

Сборник тезисов докладов XIII Международной конференции молодых ученых по нефтехимии «Современные проблемы газохимии», 8—10 ноября 2023 г., г. Москва. — М.: ИНХС РАН, 2023. — 278 с.

ISBN 978-5-9903981-8-2

Сборник включает тезисы докладов, которые были представлены на XIII Международной конференции молодых ученых по нефтехимии «Современные проблемы газохимии».

©Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН

ISBN 978-5-9903891-8-2



ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ

Председатель:

Максимов Антон Львович, ИНХС РАН, МГУ имени М.В. Ломоносова, чл.-корр.
РАН, д.х.н., профессор

Агабеков Владимир Енокович, Институт химии новых материалов НАНБ, академик
НАНБ, профессор, д.х.н.

Баженов Степан Дмитриевич, ИНХС РАН, к.х.н.

Грачев Андрей Владимирович, АО «МХК «Еврохим»

Григорьева Нелля Геннадьевна, ИНК УФИЦ РАН, д.х.н., доцент

Дементьев Константин Игоревич, ИНХС РАН, к.х.н.

Елисеев Олег Леонидович, ИОХ РАН, РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина,
д.х.н., профессор

Жагфаров Фирдавес Гаптелфартович, РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина,
д.т.н., профессор

Захарян Елена Михайловна, ИНХС РАН, к.х.н.

Куликова Майя Валерьевна, ИНХС РАН, д.х.н.

Кузнецов Николай Юрьевич, ИНЭОС РАН, ИНХС РАН, д.х.н.

Лавренов Александр Валентинович, ФИЦ ИК СО РАН, д.х.н.

Локтев Алексей Сергеевич, ИНХС РАН, РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина,
д.х.н., профессор

Локтева Екатерина Сергеевна, МГУ им. М.В. Ломоносова, д.х.н., доцент

Лядов Антон Сергеевич, ИНХС РАН, к.х.н.

Магомедова Мария Владимировна, ИНХС РАН, к.т.н.

Мамаев Анатолий Владимирович, ООО «Газпром ВНИИГАЗ», к.т.н.

Никулышин Павел Анатольевич, АО «ВНИИ НП, д.х.н.

Носков Александр Степанович, ФИЦ ИК СО РАН, чл.-корр. РАН, д.х.н., профессор

Паренаго Олег Павлович, ИНХС РАН, д.х.н., профессор

Пименов Андрей Александрович, ООО «Газпром ВНИИГАЗ», д.т.н., профессор

Седов Игорь Владимирович, ИПХФ РАН, к.х.н., доцент

Стахеев Александр Юрьевич, ИОХ РАН, д.х.н., профессор

Снытников Павел Валерьевич, ФИЦ ИК СО РАН, д.х.н.

Савостьянов Александр Петрович, ЮрГПУ(НПИ), д.т.н., профессор

Федулов Дмитрий Михайлович, ООО «Газпром ВНИИГАЗ», к.х.н.

Шалыгин Максим Геннадьевич, ИНХС РАН, к.х.н.

ПРОГРАММНЫЙ КОМИТЕТ

Сопредседатели:

Дедов Алексей Георгиевич, РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, ИНХС РАН, академик РАН, д.х.н., профессор

Максимов Антон Львович, ИНХС РАН, МГУ имени М.В. Ломоносова, чл.-корр. РАН, д.х.н., профессор

Алдошин Сергей Михайлович, ФИЦ ПХФ и МХ РАН, академик РАН, д.х.н., профессор

Аругюнов Владимир Сергеевич, ФИЦ ХФ РАН, д.х.н., профессор

Бузник Вячеслав Михайлович, ИОНХ РАН, РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, академик РАН

Бухтияров Валерий Иванович, ФИЦ ИК СО РАН, академик РАН, д.х.н., профессор

Варфоломеев Сергей Дмитриевич, ИБХФ РАН, член-корр. РАН, д.х.н., профессор

Волков Владимир Васильевич, ИНХС РАН, д.х.н., профессор

Галибеев Сергей Сергеевич, АО «ОХК «УРАЛХИМ», д.х.н., профессор

Егоров Михаил Петрович, ИОХ РАН, академик РАН, д.х.н., профессор

Ишков Александр Гаврилович, ПАО «Газпром», РХТУ им. Д.И. Менделеева, д.т.н., профессор

Караханов Эдуард Аветисович, МГУ им. М.В. Ломоносова, д.х.н., профессор

Капустин Владимир Михайлович, РГУ им. И.М. Губкина, д.т.н., профессор

Кисленко Наталия Николаевна, ООО «Газпром проектирование», к.т.н.

Лихолобов Владимир Александрович, ИППУ СО РАН, член-корр. РАН, д.х.н., профессор

Мазгаров Ахмет Мазгарович, ОАО «ВНИИУС», д.т.н., профессор

Пармон Валентин Николаевич, ИК СО РАН, академик РАН, д.х.н., профессор

Рудяк Константин Борисович, ООО «РН-ЦИР», д.т.н., профессор

Савченко Валерий Иванович, ФИЦ ПХФ и МХ РАН, д.х.н., профессор

Яруллин Рафинат Саматович, ОАО «Татнефтехиминвест-холдинг», д.х.н.

ОРГАНИЗАТОРЫ КОНФЕРЕНЦИИ



Отделение химии и наук о материалах Российской академии наук



Объединенный Научный совет РАН по химии нефти, газа, угля и биомассы



Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН



Научный совет РАН по газохимии

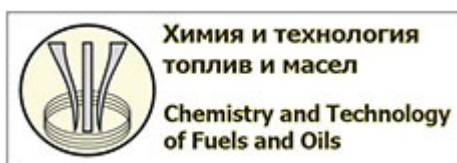
МААН

Научный совет по нефтехимии Международной ассоциации академий наук



Центр НТИ "Водород как основа низкоуглеродной экономики"

ИНФОРМАЦИОННЫЕ СПОНСОРЫ



СОДЕРЖАНИЕ

ПРОГРАММА КОНФЕРЕНЦИИ.....	7
ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ.....	24
П-1.....	25
П-2.....	29
П-3.....	30
П-4.....	31
П-5.....	33
П-6.....	37
П-7.....	41
П-8.....	44
П-9.....	47
П-10.....	48
П-11.....	49
СЕКЦИЯ I.....	50
СЕКЦИЯ II	71
СЕКЦИЯ III.....	143
СЕКЦИЯ IV.....	242

8 ноября (среда)		
9 ³⁰ -10 ⁰⁰	Регистрация участников	
10 ⁰⁰	Пленарное заседание. Зеленый зал Председатели: Дедов А.Г., Максимов А.Л.	
10 ⁰⁰ -10 ³⁰	Открытие конференции. Приветственное слово Агабекова В.Е., Дедова А.Г. и Максимова А.Л.	
10 ³⁰ -11 ¹⁵	П-1	Арутюнов В.С.
11 ¹⁵ -12 ⁰⁰	П-2	Мордкович В.З.
12 ⁰⁰ -12 ²⁰	Кофе-брейк. Зимний сад	
12 ²⁰ -13 ⁰⁵	П-3	Потемкин Д.И.
13 ⁰⁵ -13 ⁵⁰	П-4	Куликова М.В.
13 ⁵⁰ -15 ⁰⁰	Обед. Столовая РАН	
СЕКЦИЯ I. ВОЗОБНОВЛЯЕМОЕ СЫРЬЕ ДЛЯ ПРОДУКТОВ ГАЗОХИМИИ Зеленый зал Председатели: Куликова М.В., Мордкович В.З.		
15 ⁰⁰ -15 ¹⁵	У-I-1	Беденко С.П.
15 ¹⁵ -15 ³⁰	У-I-2	Караваев А.А.
15 ³⁰ -15 ⁴⁵	У-I-3	Осипов А.К.
15 ⁴⁵ -16 ⁰⁰	У-I-4	Антонов Д.В.
16 ⁰⁰ -16 ²⁰	Кофе-брейк. Зимний сад	
СЕКЦИЯ II. ВОДОРОД И ДИОКСИД УГЛЕРОДА ДЛЯ ЭНЕРГЕТИКИ И ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ Зеленый зал Председатели: Арутюнов В.С., Потемкин Д.И.		
16 ²⁰ -16 ³⁵	У-II-1	Давлетшина А.Р.
16 ³⁵ -16 ⁵⁰	У-II-2	Галкин Р.С.
16 ⁵⁰ -17 ⁰⁵	У-II-3	Гостева А.Н.
17 ⁰⁵ -17 ²⁰	У-II-4	Никулина И.Е.
17 ²⁰ -17 ³⁵	У-II-5	Мирошниченко Д.В.
17 ³⁵ -17 ⁵⁰	У-II-6	Снатенкова Ю.М.
17 ⁵⁰ -18 ⁰⁵	У-II-7	Афокин М.И.

9 ноября (четверг)		
9 ³⁰ -10 ⁰⁰	Регистрация участников	
10 ⁰⁰	Пленарное заседание. Зеленый зал <u>Председатели: Арутюнов В.С., Снытников П.В.</u>	
10 ⁰⁰ -10 ⁴⁵	П-5	Севостьянова Н.Т.
10 ⁴⁵ -11 ³⁰	П-6	Локтев А.С.
11 ³⁰ -11 ⁵⁰	Кофе-брейк. Зимний сад	
11 ⁵⁰ -12 ³⁵	П-7	Коннов С.В.
12 ³⁵ -13 ²⁰	П-8	Захарцев М.В.
13 ²⁰ -14 ²⁰	Обед. Столовая РАН	
СЕКЦИЯ III. НОВЫЕ ПРОЦЕССЫ ПОЛУЧЕНИЯ НЕФТЕХИМИЧЕСКОЙ ПРОДУКЦИИ И ТОПЛИВ ИЗ ГАЗОВОГО СЫРЬЯ Зеленый зал <u>Председатели: Локтев А.С., Севостьянова Н.Т.</u>		
14 ²⁰ -14 ³⁵	У-III-1	Горбунов Д.Н.
14 ³⁵ -14 ⁵⁰	УIII-2	Астановский Д.Л.
14 ⁵⁰ -15 ⁰⁵	У-III-3	Денисов О.Д.
15 ⁰⁵ -15 ²⁰	У-III-4	Кузьмин А.Е.
15 ²⁰ -15 ⁴⁰	Кофе-брейк. Зимний сад	
15 ⁴⁰ -15 ⁵⁵	У-III-4	Смирнова В.Э.
15 ⁵⁵ -16 ¹⁰	У-III-5	Соколов Д.В.
16 ¹⁰ -16 ²⁵	У-III-6	Темникова В.А.
16 ²⁵ -16 ⁴⁰	У-III-7	Васютин П.Р.
16 ⁴⁰ -16 ⁵⁵	У-III-8	Восмерилов А.А.
17 ⁰⁰	Банкет по приглашениям	

10 ноября (пятница)		
9 ³⁰ -10 ⁰⁰	Регистрация участников	
10 ⁰⁰	Пленарное заседание. Зеленый зал Председатели: Дедов А.Г., Баженов С.Д.	
10 ⁰⁰ -10 ⁴⁵	П-9	Седов И.В.
10 ⁴⁵ -11 ³⁰	П-10	Снытников П.В.
11 ³⁰ -12 ¹⁵	П-11	Ребров С.Г.
12 ¹⁵ -12 ³⁵	Кофе-брейк. Зимний сад	
СЕКЦИЯ IV. НОВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ И ПРОЦЕССЫ ПЕРЕРАБОТКИ МЕТАНА Зеленый зал Председатели: Седов И.В., Баженов С.Д.		
12 ³⁵ -12 ⁵⁰	У-IV-1	Антонова Н.И.
12 ⁵⁰ -13 ⁰⁵	У-IV-2	Аршинов И.С.
13 ⁰⁵ -13 ²⁰ -	У-IV-3	Брайко А.С.
13 ²⁰ -13 ³⁵ -	У-IV-4	Макаров А.С.
13 ³⁵ -13 ⁵⁰ -	У-IV-5	Обрывалин М.В.
13 ⁵⁰ -14 ⁰⁵ -	У-IV-6	Скворцова Ю.М.
14 ⁰⁵ -14 ²⁰ -	У-IV-7	Королев Е.В.
14 ²⁰ -15 ²⁰	Обед. Столовая РАН	
15 ²⁰ -16 ²⁰	Стендовая секция	
16 ²⁰ -16 ⁵⁰	Заккрытие конференции. Зеленый зал	

ПРОГРАММА КОНФЕРЕНЦИИ

8 ноября (среда)		
9 ³⁰ -10 ⁰⁰	Регистрация участников	
10 ⁰⁰ -10 ³⁰	Зеленый зал ПЛЕНАРНОЕ ЗАСЕДАНИЕ Председатели: Дедов Алексей Георгиевич , академик РАН, РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, ИНХС имени А.В. Топчиева РАН, Максимов Антон Львович , чл.-корр. РАН, ИНХС имени А.В. Топчиева РАН, МГУ имени М.В. Ломоносова Открытие конференции. Приветственное слово — <u>Агабеков Владимир Енокович</u> , <u>Дедов Алексей Георгиевич</u> , <u>Максимов Антон Львович</u>	
10 ³⁰ -11 ¹⁵	П-1	Особенности использования метана, водорода и содержащих их газов в энергетике <u>Арутюнов Владимир Сергеевич</u> ^{1,2} ¹ ФИЦ ХФ имени Н.Н. Семенова РАН, ² ФИЦ ПХФ и МХ РАН
11 ¹⁵ -12 ⁰⁰	П-2	Новые катализаторы в газохимии: путь от лабораторных исследований до промышленности <u>Мордкович Владимир Зальманович</u> ^{1,2} ¹ ФГБНУ ТИСНУМ, ² МФТИ
12 ⁰⁰ -12 ²⁰		Кофе-брейк. Зимний сад
12 ²⁰ -13 ⁰⁵	П-3	Производство водорода в Российской Федерации: современное состояние и перспективные направления <u>Потемкин Дмитрий Игоревич</u> ФИЦ ИК СО имени Г.К. Борескова РАН
13 ⁰⁵ -13 ⁵⁰	П-4	Современные тенденции глубокой переработки возобновляемого сырья <u>Куликова Майя Валерьевна</u> ИНХС имени А.В. Топчиева РАН
13 ⁵⁰ -15 ⁰⁰		Обед. Столовая РАН

Зеленый зал СЕКЦИЯ I. ВОЗОБНОВЛЯЕМОЕ СЫРЬЕ ДЛЯ ПРОДУКТОВ ГАЗОХИМИИ Председатели: Куликова Майя Валерьевна, д.х.н., ИНХС имени А.В. Топчиева РАН, Мордкович Владимир Зальманович, д.х.н., ФГБНУ ТИСНУМ, МФТИ		
15 ⁰⁰ -15 ¹⁵	У-I-1	Получение основных мономеров синтетического каучука из возобновляемого сырья по реакции Принса <u>Беденко Станислав Павлович</u> , Дементьев К.И. <i>ИНХС имени А.В. Топчиева РАН</i>
15 ¹⁵ -15 ³⁰	У-I-2	Получение олефинов C ₂ -C ₄ конверсией изобутанола на композите NMFI/SIC <u>Караваев Александр Адександрович</u> ¹ , Вагапова М.Н. ¹ , Локтев А.С. ^{1,2} ¹ <i>ИНХС имени А.В. Топчиева РАН</i> , ² <i>РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина</i>
15 ³⁰ -15 ⁴⁵	У-I-3	Паровая и углекислотная конверсия спиртов растительного происхождения с использованием никель-кобальтовых катализаторов на сложнооксидных носителях <u>Осипов Александр Константинович</u> ¹ , Локтев А.С. ^{1,2} ¹ <i>ИНХС РАН</i> , ² <i>РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина</i>
15 ⁴⁵ -16 ⁰⁰	У-I-4	Основные элементы концепции производства и тестирования авиационного биотоплива <u>Антонов Дмитрий Владимирович</u> , Глушков Д.О., Ивашкина Е.Н., Попок Е.В., Стрижак П.А. <i>Национальный исследовательский Томский политехнический университет</i>
16 ⁰⁰ -16 ²⁰		<i>Кофе-брейк. Зимний сад</i>
Зеленый зал СЕКЦИЯ II. ВОДОРОД И ДИОКСИД УГЛЕРОДА ДЛЯ ЭНЕРГЕТИКИ И ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ Председатели: Аругюнов Владимир Сергеевич, д.х.н., ФИЦ ХФ РАН, ФИЦ ПХФ и МХ РАН Потемкин Дмитрий Игоревич, к.х.н., ФИЦ ИК СО имени Г.К. Борескова РАН		
16 ²⁰ -16 ³⁵	У-II-1	Технология производства водорода из углеводородов для топливных элементов

		<u>Давлетшина Алсу Рильевна</u> , Сосна М.Х. <i>РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина</i>
16 ³⁵ -16 ⁵⁰	У-П-2	Гидрирование CO ₂ на MoO ₃ /Al ₂ O ₃ и γ-Al ₂ O ₃ : влияние давления и температуры <u>Галкин Роман Сергеевич</u> , Самохин П.В., Волнина Э.А., Кипнис М.А. <i>ИНХС имени А.В. Топчиева РАН</i>
16 ⁵⁰ -17 ⁰⁵	У-П-3	Влияние активации водородом на свойства катализатора на основе [CO(NH ₃) ₆][Fe(CN) ₆] в процессе гидрирования CO ₂ <u>Гостева Алевтина Николаевна</u> ¹ , Грабчак А.А. ² , Иванцов М.И. ² , Куликова М.В. ² , Семушина Ю.П. ¹ ¹ <i>Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева, ²ИНХС имени А.В. Топчиева РАН</i>
17 ⁰⁵ -17 ²⁰	У-П-4	Исследование сорбции CO ₂ на оксиде магния, модифицированного нитратом натрия, в модельных условиях SEWGS реакции <u>Никулина Ирина Евгеньевна</u> ¹ , Пахарукова В.П. ¹ , Потемкин Д.И. ^{1,2} , Снытников П.В. ¹ ¹ <i>ФИЦ ИК СО имени Г.К. Борескова РАН, ² Новосибирский Государственный университет</i>
17 ²⁰ -17 ³⁵	У-П-5	Мембранное извлечение CO ₂ из дымовых газов: моделирование процесса с учётом присутствия паров воды <u>Мирошниченко Дарья Владимировна</u> , Шалыгин М.Г., Баженов С.Д. <i>ИНХС имени А.В. Топчиева РАН</i>
17 ³⁵ -17 ⁵⁰	У-П-6	Гидрирование CO ₂ в жидкие углеводороды <u>Снатенкова Юлия Михайловна</u> , Матиева З.М., Колесниченко Н.В. <i>ИНХС имени А.В. Топчиева РАН</i>
17 ⁵⁰ -18 ⁰⁵	У-П-7	Моделирование схем получения метанола из дымовых газов теплоэлектростанций и газоперекачивающих агрегатов <u>Афокин Михаил Иванович</u> , Старожицкая А.В., Галанова Е.Г., Баженов С.Д. <i>ИНХС имени А.В. Топчиева РАН</i>

9 ноября (четверг)		
9 ³⁰ -10 ⁰⁰	Регистрация участников	
10 ⁰⁰	Зеленый зал ПЛЕНАРНОЕ ЗАСЕДАНИЕ Председатели: Арутюнов Владимир Сергеевич , д.х.н., ФИЦ ХФ имени Н.Н. Семенова РАН, ФИЦ ПХФ и МХ РАН Снытников Павел Валерьевич , д.х.н., ФИЦ ИК СО имени Г.К. Борескова РАН	
10 ⁰⁰ -10 ⁴⁵	П-5	Карбонилирование ненасыщенных соединений и спиртов с использованием СО в синтезе сложных эфиров Севостьянова Надежда Тенгизовна <i>Тульский государственный педагогический университет им. Л.Н. Толстого</i>
10 ⁴⁵ -11 ³⁰	П-6	Углекислотная конверсия метана в синтез-газ — проблемы и перспективы Локтев Алексей Сергеевич ^{1,2} , Дедов А.Г. ^{1,2} ¹ ИНХС имени А.В. Топчиева РАН, ² РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина
11 ³⁰ -11 ⁵⁰		Кофе-брейк. Зимний сад
11 ⁵⁰ -12 ³⁵	П-7	«Катализаторы неокислительной конверсии метана в углеводороды и водород» Коннов Станислав Владимирович ¹ , Иванова И.И. ^{1,2} ¹ ИНХС имени А.В. Топчиева РАН, ² МГУ имени М.В. Ломоносова
12 ³⁵ -13 ²⁰	П-8	Промышленная C1-биотехнология как инструмент газопереработки» Захарцев Максим Владимирович <i>Bioprotein Global Solutions</i>
13 ²⁰ -14 ²⁰		Обед. Столовая РАН

Зеленый зал СЕКЦИЯ III. НОВЫЕ ПРОЦЕССЫ ПОЛУЧЕНИЯ НЕФТЕХИМИЧЕСКОЙ ПРОДУКЦИИ И ТОПЛИВ ИЗ ГАЗОВОГО СЫРЬЯ Председатели: Локтев Алексей Сергеевич , д.х.н., ИНХС имени А.В. Топчиева РАН, РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, Севостьянова Надежда Тенгизовна , к.х.н., Тульский государственный педагогический университет им. Л.Н. Толстого		
14 ²⁰ -14 ³⁵	У-III-1	Гидроформилирование: современные тренды в разработке катализаторов и процессов <u>Горбунов Дмитрий Николаевич</u> , Ненашева М.В. <i>МГУ имени М.В. Ломоносова</i>
14 ³⁵ -14 ⁵⁰	У-III-2	Инновационное оборудование ООО «ФАСТ ИНЖИНИРИНГ» для процессов переработки нефти и газа <u>Астановский Дмитрий Львович</u> , Астановский Л.З., Кустов П.В. <i>ООО «ФАСТ ИНЖИНИРИНГ»</i>
14 ⁵⁰ -15 ⁰⁵	У-III-3	Влияние соотношения H ₂ /CO в исходном синтез-газе на процесс образования высших олефинов из CO и H ₂ на бифункциональном кобальтовом катализаторе <u>Денисов Олег Дмитриевич</u> , Зубков И.Н., Яковенко Р.Е. <i>ЮРГПУ (НПИ) имени М.И. Платова</i>
15 ⁰⁵ -15 ²⁰	У-III-4	Особенности агломерирующегося катализатора Co-Ru/N-метилпирролидон в превращениях синтез-газа <u>Кузьмин Алексей Евгеньевич</u> , Куликова М.В., Иванцов М.И., Максимов А.Л. <i>ИНХС имени А.В. Топчиева РАН</i>
15 ²⁰ -15 ⁴⁰		<i>Кофе-брейк. Зимний сад</i>
15 ⁴⁰ -15 ⁵⁵	У-III-5	Особенности молекулярно-массового распределения продуктов синтеза Фишера–Тропша в реакторе с послойной загрузкой катализатора и цеолита» <u>Смирнова Валерия Эдуардовна</u> ^{1,2} , Синева Л.В. ² , Асалиева Е.Ю. ² , Грязнов К.О. ² , Мордкович В.З. ² ¹ МФТИ, ² ФГБНУ ТИСНУМ
15 ⁵⁵ -16 ¹⁰	У-III-6	Родиевый азотсодержащий катализатор для гетерогенного гидроформилирования олефинов

		Соколов Даниил Васильевич , Кардашева Ю.С., Теренина М.В. <i>МГУ имени М.В. Ломоносова</i>
16 ¹⁰ -16 ²⁵	У-III-7	Алкилирование изобутана бутиленами в суспензированном слое катализатора Темникова Вера Александровна , Герзелиев И.М., Сергеев И.И., Максимов А.Л. <i>ИНХС имени А.В. Топчиева РАН</i>
16 ²⁵ -16 ⁴⁰	У-III-8	Получение сложных La-Al оксидных катализаторов селективного окисления лёгких алканов с использованием обработки предшественников в водных флюидах Васютин Павел Романович ¹ , Синев М.Ю. ¹ , Гордиенко Ю.А. ¹ , Ивакин Ю.Д. ² ¹ <i>ФИЦ ХФ имени Н.Н. Семенова РАН</i> , ² <i>МГУ имени М.В. Ломоносова</i>
16 ⁴⁰ -16 ⁵⁵	У-III-9	Исследование процесса превращения пропана на модифицированных цеолитных катализаторах Восмерилов Антон Александрович , Восмерилова Л.Н., Восмерилов А.В. <i>ИХН СО РАН</i>
17 ⁰⁰	<i>Банкет по приглашениям</i>	

10 ноября (пятница)		
9 ³⁰ -10 ⁰⁰	<i>Регистрация участников</i>	
10 ⁰⁰	Зеленый зал ПЛЕНАРНОЕ ЗАСЕДАНИЕ Председатели: Дедов Алексей Георгиевич , академик РАН, РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, ИНХС имени А.В. Топчиева РАН Баженов Степан Дмитриевич , к.х.н., ИНХС имени А.В. Топчиева РАН	
10 ⁰⁰ -10 ⁴⁵	П-9	«Возможности малотоннажных некаталитических процессов для газохимии» Седов Игорь Владимирович , Арутюнов В.С., Никитин А.В., Фокин И.Г., Озерский А.В., Савченко В.И. <i>ФИЦ ПХФ и МХ РАН</i>
10 ⁴⁵ -11 ³⁰	П-10	Электроэнергетика, газохимия и электрификация транспорта Снытников Павел Валерьевич , Бадмаев С.Д., Потемкин Д.И., Собянин В.А. <i>ФИЦ ИК СО имени Г.К. Борескова РАН</i>
11 ³⁰ -12 ¹⁵	П-11	Плазменный пиролиз метана для получения водорода Ребров Сергей Григорьевич <i>АО ГНЦ «Центр Келдыша»</i>
12 ¹⁵ -12 ³⁵		<i>Кофе-брейк. Зимний сад</i>
Зеленый зал СЕКЦИЯ IV. НОВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ И ПРОЦЕССЫ ПЕРЕРАБОТКИ МЕТАНА Председатели: Седов Игорь Владимирович , к.х.н., ФИЦ ПХФ и МХ РАН, Баженов Степан Дмитриевич , к.х.н., ИНХС имени А.В. Топчиева РАН		
12 ³⁵ -12 ⁵⁰	У-IV-1	Самоорганизация нанокластеров молибден-вольфрамовых синей и влияние содержания вольфрама на каталитические свойства карбидов молибдена и вольфрама в реакции углекислотной конверсии метана Антонова Наталья Ивановна , Мячина М.А., Гаврилова Н.Н. <i>РХТУ им. Д. И. Менделеева</i>

