

BARBARA LITAWA*, PIOTR MICHORCZYK, JAN Ogonowski, OTMAR VOGT**

UTLENIAJĄCA KONWERSJA METANU W OBECNOŚCI O₂ I CO₂ NA WYBRANYCH KATALIZATORACH TLENKOWYCH

THE OXIDATIVE COUPLING OF METHANE IN THE PRESENCE OF O₂ AND CO₂ OVER SELECTED OXIDE CATALYSTS

Streszczenie

Zbadano proces utleniającej konwersji metanu wobec mieszanek O₂ z CO₂ o składzie molowym: CH₄:O₂:CO₂ = 7.5:2:0, 7.5:1.5:0.5, 7.5:1:1 i 7.5:0.5:1.5 w temperaturze 850°C. Do badań wytypowano nośnikowe tlenkowe katalizatory 2Mn/SiO₂, 2La/SiO₂ lub 5Na₂WO₄/SiO₂ oraz mieszane tlenkowe katalizatory o składzie: 2Mn5Na₂WO₄/SiO₂, 2La5Na₂WO₄/SiO₂, 2La2Mn5Na₂WO₄/SiO₂ (gdzie liczby w zapisie katalizatorów oznaczają udział w % mas. odpowiedniego metalu lub Na₂WO₄). Stwierdzono, że we wszystkich otrzymanych katalizatorach stopniowe zmniejszanie zawartości O₂ w surowcu przez zastępowanie go CO₂ wpływa na zwiększenie selektywności do węglowodorów C₂ oraz na obniżenie stopnia konwersji metanu. Najwyższy wzrost selektywności do węglowodorów C₂ stwierdzono w obecności katalizatora o składzie 2La2Mn5Na₂WO₄/SiO₂.

Słowa kluczowe: metan, tlen, ditlenek węgla, utleniające sprzężanie

Abstract

The oxidative coupling of methane in the presence of O₂ and CO₂ using mixtures with the molar ratio of CH₄:O₂:CO₂=7.5:2:0, 7.5:1.5:0.5, 7.5:1:1 and 7.5:0.5:1.5 at 850°C was investigated. In the catalytic tests, 2Mn/SiO₂, 2La/SiO₂ and 5Na₂WO₄/SiO₂ catalysts as well as mixed oxide 2Mn5Na₂WO₄/SiO₂, 2La5Na₂WO₄/SiO₂, 2La2Mn5Na₂WO₄/SiO₂ catalysts were studied (where: the number in the description of catalyst represents a content in wt% of metal or Na₂WO₄). It has been found that replacement of O₂ by CO₂ leads to conversion of methane decrease, while in the same time the selectivity to C₂ gradually raised. Over the 2La2Mn5Na₂WO₄/SiO₂ the highest increase of selectivity to hydrocarbons C₂ were observed.

Keywords: methane, oxygen, carbon dioxide, oxidative coupling

* Mgr inż. Barbara Litawa, Międzynarodowe Studium Doktoranckie IKiFP PAN.

** Dr inż. Piotr Michorczyk, prof. dr hab. inż. Jan Ogonowski, dr inż. Otmar Vogt, Instytut Chemii i Technologii Organicznej, Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, Politechnika Krakowska.

