C$) в присутствии одноатомного родиевого цеолитного катализатора, а также оценка влияния состава исходного сырья и давления на выход C_2 -углеводородов.

Экспериментальная часть

Катализаторы готовили на основе микропористого цеолита типа ZSM-5 (топология MFI) марки CBV (Zeolyst International) с мольным отношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, равным 30. Для получения H-формы (HZSM-5) образец цеолита, выпускаемый в аммонийной форме, прокаливали при 500°C в муфельной печи в течение 4 ч на воздухе. Ультразвуковую обработку цеолита проводили в ультразвуковой ванне Elmasonic P30H (ELMA GmbH & Co. KG) (частота 80 кГц, мощность 130 Вт) в течение 1 ч.

Текстурные характеристики цеолита HZSM-5, обработанного ультразвуком (далее HZSM-UZ) определяли методом низкотемпературной адсорбции азота на приборе BELSORP Mini-X (MicrotracBEL). Предварительную подготовку образцов проводили вакуумированием до 2–4 Па при температуре 350°C в течение 12 ч на приборе BELPREP-vac III (MicrotracBEL). Адсорбцию N_2 проводили при 77 К. Общую удельную площадь поверхности и общий объем пор определяли методом Брунауэра–Эммета–Теллера при относительном парциальном давлении $P/P_0 = 0.05\text{--}0.2$; распределение мезопор по размерам, площадь и объем мезопор — методом Баррета–Джойнера–Халенды; распределение микропор по размерам — методом Хорвата–Кавазое; определение площади внешней поверхности — методом t-plot. Уточненные характеристики HZSM-UZ приведены в табл. 1.

Для двойного модифицирования цеолита (HZSM-UZ) вначале методом пропитки по влаге-емкости наносили цинк в виде оксида из 3.3%-ного водного раствора соли $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ч., ООО «АО Реахим»), а затем родий из композита, содержащего 0.9% водного раствора $\text{RhCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (ч., ОАО «Аурат») и 5% поливинилпирролидона (К-13-19, ООО «Русхим») с молекулярной массой 12 600, в течение 24 ч с последующими сушкой при 100°C

и прокаливанием при 500°C ($\text{Rh-ZnO}/\text{HZSM-UZ}$). Физико-химические свойства полученного одноатомного родиевого цеолитного катализатора, модифицированного цинком, ранее исследованы в работе [6]. Расчетное содержание родия в составе готового катализатора 0.5 мас%, цинка — 1.0 мас%.

Эксперименты по синтезу C_2 -углеводородов проводили в проточно-циркуляционном режиме на лабораторной установке с использованием трубчатого реактора, оборудованного электрической печью. В реактор загружали 3 г катализатора (размер фракции 3–4 мм), смешанного с кварцем (размер фракции 3–4 мм, ООО «Лабтех») в объемном соотношении 1/2.

Газовый поток с помощью крана-дозатора подавали на анализ в хроматограф Кристаллюкс-4000М (ООО «НПФ «Мета-Хром»). В процессе анализа смесей продуктов использовали хроматографические колонки следующих типов:

— колонка капиллярного типа PorapLOT Q (Agilent Technologies, состав фазы — сополимер стирола и дивинилбензола, длина колонки 25 м, диаметр колонки 0.53 мм, толщина слоя неподвижной фазы 10 мкм) — проводили анализ образцов органических газов и оксигенатов в режиме программированного подъема температуры от 50 до 280°C, газ-носитель — аргон (99.993 об%, ООО «НИИ КМ») (расход 50 мл·мин⁻¹); идентификацию компонентов осуществляли, применяя пламенно-ионизационный детектор;

— колонка насадочного типа с фазой активированного угля марки СКТ-4 (ООО «НПФ «Мета-Хром», длина колонки 1 м, размер частиц неподвижной фазы 0.2–0.5 мм) — проводили анализ неорганических газов в режиме программированного подъема температуры от 50 до 280°C, газ-носитель — аргон (расход 50 мл·мин⁻¹); идентификацию компонентов осуществляли, применяя катарометр (детектор по теплопроводности).