12 ⁵⁰ -13 ⁰⁵	У-IV-2	Монетизация метана в условиях текущего уровня развития отечественной газохимии: проблемы и их пути решения <u>Аршинов Иван Сергеевич</u> <i>ООО «Газпром ВНИИГАЗ»</i>
13 ⁰⁵ -13 ²⁰⁻	У-IV-3	Воздушная конверсия природного газа в синтез-газ на структурированных катализаторах на основе пористого никеля с нанесенным оксидом магния: влияние предварительного окисления на температуру перегрева <u>Брайко Андрей Сергеевич</u> , Потёмкин Д.И., Супрун Е.А., Шигаров А.Б., Киреенков В.В., Снытников П.В. <i>ФИЦ ИК СО имени Г.К. Борескова РАН</i>
13 ²⁰ -13 ³⁵⁻	У-IV-4	Режим дистрибьютора на мембранных катализаторах <u>Макаров Андрей Сергеевич</u> , Филимонов М.Е., Скудин В.В. <i>РХТУ имени Д.И. Менделеева</i>
13 ³⁵ -13 ⁵⁰⁻	У-IV-5	Конверсия метана при плазменном пиролизе углекислым газом <u>Обрывагин Максим Вадимович</u> ^{1,2} , Денисов Ю.С. ^{1,2} , Субботин Д.И. ^{1,2} ¹ <i>Институт Электрофизики и Электроэнергетики РАН,</i> ² <i>Санкт-Петербургский государственный Технологический Институт (Технический Университет)</i>
13 ⁵⁰ -14 ⁰⁵⁻	У-IV-6	Синтез углеродных катализаторов-наноструктур с получением водородсодержащего газа при разложении компонентов попутного нефтяного газа <u>Скворцова Юлия Максимовна</u> , Егорова Е.В. <i>РТУ МИРЭА</i>
14 ⁰⁵ -14 ²⁰⁻	У-IV-7	Переработка метана в ароматические углеводороды и водород Рудяк К.Б., Кулик А.В., Михайлов М.Н., <u>Королев Евгений Валерьевич</u> <i>ООО «РН-ЦИР»</i>
14 ²⁰ -15 ²⁰		<i>Обед. Столовая РАН</i>

15 ²⁰ -16 ²⁰	Зеленый зал СТЕНДОВАЯ СЕКЦИЯ. СЕКЦИЯ I. ВОЗОБНОВЛЯЕМОЕ СЫРЬЕ ДЛЯ ПРОДУКТОВ ГАЗОХИМИИ
С-I-1	Синтез компонентов дизельного топлива с низким углеродным следом из формальдегида и диметилового эфира <u>Паланкочев Тимур Ахметович</u> , Дементьев К.И. <i>ИНХС имени А.В. Топчиева РАН</i>
С-I-2	Каталитическая конверсия кислородсодержащих отходов производства бутиловых спиртов — новый путь получения продукции газохимии и топлив <u>Тростина Анастасия Владимировна</u> , Герзелиев И.М. <i>ИНХС имени А.В. Топчиева РАН</i>

15 ²⁰ -16 ²⁰	Зеленый зал СТЕНДОВАЯ СЕКЦИЯ. СЕКЦИЯ II. ВОДОРОД И ДИОКСИД УГЛЕРОДА ДЛЯ ЭНЕРГЕТИКИ И ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ
С-II-1	ПНБИ-О мембраны для высокотемпературного разделения водородсодержащих смесей Борисов Илья Леонидович ¹ , Пономарев И.И. ² , Анохина Т.С. ¹ ¹ <i>ИНХС имени А.В. Топчиева РАН</i> , ² <i>ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова РАН</i>
С-II-2	Поиск новых органических электропосредств окисления сероводорода до серы и водорода <u>Бурмистрова Дарья Александровна</u> , Смолянинов И.В., Берберова Н.Т. <i>Астраханский государственный технический университет</i>
С-II-3	Термодинамическая оценка возможности плазмохимического пиролиза сероводорода в среде различных инертных газов <u>Денисов Юрий Сергеевич</u> ^{1,2} , Обрывалин М.В. ^{1,2} , Субботин Д.И. ^{1,2} ¹ <i>Институт Электрофизики и Электроэнергетики РАН</i> , ² <i>Санкт-Петербургский государственный Технологический Институт (Технический Университет)</i>
С-II-4	Получение водорода реформингом этанола с СО ₂ : влияние состава алюминий-цирконий оксидного носителя на формирование активной и стабильной фазы никеля

	Фионов Юрий Александрович¹, Семенова С.М.¹, Хайбуллин С.В.¹, Хлусова К.С.¹, Фионов А.В.², Жукова А.И.¹ ¹ РУДН имени Патриса Лумумбы, ² МГУ имени М.В. Ломоносова
С-II-5	Композиционные мембраны для удаления растворенного кислорода из абсорбентов CO₂ в мембранных контакторах газ-жидкость Калмыков Денис Олегович, Широких С.А., Лагутин П.Г., Анохина Т.С., Юшкин А.А., Баженов С.Д. <i>ИНХС имени А.В. Топчиева РАН</i>
С-II-6	Особенности формирования и каталитические характеристики нанесённых PdIn-катализаторов синтеза метанола из CO₂ и H₂ Коляденков Артем Русланович^{1,2}, Рассолов А.В.¹, Стахеев А.Ю.¹ ¹ ИОХ имени Н.Д. Зелинского РАН, ² МФТИ
С-II-7	Катализаторы метанирования диоксида углерода на основе СВС-высокоэнтропийных материалов Пугачева Е.В., Жук С.Я., Ромазева Ксения Александровна, Икорников Д.М., Санин В.Н., Борщ В.Н. <i>ИСМАН имени А.Г. Мержанова</i>
С-II-8	Высокоселективные никелевые катализаторы дегидрирования жидких органических носителей водорода Степаненко Сергей Александрович, Коскин А.П., Яковлев В.А. <i>ФИЦ ИК им. Г.К. Борескова СО РАН</i>
С-II-9	Мембраны на основе лестничных полифенилсилсесквиоксанов для мембранного выделения CO₂ из природного и попутного газов Анохина Татьяна Сергеевна¹, Ершова Т.О.^{1,2}, Щеголихина О.И.^{1,2}, Анисимов А.А.², Музафаров А.М.² ¹ ИНХС им. А.В. Топчиева РАН, ² ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова РАН
С-II-10	Новые полисилоксаны для выделения CO₂ из сбросных газов: влияние этиленгликольных групп Владимиров Андрей Алексеевич¹, Грушевенко Е.А.¹, Холодков Д.Н.¹, Баженов С.Д.¹ ¹ ИНХС им. А.В. Топчиева РАН
С-II-11	Адсорбционное улавливание CO₂ из сбросных газов Калмыков Денис Олегович, Сафронов П.А., Широких С.А., Баженов С.Д. <i>ИНХС имени А.В. Топчиева РАН</i>

15 ²⁰ -16 ²⁰	Зеленый зал СТЕНДОВАЯ СЕКЦИЯ. СЕКЦИЯ III. НОВЫЕ ПРОЦЕССЫ ПОЛУЧЕНИЯ НЕФТЕХИМИЧЕСКОЙ ПРОДУКЦИИ И ТОПЛИВ ИЗ ГАЗОВОГО СЫРЬЯ
С-III-1	Микроволновая активация сероводорода, низкомолекулярных тиолов в синтезе моно-, дисульфидов Галустян Андрей , Бурмистрова Д.А., Смолянинов И.В., Берберова Н.Т. <i>ФГБОУ ВО Астраханский государственный технический университет</i>
С-III-2	Мембранное выделение низших углеводов: влияние структуры полидецилметилсилоксана Грушевенко Евгения Александровна , Рохманка Т.Н., Волков А.В., Борисов И.Л. <i>ИНХС имени А.В. Топчиева РАН</i>
С-III-3	Влияние способа обработки носителя на активность Fe-CR оксидного катализатора в процессе окислительного дегидрирования этана Мишанин Игорь Игоревич ^{1,2} , Богдан Т.В. ² , Федосеев Т.В. ¹ , Богдан В.И. ¹ ¹ ИОХ имени Н.Д. Зелинского РАН, ² МГУ имени М.В. Ломоносова
С-III-4	Кинетика достижения равновесного состава продуктов некаталитического парциального окисления смеси бутана с водородом Никитин Алексей Витальевич ^{1,2} , Савченко В.И. ¹ , Озерский А.В. ¹ , Седов И.В. ¹ , Арутюнов В.С. ^{1,2} ¹ ФИЦ ПХФ и МХ РАН, ² ФИЦ ХФ имени Н.Н. Семенова РАН
С-III-5	Родиевый катализатор на основе триазинового каркаса для гетерогенного гидроформилирования олефинов Овсянников Дмитрий Сергеевич , Кардашева Ю.С., Теренина М.В., Захаров В.Н., Асланов Л.А. <i>МГУ имени М.В. Ломоносова</i>
С-III-6	Особенности некаталитического парциального окисления смесей этилена и ацетиленов с водородом Савченко В.И. ¹ , Озерский Алексей Валерьевич ¹ , Никитин А.В. ^{1,2} , Седов И.В. ¹ , Арутюнов В.С. ^{1,2} ¹ ФИЦ ПХФ и МХ РАН, ² ФИЦ ХФ имени Н.Н. Семенова РАН
С-III-7	Новые твердые полиуретановые катализаторы для реакции гидроформилирования

	<u>Шашкин Григорий Дмитриевич</u> ¹ , Ненашева М.В. ¹ , Горбунов Д.Н. ¹ ¹ МГУ имени М.В. Ломоносова
С-III-8	Политетрадецилметилсилоксан: новый полимер для мембранного разделения газообразных алканов <u>Соколов Степан Евгеньевич</u> , Малахов А.О., Грушевенко Е.А., Волков В.В. ИНХС имени А.В. Топчиева РАН
С-III-9	Синтез спиртов из синтез-газа на триметаллических катализаторах, нанесенных на мезопористые кремниевые носители <u>Варакин Андрей Николаевич</u> , Анашкин Ю.В., Виноградов Н.А., Никольский Г.О., Савинов А.А., Френкель Е.Д. Востриков С.В. СамГТУ
С-III-10	Исследование влияния условий осаждения оксида циркония на активность сульфидных катализаторов на их основе в процессе превращения синтез-газа в высшие спирты <u>Виноградов Николай Александрович</u> , Анашкин Ю.В., Савинов А.А., Никольский Г.О., Варакин А.Н., Востриков С.В. СамГТУ
С-III-11	Синтез олефинов C ₅₊ из СО и Н ₂ на Co-SiO ₂ /ZSM-5/Al ₂ O ₃ катализаторе <u>Зубков Иван Николаевич</u> , Лавренев С.А., Денисов О.Д., Яковенко Р.Е. ЮРГПУ (НПИ) имени М.И. Платова

15 ²⁰ -16 ²⁰	Зеленый зал СТЕНДОВАЯ СЕКЦИЯ. СЕКЦИЯ IV. НОВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ И ПРОЦЕССЫ ПЕРЕРАБОТКИ МЕТАНА
С-IV-1	Переработка метана и углекислого газа в ценные продукты методом катализа в плазме <u>Голубев Олег Владимирович</u> , Ильчук П.С., Максимов А.Л. ИНХС имени А.В. Топчиева РАН
С-IV-2	Конверсия CH ₄ в синтез-газ на церийсодержащих катализаторах

	<u>Либерман Елена Юрьевна</u>, Косарева Е.О., Грунский В.Н., Конькова Т.В. <i>РХТУ им. Д.И. Менделеева</i>
С-IV-3	Конверсия метана в смеси с этаном, пропаном и диоксидом углерода в синтез-газ на оксиднометаллическом катализаторе в системе с отдельной подачей сырья и окислителя Герзелиев И.М., <u>Темникова Вера Александровна</u>, Максимов А.Л. <i>ИНХС имени А.В. Топчиева РАН</i>

16 ²⁰ -16 ⁵⁰		Заккрытие конференции. Зеленый зал
------------------------------------	--	---

ЗАОЧНОЕ УЧАСТИЕ

СЕКЦИЯ II. ВОДОРОД И ДИОКСИД УГЛЕРОДА ДЛЯ ЭНЕРГЕТИКИ И ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ	
3-II-1	Нейтрализационная проточная батарея с водородными электродами для преобразования химической энергии нейтрализации в электроэнергию Локтионов Павел Андреевич^{1,2}, Конев Д.В. ¹ ФИЦ РХФ и МХ РАН, ² РХТУ имени Д.И. Менделеева
3-II-2	Борьба с коррозией в аминовых системах Марченко Евгений Евгеньевич, Каратун О.Н. ФГБОУ ВО «Астраханский Государственный Технический Университет»
СЕКЦИЯ III. НОВЫЕ ПРОЦЕССЫ ПОЛУЧЕНИЯ НЕФТЕХИМИЧЕСКОЙ ПРОДУКЦИИ И ТОПЛИВ ИЗ ГАЗОВОГО СЫРЬЯ	
3-III-1	Особенности протекания гидрирования монооксида углерода в присутствии $GdFe_{1-x}Co_xO_3$ катализаторов Ахмина Полина Владимировна, Квантришвили М.Г., Скворцова Л.Г., Крючкова Т.А., Шешко Т.Ф., Чередниченко А.Г. РУДН имени Патриса Лумумбы
3-III-2	Квантово-химическое исследование получения непредельных адамантанов ионным алкилированием олефинами Баранов Николай Игоревич¹, Багрий Е.И.², Сафир Р.Е.¹, Чередниченко А.Г.¹, Боженко К. В.¹ ¹ РУДН имени Патриса Лумумбы, ² ИНХС имени А.В. Топчиева РАН
3-III-3	Оценка возможности применения синтетической дизельной фракции в качестве компонента дизельного топлива Береснева Олеся Викторовна, Колобков Б.И., Чернышева А.В. ФАУ «25 ГосНИИ химмотологии Минобороны России»
3-III-4	Новые комплексы и полимеры, содержащие тιοфен и фуллерен-60, как специальные структуры, для современной сенсорной технологии Коста Лариса Николаевна¹, Лисовская Л.Н.², Лебедев В.Г.² ¹ ИВС РАН, ² Санкт-Петербургский Институт ядерной физики им. Б.П.Константинова, НИЦ КИ
3-III-5	Влияние модификации бензиновой фракции на содержание этилена и пропилена в газе пиролиза

	Алхамеди М.Х.И., Королев А.Н., Николаев А.И., Пешнев Б.В., <u>Никишин Денис Васильевич</u> <i>ФГБОУ ВО МИРЭА - Российский технологический университет</i>
3-III-6	Гидрирование этиленкарбоната с использованием медных катализаторов на основе пористых ароматических каркасов <u>Оськина Елизавета Дмитриевна</u> , Макеева Д.А. <i>МГУ имени М.В. Ломоносова</i>
3-III-7	Перспективные методы дегазации серы <u>Поняков Андрей Юрьевич</u> , Каратун О.Н. <i>ФГБОУ ВО «Астраханский Государственный Технический Университет»</i>
3-III-8	Определение фракционного состава местной нефти и газового конденсата <u>Балтабаева Мавлуда Жаббарбергеновна</u> , Юсупов Р.А. <i>Институт общей и неорганической химии АНРУз</i>
СЕКЦИЯ IV. НОВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ И ПРОЦЕССЫ ПЕРЕРАБОТКИ МЕТАНА	
3-IV-1	Активность никельсодержащих катализаторов на основе цеолита ZSM-5, полученного микроволновым способом в реакции углекислотной конверсии метана <u>Крючков Михаил Дмитриевич</u> , Куликов Л.А., Дай Сыцзин <i>МГУ им. М.В. Ломоносова</i>

ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ

**ОСОБЕННОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МЕТАНА, ВОДОРОДА И
СОДЕРЖАЩИХ ИХ ГАЗОВ В ЭНЕРГЕТИКЕ**

Арутюнов В.С.^{1,2}

**FEATURES OF THE UTILIZATION OF METHANE, HYDROGEN AND GASES
CONTAINING THEM IN ENERGY**

¹ *Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова
Российской академии наук*

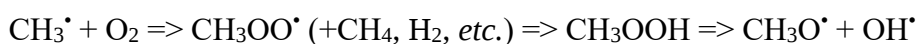
² *Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и
медицинской химии Российской академии наук
E-mail: v_arutyunov@mail.ru*

Парижское соглашение по климату 2015 г. провозгласило своей целью отказ от углеводородной энергетики и переход к возобновляемым источникам энергии (ВИЭ) и водородной энергетике. Несмотря на нереальность этой цели [1], резко повысился интерес к получению и использованию водорода, в том числе в России, где были приняты соответствующие долгосрочные программы и дорожная карта. Поскольку на Земле нет значительных источников свободного водорода, он не может быть источником энергии, а только вторичным энергоносителем, который необходимо производить на базе первичных источников энергии, причем с ее неизбежной потерей. Энергетический КПД получения водорода даже для наиболее эффективных газохимических технологий не превышает 30–50%, а для ВИЭ значительно ниже. При этом ВИЭ в принципе не могут обеспечить производство более нескольких процентов того объема водорода, который необходим для замены углеводородных энергоносителей [2].

Необходимо учитывать, что водород — низкокалорийное топливо. Объемная теплота сгорания газообразного H_2 в 4 раза ниже, чем CH_4 , а объемная теплота сгорания жидкого H_2 в 4 раза ниже, чем бензина. При этом затраты энергии на компримирование H_2 в 8.5 раз выше, чем CH_4 . Конструкционные материалы разрушаются при длительном контакте с водородом, особенно при высоких давлениях (водородное охрупчивание). Нет ни реальных систем хранения, распределения и транспортировки промышленных объемов H_2 , ни даже перспективных подходов к их созданию. Проблему при его использовании представляют высокая скорость горения и широкие пределы воспламенения. В связи с этими недостатками водорода высока вероятность, что в основном будут использоваться его смеси с метаном (Hythane) и оксидом углерода (синтез-газ) [3]. Практическое применение таких смесей осложняет то, что в условиях их наиболее вероятного использования в энергетике (ГТУ), на транспорте (ДВС), газохимической промышленности (синтез аммиака, метанола, синтетических углеводородов) и в бытовом секторе ($T = 600\text{—}900\text{ K}$, $P = 1\text{—}40\text{ атм}$) в механизмах

окисления водорода и метана происходят существенные изменения, влияющие на условия их применения в горелочных устройствах, двигателях и на меры безопасности при работе с ними [4].

Суть изменений в механизме окисления водорода в том, что при $T < 900$ К образующиеся пероксидные радикалы $\text{HO}_2^\bullet$ малоактивны и не продолжают цепной процесс, преимущественно погибая при взаимной рекомбинации с образованием пероксида H_2O_2 , который при этих температурах достаточно стабилен. Но при $T > 900$ К H_2O_2 уже быстро распадается (H_2O_2 turnover), приводя к разветвлению цепей, что кардинально меняет кинетику процесса и проявляется в существенно различной зависимости для метановодородных смесей с различным содержанием водорода такого базового параметра, как эффективная энергия активации задержки воспламенения, от температуры и давления. Метан, в свою очередь, уникален тем, что это единственный алкан, способный поддерживать разветвлено-цепной процесс окисления в области $T < 900$ К за счет вырожденного разветвления цепей в результате образования и последующего распада метилгидропероксида CH_3OOH :



Но при $T > 900$ К метилгидропероксид уже не образуется, и скорость процесса падает с температурой (область ОТК) вплоть до $T > 1200$ К, когда становится существенным высокотемпературное разветвление при взаимодействии атомов Н с кислородом. Все остальные алканы не способны к низкотемпературному разветвлению из-за быстрой изомеризации соответствующих алкилпероксидных радикалов с последующим распадом на соответствующий олефин и малоактивный радикал $\text{HO}_2^\bullet$. Взаимное наложение серьезных изменений в механизмах окисления водорода и метана в области $T \sim 900$ К приводит к сложной зависимости воспламенения содержащих их газов от температуры, давления и состава смеси (рис. 1).

Из-за слабого влияния водорода при концентрации $[\text{H}_2] < 50\%$ на горение метана и других углеводородов оказались несостоятельными надежды существенно расширить за счет его небольших добавок бедный предел горения. По этой же причине частичная конверсия в водород основного топлива на борту автомобиля за счет рекуперации тепла выхлопных газов способна лишь незначительно повысить общий КПД.

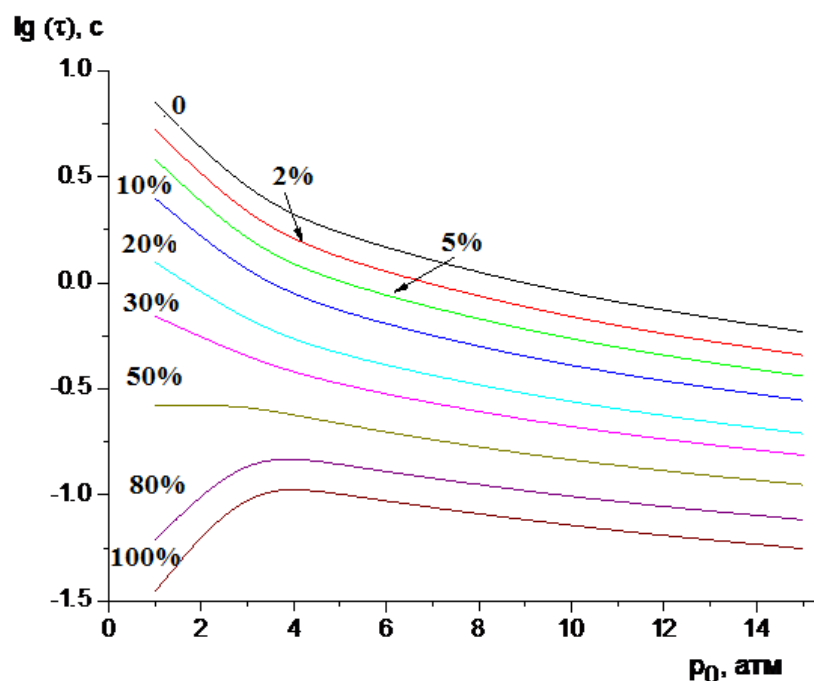


Рис. 1. Зависимость времени задержки воспламенения стехиометрических смесей $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{-воздух}$ от начального давления при $T_0 = 900 \text{ К}$ и различных концентрациях H_2 .

Из-за сильно нелинейного характера влияния концентрации водорода в метановодородной смеси на горение метана и сложной кинетики воспламенения водорода и метана вряд ли правомерно применение для оценки детонационной стойкости газового топлива, получившей широкое распространение метановой шкалы, в которой детонационная стойкость водорода принимается за ноль, а метана — за 100 единиц. Несмотря на приписываемое ему нулевое значение детонационной стойкости, водород имеет достаточно высокое моторное октановое число $\text{ОЧМ} = 60$ и рекордно высокое исследовательское октановое число $\text{ОЧИ} > 130$, поэтому вполне успешно используется в качестве моторного топлива в ДВС. Причина столь высокого различия ОЧМ и ОЧИ для водорода в том, что в режиме малых и средних нагрузок, которым соответствует ОЧИ , его окисление протекает при относительно низкой температуре, при которой распад образующегося пероксида водорода происходит медленно, что определяет низкую скорость цепного процесса воспламенения и, соответственно, высокую детонационную стойкость топлива. В режиме высоких нагрузок, которому соответствует ОЧМ , окисление водорода протекает при более высокой температуре, при которой пероксид водорода распадается уже с высокой скоростью, и процесс протекает в разветвленно-цепном режиме, т.е. при высокой склонности к детонации.

Идея использовать водород в качестве энергоносителя впервые появилась еще в 60-х годах прошлого века в связи с перспективами создания термоядерной энергетики, и без нее вряд ли реальна. Но даже в случае ее создания низкие потребительские свойства водорода делают предпочтительным использование доступной и обильной термоядерной энергии не для получения водорода, а для каталитического электросинтеза метана или жидких углеводородов из имеющихся в изобилии в окружающей среде CO_2 и H_2O . Этот процесс может заменить природный фотосинтез, глобальный потенциал которого недостаточен, чтобы обеспечить мировую энергетику необходимым объемом возобновляемых жидких углеводородов, остающихся в обозримой перспективе наиболее удобным и энергонасыщенным энергоносителем, а также углеводородным сырьем (рис. 2).

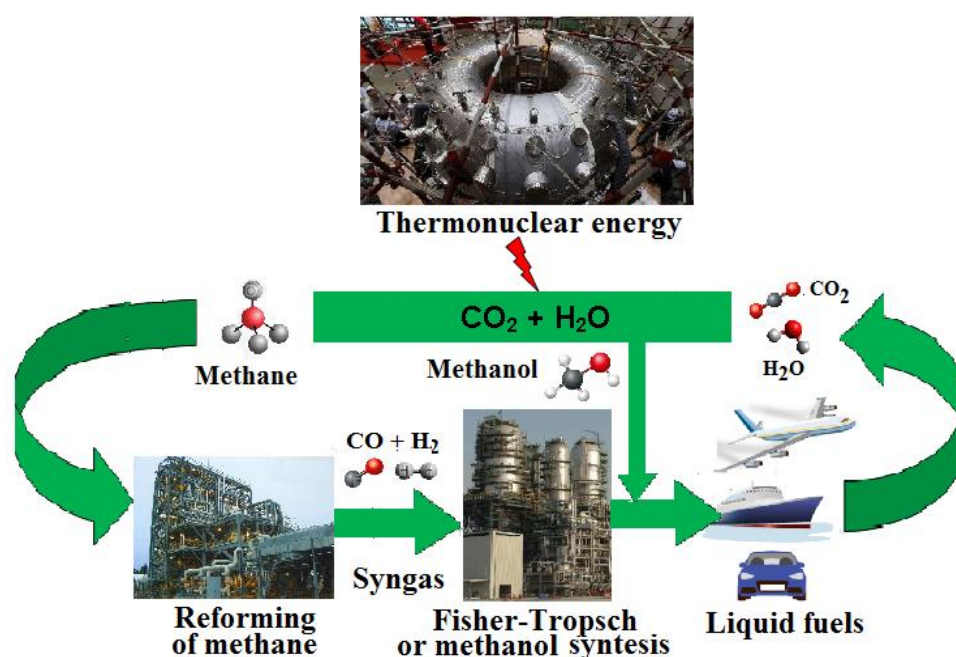


Рис. 2. Замкнутый по углероду энергетический цикл на основе термоядерной энергетики и электросинтеза углеводородов.