1. Wstęp

Od początku lat 80. ubiegłego wieku prowadzone są badania nad procesem utleniającego sprzęgania metanu do węglowodorów C₂ (etylen i etan). Jednak uzyskiwane wyniki w dalszym ciągu nie są zadowalające, co stoi na przeszkodzie komercjalizacji tego procesu. Analiza ekonomiczna utleniającej konwersji metanu wskazuje, że otrzymanie etylenu tą metodą staje się opłacalne wówczas, gdy selektywność do C₂ wynosi 90% przy stopniu konwersji sięgającym 30% [1]. Obecnie wśród najlepszych katalizatorów do tego procesu wymieniane są mieszane katalizatory o składzie 2%Mn–5%Na₂WO₄/SiO₂, wobec których w zakresie temperatur 800–850°C i przy składzie surowca CH₄:O₂ = 7.5–3:1 oraz stosunku molowym surowiec : gaz inertny wynoszącym 0.2 otrzymano 70–80% selektywności do węglowodorów C₂ przy stopniach konwersji metanu wynoszących 25–20% [2, 3]. Podobne wyniki uzyskano na innych obiecujących układach katalitycznych, jak np. na Li/MgO [4]. Jak dotąd, nie udało się przekroczyć magicznej granicy sumy selektywności do C₂ i stopnia konwersji metanu wynoszącej 100% (przy jednokrotnym przejściu przez reaktor). Zauważono, że wzrost stopnia konwersji metanu pociąga za sobą spadek selektywności do węglowodorów C₂, co spowodowane jest nieselektywnymi właściwościami utleniającymi ditlenu, który łatwo wchodzi w reakcje następcze z bardziej reaktywnymi produktami, etylenem i etanem. Mając na uwadze ww. problemy z użyciem tlenu jako utleniacza, wielu badaczy podjęło próby zbadania alternatywnych procesów konwersji metanu wobec innych łagodniejszych utleniaczy, takich jak: N₂O [5] czy CO₂ [6], którego zdolności utleniające są dyskusyjne.

Prowadzone są również badania utleniającego sprzęgania metanu z O₂ w obecności CO₂ [7–11]. Uzyskane wyniki wskazują, że CO₂ wywiera różny wpływ na przebieg procesu utleniającego sprzęgania metanu z O₂ w zależności od użytego katalizatora oraz warunków, w których prowadzona jest reakcja (temperatury, ciśnienia parcjalnego CO₂ itp.). Przykładowo, w obecności katalizatora 4%Li/MgO w temperaturze 650°C zwiększenie zawartości CO₂ w mieszaninie zasilającej reaktor wpływa na zwiększenie selektywności do węglowodorów C₂ z 56 do 64% i obniżenie stopnia konwersji z 11 do 5% [7]. Z kolei na katalizatorze SrO–La₂O₃/ZnO w temperaturze 800°C zwiększenie zawartości CO₂ wpływa na obniżenie zarówno stopnia konwersji metanu z 23 do 4%, jak i selektywności do węglowodorów C₂ z 65 do 49% [8].

W niniejszym artykule przedstawiono wyniki badań katalitycznych uzyskanych w procesie utleniającego sprzęgania metanu z O₂ wobec CO₂ na katalizatorach zawierających w swoim składzie pierwiastki takie, jak: La, Na, W i Mn naniesione na SiO₂. W wypadku każdego z katalizatorów zbadano, w jaki sposób wpłynie zmiana stosunku molowego O₂/CO₂ w mieszaninie zasilającej reaktor na stopień konwersji metanu i selektywność do węglowodorów C₂.

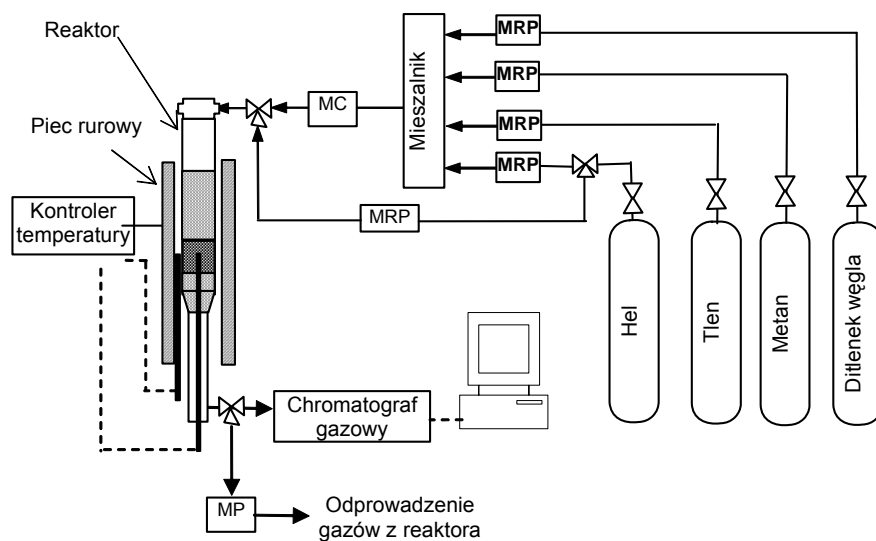
2. Część badawcza

2.1. Metodyka badań

Katalizatory: 2Mn/SiO₂, 2La/SiO₂, 2Mn–2La/SiO₂, 5Na₂WO₄/SiO₂ przygotowano metodą impregnacji (gdzie liczby w zapisie katalizatorów oznaczają udział w % mas. man-