Таблица 1

Текстурные характеристики цеолита HZSM-UZ

Параметр	Значение
Общая удельная поверхность, определенная методом Брунауэра–Эммета–Теллера ($S_{\text{ВЕТ}}$), м ² ·г ⁻¹	424
Площадь поверхности микропор ($S_{\text{микро}}$), м ² ·г ⁻¹	251
Площадь поверхности мезопор ($S_{\text{мезо}}$) + внешняя площадь поверхности ($S_{\text{внеш}}$), м ² ·г ⁻¹	173
Общий объем пор при $P/P_0 = 0.99$ ($V_{\text{общ}}$), см ³ ·г ⁻¹	0.28
Объем микропор ($V_{\text{микро}}$), см ³ ·г ⁻¹	0.12
Объем мезопор ($V_{\text{мезо}} = V_{\text{общ}} - V_{\text{микро}}$), см ³ ·г ⁻¹	0.16

Полученные хроматограммы обрабатывали с помощью программы NetChromWin.

Методика проведения экспериментов по окислительной углекислотной конверсии метана в C₂-углеводороды и схема лабораторной установки подробно описаны ранее [5].

Рентгеновская абсорбционная спектроскопия (Extended X-Ray Absorption Fine Structure, EXAFS) полученных образцов на К-крае Rh была проведена на экспериментальной станции структурного материаловедения (СТМ) источника синхротронного излучения «КИСИ-Курчатов». Для сканирования по энергии использовали однокристалльный монохроматор Si (220) с вырезом («бабочка») с энергетическим разрешением 1 эВ. Интенсивность монохроматического пучка, падающего на образец, измеряли в ионизационной камере, заполненной аргоном и подключенной к пикоамперметру Keithley. Интенсивность рентгеновской флуоресценции измеряли с помощью твердотельного детектора Amptek X-123 SDD, установленного на расстоянии 3 мм от образца под углом 90° к пучку. Образцы растирали в агатовой ступке до порошкообразного состояния, прессовали в таблетки толщиной 1 мм и устанавливали под углом 45° к пучку для увеличения площади сечения. Для обработки спектров использовали программный пакет IFEFFIT. Диапазон извлечения Фурье-трансформантов EXAFS (k) находился в пределах 2–12 Å⁻¹.

Конверсию CH₄, CO₂ и O₂ (X), время контакта (τ), селективность (S) и выход углеродсодержащих продуктов (Y) рассчитывали по формулам

$$X, \% = \frac{n_0 - n}{n_0} \cdot 100, \quad (1)$$

$$\tau, \text{с} = \frac{V_{\text{кат}} \cdot 3600}{V_{\text{ц.газ}} \cdot 1000}, \quad (2)$$

$$S, \text{мол}\% = \frac{n_{\text{прод}}}{n_{\Sigma \text{прод}}} \cdot 100, \quad (3)$$

$$Y, \text{мол}\% = \frac{S_{\text{прод}} X_{\text{реак}}}{100}, \quad (4)$$

где n_0 и n — количество газа (моль·ч⁻¹) на входе и выходе из реактора, $V_{\text{ц.газ}}$ — объем циркулирующего газа (нл·ч⁻¹), $V_{\text{кат}}$ — объем загруженного катализатора (см³), $n_{\text{прод}}$ — количество вещества (моль·ч⁻¹) углеродсодержащего продукта, $n_{\Sigma \text{прод}}$ — сумма углеродсодержащих продуктов (моль), $S_{\text{прод}}$ — селективность продукта (мол%), $X_{\text{реак}}$ — конверсия исходного реагента (%).

Обсуждение результатов

В окислительной углекислотной конверсии метана уменьшение доли метана с одновременным увеличением доли CO₂ в исходной смеси с объемным соотношением CH₄/CO₂ = 1/1 приводит к резкому падению выхода C₂-углеводородов (в 3 раза) по сравнению со смесью с объемным соотношением CH₄/CO₂ = 4/1 (табл. 2). Это может быть связано как со снижением количества образующихся метильных радикалов вследствие меньшей концентрации метана, так и с присутствием избыточного количества молекул CO₂ в реакционной смеси, которые способны создавать стерические препятствия метильным радикалам в процессе образования этана.