Литература

1. Арутюнов В.С. // Нефтехимия. 2022. Т. 62. С. 459. <https://doi.org/10.1134/S0965544122040065>
2. Arutyunov V.S. // Academia Letters. 2021. Article 3692. <https://doi.org/10.20935/AL3692>.
3. Makaryan I.A., Sedov I.V., Salgansky E.A., Arutyunov A.V., Arutyunov V.S. // Energies. 2022. V. 15. 2265. <https://doi.org/10.3390/en15062265>
4. Арутюнов В.С., Арутюнов А.В., Беляев А.А., Трошин К.Я. // Успехи химии. 2023. Т. 92. № 7. <https://doi.org/10.59761/RCR5084>

НОВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ В ГАЗОХИМИИ: ПУТЬ ОТ ЛАБОРАТОРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ ДО ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Мордкович В.З.^{1,2}

NOVEL CATALYSTS IN GAS CHEMISTRY: A WAY FROM DESKTOP SCIENCE TO INDUSTRY

¹ Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов, Москва,
Троицк

E-mail: mordkovich@tisnum.ru

² Московский физико-технический институт
(национальный исследовательский университет), Долгопрудный

Процессы промышленной газохимии основаны по большей части на катализаторах, впервые предложенных и досконально исследованных по крайней мере полвека назад (а катализатор синтеза аммиака — более века назад). Исключения крайне редки, и к ним, как ни парадоксально, относится как раз современный катализатор синтеза аммиака. Продвижение же вперед осуществляется не за счет открытия новых каталитических реакций на новых центрах, а за счет применения многофункциональных и гибридных катализаторов, эксплуатирующих известный активный центр в составе миниатюрного химического комбината, сосредоточенного, как правило, внутри одной гранулы.

Этим доступные разработчикам новых каталитических процессов приемы, разумеется, не ограничиваются, применяют и структурирование катализаторов в блоки, и микроканальные реакторы, и многое другое. При этом появление любого действительно нового многофункционального/гибридного катализатора влечет за собой серьезное изменение самого технологического процесса. Следует иметь в виду, что подавляющее большинство практически значимых разработок сосредоточено на совершенствовании известных катализаторов: увеличении активности, улучшении стойкости к истиранию, продлении срока службы, снижению ΔP вдоль реактора и т.д.

В настоящем докладе представлена лекция, посвященная тому, как сформулированные проблемы решаются в получении синтетических жидких углеводородов различного назначения. На примере работ докладчика по гибридным и многофункциональным катализаторам на основе кобальта показано, как выглядит путь от абстрактной научной идеи через лабораторные исследования к катализатору промышленного назначения. Особое внимание уделено изучению влияния цеолитов и теплопроводной насадки на молекулярно-массовое распределение продуктов.

Также приведены примеры применения подобных решений в паровом риформинге метана и других процессах.

**ПРОИЗВОДСТВО ВОДОРОДА В РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ:
СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ**

Потемкин Д.И., Снытников П.В., Носков А.С., Бухтияров В.И.

HYDROGEN PRODUCTION IN RUSSIA: STATE OF ART AND TRENDS

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

E-mail: potema@catalysis.ru

Производство водорода играет одну из ключевых ролей в Российской химической промышленности, обеспечивая производство дизельного топлива, метанола, аммиака и продуктов их дальнейшей переработки. Водород производится преимущественно из природного газа в ходе многостадийного процесса с применением ассортимента катализаторов: сероочистки природного газа, первичного и вторичного реформинга, среднетемпературной и низкотемпературной паровой конверсии СО, метанирования оксидов углерода, адсорбентов сероводорода и короткоциклового адсорбции. Используемые в азотной промышленности катализаторы и адсорбенты отличаются большим разнообразием химической состава от нанесенных Ni/Al₂O₃ до смешанных оксидных Fe₃O₄-Cr₂O₃ и массивных Fe (К, СаО) катализаторов.

В докладе рассмотрены объем рынка различных катализаторов современное состояние производства и разработок катализаторов и адсорбентов для производства водорода в РФ.

Работа выполнена при частичной поддержке Российского Научного Фонда (Соглашение № 21-79-10377).

СОВРЕМЕННЫЕ ТЕНДЕНЦИИ ГЛУБОКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ВОЗОБНОВЛЯЕМОГО СЫРЬЯ

Куликова М.В.

MODERN TRENDS IN DEEP PROCESSING OF RENEWABLE RAW MATERIALS

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва

E-mail: m_kulikova@ips.ac.ru

Биомасса в настоящее время рассматривается как воспроизводимое сырье для производства тепловой и электрической энергии. Однако, как известно, области применения биомассы не ограничиваются энергетикой. До нефтяной эры середины прошлого века уголь был практически единственным источником получения органических веществ, в том числе, жидких моторных топлив. Сейчас в мире большое внимание уделяется развитию технологий глубокой переработки углеводородного сырья, в том числе биомассы. По существующим оценкам, мировой рынок процессов конверсии биомассы в 2025 г. достигнет 2 трлн долл. США. Задержка в развитии и внедрении подобных процессов может привести к деградации целого ряда промышленных отраслей, поскольку их распространение на мировые рынки не будет возможно без использования биотехнологий.

Такая стратегия предусматривает однозначную трансформацию современной нефтегазохимии, как с точки зрения повышения эффективности технологий, так и с точки зрения принципов «зеленой» химии и сохранения окружающей среды. Создание новых процессов, модернизация уже существующих, использование современных принципов каталитического дизайна позволит интегрировать российскую газохимию в новую мировую энергетику. В первую очередь это процессы, позволяющих осуществлять глубокую переработку углеродсодержащего сырья с использованием принципов «зеленой» химии, в том числе позволяющих нивелировать «углеродный след»: конверсия синтез-газа в спектр продуктов как топливного, так и нефтехимического назначения, пиролиза метана с целью получения водорода и пр.

Особое внимание в настоящее время уделяется блоку процессов переработки биомассы через стадию получения биоуглей. Биоуголь — твердый материал, полученный в результате термохимического преобразования биомассы в среде с ограниченным содержанием кислорода. Термическая обработка биомассы, в частности, ее наиболее мягкий вариант гидротермальная карбонизация, позволяет получить биоуголи и приблизить их свойства к свойствам ископаемых аналогов. Таким образом, применение биоуглей может быть существенно расширено в направлении процессов, которые традиционно применяются для переработки ископаемого угля: для получения

«зеленых» синтетических углеводородов топливного и нефтехимического назначения. В ИНХС РАН совместно с РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина ведутся систематические исследования по переработке растительной биомассы методом гидротермальной карбонизации в биоуголь — полупродукт производства синтетических углеводородов, как в одну стадию, так и через стадию получения синтез-газа методом газификации. Показана возможность получения экологически чистых топливных компонентов методом гидрогенизационного каталитического ожижения биоугля и по методу Фишера-Тропша — из синтез-газа газификации биоуглей разной природы. В ИНХС РАН ведутся исследования по сокращения содержания кислорода в продуктах преобразования биомассы в целях их дальнейшего применения в дорожном строительстве в виде модификаторов для традиционных марок битума или даже индивидуальных биобитумов. В качестве таких обескислороженных продуктов ожижения биомассы более всего подходит искусственная нефть (бионефть), полученная термическим растворением биоугля, произведенного, в свою очередь, гидротермальной карбонизацией биомассы для минимизации содержания кислорода. Такие исследования являются в полной мере пионерскими, так как практически не имеют описанных в мировой научной литературе аналогов.

Работа выполнена за счет средств Российского Научного Фонда (Соглашение № 23-13-00098).

Работа выполнена в рамках государственного задания ИНХС РАН

КАРБОНИЛИРОВАНИЕ НЕНАСЫЩЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ И СПИРТОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СО В СИНТЕЗЕ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ

Севостьянова Н.Т.

CARBONYLATION OF UNSATURATED COMPOUNDS AND ALCOHOLS USING CO IN THE ESTERS SYNTHESIS

Тульский государственный педагогический университет им. Л.Н. Толстого, Тула

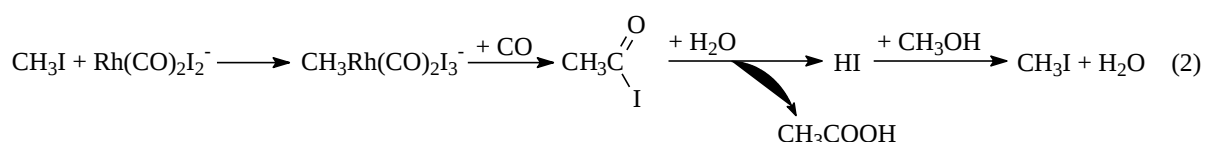
E-mail: sevostyanova.nt@gmail.com

Синтезы на основе СО известны уже более ста лет. Одна из причин неутихающего интереса к этим процессам — доступность сырья. Основным источником СО является синтез-газ, который можно получать на основе нефти, природного газа и альтернативных видов сырья — каменного угля и отходов растительной биомассы. Использование СО открывает возможности получения углеводов, спиртов, альдегидов, карбоновых кислот и их производных, например, сложных эфиров. Карбоновые кислоты и сложные эфиры применяются в синтезе полимеров и фармацевтических продуктов, используются в качестве растворителей, пластификаторов, ароматизаторов и вкусовых добавок [1–4]. Некоторые длинноцепочечные сложные эфиры обладают хорошими реологическими свойствами и могут использоваться в качестве низковязких машинных масел [5].

Получение сложных эфиров на основе СО возможно путем карбонилирования спиртов и алкилгалогенидов или алкоксикарбонилирования ненасыщенных соединений. Существуют примеры промышленной реализации некоторых процессов, например, карбонилирования метанола с образованием уксусной кислоты и метилацетата.



Этот способ занимает первое место в мире среди различных методов получения уксусной кислоты. Первоначально в промышленном карбонилировании метанола использовались гомогенные кобальтовые катализаторы. Фирмой «BASF» был разработан способ получения уксусной кислоты и метилацетата из метанола в присутствии CoI_2 или $\text{Co}(\text{OAc})_2$, промотированных I_2 или его соединениями. Процесс осуществлялся в жестких условиях — при температуре 220—260°C и давлении СО 50—70 МПа [6, 7]. В дальнейшем в промышленности были реализованы высоко эффективные гомогенные процессы с использованием комплексов Rh (Monsanto процесс) или Ir (Cativa процесс) [8]. В присутствии традиционных гомогенных родиевых катализаторов карбонилирование метанола протекает в присутствии добавок HI или CH_3I , поскольку в последовательности стадий (2) карбонилированию подвергается MeI, а не метанол [10]:

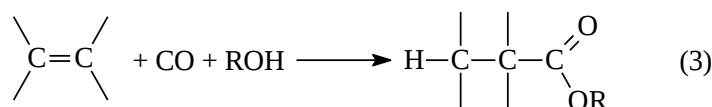


Добавки иодидов необходимы и при использовании гомогенных иридиевых катализаторов, которые в некоторых случаях позволили осуществить карбонилирование метанола при сравнительно низкой температуре 65—120°C [11]. Добавки иодидов нежелательны, поскольку вызывают коррозию стального оборудования. В последнее десятилетие для карбонилирования спиртов в отсутствие добавок иодидов были предложены как гомогенные, так и гетерогенные катализаторы [9, 12]. Гетерогенные катализаторы обладают преимуществами легкого отделения продуктов и работы в паровой фазе, что позволяет минимизировать потери катализатора. Был разработан широкий ряд гетерогенных катализаторов на основе Rh, Ir, Re, Ni, Cu, Ti и Mo, главным образом для процесса карбонилирования метанола [9]. В частности, на медь-титановых катализаторах карбонилирование метанола протекало с высокими выходами уксусной кислоты и метилацетата при температуре до 200°C.

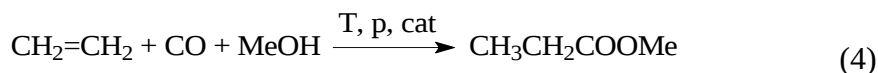
Одной из проблем использования гетерогенных катализаторов является снижение их стабильности вследствие углеродных отложений. Для решения этой проблемы предложены различные методы, в частности использование CO в смеси с H₂ и добавки различных металлов (например, Ce) в структуру катализаторов. Как правило, в результате удавалось достичь необходимой стабильности гетерогенных катализаторов, а в ряде случаев — и высоких скоростей. Была показана возможность длительного использования гетерогенных катализаторов на основе Rh и Ir в карбонилировании метанола и этанола в потоке при 190—195°C [9].

В работах последних десятилетий в результате карбонилирования различных спиртов, в том числе арилзамещенных и многоатомных, были получены насыщенные, ненасыщенные и ароматические карбоновые кислоты и сложные эфиры с высокими выходами. В основном, исследовали карбонилирование низших спиртов. Существенный недостаток большинства предложенных катализаторов — одновременное протекание побочных реакций, в частности, реакций образования насыщенных и ненасыщенных углеводородов и простых эфиров. По-видимому, поиск стабильных, высокоактивных и селективных катализаторов карбонилирования спиртов должен продолжаться.

Наиболее активными и селективными катализаторами алкоксикарбонилирования алкенов являются системы на основе соединений палладия, промотированных органофосфинами и сильными протонными кислотами.



При использовании палладий-фосфиновых катализаторов побочными продуктами, как правило, являются лишь изомерные сложные эфиры [2]. В данном методе соблюдается принцип экономии атомов, что соответствует принципам создания безотходных производств, отличающихся высоким уровнем ресурсосбережения, экономичности и экологической безопасности. С 2008 г. функционирует производство метилметакрилата по технологии Alpha компании Lucite, включающее стадию метоксикарбонилирования этилена [13, 14]. При использовании системы $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ — 1,2-ди-(трет-бутилфосфинометил)бензол — метансульфокислота этот процесс протекает с селективностью по метилпропионату более 99.9% при температуре 80°C и давлении смеси CO — этилен 1.0 МПа [14, 15].



При алкоксикарбонилировании ненасыщенных молекул большого размера, а также с труднодоступной интернальной (возможно, замещенной) связью $\text{C}=\text{C}$, скорость алкоксикарбонилирования снижается. При этом увеличение температуры выше 120—125°C проблематично в связи с нестабильностью комплексов палладия [16].

В последние десятилетия активно развивались следующие направления в алкоксикарбонилировании ненасыщенных соединений:

1) поиск наиболее эффективных фосфиновых промоторов, результатом которого стало, в частности, открытие изомеризирующего алкоксикарбонилирования алкеновых соединений с интернальной кратной связью, приводящего к преимущественному образованию сложноэфирных продуктов линейного строения;

2) разработка каталитических систем, не содержащих сильные протонные кислоты, в частности при использовании кислот Льюиса, добавок воды или H_2 ;

3) разработка эффективного рецикла гомогенных катализаторов с целью их многократного использования, что нашло применение на минипроизводствах отдельных продуктов;

4) гетерогенно-каталитическое алкоксикарбонилирование с использованием нанесенных палладиевых и рутениевых катализаторов.

В целом, в алкоксикарбонилировании на сегодняшний день использован более широкий ряд субстратов по сравнению с карбонилированием спиртов. Хотя в последнем случае предложено существенно большее количество гетерогенных катализаторов,

гомогенные каталитические системы алкоксикарбонилирования отличаются более высокой активностью и селективностью по целевым продуктам. Дальнейшая разработка промышленных процессов, по-видимому, будет во многом определяться не только указанными факторами, но и доступностью необходимых субстратов карбонилирования.

Работа выполнена за счет средств Российского Научного Фонда (Соглашение № 22-23-00102).

Литература

1. Липидус А.Л., Пирожков С.Д. // Успехи химии. 1989. Том 58. Вып. 2. С. 197.
2. Kiss G. // Chemical Reviews. 2001. Vol. 101. No. 11. P. 3435.
3. Brennführer A., Neumann H., Beller M. // ChemCatChem. 2009. V. 1. No. 1. P. 28.
4. Es I., Khaneghah A. M., Hashemi S. M. B., Koubaa M. // Biotechnology Letters. 2017. V. 39. No. 5. P. 635.
5. Nifant'ev I., Bagrov V., Vinogradov A., et al. // Lubricants. 2020. V. 8. No. 5. P. 50.
6. Шелдон Р.А. Химические продукты на основе синтез-газа / Пер. с англ. под ред. С. М. Локтева. Москва, Химия, 1987. 248 с.
7. Ян Ю.Б., Нефедов Б.К. Синтезы на основе оксидов углерода. Москва, Химия, 1987. 264 с.
8. Kalck P., Le C., Serp B.P. // Coordination Chemistry Reviews. 2020. V. 402. 213078.
9. Севостьянова Н.Т., Баташев С.А. // Журнал прикладной химии. 2022. Т. 95. С. 947.
10. Zoeller J.R. // Organic Process Research & Development. 2016. V. 20. No. 6. P. 1016.
11. Zhang D., Yang G., Zhao Y., et al. // Catalysis Science & Technology. 2020. V. 10. P. 6045.
12. Yoo C., Miller A.J.M. // Journal of the American Chemical Society. 2021. V. 143. No. 32. P. 12633.
13. Tullo A.H. // Chemical & Engineering News. 2009. V. 87. No. 42. <https://cen.acs.org/articles/87/i42/New.html>.
14. de la Fuente V., Waugh M., Eastham G.R., et al. // Chemical European Journal. 2010. V. 16. P. 6919.
15. Patent 1996/19434 (WO)
16. Севостьянова Н.Т., Баташев С.А. // Катализ в промышленности. 2023. Т. 23. № 1. С. 37.

**УГЛЕКИСЛОТНАЯ КОНВЕРСИЯ МЕТАНА В СИНТЕЗ-ГАЗ —
ПРОБЛЕМЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ**

Локтев А.С.^{1,2}, Дедов А.Г.^{1,2}

**DRY REFORMING OF METHANE INTO SYNTHESIS GAS —
PROBLEMS AND PROSPECTS**

¹ *Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва*

E-mail: al57@ips.ac.ru

² *РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина*

Природный газ — легко транспортируемое и экологичное топливо. В то же время его применение в России в качестве сырья для получения водорода и продуктов нефтехимии нуждается в дальнейшем развитии, что отражено в направлении H₂ из Стратегии научно-технологического развития Российской Федерации в части, касающейся повышения эффективности глубокой переработки углеводородного сырья, формирования новых источников, способов транспортировки и хранения энергии.

В процессе получения водорода и продуктов нефтехимии из природного газа или из возобновляемого сырья — биогаза — ключевой стадией является производство синтез-газа (смеси монооксида углерода и водорода). В настоящее время основным промышленным процессом производства синтез-газа и водорода служит паровая конверсия метана, являющаяся высокоэнергозатратным процессом. Внимание исследователей привлекают два альтернативных паровой конверсии метана подхода к получению синтез-газа — кислородная и углекислотная конверсия метана [1-4].

Реакции углекислотной конверсии метана (УКМ) посвящено огромное количество публикаций, число которых в 1990—2022 гг. согласно [5], превысило 1000, в том числе 863 научных статей с числом цитирований более 6, и 34 обзора.

Огромный интерес к изучению УКМ обусловлен, прежде всего, возможностью утилизации основных парниковых газов — углекислого газа и метана. Кроме того, образующаяся эквимолярная смесь CO и H₂ является удобным полупродуктом для получения углеводородов по Фишеру-Тропшу и целого ряда оксигенатов, а также может использоваться в различных топливных элементах. Получение синтез-газа по реакции УКМ рассматривается и как возможность утилизации солнечной или ядерной энергии в системах передачи химической энергии. Также катализаторы процесса УКМ позволяют получать синтез-газ из биогаза, других продуктов переработки биомассы и отходов.

Процесс УКМ в настоящее время реализован преимущественно в пилотном масштабе в сочетании с процессом паровой конверсии метана, поскольку добавление CO₂ позволяет регулировать состав получаемого синтез-газа и утилизировать парниковый газ. Примером реализации процесса УКМ без добавления водяного пара

является процесс CALCOR. Однако этот процесс нацелен на получение преимущественно монооксида углерода ($\text{H}_2:\text{CO} = 0.42:1$) и ведётся при большом избытке CO_2 .

Реализация собственно процесса УКМ сдерживается рядом факторов, к числу которых принято относить высокую эндотермичность, обусловленную стабильностью молекул CO_2 и CH_4 , а также вероятность значительного образования коксовых отложений и «спекания» активных центров катализаторов, связанные с высокой температурой процесса. Кроме того, интенсивному зауглероживанию может способствовать проведение процесса УКМ при высоких давлениях, тогда как последующая переработка получаемого при невысоких давлениях синтез-газа как правило, потребует затратной стадии компримирования.

Термодинамические расчёты показывают, что оптимальными условиями проведения реакции УКМ, обеспечивающими близкую к 100% степень конверсии реагентов, состав синтез-газа $\text{H}_2:\text{CO} = 1:1$ и пониженное образование углерода являются соотношение подаваемых $\text{CO}_2:\text{CH}_4 = 1:1$, температура более 850°C и атмосферное давление.

Большинство публикаций по УКМ посвящено именно созданию стабильных и устойчивых к зауглероживанию катализаторов УКМ. Основными подходами к созданию стабильных и устойчивых к зауглероживанию катализаторов УКМ являются следующие.

- 1) Разработка методик синтеза катализаторов, обеспечивающих формирование наноразмерных металлических активных центров, в том числе определённой кристаллической структуры. Данный подход может включать использование малых количеств металла, наносимого на носитель, предварительный синтез и термолиз прекатализаторов на основе перовскитов, пироксенов, шпинелей, гидротальцитов и др., добавление хелатирующих агентов, использование носителей с высокоразвитой поверхностью, подбор оптимальных условий термообработки и восстановления катализаторов и др.
- 2) Введение щелочных промоторов или использование носителей с основными свойствами.
- 3) Формирование на поверхности носителя кислородных вакансий и использование добавок, являющихся поставщиками активного кислорода.
- 4) Использование систем, обеспечивающих сильное взаимодействие металл-носитель.

- 5) Использование биметаллических систем, сочетающих благородные и неблагородные металлы (преимущественно никель, кобальт и металлы платиновой группы).
- 6) Создание «корочковых» катализаторов путём инкапсулирования активных металлических центров в газопроницаемую оксидную оболочку.
- 7) Частичное отравление активных центров катализаторов.

Как правило, известные стабильные и при этом высокопроизводительные катализаторы УКМ изготовлены при одновременном использовании нескольких перечисленных подходов. Поскольку общепризнано, что лимитирующей стадией процесса УКМ является диссоциативная адсорбция метана, перечисленные подходы нацелены как на предотвращение спекания активных центров, так и на предотвращение формирования стабильных форм поверхностного углерода (графит, углеродные волокна и нанотрубки), образование которых дезактивирует активные центры, разрушает катализатор, блокирует прохождение газов через реактор.

В докладе приведены результаты исследований ИНХС РАН и Губкинского университета по разработке эффективных и стабильных катализаторов УКМ.

Работа выполнена за счет средств Российского Научного Фонда (Соглашение № 23-13-00098) и Государственного задания ИНХС РАН.

Литература

1. Holmen A. // Catalysis Today. 2009. V. 142. P. 2-8.
2. Dedov A.G. // Herald of the Russian academy of sciences. 2016. V. 86. № 3. P. 234–241.
3. Elbadawi A.H., Ge L., Li Z. et al. // Catalysis Reviews. 2021. V. 63. P. 1-67.
4. Moiseev I.I., Loktev A.S., Shlyakhtin O.A. et al. // Petroleum Chemistry. 2019. V. 59. P. S1–S20.
5. Alhassan M., Jalil A.A., Nabgan W. et al. // Fuel. 2022. V. 328. I. 125240.

НОВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ПРЯМОЙ НЕОКИСЛИТЕЛЬНОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА В УГЛЕВОДОРОДЫ И ВОДОРОД

Коннов С.В.¹, Иванова И.И.^{1,2}

NOVEL CATALYSTS FOR DIRECT NON-OXIDIZING CONVERSION OF METHANE INTO HYDROCARBONS AND HYDROGEN

¹ *Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва*

E-mail: Konnov_sv@ips.ac.ru

² *Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва*

Быстрый рост мирового спроса на энергию, продукты органического синтеза и полимеры в сочетании с неблагоприятными последствиями глобального потепления стимулирует интерес к использованию альтернативных источников сырья, таких как природный газ [1-3]. В этом отношении переработка метана, основного компонента природного газа, в водород, низшие олефины и ароматические углеводороды, с минимальным выбросом улавливаемого CO₂ представляется перспективным направлением [4].

Этилен, водород и бензол являются одними из наиболее важных строительных блоков, которые необходимы для синтеза химических веществ. Однако основной путь синтеза таких молекул из метана в настоящее время включает его непрямую конверсию, основанную на взаимодействии метана с водой (паровой риформинг) или с кислородом (частичное окисление) с образованием синтез-газа (CO и H₂ переменного состава) — двойной платформы для производства топлива и ценных химических веществ [5, 6]. Эти процессы характеризуются высокой потребностью в энергии, высоким углеродным следом, умеренной углеродной эффективностью, высокой капиталоемкостью и жесткими требованиями к чистоте сырья. Прямое производство ценных углеводородов из метана возможно посредством окисления метана (ОСМ) или превращения метана в неокислительных условиях, например, путем дегидроароматизации метана (ДГАМ).

