

УДК 544.46.544.47:544.344

## ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ КОНДЕНСАЦИЯ МЕТАНА В ЭТИЛЕН: ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ПРИГОТОВЛЕНИЯ НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ Li–W–Mn–O–SiO<sub>2</sub>

© 2015 г. А. Г. Дедов, А. С. Локтев, Г. Д. Нипан<sup>1</sup>, С. Н. Дорохов<sup>2</sup>,  
С. Д. Голиков, Н. А. Спесивцев, И. И. Моисеев

*Российский государственный университет нефти и газа им. И.М. Губкина*

<sup>1</sup>*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН*

<sup>2</sup>*ООО НПФ Балтийская мануфактура*

*E-mail: genchem@gubkin.ru*

Поступила в редакцию 16.10.2014 г.

Получение этилена окислительной конденсацией метана (ОКМ) – перспективный прямой путь от метана к этилену. В качестве катализаторов известны композитные материалы состава Li–W–Mn–O–SiO<sub>2</sub>, получаемые различными методами: твердофазным синтезом, пропиткой кремнезема, золь-гель синтезом. Изучение фазового состава этих композитных материалов, полученных разными способами, до и после их использования в реакции ОКМ неожиданно выявило влияние методики приготовления на фазовый состав материала и особенности поведения в катализе ОКМ. Оптимальные катализаторы обеспечивают выход этилена 15% в расчете на пропущенный метан.

**Ключевые слова:** метан, окислительная конденсация, этилен, композитные материалы.

DOI: 10.7868/S0028242115020069

Окислительная конденсация метана (ОКМ) – перспективный одностадийный процесс, позволяющий получать из метана базовый полупродукт нефтехимии – этилен с примесью этана и более тяжелых углеводородов (C<sub>2+</sub>). К числу наиболее эффективных катализаторов ОКМ принадлежат композитные материалы, содержащие ионы щелочного металла, вольфрама, марганца и оксид кремния [1–10]. Особенно широко изучены композитные материалы, содержащие ионы натрия.

В пионерских работах китайских исследователей по использованию в ОКМ оксидных композитов Na–W–Mn–O–SiO<sub>2</sub> благодаря системному подходу их авторов выяснилось, что способ синтеза композитного материала влияет на его каталитическую активность [1]. Так, для композитов брутто-состава 1.9 мас. % Mn, 5 мас. % Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> в зависимости от способа синтеза – методом пропитки (МП) аморфного кремнезема водными растворами соединений марганца, вольфрама и натрия или при физическом смешивании (ФС) кремнезема и остальных компонентов [1, 2] при одинаковых условиях ОКМ ( $T = 800^\circ\text{C}$ ,  $V = 36 \text{ л г}^{-1} \text{ ч}^{-1}$ ,  $\text{CH}_4 : \text{O}_2 : \text{N}_2 = 3 : 1 : 2.6$ ), выход C<sub>2</sub>-продуктов с течением времени изменялся по-разному: через 0.5 ч он был тождественен для обоих композитов (по 23.9%), но через 30 ч для МП-композита выход снизился до 9.3%, а для ФС-композита остался практически тем же (23.7%) [1]. Несмотря на этот

факт, возможно единичный, в дальнейшем предпочтение было отдано методу МП-пропитки кремнезема водными растворами, содержащими соединения Mn, Na и W, с последующей термической обработкой [3].

Ряд косвенных фактов доказывает, что процедура синтеза в первую очередь влияет на структуру формируемого комплекса кристаллитов – фазовый состав композита, однако выявить прямую корреляцию между фазовым составом и каталитической активностью Na–W–Mn–O–SiO<sub>2</sub> в ОКМ на основе литературных данных затруднительно. С одной стороны, при тестировании в ОКМ композита 1.9 мас. % Mn – 5 мас. % Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> в течение 1000 ч [ $800\text{--}900^\circ\text{C}$ ,  $V = (8\text{--}15) \text{ л г}^{-1} \text{ ч}^{-1}$ ,  $\text{CH}_4 : \text{O}_2 : \text{N}_2 = (2.4\text{--}3.4) : 1 : (0.84\text{--}2.4)$ ] или 500 ч [ $900\text{--}905^\circ\text{C}$ ,  $V = (5\text{--}5.5) \text{ л г}^{-1} \text{ ч}^{-1}$ ,  $\text{CH}_4 : \text{O}_2 : \text{N}_2 = (5.5\text{--}6) : 1 : (2.8\text{--}3)$ ], наблюдавшиеся в исходном фазовом комплексе рефлексы (по данным РФА), соответствовавшие Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и кристобалиту исчезали, причем кристобалит превращался в кварц и тридимит. Но выход C<sub>2</sub>-продуктов сохранялся на уровне 16–17% [4, 5]. В то же время, композиты 2 мас. % Mn–5 мас. % Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>, полученные различными методами – методом пропитки диоксида кремния, методом перемешивания кремнезоля (стабилизированные в воде наночастицы диоксида кремния) с растворами солей