ganu, lantanu lub Na_2WO_4). W tym celu na krzemionkę (Aldrich, $S_{\text{BET}} = 477 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) nanie-siono z roztworów wodnych odpowiednio: $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$, $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ lub Na_2WO_4 , natomiast w wypadku katalizatorów $2\text{Mn}_5\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ i $2\text{La}_2\text{Mn}_5\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ przeprowadzono wieloetapową impregnację wodnymi roztworami, kolejno: Na_2WO_4 , $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ i/lub $\text{La}(\text{NO}_3)_3$. Każdorazowo po impregnacji materiały suszono w 80°C przez 8 h, po czym kalcynowano w przepływie powietrza w temperaturze 850°C przez 6 h. Po kalcynacji materiały prasowano i kruszono, uzyskując stosowaną w badaniach katalitycznych frakcję o uziarnieniu 0,2–0,3 mm.

Badania katalityczne przeprowadzono w przepływowym reaktorze kwarcowym zasilanym strumieniem surowca o stosunku molowym: $\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{O}_2 = 7.5:0.2, 7.5:1:1, 7.5:0.5:1.5$ i $7.5:0.2:1.8$. Całkowite objętościowe natężenie przepływu surowca we wszystkich przypadkach wynosi $78 \text{ cm}^3\text{min}^{-1}$. Proces prowadzono w temperaturze 850°C . Każdorazowo w reaktorze umieszczano 0,200 g katalizatora, który przed procesem ogrzewano w strumieniu suchego helu przez 30 min w temperaturze 850°C . Produkty reakcji analizowano z użyciem chromatografu gazowego Agilent 6890N, który wyposażony jest w dwie kolumny (sita molekularne 5A – analiza: CO , O_2 i Hayesep Q – analiza: H_2 , CO_2 , H_2O i węglowodórów) oraz detektory TCD. Schemat stanowiska badawczego przedstawiono na rys. 1.



Rys. 1. Schemat stanowiska do badań katalitycznych procesu OCM: MC – miernik ciśnienia, MRP – masowe regulatory przepływu gazów, MP – miernik przepływu gazów

Fig. 1. Schematic presentation of OCM test rig

2.2. Wyniki badań

Wyniki uzyskane w procesie utleniającego sprzęgania metanu wobec mieszaniny ditlenu i ditlenku węgla w temperaturze 850°C przedstawiono w tab. 1. Można zauważyć, że stopień konwersji metanu zmniejsza się w miarę zastępowania O_2 ditlenkiem węgla. Wyniki te świadczą o tym, że do przebiegu reakcji sprzęgania na badanych katalizatorach

niezbędny jest tlen. Jest również oczywiste, że ditlenek węgla w warunkach tego procesu nie uczestniczy jako utleniacz w reakcji utleniającego sprzęgania metanu. Potwierdza to nasze wcześniejsze obserwacje wskazujące na bardzo słabe właściwości utleniające CO₂, nie tylko w procesie utleniającego sprzęgania, lecz również w procesie utleniającego odwodornienia propanu [15, 16].

Tabela 1

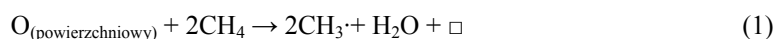
Wyniki uzyskane w procesie utleniającej konwersji metanu wobec O₂ i CO₂ w 850°C