Несмотря на то, что технология ОСМ на сегодняшний день является более зрелой, чем ДГАМ, она имеет ряд существенных недостатков, включающих: (i) низкий выход продуктов C₂, который не превышает 25% [7] и (ii) использование кислорода, который приводит к образованию CO₂ [1]. Это обуславливает необходимость разработок, направленных на повышение селективности по C₂ за счет уменьшения образования CO_x. Неокислительные процессы прямой конверсии метана включают пиролиз с получением чистого водорода и твердого углерода без прямых выбросов CO₂ [8], неокислительное превращение с образованием углеводородов C₂ и преобразование в водород и высшие углеводороды (смесь ароматических соединений и/или продуктов C₂,

ДГАМ) [3]. Последний процесс представляется очень привлекательным для конверсии метана [9], так как характеризуется более высокой углеродной эффективностью, требует меньше капитальных вложений по сравнению с классическими реакциями непрямой конверсии, приводит, в основном, к образованию водорода и бензола или этилена, является одностадийным, позволяет осуществлять более легкое разделение газообразных продуктов. Ряд публикаций, представленных в литературе, показывает, что при определенных показателях процесса (конверсия, селективность), а также ценах на нефть и газ данный процесс может быть коммерчески выгодным [10, 11].

Однако, несмотря на десятилетия интенсивных исследований, данный процесс не был внедрен из-за неблагоприятной термодинамики (реакция термодинамически лимитирована и сильно эндотермична), а также высокой температуры необходимой для активации метана, что приводит к быстрой обратимой и необратимой дезактивации катализатора [3-9]. В то время как проблема обратимой дезактивации катализатора, за счет образования коксовых отложений, может быть решена периодической регенерацией катализатора в токе воздуха, необратимая дезактивация, вызванная разрушением структуры и активных центров катализатора в жестких условиях реакции, является одной из ключевых проблем, сдерживающих разработку высокоэффективного катализатора данного процесса.

Это в полной мере относится к наиболее интенсивно изучаемым в данной реакции металлсодержащим цеолитным катализаторам, основным недостатком которых является сохранение высокой дисперсности металла в пористой структуре цеолита в жестких условиях реакции. Поэтому стабилизация металла и контроль за его состоянием в катализаторе в условиях высокой температуры в окислительной и восстановительной средах имеют принципиальное значение для усовершенствования этого процесса.

Таким образом, в настоящее время ключевой задачей является разработка новых высокоэффективных катализаторов прямой неокислительной конверсии метана в водород и углеводороды, стабильных в жестких условиях реакции.

В докладе будет представлен обзор по основным закономерностям реакции прямой неокислительной конверсии метана в углеводороды и водород на примере традиционных молибденсодержащих цеолитных катализаторов, в частности, будет уделено внимание исследованию механизма реакции, формированию, эволюции и дезактивации активных центров катализатора, а также способам, позволяющим повысить их устойчивость к дезактивации. Кроме того, будут рассмотрены перспективные на сегодняшний день нецеолитные катализаторы с различными

металлами отличными от молибдена. Особое внимание будет уделено недостаткам современных катализаторов, препятствующим коммерциализации данного процесса, и перспективам усовершенствования существующих и создания новых высокоэффективных катализаторов.

Литература

1. Nature. 2020. V. 580. № 7803. P. 307—307. <https://doi.org/10.1038/d41586-020-01045-w>
2. Schiffer Z.J., Manthiram K. // Joule. 2017. V. 1. № 1. P. 10—14.
3. Karakaya C., Kee R.J. // Progress in Energy and Combustion Science. 2016. V. 55. P. 60—97.
4. Layritz L.S. et al. // Applied Energy. 2021. V. 296. P. 117049.
5. Bao J., Yang G., Yoneyama Y., Tsubaki N. // ACS Catal. 2019. V. 9. № 4. P. 3026—3053.
6. Tang P., Zhu Q., Wu Z., Ma D. // Sci. 2014. V. 7. № 8. P. 2580—2591.
7. Farrell B.L., Igenegbai V.O., Linic S. // ACS Catal. 2016. V. 6. № 7. P. 4340—4346.
8. Zhang X. et al. // Energy. 2018. V. 151. P. 826—838.
9. Vollmer I., Yarulina I., Kapteijn F., Gascon J. // ChemCatChem. 2019. V. 11. P. 39—52.
10. Huang K., Miller J.B., Huber G.W., Dumesic J.A., Maravelias C.T.A. // Joule. 2018. V. 2. №2. P. 1—17.
11. Lefferts et al. // Ind. Eng. Chem. Res. 2022. V. 61. №1. P. 566—579.

**ПРОМЫШЛЕННАЯ C1-БИОТЕХНОЛОГИЯ КАК ИНСТРУМЕНТ
ГАЗОПЕРЕРАБОТКИ**

Захарцев М.В.

INDUSTRIAL C1-BIOTECHNOLOGY AS A GAS PROCESSING TOOL

Bioprotein Global Solutions, Москва

E-mail: m.zakhartsev@biogs.tech

C1-биотехнология основана на промышленном применении одноуглеродных (C1) молекул-субстратов [включая метан (CH_4), метанол (CH_3OH), формиат (CH_2O), окись углерода (CO), диоксид углерода (CO_2)] для производства химических продуктов. Уникальные микробы, способные использовать C1-субстраты в качестве источников углерода и/или энергии, филогенетически разнообразны и включают как аэробные, так и анаэробные бактерии, дрожжи, микроводоросли и археи. C1-субстраты для биопроцессов могут быть получены путём производства (такие как формиат, метанол, синтез-газ) из различных источников, также имеют естественное происхождение (такие как CO_2 , природный газ). Дополнительно C1-субстраты могут быть извлечены из промышленных отходов (дымовые газы), а также получены из биологических (растительные остатки, навоз, илы) или бытовых отходов путём их газификации в биогаз/сингаз.

Среди C1-субстратов наибольший промышленный интерес представляют метан и сингаз, так как они могут быть получены в больших объёмах из разных источников/процессов. Биотехнологии с использованием нативных или генно-модифицированных C1-ассимилирующих микробов позволяют производить разнообразные продукты малотоннажной химии (спирты, кетоны, карбоновые кислоты, жирные кислоты, биополимеры, биомассу) более эффективно, чем традиционный химический синтез.

Основная техническая проблема промышленной C1-биотехнологии — это создание (i) высокопроизводительных специализированных штаммов и (ii) масштабируемого процесса на основе плохо растворимого метана или сингаза.

C1 biotechnology is based on industrial utilization of one-carbon (C1) substrate molecules [including methane (CH_4), methanol (CH_3OH), formate (CH_2O), carbon monoxide (CO), carbon dioxide (CO_2)] for the production of commodity and special chemical products. The unique microbes capable of utilizing C1-substrates as carbon and/or energy sources are phylogenetically diverse and include both aerobic and anaerobic bacteria, yeasts, microalgae, and archaea. C1-substrates for bioprocesses can be produced (such as formate, methanol, synthesis gas) from various feedstocks, also can be of natural origin (such as CO_2 , natural gas).

It is very attractive that C1-substrates can be extracted from industrial waste (flue gases), as well as produced from biological (plant residues, manure, sludges) or municipal solid waste by gasification into biogas/syngas. Among the C1-substrates, methane and syngas are of highest industrial interest, since they can be obtained in large volumes from various sources/processes. Native or genetically modified C1-assimilating microbes make it possible to produce a variety of small-scale chemical products (alcohols, ketones, carboxylic acids, fatty acids, biopolymers, biomass) more efficiently than traditional chemical synthesis.

The main technical challenge of industrial C1 biotechnology is the creation of (i) high-productivity specialized strains and (ii) a scalable process based on poorly soluble methane or syngas.

ВОЗМОЖНОСТИ МАЛОТОННАЖНЫХ НЕКАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ДЛЯ ГАЗОХИМИИ

**Седов И.В.¹, Арутюнов В.С.^{1,2}, Никитин А.В.¹, Фокин И.Г.¹, Озерский А.В.¹,
Савченко В.И.¹**

THE POTENTIAL OF SMALL-SCALE NON-CATALYTIC PROCESSES FOR GAS CHEMISTRY

¹ *Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и
медицинской химии Российской академии наук*

E-mail: isedov@icp.ac.ru

² *Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова
Российской академии наук*

Увеличение объемов использования природного газа в качестве газохимического сырья и повышение внимания к экологическим проблемам, особенно ужесточение требований по выбросам CO₂, делает востребованной разработку высокоэффективных процессов получения синтез-газа без эмиссии CO₂ в окружающую среду. Основным направлением промышленной переработки природного газа и другого углеводородного сырья остается его конверсия в синтез-газ. Но высокие сложность, энерго- и капиталоемкость доминирующей в настоящее время технологии каталитической паровой конверсии сдерживают темпы развития газохимии и стимулируют поиск менее затратных и более эффективных технологий получения синтез-газа.

В последние годы предложено и исследовано несколько альтернативных процессов конверсии природного газа. Среди них можно отметить разработку энергохимических технологий на основе газопоршневых и ракетных двигателей, фильтрационного горения, окисления метана оксидами металлов, использование высокотемпературных керамических мембран, микроканальных реакторов (micro-channel reactors), процессов кратковременного катализа (short-time catalysis) и других. Однако, несмотря на создание ряда достаточно крупных демонстрационных или пилотных установок, ни один из этих процессов пока не достиг промышленного уровня.

Наименее затратным и наиболее доступным источником энергии для проведения сильно эндотермических процессов химической конверсии метана является окисление самого метана, в частности, его частичное глубокое окисление непосредственно в ходе проведения целевого химического процесса. Поэтому одним из наиболее перспективных направлений в газохимии становится развитие некаталитических технологий получения синтез-газа, метанола и этилена парциальным окислением метана.

В отличие от каталитических процессов, осуществляемых при температурах около 1200К, в некаталитических процессах необходимо поддерживать температуру 1400–1800К, при которой некаталитические процессы парциального окисления, паровой и углекислотной конверсии углеводородов протекают с приемлемой для создания эффективной технологии скоростью.

В настоящее время предложен и активно исследуется процесс некаталитического парциального окисления углеводородных газов в синтез-газ с использованием рекуперативных теплообменных матриц. Проведенные экспериментальные исследования показали, что матричное окисление осуществляется в автотермическом режиме без использования внешних источников тепла или энергии, не требует катализаторов и обеспечивает удельную объемную производительность на порядок выше, чем при паровой конверсии. Соответственно, это кратно снижает капитальные и операционные затраты на получение синтез-газа и водорода. Появляется возможность конвертировать без предварительной подготовки углеводородные газы практически любого происхождения и состава, в том числе сырой природный газ, попутный нефтяной газ и низкокалорийный биогаз. Проведение процесса с добавками CO_2 позволяет существенно снизить эмиссию диоксида углерода в окружающую среду.

Некаталитическое парциальное окисление метана в метанол (ПОММ), окислительный крекинг и мембранное (окислительное) дегидрирование углеводородных газов с образованием легких олефинов (этилена и пропилена) являются перспективными подходами к переработке небольших запасов газового сырья переменного состава с получением ценных химических продуктов, востребованных в местах добычи сырья.

На основе этих процессов могут быть решены такие проблемы, как рентабельное производство водорода непосредственно в местах потребления без его хранения и транспортировки, переработка небольших потоков природных и попутных нефтяных газов в нефтехимические продукты и топливо.

Работа выполнена за счет средств Российского научного фонда (проект № 22-13-00324).

ЭЛЕКТРОЭНЕРГЕТИКА, ГАЗОХИМИЯ И ЭЛЕКТРИФИКАЦИЯ ТРАНСПОРТА**Снытников П.В., Бадмаев С.Д., Потемкин Д.И., Собянин В.А.****ELECTRICITY, GAS CHEMICALS AND ELECTRIC VEHICLES***Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск**E-mail: pvsnyt@catalysis.ru*

Последние несколько лет в научных публикациях, в дискуссиях на конференциях и форумах постулируется необходимость проведения декарбонизации. При этом зачастую не принимается во внимание, что декарбонизацией человеческая цивилизация занимается чуть ли ни с момента своего зарождения: начав с освоения огня несколько сотен тысяч лет назад, перейдя в энергетическом и транспортном секторе вначале на уголь, и освоив паровые машины, потом на продукты нефтепереработки, и внедрив повсеместно двигатели внутреннего сгорания, современный человек активно перешел к использованию природного газа и приступил к освоению водорода как безуглеродного энергоносителя.

Однако трудности с длительным хранением водорода и его транспортировкой на дальние расстояния и при этом значительные достижения в развитии газотранспортной и потребительской инфраструктуры для природного газа, заставляют задуматься о необходимости в совершении этого финального шага и перехода на водород. Может более разумным вариантом стоит рассматривать использование природного газа, а также его синтетического аналога — метана, получаемого из электролизного водорода и улавливаемого углекислого газа, в совокупности с широким спектром продуктов газохимии, которые могут заменить продукты нефтепереработки и использоваться в энергетике, в электрифицированном транспорте, в домохозяйствах, задействуя широко развитую инфраструктуру, которую может оставить нефтехимическая отрасль в наследство будущим поколениям?

В докладе рассмотрены процессы синтеза и использования базовых продуктов C1-химии: метана, метанола, диметилового эфира, диметоксиметана, формальдегида и муравьиной кислоты в энергоустановках на основе топливных элементов, обеспечивающих получение «зеленого» водорода и электроэнергии без углеродного следа как фундамента для дальнейшего устойчивого развития человеческой цивилизации.

ПЛАЗМЕННЫЙ ПИРОЛИЗ МЕТАНА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА**Ребров С.Г.****PLASMA PYROLYSIS OF METHANE FOR HYDROGEN PRODUCTION***E-mail: rebrov_sergey@mail.ru**АО ГНЦ «Центр Келдыша»*

Представлены результаты работ, проводимых в АО ГНЦ «Центр Келдыша», по разработке технологии плазменного пиролиза для получения водорода, а также других целевых продуктов. Технология основана на непосредственной подаче метана в мощный электродуговой плазмотрон переменного тока номинальной мощностью 1.5 МВт с последующим добавлением метана в пристыкованный реактор для обеспечения требуемых температур и энергоэффективности процесса.

Технология характеризуется низкими энергозатратами на уровне 15 кВт·ч/кг водорода, отсутствием вредных выбросов (CO, CO₂).

Получены экспериментальные данные по составу продуктов пиролиза при варьировании параметров плазмотрона и реактора.

На основе полученного задела в настоящее время разрабатывается опытно-экспериментальная установка, включающая стадию сепарации углерода, с производительностью по водороду 1100 м³/ч.

С целью отработки ключевых элементов технологии, создана установка малой мощности на основе плазмотрона постоянного номинальной мощности 40 кВт. Проведенные на установке исследования позволили определить оптимальные режимы для получения водорода, а также других целевых продуктов: ацетилена, сажи, а также верифицировать расчетные методы.

СЕКЦИЯ I.
ВОЗОБНОВЛЯЕМОЕ СЫРЬЕ ДЛЯ
ПРОДУКТОВ ГАЗОХИМИИ

СОДЕРЖАНИЕ

У-I-1.....	51
У-I-2.....	56
У-I-3.....	59
У-I-4.....	62
С-I-1.....	33
С-I-2.....	37

**ПОЛУЧЕНИЕ ОСНОВНЫХ МОНОМЕРОВ СИНТЕТИЧЕСКОГО КАУЧУКА ИЗ
ВОЗОБНОВЛЯЕМОГО СЫРЬЯ ПО РЕАКЦИИ ПРИНСА**

Беденко С.П., Дементьев К.И.

**SYNTESIS OF MAIN SYNTETIC-RUBBER MONOMERS FROM RENEWABLE
RAW MATERIALS VIA THE PRINS REACITON**

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва

E-mail: bedenko@ips.ac.ru

Синтетический каучук, безусловно, является одним из важнейших материалов для современной экономики. Без резиновых изделий невозможно представить ни одну из областей современной жизни. В качестве сырьевой базы получения синтетических резиновых материалов традиционно рассматривают нефть и продукты её переработки [1]. В то же время, основная масса процессов получения мономеров синтетического каучука основана на термодеструктивных методах переработки, в которых мономеры, такие как бутадиен-1,3 и изопрен, получаются с невысоким выходом в качестве побочных продуктов. Оценка прогнозов развития отрасли [2, 3] свидетельствует о малом потенциале действующих процессов в плане удовлетворения растущего спроса, что вызывает необходимость в разработке альтернативных технологий получения мономеров.

Одним из наиболее перспективных альтернативных методов получения бутадиена-1,3 и изопрена является процесс, основанный на реакции Принса — кислотно-катализируемом присоединении формальдегида к олефину с последующим разложением продукта взаимодействия (в случае диоксанового метода) или дегидратацией (когда процесс ведут с образованием ненасыщенных спиртов в качестве полупродуктов). Несомненным преимуществом подхода является возможность интеграции процесса как в стандартное нефтехимическое производство, так и в современный комплекс переработки альтернативного сырья: оба компонента (олефин и формальдегид) могут быть получены в процессах переработки биомассы, природного газа и CO₂ [4, 5]; а применение гетерогенных катализаторов позволяет избавиться процесс от недостатков, присущих гетерогенному катализу [6].

В качестве катализатора процесса были исследованы цеолиты структурных типов BEA, FAU, MFI и MOR как в протонной, так и в магниевой формах. Результаты работ [7, 8] свидетельствуют о высокой перспективности цеолитов BEA и MFI в качестве катализаторов реакции: использование H-BEA позволяет получать непосредственно диеновые углеводороды в результате одностадийного взаимодействия олефинов с формальдегидом в трехфазной системе газ-жидкость-твердое тело: выход бутадиена-1,3

и изопрена в присутствии данного катализатора при 150°C составляют 4.5% и 29.5% соответственно. Цеолиты типа MFI проявили умеренную активность, но очень высокую избирательность по прекурсорам диеновых углеводородов — 3-бутенолу-1 и 3-метилбут-3-енолу-1 (34.0% и 95.0%, соответственно). Модификация обоих типов цеолитов за счет замещения протона на катион магния приводит к увеличению избирательности по ненасыщенным спиртам, что, по-видимому, связано с изменением текстурных и кислотных свойств образцов: модификация способствует уменьшению количества кислотных центров с 1125 ммоль/г до 1075 ммоль/г и удельной поверхности с 585 м²/г до 570 м²/г в случае цеолита BEA и количеству кислотных центров с 1325 ммоль/г до 1090 ммоль/г и поверхности с 345 м²/г до 325 м²/г для образца MFI.

Одной из важнейших особенностей гетерогенного катализа является возможность повторного использования катализатора в процессе без потери активности. В случае конденсации олефинов с формальдегидом катализатор может быть повторно использован после окислительной регенерации при этом активность и избирательность по всем продуктам реакции остается на прежнем уровне. В то же время, при повторном использовании нерегенерированного катализатора происходит падение активности и изменение распределения продуктов реакции (табл. 1, рис. 1).

Таблица 1. Закономерность дезактивации катализатора

Цикл*	X, %	Селективность, %			
		ЗБО	ГП	4МД	БД
H-BEA-12.5					
1	45.0	1.8	55.6	19.1	10.0
2	34.2	15.9	43.5	19.4	12.3
3	27.7	22.0	35.1	19.7	13.1
4	24.7	26.4	31.7	20.1	13.2
регенерация**	44.7	1.9	55.3	19.2	10.1
H-MFI-15					
1	19.9	33.8	28.0	7.8	4.8
2	13.2	50.2	16.9	7.1	9.4
3	9.8	52.7	14.1	6.7	12.4
4	7.1	54.1	13.5	6.3	13.4
регенерация**	19.4	34.2	27.7	7.6	5.3

* - цикл реакции 2 ч, 150°C, соотношение олефин:формальдегид = 5.3, загрузка катализатора 0.25 г. ** - после окислительной регенерации 550°C в течение 4 ч.

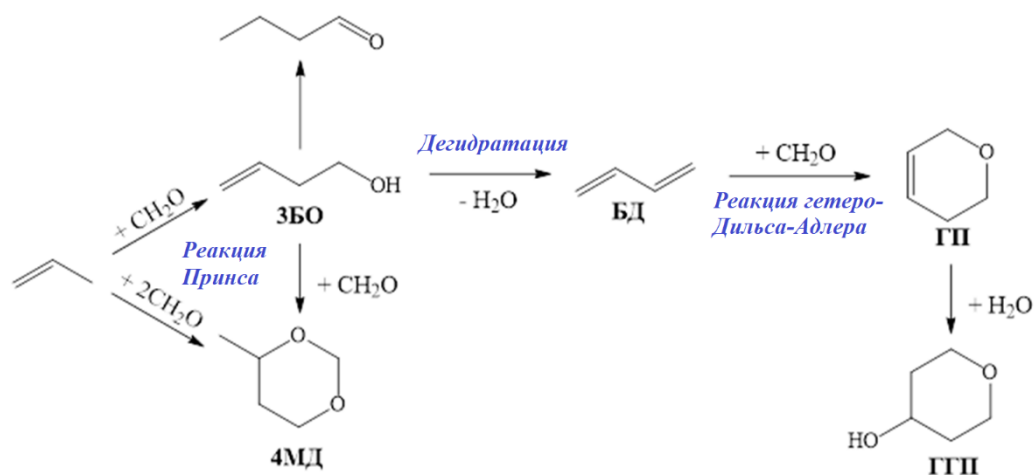


Рис. 1. Схема реакции при конденсации пропена с формальдегидом.

Анализ полученных закономерностей показал, что за акт дезактивации происходит потеря активности 2-х центров, а сам процесс может быть описан следующим уравнением:

$$A = \frac{A^0}{1 + k * \tau} \quad (1)$$

где A — активность катализатора, моль/молькц, A^0 — удельная активность, моль/молькц k — константа дезактивации образца, ч^{-1} , τ — время пребывания катализатора в контакте с субстратом, ч.

Для образцов BEA и MFI в процессе взаимодействия пропена с формальдегидом значения A^0 составляют 28.5 моль/молькц и 16.6 моль/молькц соответственно, в то время как значения k равны 1.9 ч^{-1} и 8.4 ч^{-1} . Очевидно, что в случае MFI дезактивация является более быстрым процессом, что вызвано особенностями строения пор этого катализатора [8].

Исследования кинетики реакции [9] показали, что процесс в случае обоих катализаторов сильно лимитирован диффузией, а энергия активации составляет 20.0 ± 4.0 кДж/моль для H-BEA и 26.1 ± 0.6 кДж/моль, а реакция описывается уравнениями с порядками, близкими к 0. Увеличение диффузионного потока формальдегида позволяет увеличить наблюдаемый порядок реакции до 0.5 в случае H-MFI и 1 для H-BEA, что подтверждает наши предположения о диффузионных ограничениях, наложенных на систему.

Для интенсификации реакции был предложен метод модификации «top-down». Как было показано в работе [10], такая модификация приводит к увеличению начальной скорости превращения субстрата, а также к частичному снижению диффузионных

ограничений, накладываемых на систему. Измельчение приводит к снижению степени кристалличности образцов и увеличению размера эффективного диаметра вплоть до значений, характерных для мезопористых образцов (рис. 2).

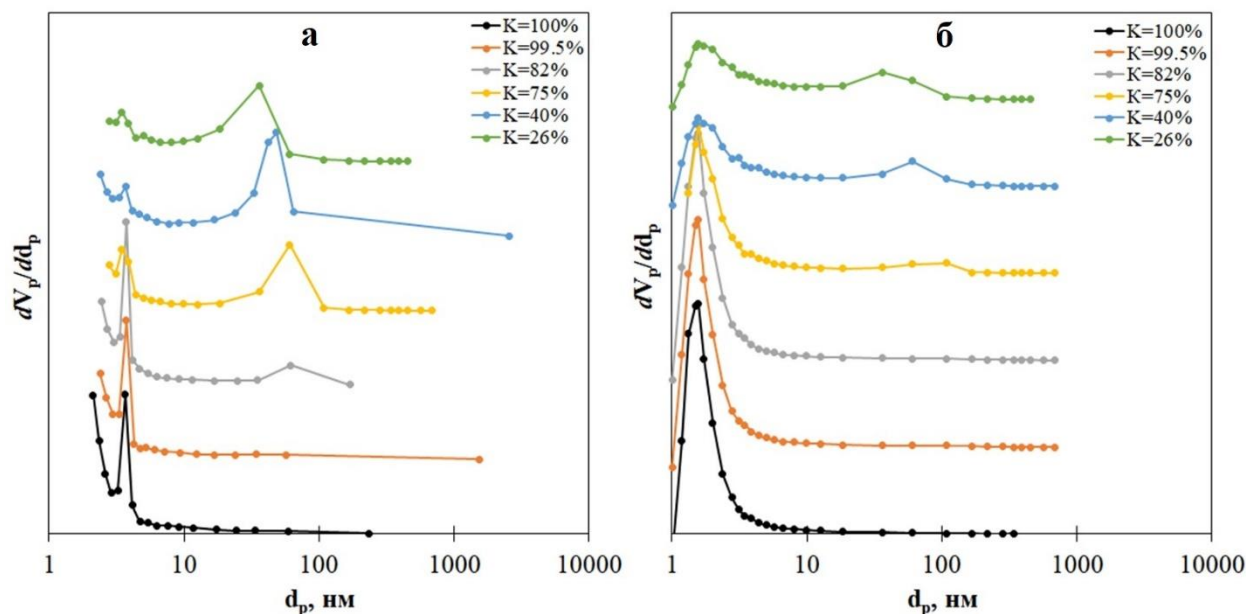


Рис. 2. Дифференциальные кривые распределения пор по размеру, полученные на «ветвях» десорбции (а) и адсорбции (б) [10].

Недостатком применяемого подхода является снижение доли целевого компонента в составе продуктов и увеличению скорости дезактивации, что, по-видимому, связано с очень высокой начальной скоростью превращения формальдегида, которая увеличивается с -0.0186 моль/л·ч для начального образца катализатора (1200 нм, 100% кристалличность) до -0.0324 моль/л·ч для образца с размером 200 нм и кристалличностью 26%.

Работа выполнена в рамках Госзадания ИНХС РАН и при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-90112.

Литература

1. Платэ Н.А., Сливинский Е.В. Основы химии и технологии мономеров. Москва, Наука, 2002. 696 с.
2. Production capacity of butadiene worldwide in 2018 and 2025 [Электронный ресурс]. URL: <https://www.statista.com/statistics/1067436/global-butadiene-production-capacity/> (дата обращения 20.8.2023).