Изменение содержания O₂ в исходной смеси с 5 до 2.5% практически не влияет на выход C₂-углеводородов. Однако при дальнейшем снижении содержания до 1.0 об% выход C₂-углеводородов заметно падает (на 44%). В отличие от высокотемпературного процесса, в котором для осуществления процесса окислительной углекислотной конверсии метана в исходной смеси было достаточно

Таблица 2

Зависимость выхода C₂-углеводородов от состава исходных газовых смесей в окислительной углекислотной конверсии метана

Смесь CH ₄ /CO ₂ /O ₂ , об%	Соотношение CH ₄ /CO ₂	Компоненты исходной смеси, об%				Выход C ₂ -углеводородов, %
		CH ₄	CO ₂	O ₂	N ₂	
40/40/5	1/1	40	40	5	15	1.1
50/25/5	2/1	50	25	5	20	2.4
60/15/5	4/1	60	15	5	20	3.4
60/15/2.5	4/1	60	15	2.5	22.5	3.3
60/15/1	4/1	60	15	1	24	2.2

Примечание. Условия эксперимента: проточно-циркуляционный режим (τ = 2.1 с, объемная скорость — 6000 ч⁻¹), T = 450°C, P = 3.0 МПа, $V_{\text{сырья}}$ = 10 нл·ч⁻¹.

присутствия кислорода в количестве 0.2% [2], для протекания низкотемпературного процесса требуется значительно большее количество O_2 . Таким образом, наилучший состав исходной смеси для окислительной углекислотной конверсии метана в C_2 -углеводороды находится в интервале объемных отношений $60CH_4/15CO_2/2.5O_2$ – $60CH_4/15CO_2/5.0O_2$.

Изменение давления в интервале 0.1–3.0 МПа способствует резкому возрастанию выхода C_2 -углеводородов (в 1.8 раза) (рис. 1). Дальнейшее повышение давления до 5.0 МПа оказывает незначительное влияние на выход целевых продуктов, который увеличивается менее чем на 10%.

Исследования стабильности работы одноатомного цеолитного катализатора Rh-Zn/HZSM-UZ были проведены при 3.0 МПа (рис. 2). Катализатор работает стабильно в течение первых 10 ч, выход C_2 -углеводородов практически не изменяется. После 10 ч работы катализатора происходит заметное уменьшение выхода C_2 -углеводородов. Для выяснения причин снижения активности свежие и отработанные образцы катализатора были исследованы методом рентгеновской абсорбционной спектроскопии.

В Фурье-трансформантах EXAFS исходного образца наблюдается один выраженный пик в диапазоне межатомного расстояния $R = 1$ –2 Å, соответствующий кислородному окружению родия (рис. 3). В частности, отсутствует выраженная координация металл–металл, на которую указывал бы пик в диапазоне $R = 2$ –3 Å, т. е. родий находится в цеолите в виде одноатомных металлоцентров [6]. Спектр отработанного образца отличается от исходного.

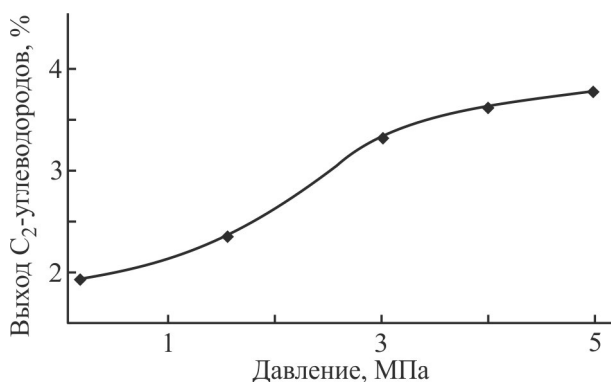


Рис. 1. Зависимость выхода по C_2 -углеводородам от давления в углекислотной окислительной конверсии метана.

Условия экспериментов: смесь $60CH_4/15CO_2/2.5O_2$ (объемное соотношение $CH_4/CO_2 = 4/1$), проточно-циркуляционный режим (объемная скорость — 6000 ч^{-1}), $T = 450^\circ\text{C}$, $V_{\text{сырья}} = 10 \text{ нл} \cdot \text{ч}^{-1}$, время эксперимента — 4 ч.

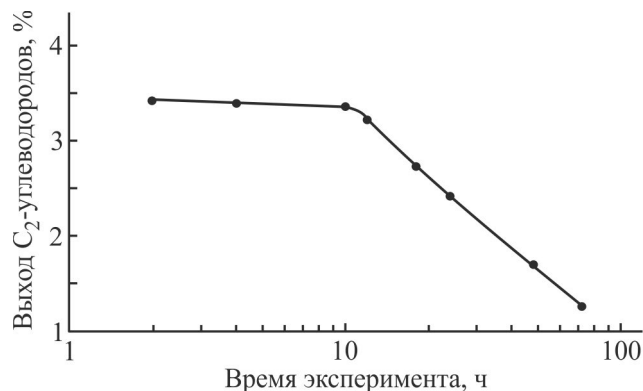


Рис. 2. Зависимость выхода по C_2 -углеводородам от времени эксперимента в углекислотной окислительной конверсии метана.