Katalizator	Stosunek molowy CH ₄ :O ₂ :CO ₂	Stopień konwersji metanu [%]	Selektywność do węglowodorów C ₂ [%]	Stosunek molowy C ₂ H ₄ /C ₂ H ₆
2La/SiO ₂	7.5:2:0	18.9	25.8	1.95
	7.5:1:1	10.7	34.4	1.30
	7.5:0.5:1.5	6.1	42.3	0.91
	7.5:0.2:1.8	1.6	49.5	0.44
2Mn/SiO ₂	7.5:2:0	21.2	33.9	2.54
	7.5:1:1	12.1	44.9	1.76
	7.5:0.5:1.5	6.8	51.7	1.33
	7.5:0.2:1.8	1.3	50.0	0.47
2La2Mn/SiO ₂	7.5:2:0	20.4	32.8	1.84
	7.5:1:1	11.7	43.2	1.31
	7.5:0.5:1.5	6.6	50.8	0.86
	7.5:0.2:1.8	1.0	49.3	0.35
5Na ₂ WO ₄ /SiO ₂	7.5:2:0	23.1	52.8	1.56
	7.5:1:1	13.5	64.1	1.11
	7.5:0.5:1.5	7.9	70.6	0.80
	7.5:0.2:1.8	0.4	73.4	0.70
2Mn5Na ₂ WO ₄ /SiO ₂	7.5:2:0	26.9	57.9	1.76
	7.5:1:1	15.6	67.3	1.51
	7.5:0.5:1.5	8.9	74.3	1.26
	7.5:0.2:1.8	2.0	76.6	0.69
2La2Mn5Na ₂ WO ₄ /SiO ₂	7.5:2:0	25.4	53.1	1.97
	7.5:1:1	15.9	68.2	1.50
	7.5:0.5:1.5	9.6	76.8	1.17
	7.5:0.2:1.8	2.6	84.8	0.61

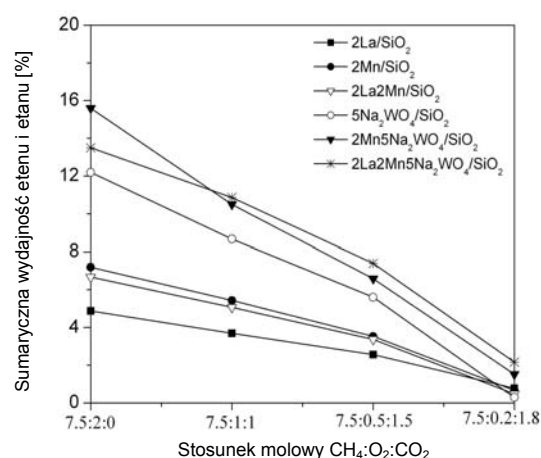
Z kolei korzystny efekt wywiera CO₂ na selektywność do węglowodorów C₂, która rośnie wraz ze wzrostem zawartości ditlenku węgla w mieszaninie substratów zasilającej reaktor. Wzrost selektywności do węglowodorów C₂ jest przypuszczalnie wynikiem blokowania przez ditlenek węgla oddziaływania rodników metylowych z powierzchnią katalizatora. Takie wyjaśnienie zostało zaproponowane przez Lunsforda i in. [17] w badaniach nad wpływem CO₂ na przebieg USM-O₂ wobec katalizatora Li/MgO. Niestety, chociaż

ogólna selektywność do węglowodorów C₂ rośnie, to wraz ze wzrostem zawartości ditlenku węgla w mieszaninie utleniającej zmniejsza się zawartość etylenu (ostatnia kolumna w tab. 1), który jest najwartościowszym i docelowym produktem procesu.

Podobnie jak stopień konwersji, wraz ze wzrostem zawartości CO₂ zmniejsza się wydajność węglowodorów C₂ (rys. 2). Można jednak zauważyć, że w wypadku katalizatorów zawierających w swoim składzie lantan zmiana wydajności w funkcji zawartości CO₂ zachodzi nieco wolniej, co jest przypuszczalnie spowodowane aktywacją cząsteczki CO₂ na La₂O₃. Che i in. [18] zaproponowali tezę, że na powierzchni katalizatora La₂O₃/ZnO w obecności CO₂ zachodzi utleniające sprzężenie metanu zgodnie ze schematem reakcji przedstawionym poniżej (reakcje (1)–(3)).



Z powyższego schematu reakcji wynika, że rola CO₂ może polegać na reutlenianiu częściowo zredukowanego katalizatora. Jednak zaobserwowany przez nas ciągły spadek wydajności węglowodorów C₂ i stopnia konwersji metanu przy zastępowaniu O₂ przez CO₂ na każdym z przebadanych katalizatorów świadczy o bardzo słabych właściwościach utleniających CO₂.