(mixture slurry method, МСМ) и методом золь-гель синтеза (ЗГС, смешивание гомогенных растворов соединений кремния, марганца, натрия и вольфрама), имели одинаковый исходный фазовый состав:  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  и кристобалит (в случае МСМ с примесью кварца). Однако, метод синтеза влиял на результаты ОКМ ( $820^\circ\text{C}$ ,  $V = 30 \text{ л г}^{-1} \text{ ч}^{-1}$ ,  $\text{CH}_4 : \text{O}_2 = 4 : 1$ ). Выходы  $\text{C}_2$ -продуктов составили: 20.72% (МП), 19.39% (МСМ) и 15.53% (ЗГС) [6].

В [7] сопоставлены свойства композитов  $\text{Mn}-\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ , один из которых получен традиционным МП, а другой – путем пиролиза в пламени спрея раствора компонентов катализатора (ППС). При продолжительных испытаниях в ОКМ катализаторы показали стабильные значения конверсии метана, тогда как селективность менялась по-разному: в случае МП-образца селективность возрастала, а в случае ППС-образца снижалась. Процесс снижения селективности образца сопровождался уменьшением удельной поверхности и кристаллизацией аморфного кремнезема в кристобалит, что было установлено анализом рентгенограмм *in situ*.

Композит состава 2 мас. %  $\text{Mn}-5 \text{ мас. \% Na}_2\text{WO}_4-\text{SiO}_2$ , полученный методом твердофазного синтеза (ТС, отжиг при  $800^\circ\text{C}$  сухой гомогенизированной смеси твердых солей и диоксида кремния) [8], имел тот же фазовый состав, что и полученный методом МСМ аналог, упомянутый в [6]:  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  и кристобалит с примесью кварца. При проведении ОКМ [ $900-910^\circ\text{C}$ ,  $V = 3-56 \text{ л г}^{-1} \text{ ч}^{-1}$ ,  $\text{CH}_4 : \text{O}_2 = (2.7-3) : 1$ ] твердофазно синтезированный композит показал выход  $\text{C}_{2+}$  24%, который после 40 ч снизился до 17%. Замена ионов Na на ионы Li (композит  $\text{Li}-\text{W}-\text{Mn}-\text{O}-\text{SiO}_2$ , полученный методом ТС) заметно увеличила стабильность каталитического действия в ОКМ. При одинаковом мольном соотношении катионов  $\text{Li}(\text{Na}) : \text{W} : \text{Mn} : \text{Si} = 2 : 1 : 2.14 : 91$ , на протяжении 100 ч ОКМ ( $900^\circ\text{C}$ ,  $V = 57-60 \text{ л г}^{-1} \text{ ч}^{-1}$ ,  $\text{CH}_4 : \text{O}_2 = 2.1 : 1$ ) выход  $\text{C}_{2+}$  на  $\text{Li}-\text{W}-\text{Mn}-\text{O}-\text{SiO}_2$  сохранял постоянное значение около 20% [8]. В то же время, согласно [9–11], для образцов  $\text{Li}-\text{W}-\text{Mn}-\text{O}-\text{SiO}_2$ , полученных методами пропитки, выход  $\text{C}_{2+}$  не превышал 10–15%. Показано [8, 10, 11], что композит  $\text{Li}-\text{W}-\text{Mn}-\text{O}-\text{SiO}_2$  отличается от композитов, содержащих Na, K, Rb и Cs, прежде всего, тем, что в присутствии  $\text{Li}^+$  из кремнезема кристаллизуется преимущественно кварц, а не кристобалит, с присутствием которого часто принято связывать каталитическую активность  $\text{Na}(\text{K}, \text{Rb}, \text{Cs})-\text{W}-\text{Mn}-\text{O}-\text{SiO}_2$  композитов в ОКМ, что, однако, опровергнуто в недавней публикации [7]. Также следует отметить обнаруженный для  $\text{Li}-\text{W}-\text{Mn}-\text{O}-\text{SiO}_2$  полиморфизм  $\text{Li}_2\text{WO}_4$  [11] и присутствие вольфраматов  $\text{Li}_6\text{WO}_6$  [9] и  $\text{Li}_6\text{W}_2\text{O}_9$  [11, 12].