Условия эксперимента: смесь $60CH_4/15CO_2/2.5O_2$ (объемное соотношение $CH_4/CO_2 = 4/1$), проточно-циркуляционный режим (объемная скорость — 6000 ч^{-1}), $T = 450^\circ\text{C}$, $P = 3.0 \text{ МПа}$, $V_{\text{сырья}} = 10 \text{ нл} \cdot \text{ч}^{-1}$.

В Фурье-трансформанте EXAFS присутствует пик при $R \sim 2.4 \text{ Å}$, соответствующий первой координационной сфере металлического Rh, что указывает на восстановление металла. Пик Rh–O, аналогичный пику Фурье-трансформанта EXAFS исходного образ-

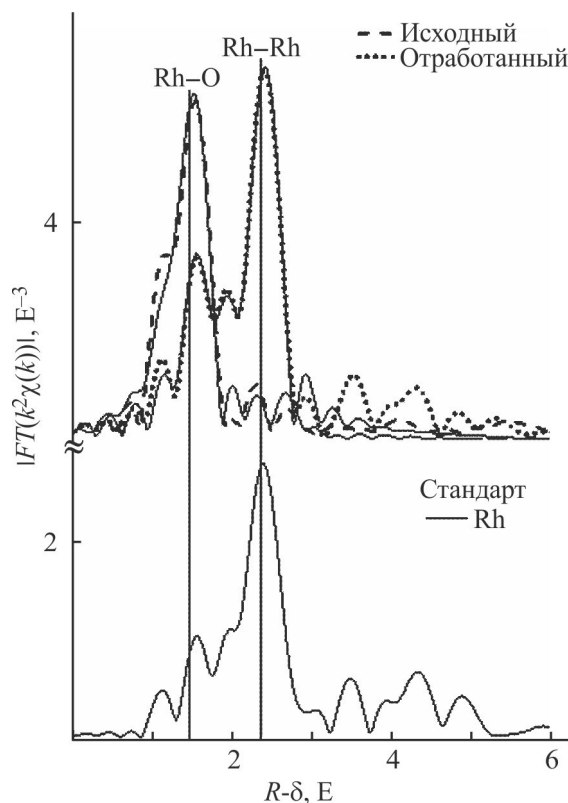


Рис. 3. EXAFS спектры на К-крае Rh исходного и отработанного (в углекислотной окислительной конверсии метана) катализатора Rh-Zn/HZSM-UZ.

Таблица 3

Структурные параметры, полученные при моделировании EXAFS на К-крае, исходного и отработанного в углекислотной окислительной конверсии метана образцов Rh-Zn/HZSM-UZ

Образец	Путь рассеяния	Координационное число N	Межатомное расстояние R , Å	Фактор Дебая–Валлера σ^2 , Å ²	Невязка R_f , %
Исходный	Rh–O	6.5 ± 0.8	2.03 ± 0.01	0.0035	2.2
	Rh–Rh	0.8 ± 1.2	2.77 ± 0.07	0.0064	
Отработанный	Rh–O	2.3 ± 0.6	2.05 ± 0.02	0.0024	0.6
	Rh–Rh	5.8 ± 0.9	2.68 ± 0.005	0.0041	

ца, тоже сохраняется, т. е. восстановление металла — частичное.

Для моделирования EXAFS была использована простая модель из двух путей рассеяния фотоэлектронов: Rh–Rh для первой координационной сферы в металлических кластерах и Rh–O для кислородного окружения родия (одноатомные металлоцентры). Результаты моделирования EXAFS приведены в табл. 3.

Таким образом, результаты моделирования EXAFS показывают, что в условиях реакции углекислотной окислительной конверсии метана в C_2 -углеводороды (450°C, 3.0 МПа, 72 ч) одноатомные родиевые центры в образце Rh-Zn/HZSM-UZ частично агрегируются в кластеры, которые в этой реакции, возможно, являются неактивными.