Rys. 2. Zmiana sumarycznej wydajności etenu i etanu w funkcji początkowego składu surowca

Fig. 2. Variation of summary yield of ethene and ethane with the initial feed composition

W wypadku katalizatora 2La2Mn5Na₂WO₄/SiO₂ przeprowadzono dodatkowe doświadczenie, którego celem było określenie zmian właściwości katalitycznych w trakcie prowadzenia procesu przez 4 h w temperaturze 850°C. Badania wykonano, stosując mieszanki substratów o składzie molowym CH₄:O₂:CO₂ = 7.5:2:0 i CH₄:O₂:CO₂ = 7.5:1:1. W obu wypadkach wykazano, że w miarę upływu czasu zarówno stopień konwersji metanu, jak

i selektywność do węglowodorów C₂ nie ulegają większym zmianom. Stosując mieszaniny substratów o składzie CH₄:O₂:CO₂ = 7.5:2:0 w trakcie procesu USM, stopień konwersji metanu i selektywność do węglowodorów C₂ wahały się w zakresach, odpowiednio, 22–25% i 59–61%. Natomiast przy składzie surowca CH₄:O₂:CO₂ = 7.5:1:1 stopień konwersji metanu zmieniał się w wąskim zakresie 9–10%, a selektywność w przedziale wartości 81–82%.

3. Wnioski

Wyniki badań katalitycznych wskazują, że w warunkach reakcji i wobec użytych katalizatorów rola ditlenku węgla w procesie utleniającej konwersji metanu sprowadza się do rozcieńczania reagentów i przypuszczalnie do blokowania centrów całkowitego spalania metanu.

Na wszystkich przebadanych katalizatorach stwierdzono, że zastępowanie O₂ przez CO₂ w mieszaninie zasilającej reaktor powoduje zmniejszenie stopnia konwersji metanu, natomiast nie wpływa na stabilność pracy katalizatora w trakcie procesu USM.

Literatura

- [1] Geerts J., van Kastern J., van der Wiele K., Commiss. European Communities Raport EUR 1991, EUR 13061.
- [2] Chua Y., Mohamed A., Bhatia S., Appl. Catal. A: Gen., **343**, 2008, 142-148.
- [3] Chua Y., Mohamed A., Bhatia S., J. Chem. Technol. Biotechnol., **82**, 2007, 81-91.
- [4] Taniewski M., Lachowicz R., Skutil K., Przemysł Chemiczny, **69**, 1990, 541-544.
- [5] Hutchings G., Scurrrell M., Woodhouse J., Catal. Today, **4**, 1989, 371.
- [6] Wang Y., Ohtsuka Y., J. Catal., **192**, 2000, 252-255.
- [7] Xu Z., Yang X., Lunsford J.H., Rosynek M.P., J. Catal., **154**, 1995, 163.
- [8] Wang D., Rosynek M.P., Lunsford J.H., J. Catal., **155**, 1995, 390.
- [9] Yide X., Lin Y., Xiexian G., Appl. Catal. A: Gen., **164**, 1997, 47.
- [10] Wang D., Xu M., Shi Ch., Lunsford J.H., Catal. Lett., **18**, 1993, 323.
- [11] Korf S.J., Roos J.A., de Bruijn N.A., van Ommen J.G., Ross J.R.H., J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1987, 1433.
- [12] Xu Y., Yu L., Cai Ch., Huang J., Guo X., Catal. Lett., **35**, 1995, 215.
- [13] Nishiyama T., Aika K.I., J. Catal., **122**, 1990, 346.
- [14] Aika K.I., Nishiyama T., J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1988, 70.
- [15] Vogt O., Ogonowski J., Litawa B., Czasopismo Techniczne z. 4-Ch/2006, 133-139.
- [16] Michorczyk P., Ogonowski J., Kuśtrowski P., Chmielarz L., Appl. Catal. A: Gen., **349**, 2008, 69.
- [17] Lunsford J.H., Angew. Chem. Int. Ed. Engl., **34**, 1995, 970.
- [18] Chen C., Xu Y., Li G., Guo X., Catal. Lett., **42**, 1996, 149.