Выявление причин, по которым изменяется скорость гетерогенно катализируемой реакции, в том числе ОКМ, в ходе опыта или от опыта к опы-

ту, требует учета многих факторов. В их числе – суммарная доступная реагентам поверхность контакта, доля поверхности, занятая активными центрами, структура и состояние этих центров и др.

В настоящей работе исследован процесс ОКМ, катализируемый композитными материалами  $\text{Li}-\text{W}-\text{Mn}-\text{O}-\text{SiO}_2$ , полученными с использованием различных способов синтеза: твердофазного (ТС), золь-гель синтеза (ЗГС) и пропитки кремнезема (МП), а также различных по химической природе реагентов. Результаты ОКМ сопоставлены с данными о фазовом составе композитов  $\text{Li}-\text{W}-\text{Mn}-\text{O}-\text{SiO}_2$ , формирующемся при использовании различных способов синтеза. Определен фазовый состав композитов после их участия в реакции ОКМ. Дана оценка особенностям фазового состава композитов  $\text{Li}-\text{W}-\text{Mn}-\text{O}-\text{SiO}_2$ , влияющим на их результативность в ОКМ.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследованные в работе композитные материалы  $\text{Li}-\text{W}-\text{Mn}-\text{O}-\text{SiO}_2$  имели брутто-соотношение катионов:  $n_{\text{Li}} : n_{\text{W}} : n_{\text{Mn}} : n_{\text{Si}} = 2 : 1 : 2.14 : 91$ .

Образец № 1 получен методом ТС – перетиранием смеси оксида кремния(IV) аморфного ОСЧ (ТУ 6-09-4901-80), лития углекислого  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  ХЧ (ТУ 6-09-3728-83), аммония вольфрамовокислого  $(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ЧДА (ТУ 6-09-3924-75) и оксида марганца(III)  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  ЧДА CAS 1317-34-6 с последующим прокаливанием полученного порошка в муфельной печи при  $800^\circ\text{C}$ .

Образец № 2 получен методом ТС, но в качестве источника кремния был использован аэросил А-300  $\text{SiO}_2$  ХЧ (ГОСТ 14922-77). Аналогично методом ТС синтезирован образец № 3, но в качестве источника марганца использован марганец(II) уксуснокислый  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mn} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ЧДА ГОСТ 16538-79. Образцы №№ 1, 2 гомогенизировали в шаровой мельнице с шариками из карбида вольфрама, а образец № 3 – в шаровой мельнице с фарфоровыми шариками.

Образцы № 4, 5 получены методом, который можно отнести к ЗГС, поскольку использованный в качестве источника кремния аэросил подвергался растворению в аммиачной воде. В водный раствор этилового спирта при активном перемешивании, вводили аэросил А-300 ХЧ (ГОСТ 14922-77), а затем при перемешивании последовательно добавляли заранее приготовленные растворы вольфрамовокислого аммония в 8% аммиачной воде,  $\text{Li}(\text{CO}_3)_2$  в уксусной кислоте ОСЧ ГОСТ 19814-74 и уксуснокислого марганца в дистиллированной воде. Смесь подщелачивали аммиаком 25.0% ОСЧ (CAS No. 1336-21-6) до  $\text{pH} \sim 8$ , что приводило к растворению аэросила. Полученный раствор тщательно перемешивали, сушили при  $80^\circ\text{C}$ , затем нагревали 4 ч при  $200^\circ\text{C}$  и прокаливали при  $800^\circ\text{C}$  6 ч. Образец № 4 поработан в количестве 10 г, а № 5 – 4.5 кг.

Образцы № 6, 7 получены на основе образца № 5, синтезированного методом ЗГС. Образец № 6 получен из порошка образца № 5, увлажненного раствором аэросила А-300 в аммиачной воде и стаблетируемого под давлением 300 кг/см<sup>2</sup>. Таблетки прокаливали в муфельной печи 6 ч при 800 °С. Образец № 7 получен аналогичным образом, но таблетирование проводилось под давлением 50 кг/см<sup>2</sup>.