Выводы

Установлено, что состав исходной газовой смеси и давление оказывают существенное влияние на выход C_2 -углеводородов в низкотемпературной окислительной углекислотной конверсии метана в присутствии одноатомного катализатора Rh-Zn/HZSM-UZ. Образованию целевых продуктов особенно благоприятствуют большой избыток метана и наличие примесей O_2 (в количестве более 1 об%) в составе исходной газовой смеси.

В оптимальных условиях (температура 450°C, давление 3.0 МПа, состав исходной газовой смеси $CH_4/CO_2/O_2/N_2 = 60/15/2.5/22.5$ об%) катализатор стабильно работает в течение 10 ч. Потеря его активности в дальнейший период, наиболее вероятно, связана с переходом большей части родия из одноатомного состояния (Rh–O) в кластеры (Rh–Rh).

Благодарности

Работа выполнена в ИНХС РАН с использованием оборудования ЦКП «Аналитический центр проблем глубокой переработки нефти и нефтехимии» ИНХС

РАН. Авторы выражают благодарность Е. В. Храмову за исследование образцов катализаторов методом рентгеновской абсорбционной спектроскопии.

Финансирование работы

Исследование выполнено на базе Института нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН за счет гранта Российского научного фонда (проект № 21-73-20042).

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация о вкладе авторов

А. А. Панин разработал методику, провел эксперименты по окислительной углекислотной конверсии метана, выполнил анализы сырья и полученных продуктов реакций; Т. К. Обухова синтезировала образцы катализаторов; Н. Н. Ежова проанализировала результаты экспериментов и сопоставила их с литературными данными; Н. В. Колесниченко адаптировала ранее разработанную методологию осуществления реакции окислительной конверсии метана в C_2 -углеводороды в присутствии CO_2 на одноатомных родиевых катализаторах применительно к исходным смесям, содержащим примесные количества O_2 .

Информация об авторах

Панин Александр Алексеевич, к.х.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9748-3445>

Обухова Татьяна Константиновна
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6155-5507>

Ежова Наталья Николаевна, к.х.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5993-7277>

Колесниченко Наталия Васильевна, д.х.н., проф.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2534-2624>

Список литературы

- [1] Cai X., Hu Y. H. Advances in catalytic conversion of methane and carbon dioxide to highly valuable products // *Energy Sci. Eng.* 2019. V. 7. N 1. P. 4–29. <https://doi.org/10.1002/ese3.278>
- [2] Aika K.-I., Nishiyama T. Utilization of CO₂ in the oxidative coupling of methane over PbO–MgO and PbO–CaO // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1988. N 1. P. 70–71. <https://doi.org/10.1039/C39880000070>
- [3] Xie P., Pu T., Nie A., Hwang S., Purdy S. C., Yu W., Su D., Miller J. T., Wang C. Nanoceria-supported single-atom platinum catalysts for direct methane conversion // *ACS Catal.* 2018. N 8. P. 4044–4048. <https://doi.org/10.1021/acscatal.8b00004>
- [4] Kwon Y., Kim T. Y., Kwon G., Yi J., Lee H. Selective activation of methane on single-atom catalyst of rhodium dispersed on zirconia for direct conversion // *J. Am. Chem. Soc.* 2017. V. 139. P. 17694–17699. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b11010>
- [5] Панин А. А., Стащенко А. Н., Обухова Т. К., Батова Т. И., Колесниченко Н. В. Окислительная конверсия метана в C₂-углеводороды на одноатомном родиевом цеолитном катализаторе // *ЖПХ.* 2023. Т. 96. № 8. С. 700–705. <https://doi.org/10.31857/S0044461823080029> <https://www.elibrary.ru/MHLMFX>
- [Panin A. A., Stashenko A. N., Obukhova T. K., Batova T. I., Kolesnichenko N. V. Oxidative methane conversion to C₂-hydrocarbons on a monoatomic rhodium zeolite catalyst // *Russ. J. Appl. Chem.* 2023. V. 96. N 8. P. 788–793. <https://doi.org/10.1134/S1070427223080025>].
- [6] Batova T. I., Stashenko A. N., Obukhova T. K., Snatenkova Yu. M., Khramov E. V., Sadovnikov A. A., Golubev K. B., Kolesnichenko N. V. Oxidative carbonylation of methane into acetic acid: Effect of metal (Zn, Cu, La, and Mg) doping on Rh/ZSM-5 activity // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2023. V. 366. ID 112953. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2023.112953>
-