3. Markets and Markets. Butadiene Market worth 14,536.1 Kilotons by 2018 [Электронный ресурс] // Butadiene Market worth 14,536.1 Kilotons by 2018. 2018. URL: <https://www.marketsandmarkets.com/PressReleases/butadiene.asp> (дата обращения 20.8.2023).
4. Cavani F. et al. Chemicals and Fuels from Bio-Based Building Blocks. Weinheim: Wiley-VCH, 2016. 758 p.
5. Zacharopoulou V., Lemonidou A.A. Catalysts. 2018. Vol. 8, № 1.
6. Bedenko S.P. et al. Petroleum chemistry. 2020. Vol. 60, № 7. P. 723
7. Bedenko S.P. et al. Catal. Commun. 2020. Vol. 138. № 105965.
8. Bedenko S.P., Dement'ev K.I., Tret'yakov V.F. Catalysts. 2021. Vol. 11, № 10.
9. Bedenko S.P., Dement'ev K.I., Tret'yakov V.F. Petroleum Chemistry. 2022. Vol. 62, № 7. P. 768.
10. Bedenko S.P. et al. Petroleum Chemistry. 2023. Vol. 63, № 3. P. 268—276.

**ПОЛУЧЕНИЕ ОЛЕФИНОВ C₂-C₄ КОНВЕРСИЕЙ ИЗОБУТАНОЛА НА
КОМПОЗИТЕ HMF/SiC
Караваяев А.А.¹, Вагапова М.Н.¹, Локтев А.С.^{1,2}
PRODUCTION OF C₂-C₄ OLEFINS BY CONVERSION OF ISOBUTANOL ON
COMPOSITE HMF/SiC**

¹*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва*

²*РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, Москва*

E-mail: aleksankarav@yandex.ru, genchem@gubkin.ru

Цеолиты структурного типа MFI (ZSM-5) — перспективные катализаторы переработки биомассы в ценные полупродукты нефтехимии — олефины C₂-C₄ и ароматические углеводороды. Возрастающее внимание исследователей привлекает получение продуктов нефтехимии из спиртов биогенного происхождения, получаемых переработкой биомассы. К числу таких спиртов относится изобутанол. Данное направление исследований соответствует принципам «зелёной» химии и в целом способствуют уменьшению выбросов CO₂ в атмосферу при получении полупродуктов нефтехимии.

В представленной работе нами синтезирован гидротермально-микроволновым методом и исследован в превращениях изобутанола композит HMF/SiC на основе микроразмерного цеолита HMF и карбида кремния [1]. Присутствие в композите карбида кремния способствует формированию микро/мезопористой структуры композитного материала, а также способствует его повышенной теплопроводности.

Методом рентгеновской дифрактометрии доказано, что синтезированный композит содержит фазы цеолита (характеристические пики при 8-9° и 23-25°), и карбида кремния (пики при 35° и 60° угла 2Θ). Также полученный материал охарактеризован методами растровой электронной микроскопии (РЭМ), низкотемпературной адсорбции-десорбции азота, термопрограммируемой десорбции аммиака и ИК адсорбированного пиридина. В табл. 1 приведены результаты исследований методом ИК-спектроскопии адсорбированного пиридина композита и цеолита, синтезированного без добавления карбида кремния.

Таблица 1. Бренстедовская и Льюисовская кислотность цеолита HMF и композите HMF/SiC по данным ИК-спектроскопии адсорбированного пиридина.

Образец	БКЦ, мкмоль/г	ЛКЦ, мкмоль/г
HMF	74	13
HMF/SiC	82	22
HMF/SiC (пересчитано на массу HMF в композите)	106	29

Установлено, что присутствие карбида кремния не только способствует формированию мезопористой структуры, но и увеличивает количество как бренstedовских, так и льюисовских кислотных центров. С учетом содержания цеолита в композите, оцененного по ИК-спектрам цеолита, концентрации БКЦ и ЛКЦ были пересчитаны в расчёте на массу цеолита в композите.

Каталитические эксперименты по превращению изобутанола проводили в кварцевом реакторе проточного типа при температурах 400-600°C и атмосферном давлении при дополнительной подаче в реактор азота. На рис. 1 представлены результаты каталитических экспериментов. Установлено, что при превращении изобутанола на композите HMFI/SiC с повышением температуры выход олефинов C₂-C₄ увеличивался с 23 до 66 мас.%.



Рис. 1. Результаты конверсии изобутанола на HMFI/SiC.

Наибольшие выходы этилена — 20 мас.% и пропилена — 31 мас.% наблюдались при 600°C. Выход бутенов с увеличением температуры практически не изменялся и составил 13-17 мас.%. Стабильный выход олефинов C₂-C₄ сохранялся в течение 20 ч.

В табл. 2 представлено сравнение выходов олефинов C₂-C₄, получаемых пиролизом бензиновой фракции и результатов данной работы. Известно, что промышленные способы получения газообразных олефинов из ископаемого сырья имеют ряд недостатков. При пиролизе бензиновой фракции наблюдается низкий выход пропилена — 12 мас.%, требуется высокая температура процесса (750-850°C). При синтезе олефинов C₂-C₄, каталитическим крекингом (FCC) выход пропилена достигает

20 мас.%, однако процесс характеризуется высоким энергопотреблением. В процессе дегидрирования пропана используются платиновые катализаторы и требуется высокая температура процесса (700°C).

Таблица 2. Сравнение выходов C₂-C₄-олефинов, полученных пиролизом прямогонной бензиновой фракции и каталитической конверсией изобутанола на синтезированном композите.

Продукты	Пиролиз бензиновой фракции [2]	Конверсия изобутанола на HMFI/SiC
выход, мас.%		
олефины C ₂ -C ₄	46	66
этилен	31	20
пропилен	12	31
бутены	3	15

Данные табл. 2 показывают, что синтезированный композит HMFI/SiC позволяет достигать более высокого суммарного выхода олефинов C₂-C₄ и пропилена. Следует отметить, что выход пропилена 31%, превосходит показатели известных промышленных процессов.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИНХС РАН.

Литература

1. Патент 2725586 (РФ).
2. Kapustin V.M., Rudin M.G. // Chemistry and Technology of Oil Refining, Chemistry Moscow, 2013.

**ПАРОВАЯ И УГЛЕКИСЛОТНАЯ КОНВЕРСИЯ СПИРТОВ РАСТИТЕЛЬНОГО
ПРОИСХОЖДЕНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НИКЕЛЬ-КОБАЛЬТОВЫХ
КАТАЛИЗАТОРОВ НА СЛОЖНООКСИДНЫХ НОСИТЕЛЯХ**

Осипов А.К.¹, Локтев А.С.^{1,2}

**STEAM AND CARBON DIOXIDE CONVERSION OF BIOALCOHOLS USING
NICKEL-COBALT CATALYSTS ON COMPLEX OXIDE SUBSTRATES**

¹ *Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва*

E-mail: osipov.aleksander.k@gmail.com

² *РГУ (НИУ) Нефти и Газа им. И.М. Губкина, Москва*

На фоне неуклонно растущих выбросов углекислого газа в результате деятельности человека [1], все большую значимость для экологии приобретают процессы получения топлив и продуктов нефтехимии из биомассы [2]. В том числе возрастающее внимание привлекает переработка биоспиртов — продуктов ферментации растительного сырья. Наиболее изучена конверсия этанола, однако также представляет интерес конверсия изобутанола, поскольку коммерчески реализована технология его получения из биомассы с выходом до 30% [3]. Эти спирты посредством каталитической конверсии могут быть превращены как в «зеленые» водород и синтез-газ, так и в углеводороды различных фракций [4, 5]. При этом перспективными способами переработки спиртов являются паровая конверсия, позволяющая получать обогащенный водородом синтез-газ, и углекислотная конверсия, поскольку позволяет утилизировать парниковый газ — CO₂. Хорошо изученным является процесс паровой конверсии этанола [4], а процессы паровой конверсии изобутанола, а также углекислотной конверсии спиртов, в литературе практически не освещены.

Целью данной работы было изучение паровой конверсии изобутанола и паровой и углекислотной конверсии этанола с использованием специально синтезированных никель-кобальтовых катализаторов. Исследованы катализатор на основе цеолитов структуры MFI (ZSM-5), пропитанных растворами нитратов никеля и кобальта, и катализатор на основе алюмомагниевого гидроталькитоподобного материала, в который ионы никеля и кобальта введены на стадии синтеза. Каталитические испытания проводились в проточном кварцевом реакторе со стационарным слоем катализатора (2 г). Подача жидкого сырья осуществлялась перистальтическими насосами, углекислый газ подавали через формирователь газовых потоков. Жидкие продукты собирали в охлаждаемом приемнике. Анализ газообразных и жидких продуктов осуществлялся методом газовой хроматографии.

В табл. 1 приведены результаты экспериментов по паровой конверсии изобутанола на цеолитсодержащих катализаторах с кремнеземным модулем 40 (в

протонной форме) и с кремнеземным модулем 87 (в натриевой форме). Несмотря на отличия в составе носителей, полученные результаты практически идентичны: выход водорода составил 36—49%, выход CO — 43—67%, при сравнительно высоких выходах метана и углеводородов C₂₊, образование которых, вероятно, связано с каталитическим действием цеолитов.

Таблица 1. Результаты паровой конверсии изобутанола на никель-кобальтовых оксидных катализаторах на основе цеолитов

Катализатор	T, °C	Выход, %					Конверсия, %	
		H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	C ₂₊	iBuOH	H ₂ O
1%Co-1%Ni/HMFI(40)	700	36	57	9	13	15	100	60
	800	43	62	6	28	9	100	63
1%Co-1%Ni/NaMFI(87)	700	45	43	19	19	18	100	57
	800	49	67	2	27	4	100	60

Более высокие выходы синтез-газа наблюдались при углекислотной конверсии изобутанола и этанола с использованием катализатора на основе алюмомагниевого гидроталькитоподобного материала, в который ионы никеля и кобальта введены на стадии синтеза. Катализатор после прокаливания представлял Ni и Co, диспергированные в оксидной системе, состоящей из алюмомагниевого шпинели и MgO, обладающего основными свойствами. При 900°C выход водорода составил 87% и 97%, в углекислотной конверсии изобутанола и этанола, соответственно (табл. 2), Выход CO не превышал 73%.

Таблица 2. Результаты углекислотной конверсии спиртов при 900°C на оксидном катализаторе на основе содержащего Ni, Co алюмомагниевого гидроталькитоподобного материала.

Спирт	ROH/CO ₂	Выход, %				Конверсия, %		H ₂ /CO
		H ₂	CO	CH ₄	C ₂₊	ROH	CO ₂	
EtOH	1:2	97	73	<1	0	100	72	1:1
iBuOH	1:3	77	71	14	1	100	85	1:1.3
iBuOH	1:7	87	73	1	0	100	70	1:1.8

На том же катализаторе в реакции паровой конверсии этанола при 900°C достигались высокие выходы водорода — 88—95%, тогда как при конверсии

изобутанола выход водорода составил 72% (табл. 3), но наблюдался более высокий выход CO (62%).

Таблица 3. Результаты паровой конверсии спиртов при 900°C на никель-кобальтовом оксидном катализаторе на основе содержащего Ni, Co алюмомагниевого гидроталькитоподобного материала.

Спирт	ROH/ H ₂ O	Выход, %					Конверсия, %		H ₂ /CO
		H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	C ₂₊	ROH	H ₂ O	
EtOH	1:1	88	40	4	4	0	100	96	2:1
EtOH	1:3	95	27	18	3	0	100	50	4:1
iBuOH	1:3	72	62	10	20	5	100	84	2:1

Таким образом, исследованные катализаторы демонстрируют принципиальную возможность получения синтез-газа паровой и углекислотной конверсией спиртов биогенного происхождения. При этом катализатор на основе слоистой двойной гидроксосоли в углекислотной конверсии спиртов при 900°C позволил получить синтез-газ с высоким выходом и сравнительно низким содержанием побочных продуктов — метана и углеводородов.

Работа выполнена в рамках Государственного задания (Тема 6).

Литература

1. Sarkodie S.A., Owusu P.A., Leirvik T. Global effect of urban sprawl, industrialization, trade and economic development on carbon dioxide emissions. // Environ. Res. Lett. 2020. V. 15. № 3. P. 034049.
2. McKendry P. Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. // Bioresour. Technol. 2002. V. 83. № 1. P. 37—46.
3. <https://www.bio.org/sites/default/files/legacy/bioorg/docs/1030AM-Christopher%20Ryan.pdf>
4. Ogo S., Sekine Y. Recent progress in ethanol steam reforming using non-noble transition metal catalysts: A review. // Fuel Processing Technology. 2020. V. 199. ID 106238.
5. Dedov A.G., Karavaev A.A., Loktev A.S., Osipov A.K. Bioisobutanol as a promising feedstock for production of “green” hydrocarbons and petrochemicals (a review). // Petroleum Chemistry. 2021. V. 61. № 11. P. 1139—1157.

**ОСНОВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ КОНЦЕПЦИИ ПРОИЗВОДСТВА И
ТЕСТИРОВАНИЯ АВИАЦИОННОГО БИОТОПЛИВА**
Антонов Д.В., Глушков Д.О., Ивашкина Е.Н., Попок Е.В., Стрижак П.А.
BASIC CONCEPTS OF THE SUSTAINABLE AVIATION FUEL PRODUCTION
Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск
E-mail: dva14@tpu.ru

Основные сложности мирового научного сообщества при секвестровании парниковых газов и других антропогенных выбросов (в частности, оксидов серы, азота, хлористых и ароматических соединений, твердых частиц) заключаются в разном понимании сути проблем и, соответственно, отсутствии компромиссов в поиске путей их эффективного решения. Статистика и прогнозы по антропогенным выбросам от авиационных двигателей в ряде международных аналитических агентств отличаются кардинально [1–3]. В частности, одни агентства указывают на ежегодный устойчивый рост выбросов, а другие на стабилизацию и даже снижение [1–3]. В мировой энергетике доля генерируемой мощности относительно объемов реальной потребности с использованием альтернативных источников (вода, ветер, солнце) не превышает 20% [1–3]. В таких условиях основное решение мировых экологических проблем состоит в повышении эффективности применения углеводородных топлив [1–3]. Анализ климатических изменений в мире показывает, что важно комплексно решать проблему антропогенных выбросов при сжигании углеводородных топлив в авиационной и космической промышленности [4].

Проблема мирового научного сообщества состоит в необходимости снижения углеродного следа при сохранении производственных мощностей, производительности двигателей в авиационной и космической промышленности. Известные попытки варьирования компонентов топлив за счет добавления растительных веществ и материалов, биодобавок позволяют снизить антропогенные выбросы, но существенно изменяют иные показатели топлив и установок, которые не соответствуют регламентированным стандартам [3]. К авиационным топливам предъявляются высокие требования по группе категорий. В целом выделяют, как правило, от 30 до 50 основных показателей топлив [1–3].

Для разработки альтернативных жидких топлив используют системный подход с одновременным контролем утвержденных показателей и их изменением в пределах допустимых диапазонов [5], что позволяет оптимизировать работу по созданию синтетических жидких топлив нового поколения для авиации. Для совершенствования существующих и создания принципиально новых топливных технологий (в частности, с

применением перспективных жидких топлив на синтетической основе) необходимы знания физики процессов, протекающих при их движении в высокотемпературной газовой среде, а также требования к их эксплуатационным характеристикам. До настоящего времени общая теория процессов тепломассопереноса и фазовых превращений для таких условий не разработана, а также отсутствуют единые регламенты по требуемым эксплуатационным характеристикам новых типов топлив для двигателей в авиационной и космической промышленности. Синтетическое топливо (SAF) — термин, утвержденный Международной организацией гражданской авиации [6]. В последние годы получены экспериментальные [7] и теоретические [8] результаты, являющиеся определенными предпосылками для создания такой теории, но требуется привлечение больших ресурсов и времени на исследования. Необходим контроль комплекса регламентных требований, предъявляемым к альтернативным видам топлив с существенно отличающейся природой этих требований, а также соответствующих современным трендам по экологии. Синтетические жидкие топлива - одно из решений по сокращению антропогенных выбросов при работе двигателей в авиационной и космической промышленности [6]. Альтернативные виды топлив не должны способствовать изменению климата и должны обеспечивать низкие концентрации антропогенных выбросов на протяжении всего жизненного цикла. Например, использование синтетических жидких топлив, представляющих смесь сертифицированного альтернативного и традиционного авиационного топлива Jet A-1, позволяет снизить концентрации антропогенных выбросов на 50–70% по сравнению с классическими ТС-1 и Jet A-1 [9]. Известны инициативы, которые направлены на поиск новых решений, в том числе при использовании биотоплива в качестве альтернативного жидкого топлива для двигателей и энергетических установок в виде гибридных электрических систем, а также самолетов на солнечных батареях. Несомненным преимуществом перспективных синтетических топлив по сравнению с другими альтернативными способами производства энергии является использование их без необходимости изменения конструкции двигателя и топливной инфраструктуры. Перспективные альтернативные синтетические топлива для двигателей и энергетических установок в настоящее время также получают из микроводорослей [5], сахарного тростника [10], жидких углеводородов (в частности, дизеля и биодизеля [11]), осадка сточных вод [12], животных жиров и растительных масел [13], муниципальных твердых бытовых отходов [13], генетически модифицированных организмов [14] и т.д.

Процессы приготовления моторных топлив на предприятиях нефтеперерабатывающей промышленности характеризуются сложной многостадийной схемой производства и смешения углеводородных потоков (продуктов таких процессов, как гидроочистка, гидрокрекинг в случае керосинов и др.). В то же время нами предложены подходы совместной переработки традиционного нефтяного сырья и растительных компонентов в компоненты авиационных керосинов путем их каталитической переработки в присутствии водорода (гидрокрекинг), либо без него (каталитический крекинг) (рис. 1). Кроме того, получение SAF-топлива возможно через синтез Фишера-Тропша на основе CO и водорода, полученных при пиролизе растительных масел.

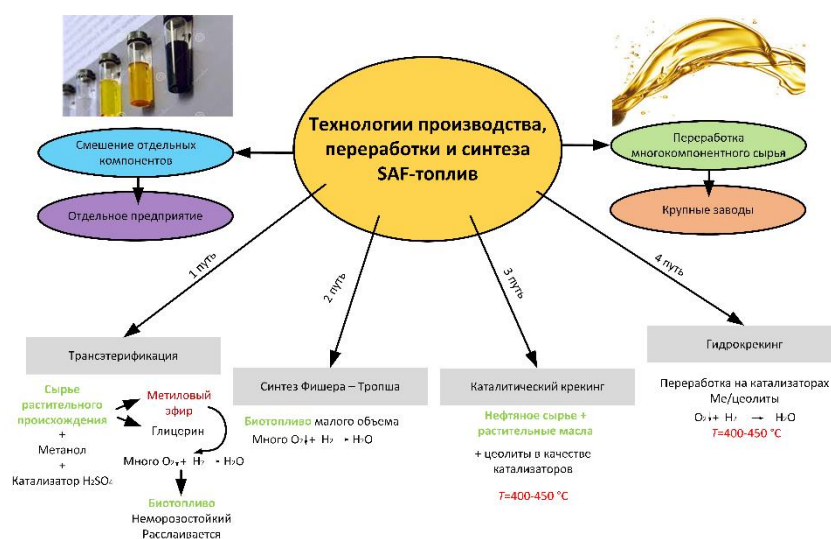


Рис. 1. Предложения по технологиям производства, переработки и синтеза синтетических авиационных топлив.

При этом в традиционной схеме не учитывается неаддитивность основных химмотологических показателей качества получаемых топлив и содержания основных регламентируемых веществ, что приводит к ухудшению качества продукции и снижению экономических показателей за счет перерасхода дорогостоящих компонентов. Расчет топливных рецептур должен осуществляться, исходя из параметров и свойств компонентов смешения, что позволяет снизить выпуск некондиционных партий топлива, а также сэкономить на дорогостоящих компонентах. Физико-химические свойства смешиваемых потоков определяются режимами работы технологических установок и показателями качества соответствующих продуктов. Для создания гибкой системы эффективного производства топлив необходимо, во-первых, разрабатывать единую платформу, представляющую собой банк математических моделей и экспериментальных данных, а во-вторых, разрабатывать научно-

обоснованный подход на основе математического моделирования к прогнозированию синергетического эффекта по показателям качества синтетических авиационных топлив. Создание такого подхода обеспечит разработку оптимальных рецептов приготовления моторных синтетических топлив.

Исследование выполнено в рамках проекта Национального исследовательского Томского политехнического университета «Передовые инженерные школы», соглашение Минобрнауки России № 075-15-2022-1146 от 07.07.2022 (ПИШ-НИИР-2023-009, Номер Госрегистрации (ЕГИСУ НИОКТР ЦИТуС): 123071800022-2).

Литература

1. Liu D. International Energy Agency (IEA). 2021.
2. Heubaum H., Biermann F. // Energy Policy. 2015. V. 87. P. 229.
3. IRENA. Biofuels for Aviation. 2017.
4. Jürgens S., Oßwald P., Selinsek M., Piermartini P., Schwab J., Pfeifer P., Bauder U., Ruoff S., Rauch B., Köhler M. // Fuel Processing Technology. 2019. V. 193. P. 232.
5. Said Z., Nguyen T.H., Sharma P., Li C., Ali H.M., Nguyen V.N., Pham V.V., S.F.A., Van D.N., Truong T.H. // Fuel. 2022. V. 324. 124759.
6. Sustainable Aviation Fuels Guide: International Civil Aviation Organization. Canada. 2018.
7. Seyam S., Dincer I., Agelin-Chaab M. // Fuel. 2022. V. 319. 123748.
8. Kroyan Y., Wojcieszek M., Kaario O., Larri M., Zenger K. // Energy. 2020. V. 205. 117854.
9. Kurawska P. // In Proceedings of the Transportation Research Procedia. 2022. V. 59. P. 38.
10. Tanzil A.H., Brandt K., Zhang X., Wolcott M., Eduardo E., Lora S., Stockle C., Garcia-Perez M. // Fuel. 2022. V. 321. 123992.
11. Uysal C., Agbulut U., Elibol E., Demirci T., Karagoz M., Saridemir S. // Fuel. 2022. V. 327. 125167.
12. Bashir M.A., Lima S., Jahangiri H., Majewski A.J., Hofmann M., Hornung A., Ouadi M. // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 2022. V. 163. 105498.
13. Doliente S.S., Narayan A., Tapia J.F.D., Samsatli N.J., Zhao Y., Samsatli S. // Frontiers in Energy Research. 2020. V. 8.
14. Chai N., Zhou W. // Fuel. 2022. V. 327. 125180.

СИНТЕЗ КОМПОНЕНТОВ ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА С НИЗКИМ УГЛЕРОДНЫМ СЛЕДОМ ИЗ ФОРМАЛЬДЕГИДА И ДИМЕТИЛОВОГО ЭФИРА

Паланкоев Т.А., Дементьев К.И.

SYNTHESIS OF LOW-CARBON DIESEL FUEL FROM FORMALDEHYDE AND DIMETHYL ETHER

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва

E-mail: tpalankoev@ips.ac.ru

Биогаз, получаемый из биомассы и состоящий преимущественно из CH_4 и CO_2 , обладает широким потенциалом применения. Среди процессов переработки биогаза можно выделить получение биометана [1], получение синтез-газа [2] и синтез Фишера-Тропша [3], получение метанола [4]. Большинство перечисленных подходов позволяет утилизировать CO_2 с получением востребованных оксигенатов или компонентов топлив, что в потенциале обеспечивает околонулевой углеродный след получаемых продуктов. Тем не менее, с точки зрения использования в качестве моторных топлив, получаемые перечисленными методами продукты не могут стать полноценной заменой традиционным бензину и дизелю, поэтому поиск эффективных способов превращения CO_2 в топливо для двигателей является актуальной задачей, стоящей перед исследователями.

Так, в последние годы было показано, что перспективным видом альтернативных топлив нового поколения являются оксиметиленовые эфиры (ОМЭ), получаемые взаимодействием формальдегида и метанола. Данные эфиры представляют собой олигомерные цепи $\text{—CH}_2\text{O*}$ с концевыми метокси-группами и по своим свойствам сопоставимых с дизельным топливом [5]. Оба реагента для получения ОМЭ могут быть получены конверсией CO_2 (рис. 1), что позволяет причислить получаемые эфиры к возобновляемым топливам с низким углеродным следом.

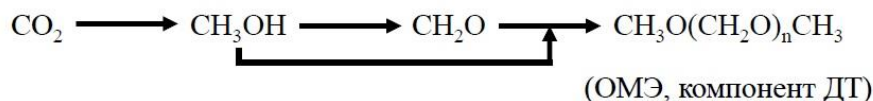


Рис. 1. Обобщенная схема получения оксиметиленовых эфиров из CO_2 .

На сегодняшний день опубликовано достаточно много работ, касающихся синтеза ОМЭ. Было показано, что реакция протекает практически на любом кислотном катализаторе (минеральные кислоты, цеолиты, гетерополикислоты, ионообменные смолы и т.д.), в диапазоне температур от 50 до 140°C и давлений от 1 до 20 атм. Однако все предложенные методы имеют общее ограничение: получаемые ОМЭ достаточно легко подвергаются гидролизу водой, которая является побочным продуктом реакции

(рис. 2), таким образом, максимальный выход целевых продуктов ограничен химическим равновесием в реакционной системе [6].

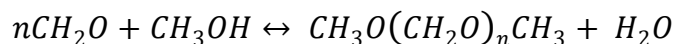


Рис. 2. Реакция синтеза ОМЭ и обратная реакция гидролиза продуктов.

В данной работе исследована возможность оптимизации синтеза ОМЭ путем замены спирта на диметиловый эфир (ДМЭ), который также может быть получен в результате цепочки превращений CO_2 . Полученные продукты проанализированы методами газовой хроматографии, титрования, 1H и ^{13}C ЯМР спектроскопии для определения интенсивности протекания побочных реакций по образованию нецелевых соединений. Проведено сравнение достигнутых показателей с неоптимизированной методикой синтеза при тех же условиях. Продемонстрировано изменение выхода и распределения по длине олигомерной цепочки ОМЭ, получаемых при «безводном» синтезе взаимодействием ДМЭ и формальдегида в диапазоне температур от 50 до 140 °C и давлений от 1 до 20 атм в присутствии твердокислотных катализаторов.

Работа выполнена в рамках Госзадания ИНХС РАН.