Для приготовления образца № 8 (комбинированный метод ЗГС) навеску Li(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> растворяли в уксусной кислоте, навеску уксуснокислого марганца – в дистиллированной воде, смешивали растворы и нормировали до pH ~ 8–9, добавляя по каплям аммиачную воду. Вольфрамвоокислый аммоний растворяли при нагревании в 8% водном растворе аммиака. Полученные растворы при активном перемешивании вливали в смесь дистиллированной воды и этилового спирта 2 : 1 об., с суспендированным аэросилом А-300. Добавляли при перемешивании аммиачную воду до pH ~ 8. Полученный раствор упаривали, сушили при 80 °С и нагревали при 200 °С 4 ч. Высушенный продукт прокаливали при 800 °С 6 ч. Отдельно готовили раствор вольфрамата аммония в коллоидном кремнезоле “КЗ-ТМ” 40 (ТУ 2145-004-12979928-2001, 40% суспензия SiO<sub>2</sub> в аммиачной среде, размер частиц 21.4 нм; pH ~ 9), в который затем добавляли смесь растворов Li(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> в уксусной кислоте и уксуснокислого марганца в дистиллированной воде, нормированную до pH ~ 8–9 аммиачной водой. Затем смешивали ранее синтезированный порошок с полученным раствором в количествах, обеспечивающих нужное мольное соотношение элементов. Полученную глиноподобную массу экструдировали, черенки сушили 1 ч при 80 °С, нагревали 4 ч при 200 °С и прокаливали 6 ч при 800 °С.

Образцы 9 и 10 получены методом пропитки (МП). Образец № 9 получен путем последовательной пропитки оксида кремния(IV) аморфного ОСЧ (ТУ 6-09-4901-80) водными растворами вольфрамата аммония, карбоната лития и ацетата марганца с промежуточной сушкой при 140 °С. Полученный продукт прокаливали при 800 °С три раза по 6 ч с промежуточным охлаждением до комнатной температуры и растиранием в агатовой ступке.

Образец № 10 готовили из обработанного водяным паром для предотвращения растрескивания силикагеля КСКГ (ГОСТ 3956-76) пропиткой водным раствором вольфрамата лития, полученного из Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и (NH<sub>4</sub>)<sub>10</sub>W<sub>12</sub>O<sub>41</sub> · nH<sub>2</sub>O, с последующей ступенчатой сушкой в сушильном шкафу в диапазоне температур 90–300 °С. Полученный материал пропитывали раствором ацетата марганца, ступенчато сушили в сушильном шкафу в диапазоне 90–300 °С. Далее материал прокаливали в муфельной печи при 800 °С в течение 6 ч.

Синтезированные образцы отличались как химической природой прекурсоров – источников катионов Li, W, Mn, Si, так и способом синтеза, что, как показано ниже, существенно повлияло на фазовый состав и каталитические свойства композита.

Фазовый состав композитов определяли методом рентгеновской дифрактометрии (РФА) на дифрактометре Rigaku MiniFlex 600 (CuK<sub>α</sub>-излучение, λ = 1.54187 Å). При определении фазового состава катализаторов использовали базу данных международного центра дифракционных данных (International Center for Diffraction Data – ICDD).

Удельная поверхность катализаторов, определенная методом термодесорбции аргона на приборе “Сорбтометр” (ЗАО Катакон, Новосибирск), у всех образцов не превышала значения 1 м<sup>2</sup>/г и ее величина не могла оказать заметного влияния на различия в каталитической активности.

Каталитические свойства композитов в реакции ОКМ исследовали по методике, описанной в [8], с использованием неразбавленной инертным газом смеси метана (ТУ 51-841-87) и кислорода ОСЧ (ТУ 6-21-10-83).

Для проведения каталитических экспериментов каждый образец, полученный в форме порошка, таблетировали с использованием прессы X-Press 3636 (Spex Sample Prep. LLC, США) при давлении до 8 т, после чего проводили измельчение и отбор фракции 0.5–1 мм. Образцы, полученные в виде таблеток или экструдатов, измельчали и отбирали фракцию 0.5–1 мм. Масса катализаторов составляла 0.2 г, насыпная плотность 0.6 г/см<sup>3</sup>.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В таблице представлены результаты ОКМ с использованием исследованных катализаторов №№ 1–10 ( $T = 860\text{--}930^\circ\text{C}$ ,  $W = 53\text{--}57 \text{ л г}^{-1} \text{ ч}^{-1}$ ,  $\text{CH}_4 : \text{O}_2 \sim 2 : 1$ ). Как видно из таблицы, для композитов, полученных методом твердофазного синтеза, выход целевых продуктов C<sub>2+</sub> (этилен, этан, пропилен, пропан, бутены) снижается в ряду: № 1 (17–20%), № 2 (14–15%), № 3 (7–10%). В такой же последовательности происходит уменьшение конверсии метана и селективности по наиболее ценному продукту – этилену. В случае образцов №№ 4–8, полученных золь-гель методом, выход C<sub>2+</sub> примерно одинаков и варьируется, в зависимости от условий проведения ОКМ, в пределах 14–21%. Конверсия метана и выход наиболее ценного продукта – этилена, достигающий 14–15%, мало отличаются от значений для катализатора № 1, лучшего в ряду ТС образцов.