Литература

1. Abanades, S., Abbaspour, H., Ahmadi, A. et al. // Int. J. Environ. Sci. Technol. 2022. V. 19. P. 3377.
2. Da Silva Pinto R.L., Vieira A.C., Scarpetta A. et al. // Bioresource Technology Reports. 2022. V. 18. 101104.
3. Mahmoudi H., Mahmoudi M., Doustdar O. et al. // Biofuels Eng. 2017. V. 2. P. 11.
4. Zhang X., Zhang G., Song C., Guo X. // Front. Energy Res. 2021. V. 8. 621119.
5. Lautenschütz L., Oestreich D., Seidenspinner P. et al. // Fuel. 2016. V. 173. P. 129.
6. Baranowski C.J., Fovanna T., Roger M. et al. // ACS Catal. 2020. V. 10. P. 8106.

**КАТАЛИТИЧЕСКАЯ КОНВЕРСИЯ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ
ПРОИЗВОДСТВА БУТИЛОВЫХ СПИРТОВ — НОВЫЙ ПУТЬ ПОЛУЧЕНИЯ
ПРОДУКЦИИ ГАЗОХИМИИ И ТОПЛИВ**

Тростина А.В., Герзелиев И.М.

**CATALYTIC CONVERSION OF OXYGEN-CONTAINING BUTYL ALCOHOL
WASTES - NEW WAY FOR OBTAINING GAS CHEMICAL PRODUCTS AND
FUELS**

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва

E-mail: trostina@ips.ac.ru

В последние годы активно внедряются технологии утилизации и переработки отходов производств нефтехимии и нефтепереработки, что позволит не только устранить экологические проблемы при сжигании отходов, но и внести свой вклад в решении проблемы углеродного следа [1].

Ряд побочных продуктов — бутиловые эфиры, ацетали и высшие спирты образуются в процессе получения товарных бутиловых спиртов методом оксосинтеза. Разделение продуктов синтеза осуществляется многоступенчатым способом с применением азеотропной ректификации, в результате чего, помимо целевых очищенных бутиловых спиртов, получают побочную спирто-эфирную фракцию, так называемую эфирную «головку», причем содержание бутанолов в таких смесях достигает 50—70%, а также кубовый остаток, содержащий 60—70 мас.% изомерных 2-этилгексановых спиртов, остальное приходится на бутиловые спирты. Разделение таких фракций крайне затруднительно из-за образования азеотропных смесей [2].

Наиболее эффективным направлением переработки таких смесей является восстановительная дегидратация спиртов, которая приводит к получению смеси углеводородов, в основном, *изо*-строения, практически готового бензина по реакции, открытой академиком И.И. Моисеевым (в сотрудничестве с М.В. Цодиковым и А.Е. Гехманом) [3]. Однако процесс в настоящее время не внедрен в промышленном масштабе, сведений о протекании совместного превращения данных добавок и углеводородов на цеолитах не имеется, поэтому необходимо провести исследования по переработке подобных отходов с применением действующих установок, например, в процессе каталитической конверсии нефтяных фракций на микросферических цеолитсодержащих катализаторах. Имеются многообещающие разработки по вовлечению низших кислородсодержащих соединений в процесс каталитической конверсии углеводородов, что позволяет определенным образом изменять химию их превращения с увеличением селективности по тем или иным продуктам [4, 5].

В докладе представлены результаты выбора оптимальных условий переработки кислородсодержащих отходов производства бутиловых спиртов в ценные продукты газохимии и компоненты топлив. На первом этапе изучены превращения модельных смесей гексадекан/кислородсодержащее соединение для анализа маршрутов протекающих реакций при 450 и 500°C и массовой скорости подачи сырья 2 ч⁻¹. Исследования проводились в стационарном слое промышленного цеолитсодержащего катализатора по методике, описанной в [6]. В качестве модельных соединений использовали изобутанол и дибутиловый эфир (эфирная головка), а также 2-этилгексанол и *n*-бутанол (кубовый продукт). Это, в свою очередь, поможет интерпретировать выходы целевых продуктов в различных режимах эксплуатации каталитической конверсии нефтяных фракций на микросферических цеолитсодержащих катализаторах.

Показано, что до определенных температур превращения бутиловых спиртов в смеси с углеводородным сырьем происходят на поверхности катализатора с преимущественным образованием жидких продуктов реакции (олефиновых и ароматических углеводородов). Данные оксигенаты, адсорбированные на сильном кислотном центре, способны элиминировать воду с образованием алкена. В основе указанных превращений олефинов лежат процессы изомеризации, крекинга, полимеризации и переноса водорода. При температурах выше 450°C возрастает роль направления реакции превращения бутиловых спиртов в смеси с углеводородным сырьем прямой дегидратации с образованием газообразных продуктов, преимущественно бутиленов и изобутана. На основании проведенных исследований выбраны оптимальные условия переработки модельных смесей кислородсодержащих отходов производства бутиловых спиртов в бензиновую фракцию и продукты газохимии.

На втором этапе будут проведены исследования на пилотной установке с движущим слоем микросферического цеолитсодержащего катализатора с использованием реальных отходов в смеси с вакуумным газойлем.

Полное превращение кислородсодержащих соединений в составе отходов производства бутиловых спиртов и возможность интеграции в существующие производства создает перспективу эффективной переработки таких соединений.

Литература

1. Hu X., Gholizadeh M. // J. Energy Chem. 2019. V. 39. P. 109.

2. Патент 2213086 (РФ).
3. Моисеев И.И. // Химический журнал. 2009. №1. С. 34.
4. Хаджиев С.Н., Дементьев К.И., Герзелиев И.М. // Нефтехимия. 2014. Т. 54. №1. С. 3.
5. Паланкоев Т.А., Дементьев К.И., Хаджиев С.Н. // Нефтехимия. 2019. Т. 59. №3. С. 315.
6. ОСТ 38.01161-78 «Катализаторы крекинга микросферические и молотые. Методы испытаний».

СЕКЦИЯ II.
ВОДОРОД И ДИОКСИД УГЛЕРОДА
ДЛЯ ЭНЕРГЕТИКИ И
ХИМИЧЕСКОЙ
ПРОМЫШЛЕННОСТИ

СОДЕРЖАНИЕ

У-II-1.....	73
У-II-2.....	75
У-II-3.....	79
У-II-4.....	83
У-II-5.....	87
У-II-6.....	89
У-II-7.....	92
С-II-1.....	96
С-II-2.....	98
С-II-3.....	101
С-II-4.....	105
С-II-5.....	107
С-II-6.....	112
С-II-7.....	114
С-II-8.....	118
С-II-9.....	124
С-II-10.....	127
С-II-11.....	131
3-II-1.....	134
3-II-2.....	138

ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА ВОДОРОДА ИЗ УГЛЕВОДОРОДОВ ДЛЯ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Давлетшина А.Р., Сосна М.Х.

HYDROGEN TECHNOLOGY FROM HYDROCARBONS FOR FUEL CELL

РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина

E-mail: davletshinalsu@gmail.com

Водород является ценным элементом, который используется во многих отраслях жизни. В нефте- и газопереработке водород играет огромную роль, как важный химический реагент в таких процессах, как гидроочистка, риформинг, гидрокрекинг, гидроизомеризация. Кроме того, он может использоваться в качестве альтернативного топлива для автотранспорта и других видов двигателей.

Применение водородного топлива для автотранспортных средств является актуальным направлением, так как есть организации, заинтересованные в использовании водородных топливных элементов. Так, компания ПАО «КАМАЗ» разрабатывает проект по замене электробусов в Москве на автобусы, работающие на водородном топливном элементе.

Основная технология получения водорода для топливных элементов — электролиз воды, так как получаемый водород имеет высокую степень чистоты. Однако себестоимость водорода электролизом воды в 2-2.5 раза превышает себестоимость водорода паровой конверсии метана [1]. Это связано с высокими затратами на электроэнергию. Исходя из этого можно сделать вывод, что получения водорода электролизом воды нерентабельно.

В работе рассмотрена технология получения технического водорода из природного газа паровой конверсией с использованием короткоцикловой адсорбции, реализуемая на Московском нефтеперерабатывающем заводе АО «Газпромнефть – МНПЗ». Собраны и проанализированы данные о составе водорода, получаемого данной технологией.

На основе требований, предъявляемых к качеству топлива, сделан вывод о непригодности использования данного водорода для топливных элементов в связи с содержанием окиси углерода CO выше 0.2 ppm [2]. Намечена дальнейшая работа по улучшению чистоты водорода за счет введения стадии метанирования.

Литература

1. «Зеленый» и/или «голубой» водород /М.Х. Сосна, М.В. Крючков, М.В. Масленникова, М.В. Пустовалов // НефтеГазоХимия. 2020. № 3-4. С. 21-23.

2. ГОСТ Р 55466-2013/ISO/TS 14687-2:2008 Топливо водородное. Технические условия на продукт. Часть 2. Применение водорода для топливных элементов с протонообменной мембраной дорожных транспортных средств. М.: Стандартинформ, 2009. 12 с.

ГИДРИРОВАНИЕ CO₂ НА MoO₃/Al₂O₃ И γ-Al₂O₃: ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ И ТЕМПЕРАТУРЫ

Галкин Р.С., Самохин П.В., Волнина Э.А., Кипнис М.А.

HYDROGENATION OF CO₂ ON MoO₃/Al₂O₃ AND γ-Al₂O₃: INFLUENCE OF PRESSURE AND TEMPERATURE

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва

E-mail: galkin@icp.ac.ru

Гидрирование CO₂ является одним из способов уменьшения углеродного следа с перспективой получения ценных химических продуктов: метана, углеводородов, этанола, муравьиной кислоты, метанола, диметилового эфира и синтез-газа [1]. Особый интерес представляют катализаторы, на которых возможно протекание обратной реакции водяного газа (RWGSR):



Реакция (1) может быть использована на первом этапе после удаления образующейся воды в эффективной двухэтапной схеме получения метанола из CO₂ [2,3]. Недостатком использования метанольных катализаторов в случае двухэтапной схемы является параллельно протекающая даже при низком давлении реакция синтеза метанола. Соответственно, вода, образующаяся по реакции (1), будет содержать метанол, что существенно затрудняет ее очистку.

Кроме того, реакция гидрирования CO₂ представляет интерес при проведении тандемных реакций, продуктами которых являются соединения с С—С связью. Подобные реакции проводятся при температурах до 400°C [4] и существующие метанольные катализаторы типа CZA (Cu/ZnO/Al₂O₃) для осуществления данного процесса не подходят из-за низкой термической стабильности.

Оксиды металлов, таких, как In₂O₃, CeO₂, ZnO, ZrO₂, TiO₂ содержат кислородные вакансии, которые способны активировать молекулы CO₂ [5]. Оксиды молибдена, благодаря наличию кислородных вакансий, могут быть использованы, как катализаторы фотокаталитических реакций [6]. Для создания кислородных вакансий в MoO₃ может быть использована обработка водородом при 400°C [7]. Таким образом, интерес представляет использование MoO₃ в термокаталитическом гидрировании CO₂.

В настоящей работе изучены физико-химические и каталитические свойства нанесенных на γ-Al₂O₃ Mo-содержащих катализаторов. Носителем служил активный γ-Al₂O₃ (ТУ 2163-015-44912618-2003, ЗАО «Промышленные катализаторы», Рязань). Нанесенный оксид молибдена MoO₃ готовили методом пропитки по водопоглощению при комнатной температуре, используя парамолибдат аммония (производство АО

«Ленреактив», Россия). Соответственно, синтезированы образцы с расчетным содержанием оксида молибдена 8% и 15% масс. (далее обозначены 8Мо и 15Мо). Для каталитических исследований использовали проточную установку, описанную в [8]. В реактор загружалась навеска катализатора массой 0.5 г, фракция 0.315-0.63 мм. Состав исходной газовой смеси, об. %: 30.7 CO₂, 68 H₂, ост. N₂.

Образец после помещения в реактор прокачивали для удаления адсорбированной влаги в токе азота, нагревая до 400°C. Затем катализатор охлаждали до 300°C и восстанавливали в токе смеси 2.4 об. % H₂/N₂, нагревая до 400°C. Содержание водорода и воды на выходе из реактора контролировалось хроматографически. После охлаждения до 300°C производили замену восстановительной смеси на сырьевой газ. После подъёма давления проводили тестирование, нагревая катализатор со скоростью 0.8-0.9 град/мин от 300 до 400°C в токе сырьевой смеси 6 Нл/ч. Тестирование проводили при давлениях 1 и 5 МПа последовательно с промежуточным охлаждением катализатора до 300°C.

Данные по гидрированию CO₂ на образце 8Мо представлены на рис. 1.

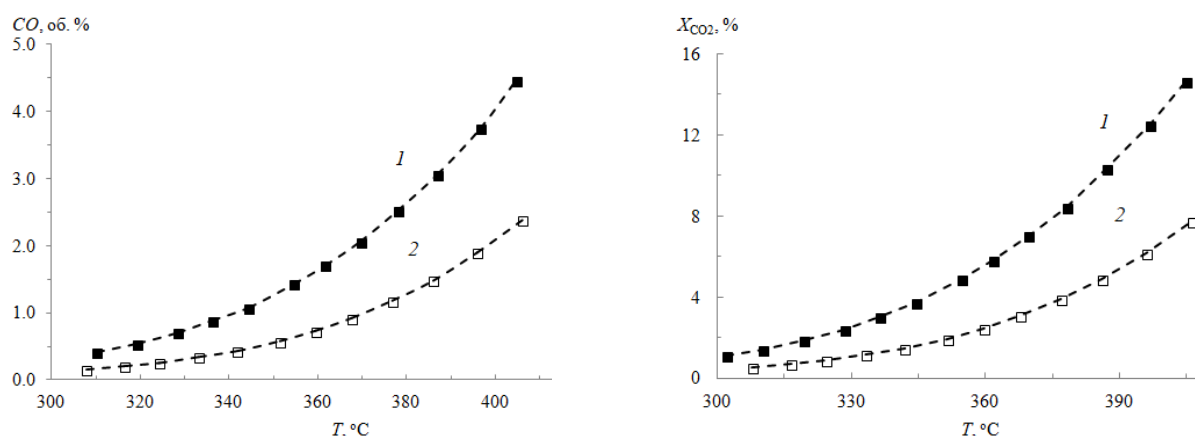


Рис. 1. Гидрирование CO₂ на катализаторе 8% MoO₃/Al₂O₃. Содержание СО (а) и конверсия СО₂ (б). Давление: 1 — 5 МПа, 2 — 1 МПа.

Гидрирование CO₂ приводит к появлению СО (рис. 1а), воды и небольшого количества метана. Соответственно, можно говорить о том, что наряду с реакцией (1), протекает реакция метанирования оксидов углерода. Однако синтез СО, судя по соотношению концентраций СО и СН₄, является основной реакцией. Так, при максимальных температуре и давлении содержание СО и СН₄ составило, об. %: 4.46 и 0.15, соответственно. Конверсия CO₂ ожидаемо растет с ростом температуры (рис. 1б), достигая 14.6% при 404°C, давлении 5 МПа. При этом рост давления влияет не только на метанирование, но и на образование СО. Так, переход от 1 к 5 МПа приводит к росту

содержания СО примерно в два раза. Аналогичные результаты получены и для образца 15Мо: при максимальных температуре и давлении содержания СО, СН₄ составили 6 и 0.16 об. %, а конверсия СО₂ — 19.6%.

В гидрировании СО₂ заметную активность проявляет и носитель — γ -Al₂O₃ (рис. 2), хотя и значительно меньшую по сравнению с молибденсодержащими катализаторами, что наблюдается впервые.

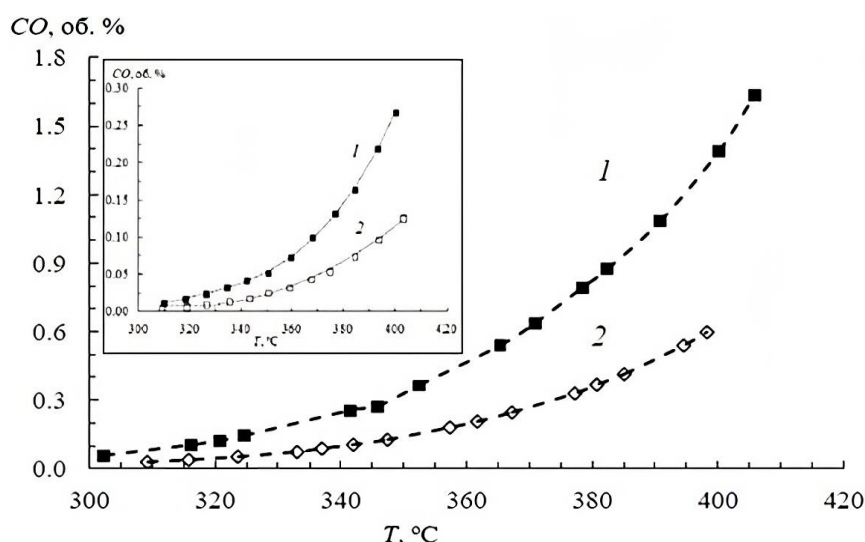


Рис. 2. Содержание СО в реакции гидрирования СО₂ на γ -Al₂O₃. На врезке содержание СО при гидрировании СО₂ на пустом реакторе. Давление: 1 — 5 МПа, 2 — 1 МПа.

При этом конверсия также растет с ростом давления. В отличие от молибденсодержащих катализаторов, оксид алюминия практически не активен в метанировании. Как показал холостой эксперимент (пустой реактор), на стенках реактора протекает реакция образования СО (врезка на рис. 2), зависящая от давления. Содержание метана в холостом эксперименте, как и в случае загрузки оксида алюминия, незначительно: около 0.01 об.% при давлении 5 МПа и температуре 400 °С.

Из полученных результатов следует, что основным продуктом гидрирования СО₂ является СО. Заметную активность в реакции гидрировании СО₂, хотя и значительно меньшую по сравнению с Мо-содержащими катализаторами, проявляет и γ -Al₂O₃. При этом рост давления способствует протеканию реакции. Мо-содержащие катализаторы могут получить практическое применение в двухстадийной схеме гидрирования СО₂ до метанола: использование на первой стадии такого катализатора позволяет работать при повышенном давлении.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Аналитический центр проблем глубокой переработки нефти и нефтехимии» ИНХС РАН и «Новые нефтехимические процессы, полимерные композиты и адгезивы».

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №17-73-30046).

Литература

1. Leonzio G. State of art and perspectives about the production of methanol, dimethyl ether and syngas by carbon dioxide hydrogenation. // Journal of CO₂ Utilization. 2018. V. 27. P. 326—354.
2. Joo O. S. et al. Carbon dioxide hydrogenation to form methanol via a reverse-water-gas-shift reaction (the CAMERE process). // Industrial & engineering chemistry research. 1999. V. 38. №. 5. С. 1808—1812.
3. Vibhataavata P. et al. Chemical recycling of carbon dioxide emissions from a cement plant into dimethyl ether, a case study of an integrated process in France using a Reverse Water Gas Shift (RWGS) step. // International journal of hydrogen energy. 2013. V. 38. №. 15. С. 6397—6405.
4. Martín N., Cirujano F. G. Multifunctional heterogeneous catalysts for the tandem CO₂ hydrogenation-Fischer Tropsch synthesis of gasoline. // Journal of CO₂ Utilization. 2022. V. 65. ID 102176.
5. Etim U. J., Zhang C., Zhong Z. Impacts of the catalyst structures on CO₂ activation on catalyst surfaces. // Nanomaterials. 2021. T. 11. №. 12. P. 3265.
6. Li Y. et al. Oxygen vacancy-rich MoO_{3-x} nanobelts for photocatalytic N₂ reduction to NH₃ in pure water. // Catalysis Science & Technology. 2019. V. 9. №. 3. P. 803—810.
7. Noby S. Z., Fakharuddin A., Schupp S., Sultan M., Krumova M., Drescher M., Azarkh M., Boldt K., Schmidt-Mende L. // Mater. Adv. 2022. V. 3. P. 3571
8. Кипнис М. А. и др. Синтез диметилового эфира из синтез-газа на катализаторе Мегамакс 507/ γ -Al₂O₃. // Катализ в промышленности. 2017. №. 6. С. 442—449.

ВЛИЯНИЕ АКТИВАЦИИ ВОДОРОДОМ НА СВОЙСТВА КАТАЛИЗАТОРА НА ОСНОВЕ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Fe}(\text{CN})_6]$ В ПРОЦЕССЕ ГИДРИРОВАНИЯ CO_2

Гостева А.Н.¹, Грабчак А.А.², Иванцов М.И.², Куликова М.В.², Семушина Ю.П.¹

INFLUENCE OF HYDROGEN ACTIVATION ON THE PROPERTIES OF A CATALYST BASED ON $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Fe}(\text{CN})_6]$ IN THE PROCESS OF CO_2 HYDROGENATION

¹ *Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева, Апатиты, Мурманская область*

E-mail: angosteva@list.ru

² *Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва*

Климатические изменения, вызванные высоким уровнем выбросов в атмосферу парниковых газов, имеют серьезные последствия для окружающей среды. Одним из основных газообразных выбросов является диоксид углерода. Среди потенциальных подходов к решению проблемы утилизации углекислого газа является улавливание и преобразование CO_2 в ценные химические продукты различными методами — фотокатализом, электрокатализом, каталитическим гидрированием.

Основным методом химической трансформации диоксида углерода является гидрирование в присутствии гетерогенных катализаторов. В настоящий момент гидрирование CO_2 преимущественно реализуется на традиционных катализаторах синтеза Фишера–Тропша (СФТ) — Fe, Co, Ni, Ru. Среди них особенно выделяют железные и кобальтовые катализаторы. Поиск и разработка новых каталитических систем является одной из важнейших задач современной науки. Создание систем с заданным строением позволяет конструировать катализаторы с требуемыми свойствами. Получение биметаллических комплексных солей, как прекурсоров катализаторов, является одним из способов формирования систем с регулярным строением и распределением активных центров. Идея совмещения активных центров, формируемых железом и кобальтом, в составе железно-кобальтового катализатора, ранее реализована в работах [1,2]. В работе [1] синергии железных и кобальтовых активных центров достигли путем термического разложения двойных комплексных солей (ДКС).

Методом термического анализа показано, что термолиз ДКС $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и удаление газообразных продуктов полностью заканчивается к 650°C , что свидетельствует о формировании биметаллической системы. На основании данных РФА и элементного анализа установлено, что катализатор представляет собой сплав CoFe содержащий Co 35.8 мас.%. и Fe 32.1 мас.%, содержание азота после термолиза менее 1%. Образец имеет удельную поверхность $36.4 \text{ м}^2/\text{г}$. Поры щелевидные, средний размер пор $\sim 40 \text{ нм}$.

Каталитические испытания полученного катализатора проводили в двух режимах: без стадии предварительной активации и со стадией активации в проточной установке со стационарным слоем катализатора в температурном диапазоне от 230°C до 310°C, при давлении 2.0 МПа и соотношении газообразных реагентов $\text{H}_2:\text{CO}_2 = 3:1$. Активацию образца проводили в токе водорода при температуре 450°C и давлении 2.0 МПа в течение 1 часа.

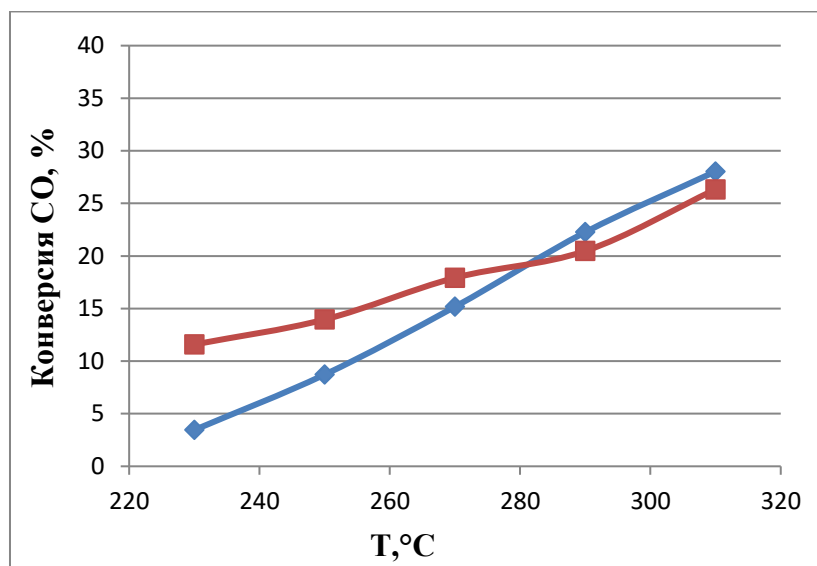


Рис.1. Зависимость конверсии СО (%) от температуры синтеза. Без активации и при активации водородом. ◆- без активации; ■ — активация водородом.

Активация повышает начальную конверсию CO_2 до 11.6%. Однако, при достижении 310°C — конверсия CO_2 одинакова для активированного и не активированного образцов — 26-28% (рис. 1). Селективность образования метана и легких углеводородов $\text{C}_2\text{-C}_4$ составляет не более 16.6% и 4.4%, соответственно. Селективность образования углеводородов C_{5+} снижается с ростом температуры от 78.3% до 53.9%, что превышает селективность при синтезе без активации. При 290°C достигается высокая селективность по СО — 26.7%.