Композиты, полученные методом пропитки, показали невысокий выход C<sub>2+</sub> – 14–15% (№ 9) и 11% (№ 10) при значительном выходе нежелательных продуктов CO<sub>x</sub>.

При близости результатов ОКМ для образца № 1 (ТС) и ЗГС-композитов, с технологической

Результаты ОКМ в присутствии композитов Li–W–Mn–O–SiO<sub>2</sub>

№ образца, способ синтеза	$\frac{CH_4}{O_2}$	W, л/г/ч	T, °C	Конверсия, %		Селективность, %						Выход, %		
				CH <sub>4</sub>	O <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>2+</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	CO <sub>x</sub>	C <sub>2+</sub>	CO <sub>x</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>
<b>1</b> ТС	2.2	54	864	43	94	33	6	45	19	35	55	19	23	14
	1.9	57	883	43	93	35	5	46	16	38	54	20	23	15
	2.0	54	905	43	94	33	3	43	15	42	57	19	25	14
	1.6	57	921	43	96	31	2	40	14	46	60	17	26	13
<b>2</b> ТС	2.1	54	879	38	86	30	5	40	17	43	60	15	23	12
	1.9	55	899	40	90	29	4	39	15	46	61	15	24	11
	2.4	53	913	41	89	27	3	37	14	49	63	15	25	11
	1.9	54	921	39	93	27	3	37	12	51	63	14	25	11
<b>3</b> ТС	2.0	54	879	18	43	24	13	40	6	53	60	7	11	4
	1.9	53	894	23	53	25	9	38	6	57	62	9	14	6
	2.0	53	910	29	64	23	6	33	7	60	67	10	19	7
	2.1	53	926	34	75	22	5	29	8	64	72	10	24	7
<b>4</b> ЗГС	2.0	54	886	39	99	34	4	43	14	44	58	17	23	13
	2.0	54	901	41	99	32	3	42	14	46	60	17	25	13
	2.0	54	912	42	100	31	2	42	13	48	61	17	26	13
	1.9	54	920	43	100	30	2	42	13	49	62	18	26	13
<b>5</b> ЗГС	2.0	56	870	25	74	37	11	55	19	27	45	14	11	9
	2.0	56	889	44	84	34	7	48	19	33	52	21	23	15
	2.0	56	911	40	90	26	3	36	16	48	64	14	26	11
	1.9	55	924	43	95	24	4	37	15	48	63	16	27	10
<b>6</b> ЗГС	1.8	55	860	32	77	32	7	43	21	36	57	14	18	11
	2.1	53	884	37	85	31	5	41	20	39	59	15	22	11
	2.0	54	901	39	91	30	3	39	18	42	61	15	24	12
	2.1	52	912	42	93	29	3	39	16	45	61	16	26	12
<b>7</b> ЗГС	1.8	55	860	42	98	30	7	41	21	38	59	17	24	12
	1.7	55	884	43	98	32	4	42	17	40	58	18	25	14
	1.8	54	899	47	98	29	8	44	19	37	56	21	27	14
	1.7	55	919	44	98	31	3	42	14	44	58	19	26	14
<b>8</b> ЗГС	1.9	55	862	34	82	32	6	42	24	34	58	14	19	11
	2.0	55	881	39	89	31	4	42	20	39	58	16	23	12
	2.1	53	902	43	95	30	5	41	18	41	59	18	25	13
	1.9	53	921	43	98	27	3	39	16	45	61	17	26	12
<b>9</b> МП	2.0	54	880	36	83	31	5	40	18	42	60	15	22	11
	2.0	53	896	38	84	29	5	40	15	45	60	15	23	11
	2.2	53	908	39	85	28	3	38	13	49	62	15	24	11
	2.0	53	918	40	89	26	4	36	12	52	64	14	26	10
<b>10</b> МП	2.0	54	878	33	79	27	5	35	18	47	65	11	22	9
	1.8	55	901	39	91	22	2	28	18	53	71	11	27	9
	1.9	55	920	41	96	18	1	26	9	65	74	11	30	8

точки зрения более целесообразным представляется метод золь-гель синтеза катализатора, который проще реализовать в условиях катализаторной фабрики. Смешивание растворов и их последующая сушка позволяют получать хорошо гомогенизированный материал, который можно легко формовать методом экструзии. При твердофазном методе синтеза требуется помол сухих реагентов, что при больших объемах загрузки усложняет процедуру гомогенизации. Прокаливание сухого порошка приводит к образованию керамического материала, формование которого вызывает затруднение. Метод пропитки также не выглядит предпочтительным ввиду низких показателей получаемых материалов в катализе ОКМ.