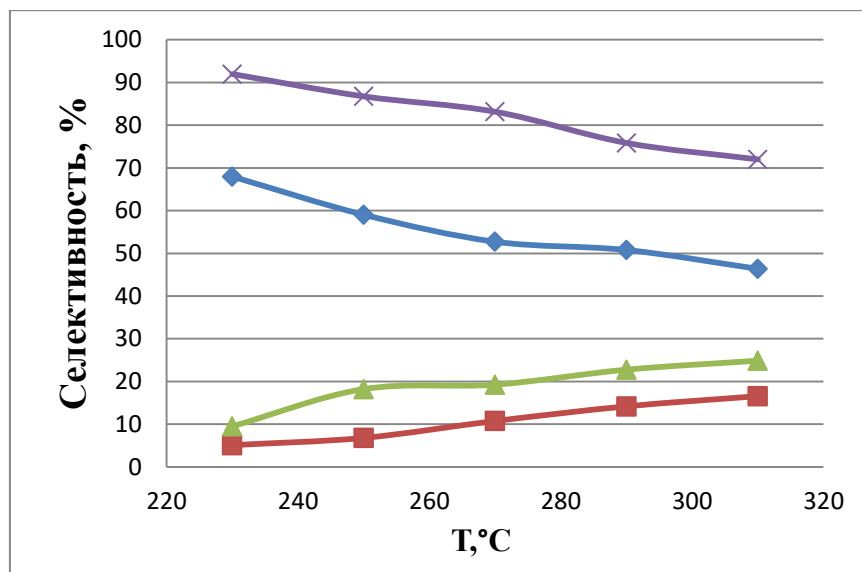


Рис. 2. Зависимость селективности по CH_4 и углеводородам C_{5+} от температуры синтеза. $\blacklozenge$ — селективность по CH_4 без активации; $\blacktriangle$ — селективность по C_{5+} без активации; $\blacksquare$ — селективность по C_{5+} активированного водородом; $+$ — селективность по CH_4 активированного водородом.

Для образца, не подвергнувшегося предварительной активации, селективность по образованию CH_4 с ростом температуры снижается с 68.0 до 46.4%. Зависимости для селективности образования углеводородов $\text{C}_2\text{-C}_4$ и C_{5+} обратные, показатели селективности растут с ростом температуры до 16.8% ($\text{C}_2\text{-C}_4$) и до 20.9% для C_{5+} . Максимум селективности по CO достигается при 270°C 16.8%.

Методом РФА исследовались образцы после каталитических испытаний. Дифрактограммы имели схожий вид, на них зафиксированы рефлексы карбидной фазы — Fe_7C_3 (база данных JCPDS-75-1499) и $\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$ (база данных JCPDS-51-0997), незначительное количество Fe_3O_4 (база данных JCPDS-79-0419) и сплава CoFe. Карбидная фаза является основной активной фазой в синтезе Фишера-Тропша, из чего можно сделать вывод, что на ней протекал процесс поликонденсации с образованием углеродсодержащих соединений с $\text{C} \geq 2$.

Полученные катализаторы представляют собой новый класс катализаторов, которые можно использовать без всей стадии предварительной активации. Также можно отметить возможность управления селективностью процесса путем обработки катализатора водородом. Эффективное преобразование CO_2 в CH_4 и CO дает важную возможность получить ценное сырье для различных промышленно важных реакций, поскольку и CH_4 , и CO широко используются в качестве исходных материалов для синтеза ценных топлив и химических веществ.

Работа выполнена за счет средств Гранта для молодых ученых Мурманской области (Россия) № 134 от 05.03.2023 г., контракта на научные исследования РФ № ФМЭЗ-2022-0017 и Государственного задания ИХХС РАН.

Литература

1. Gosteva A.N. et al. Catalytic Activity of Thermolyzed $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Fe}(\text{CN})_6]$ in CO Hydrogenation Reaction. // *Molecules*. 2021. V. 26. № 13. P. 3782.
2. Svidersky S.A. et al. Hydrogenation of CO_2 over Biochar-Supported Catalysts. // *Petroleum Chemistry* 2023.

ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИИ CO₂ НА ОКСИДЕ МАГНИЯ, МОДИФИЦИРОВАННОГО НИТРАТОМ НАТРИЯ, В МОДЕЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ SEWGS РЕАКЦИИ

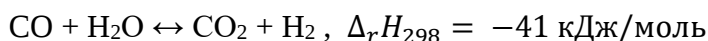
Никulina И.Е.¹, Пахарукова В.П.¹, Потемкин Д.И.^{1,2}, Снытников П.В.¹
**CO₂ SORPTION ON SODIUM NITRATE MODIFIED MAGNESIUM OXIDE AT
MODEL SEWGS REACTION**

¹ *Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск*

E-mail: ikar@catalysis.ru

² *Новосибирский Государственный университет, НГУ, Новосибирск*

В современном мире постепенно реализуется переход на «зеленую» энергетику, способную снизить углеродную нагрузку на окружающую среду, в частности переход на водородную энергетику [1, 2]. Реакция сорбционно-каталитической паровой конверсии СО (Sorption-Enhanced Water-Gas Shift Reaction, SEWGS) является перспективным процессом для получения чистого водорода [3, 4]. Данный подход заключается в проведении паровой конверсии СО совместно с сорбцией CO₂, который образуется в результате реакции, что позволяет не только получать высокочистый водород, но и способствует увеличению его выхода:



Одной из ключевых задач развития процесса SEWGS является разработка сорбентов, способных улавливать и десорбировать CO₂ при температурах 250-300°C в условиях восстановительной среды реакции (H₂, пары H₂O), а также в присутствии СО. Оксид магния MgO является подходящим среднетемпературным сорбентом для улавливания CO₂ [5]. Для повышения сорбционной емкости оксид часто модифицируется солями щелочных металлов, например, нитратом натрия NaNO₃ [6]. В настоящей работе мы исследовали свойства сорбента на основе MgO, модифицированного 10 мол.% NaNO₃ (далее 10NaMg), с точки зрения возможности его использования в процессе сорбционно-каталитической паровой конверсии СО.

Сорбционную динамическую емкость (СДЕ), или сорбционную емкость, определяли, исходя из предположения, что привес в массе образца равен массе поглощенного CO₂, по следующей формуле:

$$\text{СДЕ} = \frac{\Delta m}{44} * 1000 = \frac{m_s - m_s^0}{44} * 1000, \text{ ммоль CO}_2 / \Gamma_{\text{сорб}}, \quad (1)$$

где m_s^0 и m_s — масса образца в начале и в конце стадии сорбции, соответственно, вес.доли, 44 — молярная масса CO₂.

На рис. 1а приведена зависимость сорбционной емкости порошкообразного образца 10NaMg от температуры сорбции и концентрации CO₂ в газовом потоке при 1

атм. Максимальная сорбционная емкость составила 9.6 ммоль $\text{CO}_2/\text{г}_{\text{сорб}}$. Значение было достигнуто при 320°C и содержании CO_2 50 об.%. Увеличение концентрации CO_2 в потоке не привело к заметному увеличению значения СДЕ.

Ранее нами было показано, что в реальных условиях SEWGS [7] при температуре реакции 320°C сорбент дезактивируется в связи с переходом NaNO_3 в Na_2CO_3 . Мы предполагаем, что снижение температуры реакции будет препятствовать такой дезактивации. Одним из способов снижения температуры процесса с сохранением высокой сорбционной емкости является повышение давления. Для проведения экспериментов под давлением сорбент был сформирован во фракцию 1.0-1.25 мм.

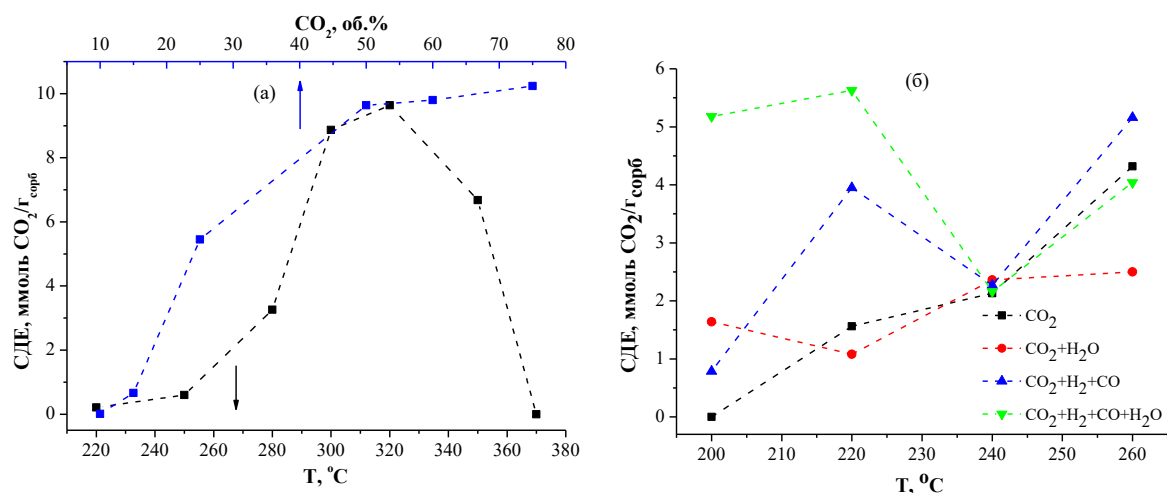


Рис. 1. (а) — Значение СДЕ 10NaMg при различной температуре при атмосферном давлении, 50 об.% CO_2/Ar (черная линия); на 10NaMg при различной концентрации CO_2 , 320°C (синяя линия). Стадии сорбции/десорбции по 2 ч, 1 атм. (б) — Значение СДЕ 10NaMg после сорбции CO_2 из смесей различного состава: 22 или 25 об.% CO_2 , 55 об.% H_2 , 7 об.% CO , N_2 до баланса, 30 об.% $\text{H}_2\text{O}_{\text{пар}}$. 2 ч сорбции, 10 атм.

На рис. 1б показана зависимость СДЕ сорбента в результате сорбции CO_2 из смесей различного состава при 10 атм в диапазоне температур 200-260°C. Состав газовой смеси на выходе из реактора контролировали с помощью газового хроматографа. Видно, что сорбция из смеси, содержащей только 25 об.% CO_2/N_2 , начинается уже при 220°C и увеличивается с ростом температуры. Наличие в составе газовой смеси H_2 , CO и паров воды приводит к заметному росту сорбционной емкости до 5.5 ммоль $\text{CO}_2/\text{г}_{\text{сорб}}$ при температурах 200-220°C. Стоит отметить, что по данным хроматографического анализа наблюдалось снижение концентрации CO_2 при температурах 200-220°C при проведении сорбции из многокомпонентных смесей.

Данные РФА сорбента после сорбции на рис. 2а показали, что по мере увеличения СДЕ появляется фаза MgCO_3 и постепенно увеличивается ее содержание.

Стоит отметить, что при 1 атм значения СДЕ были гораздо ниже достигнутых значений при 10 атм, при этом концентрация CO_2 в потоке газа была выше.

В отдельной серии экспериментов (рис.2б) было показано, что обработка H_2O при 260°C не приводит к изменению в фазовом составе сорбента. В то время как обработка H_2 при 260°C приводит к небольшому восстановлению фазы NaNO_3 до NaNO_2 , которая, вероятно, и приводит к наблюдаемому росту СДЕ при сорбции из многокомпонентной смеси [8].

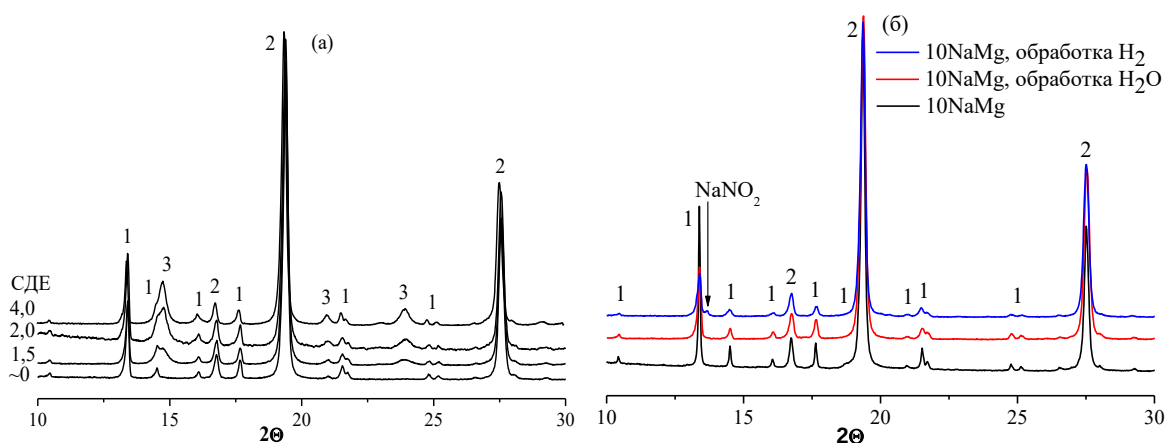


Рис. 2. (а) — Профили порошковой дифракции образца 10NaMg после сорбции 25 об.% CO_2/N_2 при различных значениях СДЕ, ммоль $\text{CO}_2/\Gamma_{\text{сорб}}$. (б) — Профили порошковой дифракции образца 10NaMg до и после обработки 30% $\text{H}_2\text{O}/\text{Ar}$, 260°C , 1 ч, 1 атм или 70% H_2/Ar , 260°C , 1 ч, 1 атм. Указаны рефлексы от кристаллических фаз NaNO_3 (1), MgO (2) и MgCO_3 (3).

Таким образом в работе было показано, что сорбенты на основе MgO , модифицированного NaNO_3 , являются подходящими сорбентами для использования в реакции сорбционно-каталитической паровой конверсии CO при температурах $200\text{--}260^\circ\text{C}$ и давлении 10 атм.

Работа выполнена в рамках бюджетного финансирования ИК СО РАН (проект № АААА-А21-121011390009-1).

Литература

1. Arutyunov V., Semenov N.N. // Academia letters. 2021. DOI: 10.20935/AL3692
2. Apostolou D., Xydis G. // Renewable Sustainable Energy Reviews. 2019. V. 113. P. 109292.
3. Hwang B.W., Lim J.H., Chae H.J. et al. // Process Safety and Environmental Protection. 2018. V. 116. P. 219.

4. Bang G., Kim K-M., Jin S. et al. // Chemical Engineering Journal. 2022. V. 433. P. 134607.
5. Dunstan M.T., Donat F., Bork A.H. et al. // Chemical Reviews. 2021. DOI: 10.1021/acs.chemrev.1c00100
6. Harada T., Simeon F., Hamad E. et al. // Chemistry of Materials. DOI: 10.1021/cm503295g
7. Gorlova A.M., Karmadonova I.E., Derevshikov V.S. et al. // Catalysis in Industry. 2022. V. 14. P. 349.
8. Gao W., Vasiliades M. A., Damaskinos C. M. et al. // Environmental Science & Technology. 2021. V. 55. P. 4513.

**МЕМБРАННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ CO₂ ИЗ ДЫМОВЫХ ГАЗОВ:
МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА С УЧЁТОМ ПРИСУТСТВИЯ ПАРОВ ВОДЫ**

Мирошниченко Д.В., Шалыгин М.Г., Баженов С.Д.

**MEMBRANE CO₂ CAPTURE FROM FLUE GASES: PROCESS SIMULATION
WHILE ACCOUNTING THE PRESENCE OF WATER VAPOR**

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва

E-mail: dmiroshnichenko@ips.ac.ru

Несмотря на продолжающиеся усилия по внедрению технологий возобновляемой энергетики с целью замены ископаемого топлива, спрос на углеводородную энергию остаётся стабильно высоким, в результате чего глобальные выбросы CO₂ продолжают расти [1].

Мембранное газоразделение по сравнению с технологией абсорбционного извлечения CO₂ с применением аминов обладает рядом преимуществ: простота обслуживания, компактность, легкая масштабируемость, экологичность и возможность работать исключительно с использованием электричества. Мембраны также хорошо подходят для комбинирования с другими методами разделения. Основной проблемой, связанной с применением мембранной технологии для улавливания CO₂ из дымовых газов, является низкое давление исходного газового потока, вследствие чего движущая сила процесса невелика. Компримирование потока дымовых газов крайне энергозатратно из-за его высокой величины (сотни м³/с), поэтому в большинстве случаев рассматривается применение вакуума, сдувки или их комбинации в дренажном канале.

В данной работе было проведено моделирование процесса извлечения CO₂ из дымовых газов электростанции с применением вакуумной одноступенчатой схемы. Расчеты проводили для широкого спектра серийно выпускаемых газоразделительных мембран для двух способов организации потоков в мембранном модуле, чтобы оценить их потенциал применения в этой задаче.

При моделировании процесса извлечения CO₂ из дымовых газов ТЭЦ были рассмотрены полимерные газоразделительные мембраны на основе полидиметилсилоксана (PDMS), поливинилтриметилсилана (PVTMS), полифениленоксида (PPO), ацетата целлюлозы (CA), полисульфона (PSf), тетрабромполикарбоната (ТВРС) и полиимида P84.

Учитывая, что содержание паров воды и CO₂ в дымовых газах сопоставимы, а также высокую проницаемость мембран для водяного пара, в модели рассматривалось разделение трехкомпонентной смеси N₂/CO₂/H₂O (69.3 : 12.7 : 18 мол%, соответственно) при режимах поперечного тока и противотока в мембранном модуле (рис. 1).

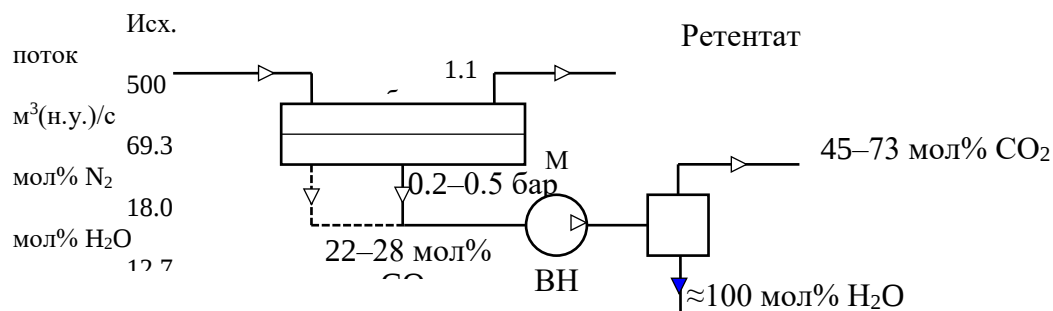


Рис. 1. Схема мембранного процесса извлечения CO_2 из дымовых газов, используемая для моделирования: сплошная линия — режим поперечного тока; пунктирная линия — режим противотока (К — конденсатор, ВН — вакуумный насос и ММ — мембранный модуль) [2].

Результаты моделирования показывают, что высокопроницаемые мембраны обеспечивают схожие показатели процесса разделения, несмотря на значительные различия в селективности CO_2/N_2 и $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$. Среди высокопроницаемых мембран наименьшая площадь требуется при использовании мембран на основе PDMS, PVTMS и PPO, а также Polaris Gen-1.

При разработке мембранного извлечения CO_2 из дымовых газов необходимо учитывать, что высокая проницаемость мембран по CO_2 является более важной, чем высокая селективность по соотношению CO_2/N_2 . Присутствие паров воды в дымовых газах обеспечивает более высокий перенос CO_2 через мембрану за счет его разбавления в пермеате. Режим поперечного тока показывает более эффективное извлечение CO_2 , чем режим противотока из-за более равномерного профиля концентрации водяного пара над мембраной, что способствует разбавлению CO_2 в пермеате по всей площади модуля.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИХХС РАН.

Литература

1. Olivier, J., Janssens-Maenhout, G., Peters, J. Trends in Global CO_2 Emissions: 2012 Report; PBL Netherlands Environmental Assessment Agency: The Hague, The Netherlands, 2012.
2. Miroshnichenko D., Shalygin M., Bazhenov S. // Membranes. 2023. V. 13. P. 692.

ГИДРИРОВАНИЕ CO₂ В ЖИДКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ
Снатенкова Ю.М., Матиева З.М., Колесниченко Н.В.
HYDROGENATION OF CO₂ TO LIQUID HYDROCARBONS

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва

E-mail: snatenkova@ips.ac.ru

В связи с проблемой глобального потепления и принятием многими странами Киотского соглашения, ограничивающего объем выброса диоксида углерода в атмосферу Земли, резко повысился интерес к возобновляемым источникам энергии. Используя нефть, уголь, природный газ и биомассу, достичь сокращения выбросов диоксида углерода невозможно, так как в любом случае он выделяется при сжигании или иных типах конверсии входящего в их состав углерода. Между тем, диоксид углерода может служить дешевым, безопасным и возобновляемым источником углерода для получения органических соединений [1]. Однако CO₂ является очень стабильной молекулой ($\Delta G_0 = -396$ кДж/моль). Реакции с участием CO₂ оказываются термодинамически разрешенными при использовании H₂ в качестве сорреагента, поэтому гидрирование CO₂ является наиболее простым методом прямого превращения CO₂ в такие ценные продукты, как метанол (MeOH) [2], диметиловый эфир (ДМЭ) [3]. Большой интерес представляет получение углеводородов (УВ) напрямую из диоксида углерода как способ вовлечения CO₂ в химическое взаимодействие и одновременно возможность получить компоненты синтетического топлива с использованием каталитических систем, в которых сочетаются Cu-, Zn-, Cr-содержащие оксидные катализаторы и цеолиты типа HZSM-5 [4]. В опубликованных результатах при высокой селективности по отношению к C₂₊-УВ стоит отметить невысокий выход C₅₊-УВ [5].

В данной работе исследован прямой синтез жидких УВ из CO₂ и H₂ на Oх-Zeo-комбинированных бифункциональных катализаторах, в состав которых входят Zn-, Cu/Zn- и Zn/Cr-оксидные катализаторы получения оксигенатов из CO_x и H₂ и катализатор синтеза УВ Zn/HZSM-5. Реакцию проводили на микропилотной установке с рециркуляцией отходящих газов при температуре 340-400°C и давлении 10 МПа.

На примере комбинированного катализатора ZnAlO_x/цеолит было показано, что природа цеолита оказывает значительное влияние на физико-химические и каталитические свойства исследуемых катализаторов в гидрировании CO₂ в смесь C₅₊-УВ. Цеолит ИК-17-1, отличающийся большим количеством сильных кислотных центров, показывает наибольшую селективность по жидким УВ, а также повышенное содержание ароматических УВ в составе полученного жидкого продукта (табл. 1). При проведении реакции гидрирования CO₂ в режиме циркуляции (рис. 1) повышается конверсия CO₂,

заметно снижается содержание СО в газовой фазе и повышается выход C_{5+} -УВ. Рост конверсии CO_2 , по-видимому, связан с тем, что в результате рециркуляции образующийся СО поступает на вход реактора, смещая химическое равновесие в сторону образования оксигенатов, что приводит к интенсификации процесса гидрирования CO_2 .

Таблица 1. Гидрирование CO_2 на комбинированных бифункциональных катализаторах в проточном режиме

Катализатор	X_{CO_2} , %	Селективность (по С), мас. %					Групповой УВ состав, мас. %				
		СО	MeOH	C_1	C_2 - C_4	C_{5+}	изо-алканы	н-алканы	нафтены	алкены	арены
ZnAlO _x /CBV80	32	91	2	2	3	2	73	8	1	8	10
ZnAlO _x /CBV300	21	84	4	3	6	3	77	7	2	9	5
ZnAlO _x /ИК-17-1	17	71	13	2	7	7	66	8	2	10	14

Примечание: ИК-17-1 ($SiO_2/Al_2O_3=37$, ОАО «НЗХК», Россия), CBV ($SiO_2/Al_2O_3=80, 300$, «Zeolyst», США).

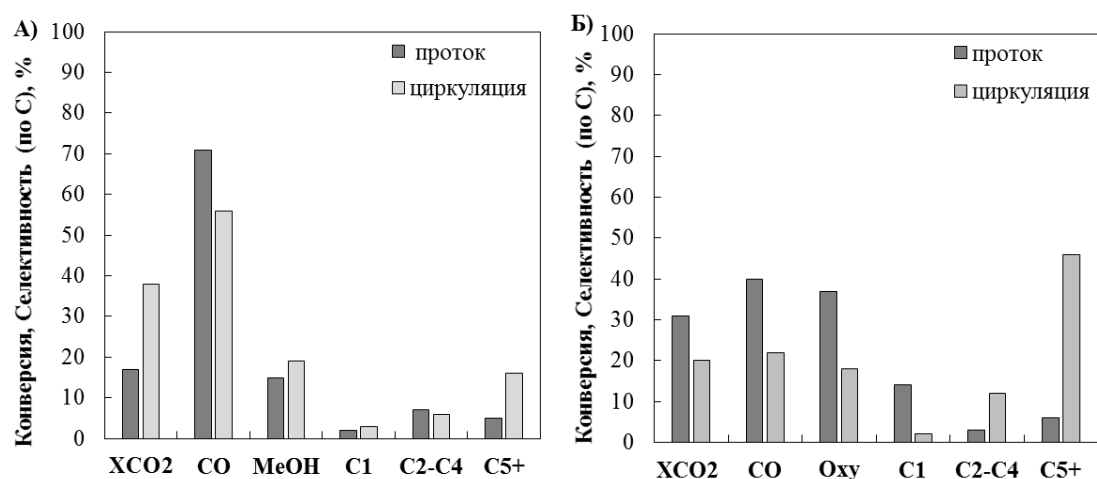


Рис. 1. Гидрирование CO_2 на катализаторах ZnAlO_x/ИК-17-1 (А) и CuZn-Al₂O₃/2ZnИК-17-1 (Б) в проточном и циркуляционном режимах.

Для повышения селективности комбинированного катализатора по C_{5+} -УВ в цеолит ИК-17-1 был введен цинк (2 мас.%), а в качестве Ох-компонента были использованы Cu/Zn- и Zn/ Cr-оксидные катализаторы, которые на сегодняшний день являются основными катализаторами синтеза MeOH из CO_x . С целью повышения

глубины конверсии метанола в более реакционноспособный ДМЭ Ох-компоненты были смешаны с Al_2O_3 в соотношении 1:2 по массе [6]. Это привело к повышению C_{5+} -селективности до 47 мас.% (по углероду или до 78 мас.% от общего количества УВ) на катализаторе $\text{CuZn}/2\text{ZnИК-17-1}$ и до 50 мас.% (по углероду или до 80 мас.% от общего количества УВ) на катализаторе $\text{ZnCr}/2\text{ZnИК-17-1}$ (рис. 2). При этом в составе жидкого продукта повысилось содержание изо-алканов от 69 до 76 мас.%, а содержание аренов снизилось в два раза с 12 до 6 мас.%. Показано, что наиболее оптимальной температурой для гидрирования CO_2 на катализаторе $\text{CuZn}/2\text{ZnИК-17-1}$ является 340°C , а на катализаторе $\text{ZnCr}/2\text{ZnИК-17-1}$ — 380°C . Определена оптимальная схема загрузки комбинированных катализаторов в виде физической смеси обоих компонентов с соотношением 1:1 по массе.