Таким образом, данные таблицы показывают, что идентичные по составу, но отличающиеся способом приготовления композитные материалы по-разному ведут себя в катализе ОКМ. Для выяснения причин такого поведения мы исследовали фазовый состав композитов, полученных различными методами.

Дифрактограммы исходных (до проведения ОКМ) образцов №№ 1–10 приведены на рис. 1. Сравнение дифрактограмм показывает, что: — в твердофазно синтезированных образцах №№ 1, 2 кремнезем не закристаллизовался; образовались фазы гюбнерита  $MnWO_4$ , биксбиита  $Mn_2O_3$  и ромбоэдрического  $Li_2WO_4$ . Образец № 3, полученный ТС, отличается от №№ 1, 2 присутствием кварца, гюбнерита  $MnWO_4$ , биксбиита  $Mn_2O_3$  и примесной  $Y$ -фазы, которая индицируется как муллит  $Al_6Si_2O_{13}$ ; присутствие этой фазы, видимо, связано с процедурой перетира реантов в шаровой мельнице с фарфоровыми шариками;

— в полученных золь-гель синтезом (ЗГС) образцах №№ 4–8 кремнезем закристаллизовался в виде кварца и кристобалита, обнаружены  $Mn_2O_3$ -биксбиит и  $X$ -фаза (кроме образца № 6), которая не определяется, ни как одна из полиморфных модификаций  $Li_2WO_4$ , ни как один из оксидов вольфрама  $WO_3$ ; вероятно, что это вольфрамовая бронза  $Li_xWO_3$  [14];

— полученный методом пропитки (МП) образец № 9 оказался плохо закристаллизованным, содержащим кварц, кристобалит, биксбиит  $Mn_2O_3$ , ромбоэдрический  $Li_2WO_4$ ,  $X$ -фазу и следы гюбнерита  $MnWO_4$ . В образце № 10 закристаллизовались преимущественно кварц и биксбиит  $Mn_2O_3$ .

Во всех исследованных образцах, кроме №№ 1 и 2, судя по раздвоению пика при  $55^\circ$ , присутствуют две модификации биксбиита  $Mn_2O_3$  — кубическая и орторомбическая.

Сравнение дифрактограмм исследованных образцов после ОКМ (рис. 2) с данными рис. 1 показало, что: образцы №№ 1, 2 (ТС) в процессе 5-часового ОКМ претерпевают кристаллизацию кремнезема в кварц (рис. 2, 1а и 2а), а после 10-часового

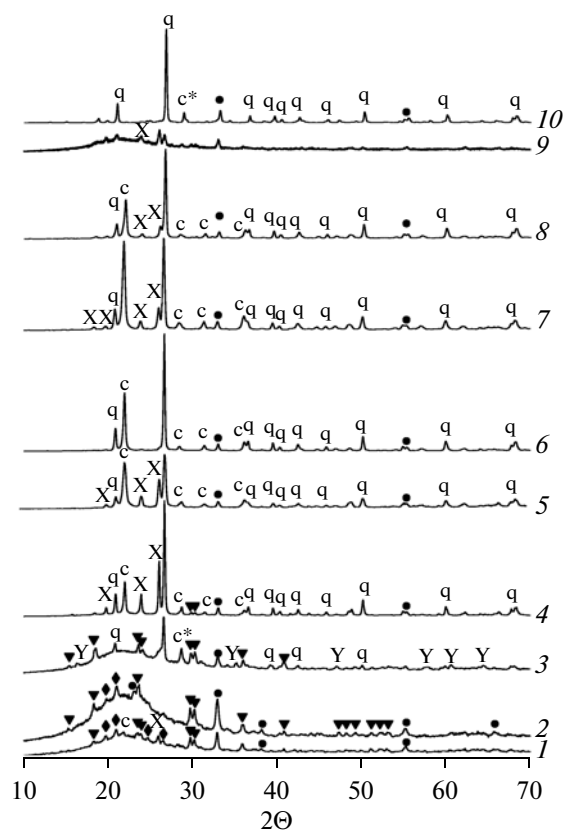


Рис. 1. Дифрактограммы образцов композитов  $Li-W-Mn-O-SiO_2$  №№ 1–10 до ОКМ.

Условные обозначения: q — кварц, c — кристобалит, ромб —  $Li_2WO_4$  (ромбоэдр.), перевернутый треугольник —  $MnWO_4$ , круг —  $Mn_2O_3$ , X — фаза на основе  $Li_xWO_3$ , Y — фаза ( $Al_6Si_2O_{13}$ ).

пребывания в ОКМ наблюдается заметное образование кристобалита (рис. 2, 1b и 2b);

— плохо закристаллизованный образец № 3 (ТС) практически не претерпел изменений в ходе ОКМ. В нем присутствуют кварц, гюбнерит  $MnWO_4$ , биксбиит  $Mn_2O_3$ , а также  $X$ - и  $Y$ -фазы;

— в образцах №№ 4–8 (ЗГС), и № 10 (МП), участие в ОКМ привело к формированию композитов, содержащих кварц и биксбиит  $Mn_2O_3$ ;

— в образце № 9 (МП) изначально плохо закристаллизованном (рис. 1, 9), после ОКМ, кроме кварца и биксбиита  $Mn_2O_3$ , образуется кристобалит;

— в образцах №№ 4, 5, 7, 8 при ОКМ исчезает  $X$ -фаза и появляется гюбнерит  $MnWO_4$ .

Сопоставляя результаты РФА и ОКМ, следует отметить, прежде всего, низкую эффективность катализаторов № 3 (ТС) и № 10 (МП), а также сравнительно невысокую эффективность катализаторов № 2 (ТС), № 6 (ЗГС) и № 9 (МП). Наименее эффективный в катализе ОКМ и образовании этилена образец № 3 не образовывал кристаллического  $SiO_2$  как до, так и после катализа и отличался

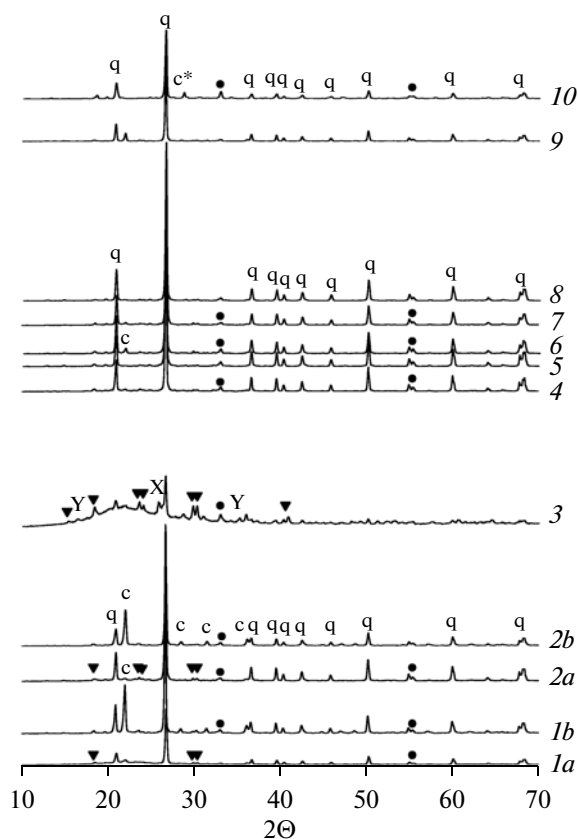


Рис. 2. Дифрактограммы образцов композитов Li–W–Mn–O–SiO<sub>2</sub> №№ 1–10 после 5 ч ОКМ (1b, 2b – 10 ч ОКМ). Условные обозначения как на рис. 1

наличием стабильной примесной Y – фазы, возможно, ограничивающей выход C<sub>2+</sub>-продуктов.

Следует отметить, что относительно менее эффективные в ОКМ образцы №№ 2 и 9 отличаются тем, что их кристаллизация произошла лишь в процессе катализа ОКМ. Однако такое же явление наблюдается и в случае образца № 1, эффективного катализатора ОКМ. В целом, изначально хорошо закристаллизованные образцы были более эффективны в катализе ОКМ, но из этого ряда выпадают образец № 10 и в некоторой степени № 6. Эти образцы, в отличие от аналогов, наиболее эффективных в катализе ОКМ, не содержали X-фазы в исходном состоянии, предшествующем участию в ОКМ (рис. 1). Видимо, достижению максимального выхода C<sub>2+</sub> – продуктов и этилена способствует использование композитов Li–W–Mn–O–SiO<sub>2</sub>, в которых после синтеза присутствуют хорошо закристаллизованные фазы SiO<sub>2</sub> и X-фаза, вероятно относящаяся к вольфрамовой бронзе Li<sub>x</sub>WO<sub>3</sub>. Также следует отметить, что в эффективных катализаторах ОКМ, полученных методом ЗГС (№№ 4, 5, 7, 8), в процессе катализа исчезает фаза кристобалита за счет перехода в кварц. В меньшей степени это происходит в случае менее эффективного образца № 6.

Сопоставление каталитической активности в реакции окислительной конденсации метана одинаковых по составу композитов Li–W–Mn–O–SiO<sub>2</sub>, полученных различными методами (твердофазного синтеза, золь-гель синтеза и пропитки) показало, что методика синтеза влияет на результаты ОКМ. Катализаторы, полученные золь-гель синтезом, позволяют достигать более высокого выхода этилена на 14–15% в расчете на пропущенный метан при CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> = 2, W = 50–60 л г<sub>кат</sub><sup>-1</sup> ч<sup>-1</sup>, 900–930°C.

Показано, что достижению максимального выхода C<sub>2+</sub>-продуктов и этилена способствует использование композитов Li–W–Mn–O–SiO<sub>2</sub>, в которых после синтеза присутствуют хорошо закристаллизованные фазы SiO<sub>2</sub> (кварц) и фаза, относящаяся к вольфрамовой бронзе Li<sub>x</sub>WO<sub>3</sub>. Т.е., степень гомогенизации, достигаемая при синтезе образцов, определяет способность катализаторов к кристаллизации: использование методики золь-гель синтеза позволяет получать образцы с наибольшей степенью кристалличности.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках выполнения базовой части государственного задания “Организация проведения научных исследований”, анкета № 1422 и проектной части государственного задания в сфере научной деятельности № 5.1661.2014/К, а также Программы фундаментальных исследований Президиума РАН № 3 “Химические аспекты энергетики”.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fang X., Li S., Lin J., Gu J., Yan D. // J. Mol. Catal. (China). 1992. V. 6. № 4. P. 255.
2. Fang X., Li S., Lin J., Chu Y. // J. Mol. Catal. (China). 1992. V. 6. № 6. P. 427.
3. Wu J., Li S., Niu J., Fang X. // Appl. Catal. A: General. 1995. V. 124. № 1. P. 9.
4. Lin J., Gu J., Yang D., Zhang C., Yang Y., Chu Y., Li S. // Petrochemical. Technology (China). 1995. V. 24. № 5. P. 293.
5. Li S. // J. Natural Gas Chem. 2003. V. 12. № 1. P. 1.
6. Wang J., Chou L., Zhang B., Song H., Zhao J., Yang J., Li S. // J. Mol. Catal. A: Chemical. 2006. V. 245. № 1–2. P. 272.
7. Koirala R., Büchel R., Pratsinis S.E., Baiker A. // Applied Catalysis A: General. 2014. V. 484. P. 97.
8. Dedov A.G., Nipan G.D., Loktev A.S., Tyunyaev A.A., Ketsko V.A., Parkhomenko K.V., Moiseev I.I. // Appl. Catal. A: General. 2011. V. 406. № 1–2. P. 1.
9. Palermo A., Varquez J.P.H., Lambert R.M. // Catal. Lett. 2000. V. 68. № 3–4. P. 191.
10. Ji S., Xiao T., Li S., Chou L., Zhang B., Xu C., Hou R., York A.P.E., Green M.L.H. // J. Catal. 2003. V. 220. № 1. P. 47.
11. Malekzadeh A., Khodadadi A., Dalai A. K., Abedini M. // J. Natural Gas Chem. 2007. V. 16. № 2. P. 121.
12. Нипан Г.Д., Локтев А.С., Пархоменко К.В., Голиков С.Д., Дедов А.Г., Моисеев И.И. // Доклады РАН. 2013. Т. 448. № 5. С. 551.
13. Нипан Г.Д., Локтев А.С., Пархоменко К.В., Голиков С.Д., Герашенко М.В., Дедов А.Г., Моисеев И.И. // Журн. неорг. химии. 2013. Т. 58. № 8. С. 999.
14. Rüscher C.H., Dey K.R., Debhath T., Horn I., Glaum R. Hussain A. // J. Solid. State Chem. 2008. V. 181. № 1. P. 90.