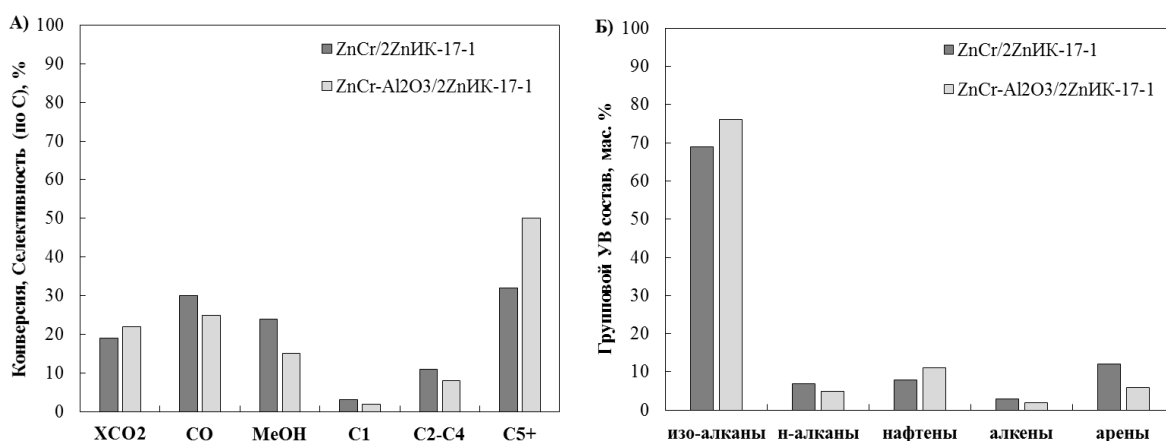


Рис. 2. Гидрирование CO_2 на катализаторах $\text{ZnCr}/2\text{ZnИК-17-1}$ и $\text{ZnCr-Al}_2\text{O}_3/2\text{ZnИК-17-1}$ в циркуляционном режиме.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИНХС РАН.

Литература

1. Jiang X., Nie X., Guo X. et al. // Chem Rev. 2020. V. 120. P. 7984.
2. Ren H., Xu C.H., Zhao H.Y. et al. // J. Ind. Eng. Chem. 2015. V. 28. P. 261.
3. Álvarez A., Bansode A., Urakawa A. et al. // Chem.Rev. 2017. V. 117. P. 9804.
4. Matieva Z.M., Kolesnichenko N.V., Snatenkova Yu.M. et al. // J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 2023. V. 147. P. 104929.
5. Nimlos C.T., Nash C.P., Dupuis D.P. et al. // ACS Catal. 2022. V. 12. P. 9270.
6. Кипнис М.А., Самохин П.В., Белостоцкий И.А., Туркова Т.В. // Катализ в промышленности. 2017 Т. 17. № 6. С. 442.

МОДЕЛИРОВАНИЕ СХЕМ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАНОЛА ИЗ ДЫМОВЫХ ГАЗОВ ТЕПЛОЭЛЕКТРОСТАНЦИЙ И ГАЗОПЕРЕКАЧИВАЮЩИХ АГРЕГАТОВ

Афокин М.И., Старожицкая А.В., Галанова Е.Г., Баженов С.Д.

SIMULATION OF METHANOL PRODUCTION FROM FLUE GASES OF THERMAL POWER PLANTS AND GAS PUMPING UNITS

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва

E-mail: m_afokin@ips.ac.ru

Одним из основных загрязнителей атмосферы, которые наносят значительный ущерб экологическому состоянию, является углекислый газ, источником которого также могут быть дымовые газы, выбрасываемые тепловыми электростанциями (ТЭС). В России насчитывается более 370 крупных ТЭС, суммарной установленной мощностью около 163.5 ГВт. В качестве энергоносителя в европейской части России для работы тепловых электростанций преимущественно используют природный газ, для Сибирского и Дальневосточного федеральных округов характерно применение угля, попутного нефтяного газа, коксового газа или торфа. Доля таких электростанций составляет около 25% [1]. Кроме того, в России, как в газодобывающей стране, развита сеть газовых транспортных линий, поэтому в общую картину загрязнения атмосферы CO_2 значительный вклад вносят газоперекачивающие агрегаты (ГПА). По состоянию на 2020 г. на территории России действовало 3781 газоперекачивающих агрегатов, суммарной мощностью 46.8 млн. кВт [2].

Одним из способов снижения выбросов CO_2 является его концентрирование и переработка в ценные продукты нефтехимии, например, метанол, жидкие углеводороды, полимочевину. Наиболее перспективным и развивающимся является направление переработки CO_2 в метанол.

В настоящей работе проведено моделирование технологических схем переработки дымовых газов ТЭС и ГПА в метанол, а также оценка их энергетической эффективности и углеродного следа (УС). Состав дымовых газов ТЭС определяет тип используемого энергоносителя: природный газ и угольная крошка. Дымовые газы ТЭС, работающей на природном газе, и ГПА схожи по своему составу, но имеют различную температуру потока — 150°C и 410°C , соответственно.

Расчет энергетических затрат и снижение углеродного следа при работе ТЭС проведен для двух схем. Схема 1 включает в себя стадии выделения CO_2 из дымовых газов методом аминовой очистки, электролиз воды, синтез метанола из CO_2 и H_2 на медь-цинковом катализаторе в проточно-циркуляционном режиме работы адиабатического реактора, выделение метанола товарного качества (рис. 1). Схема 2 аналогична, но

предполагает получение метанола из синтез-газа, который образуется на стадии обратной реакции водяного газа (рис. 2). Схема 3 для переработки дымовых газов ГПА включает в себя стадии компримирования дымовых газов, выделения CO_2 с использованием высокотемпературного адсорбента, высокотемпературный электролиз смеси $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ с получением синтез-газа, синтез метанола и его выделение товарного качества (рис. 3).

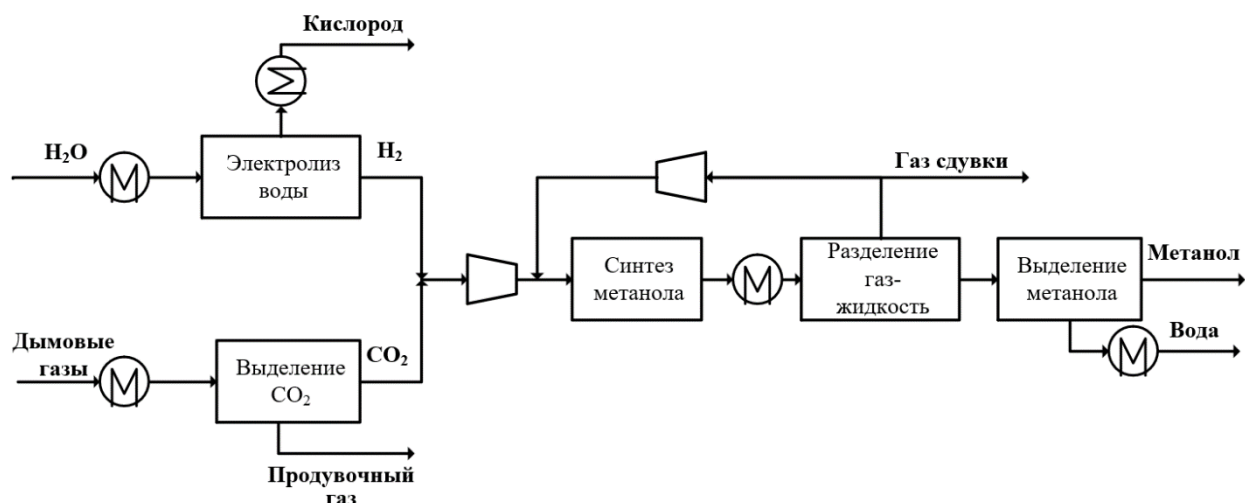


Рис. 1. Блок-схема переработки дымовых газов тепловой электростанции в метанол, включающая стадии выделения CO_2 , электролиза воды, синтеза метанола (схема 1).

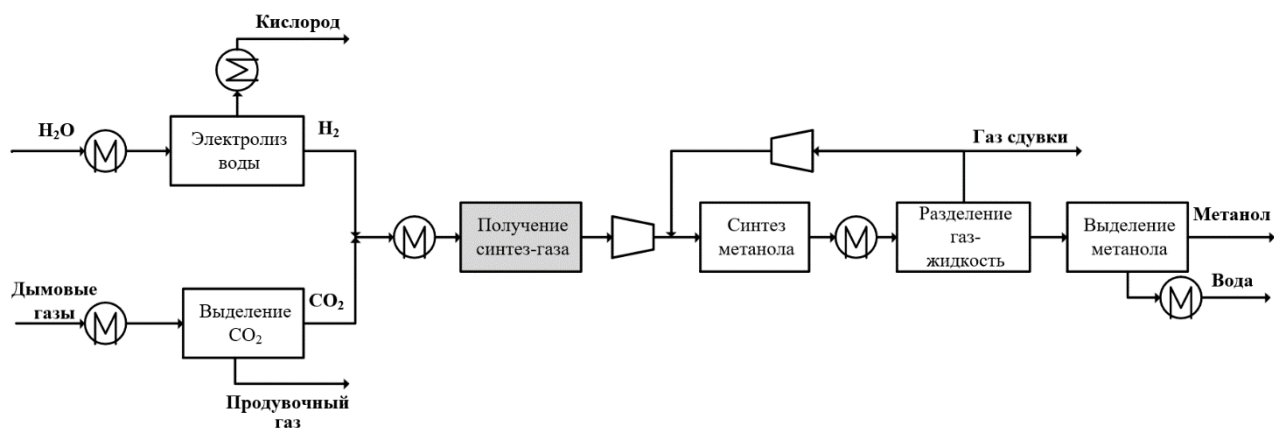


Рис. 2. Блок-схема переработки дымовых газов тепловой электростанции в метанол, включающая стадии выделения CO_2 , электролиза воды, получения синтез-газа по обратной реакции водяного газа, синтеза метанола (схема 2).

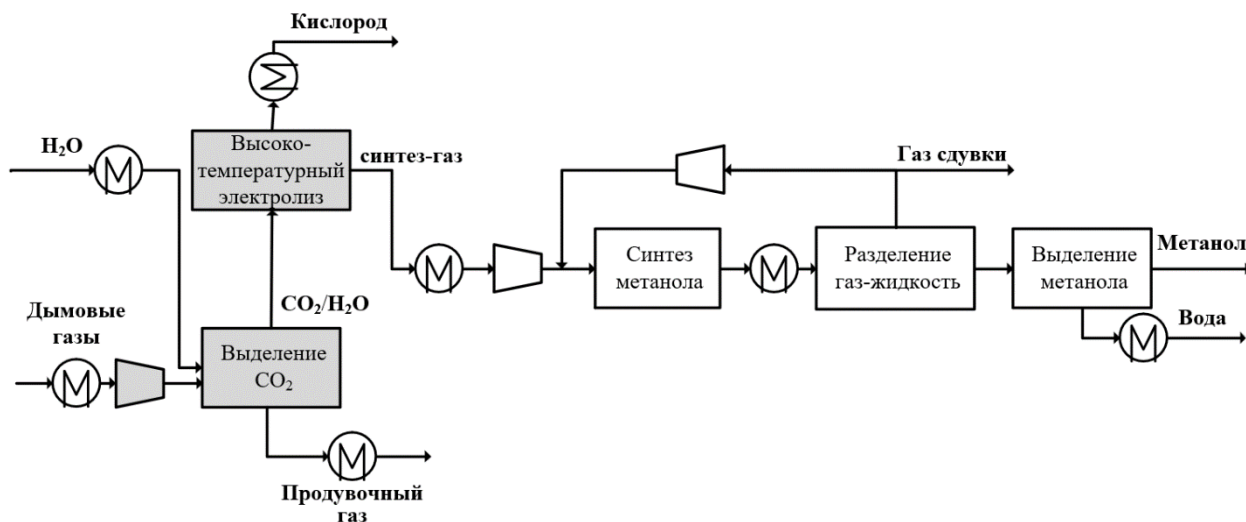


Рис. 3. Блок-схема переработки дымовых газов газоперекачивающего агрегата в метанол, включающая стадии выделения CO_2 с использованием высокотемпературного адсорбента, высокотемпературный электролиз смеси $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ с получением синтез-газа, синтеза метанола (схема 3).

При расчете энергоэффективности установлено, что наибольшее потребление тепла в схемах 1 и 2 характерно для стадии выделения CO_2 , в частности, при работе колонны регенерации абсорбента. В целом удельные энергетические характеристики Схем 1 и 2 близки. С целью снижения потребления внешней тепловой энергии проведена оптимизация схем путем рекуперации части тепловой энергии, что позволило снизить суммарные затраты внешнего источника тепла на 28.5 % — с 7.0 до 5.0 кВт·ч/кг_(метанола), затраты оборотной воды на 18 % — с 10.6 до 8.7 кВт·ч/кг_(метанола).

Для схем 1 и 2 также проведен расчет показателей при использовании в качестве исходного газа дымовых газов ТЭС, работающей на угле, характеризующимися более высоким содержанием CO_2 . Установлено, что при использовании в качестве энергоносителя для ТЭС угля в сравнении с природным газом происходит снижение энергозатрат — как внешнего подвода тепла (на 32%), так и отвода тепла (на 41%), но в то же время увеличивается углеродный след технологии с 10.0–10.2 кг_(CO_2)/кг_(метанола) для сырья на основе природного газа и 13.1–13.5 кг_(CO_2)/кг_(метанола) для угля. Основной вклад в общий углеродный след технологии вносят выбросы CO_2 в результате выработки электричества, а в технологическую составляющую углеродного следа — выбросы CO_2 после стадии его выделения из дымовых газов.

Дымовые газы газоперекачивающих агрегатов по своему составу близки к дымовым газам ТЭС, работающей на природном газе, но характеризуются более высокой температурой — 410°C. Для них было проведено моделирование схем 2 и 3 и расчет

основных показателей. В случае схемы 2 установлено, что увеличение температуры исходного потока приводит к существенному увеличению затрат охлаждающей воды. В случае использования схемы, включающей стадии высокотемпературной адсорбции CO_2 и высокотемпературного электролиза при генерации насыщенного пара (схема 3) удается достичь увеличения КПД процесса до с 37.7% (в случае схемы 2) до 90.1%, но при этом отмечается значительное увеличение углеродного следа до 13.7 $\text{кг}(\text{CO}_2)/\text{кг}(\text{метанола})$ за счет увеличения затрат на электроэнергию.

Работа выполнена за счет средств государственного задания ИХХС РАН (FFZN-2022-0004 Улавливание и утилизация диоксида углерода № 1022090100031-1-1.4.3).

Литература

1. Системный оператор единой энергетической системы. Отчет о функционировании ЕЭС. <https://www.so-ups.ru/functioning/tech-disc/tech-disc-ups/>.
2. Справочник «Газпром в цифрах 2016–2020» Отчет ПАО «Газпром» за 2020 г. С.52.

ПНБИ-О МЕМБРАНЫ ДЛЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО РАЗДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДСОДЕРЖАЩИХ СМЕСЕЙ

Борисов И.Л.¹, Пономарев И.И.², Анохина Т.С.¹

PNBI-O MEMBRANES FOR HIGH TEMPERATURE SEPARATION OF HYDROGEN-CONTAINING MIXTURES

¹ *Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва*

² *Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва*

E-mail: boril@ips.ac.ru

В настоящее время актуальным направлением водородной энергетики является использование высокопотенциального тепла, вырабатываемого высокотемпературными газоохлаждаемыми ядерными реакторами (ВТГР), для производства водорода методами паровой конверсии или термического разложения (пиролиза) метана, обеспечивающих декарбонизацию углеводородных энергоносителей. В процессе пиролиза метана образуется водород и сажа (более 800°C), а в случае конверсии метана — синтез-газ (менее 800°C) с последующим получением смеси H₂ и CO₂ реакцией водяного сдвига (200-350°C). Так как эффективное проведение газохимических процессов не позволяет достигать 100% конверсии за один проход, актуальной задачей является выделение водорода из реакционной смеси при температурах близких к условиям проведения процесса. Существующие на сегодняшний день коммерческие полимерные мембраны могут решать задачу выделения водорода из таких смесей. Однако их недостаточная термостойкость и гидролитическая стабильность требуют охлаждения и осушки газового потока до температур ниже 100°C. После отделения требуемого компонента газовый поток необходимо повторно нагревать для подачи в реактор, что приводит к дополнительным эксплуатационным затратам.

Решением данной проблемы может являться разработка новых газоразделительных мембран на основе полинафтоиленбензимидазолов (ПНБИ), которые обладают предельно высокими для органических полимеров значениями термостойкости (до 400°C), огнестойкости (КИ: 50—95), высокой химической, гидролитической и радиационной стабильностью, высокой механической прочностью (E: 1.9—2.8 ГПа), а также хорошими пленкообразующими свойствами.

Совместные исследования, проведенные в ИНХС РАН и ИНЭОС РАН, показали, что ПНБИ обладают и перспективными газоразделительными характеристиками. Так для ПНБИ-О (см. Рис. 1) величина коэффициента проницаемости по водороду при 35°C составляет 13-15 Баррер, при селективности разделения пар газов H₂/CH₄ — 330 и H₂/CO₂ — 4.7, что превышает известные характеристики полимеров, используемых для промышленных мембран.

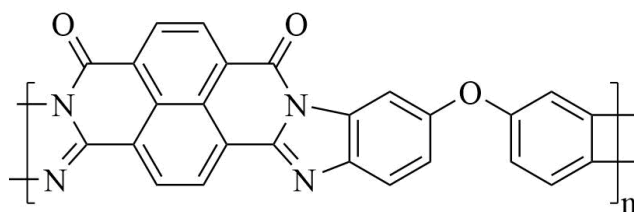


Рис. 1. Химическая структура ПНБИ-О.

Гидролитическая и термическая стойкость материалов ПНБИ позволяет проводить разделение газообразных продуктов пиролиза метана при повышенных температурах в присутствии паров воды.

В докладе будут представлены результаты исследований коллектива ИНХС РАН и ИНЭОС РАН, в ходе которых были разработаны композиционные мембраны с тонким селективным слоем ПНБИ-О, перспективные для выделения водорода из высокотемпературных газовых потоков.

Работа выполнена в рамках Государственного Задания ИНХС РАН.

**ПОИСК НОВЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ЭЛЕКТРОМЕДИАТОРОВ ОКИСЛЕНИЯ
СЕРОВОДОРОДА ДО СЕРЫ И ВОДОРОДА**

Бурмистрова Д.А., Смолянинов И.В., Берберова Н.Т.

**SEARCH FOR NEW ORGANIC ELECTROMEDIATORS FOR THE OXIDATION
OF HYDROGEN SULFIDE TO SULFUR AND HYDROGEN**

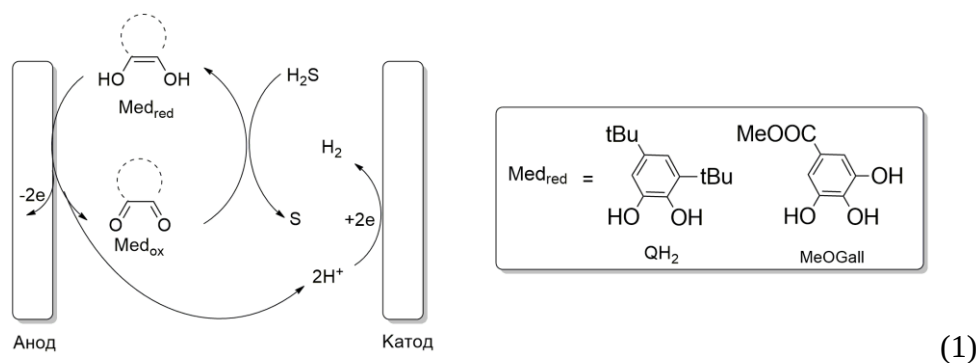
Астраханский государственный технический университет, Астрахань

E-mail: burmistrova.da@gmail.com

Непрерывный рост объемов производства сероводорода из нефти и природного газа обусловлен увеличением доли процессов углубленной переработки тяжелой нефти [1]. В связи с этим, перед химиками-технологами ставится задача по поиску новых направлений использования H_2S . Наиболее распространенным процессом на газо- и нефтеперерабатывающих заводах является процесс Клауса, в ходе которого получают серу [2]. Однако, в качестве побочного продукта образуется вода, а не водород, что экономически нецелесообразно. Выгодной альтернативой может быть производство серы и водорода путем электрохимического разложения H_2S , позволяющего одновременно утилизировать токсичный промышленный отход и генерировать энергетически ценный водород [3]. В настоящее время в качестве сырья для получения водорода при разработке топливных элементов преимущественно применяется метан. Сероводород также может рассматриваться как источник получения водорода низкой стоимости, поскольку для генерации H_2 из H_2S требуется только 20.6 кДж/моль по сравнению с паровой конверсией метана (63.2 кДж/моль) и электролизом воды (285.8 кДж/моль). Более того, применению H_2S в синтезе органических производных серы практически не уделяется должного внимания несмотря на то, что органические соединения серы широко применяются в промышленности, сельском хозяйстве и особенно медицине, т.к. входят в состав 25% всех зарегистрированных лекарственных средств [4].

В работе исследована реакция электрохимического разложения сероводорода на серу и водород в присутствии органических «зеленых» редокс-медиаторов Med_{red} (метилового эфира галловой кислоты ($MeOGall$)), 3,5-ди-*трет*-бутилпирокатехина (QH_2)) в гальваностатических условиях ($I = 6$ мА, стеклоуглеродные (СУ) электроды, 4 ч) в среде органических растворителей. Непрямая активация H_2S в присутствии электрохимически окисленной формы Med_{ox} протекает в условиях снижения анодного перенапряжения электродного процесса по сравнению с прямым окислением сероводорода на аноде на 0.4-1.0 В (схема 1). Следовательно, применение регенерируемых медиаторных систем значительно снизит энергозатраты на процесс разложения сероводорода и проведение органического синтеза в случае использования

субстратов. Рассматриваемые редокс-медиаторы выступают по отношению к H_2S дегидрирующими агентами, поэтому образующийся в электрохимической ячейке H^+ не только восстанавливается на катоде до целевого молекулярного водорода, но и участвует в процессе регенерации электромедиатора (схема 1).



Проведена сравнительная оценка влияния органических растворителей (ацетонитрил, N-метилпирролидон (N-МП), пропанол-2 (ИПС), 1,1,1,3,3,3-гексафторизопропанол (ГФИП) на процесс электрохимического разложения H_2S в присутствии метилового эфира галловой кислоты в качестве редокс-медиатора (табл. 1). Сероводород в реакцию вводили в виде раствора в N-метилпирролидоне. Целесообразность использования N-МП в качестве одного из компонентов реакционной среды подтверждается его высокой поглотительной способностью по отношению к H_2S , что нашло применение в промышленном процессе абсорбционной очистки природного газа «Purisol» [5].

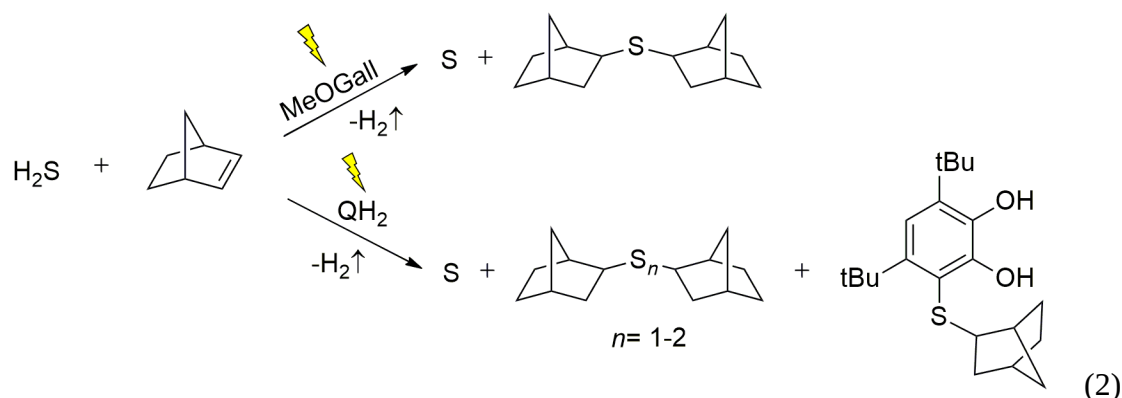
Таблица 1. Влияние растворителей на выход элементарной серы в ходе электролиза H_2S (0.1 M) в присутствии MeOGall (0.02 M) (СУ-электроды, $I = 6$ мА, $\tau = 4$ ч).

№	Растворитель	Выход серы, %	Выход серы, ммоль
1	Ацетонитрил	15	0.22
2	Ацетонитрил + N-МП (1:1 об.)	42	0.60
3	Этанол	8	0.12
4	ИПС + ГФИП (1:1 об.)	10	0.15

Для получения серы (42%) и водорода наиболее подходящей оказалась смесь апротонных растворителей «ацетонитрил + N-метилпирролидон». В случае проведения электролиза в этаноле или в смеси изопропанола и его фторированного аналога были получены сопоставимые значения выхода серы (8-10%).

Помимо этого, были рассмотрены электрохимические превращения H_2S в присутствии редокс-медиаторов и субстратов (норборнена, 3-бутен-1-ола) с целью

получения продуктов гидротиилирования ненасыщенных соединений. В электролизе с участием норборнена и MeOGall в ходе активации H_2S в качестве основных продуктов реакции образуются сера и водород, а также динорборнилсульфид (схема 2).



В свою очередь, в продуктах электролиза H_2S в присутствии QH_2 и норборнена помимо продуктов гидротиилирования алкена отмечается образование продуктов S-функционализации медиатора, что согласуется в ранее полученными результатами [6]. В случае 3-бутен-1-ола не зафиксировано формирование продуктов тиилирования ненасыщенного спирта: H_2S разлагается до серы и водорода, не вступая в реакцию с органическим субстратом.

Таким образом, разработка медиаторных способов превращения H_2S в водород и серу является перспективным направлением для нефтегазовой и нефтехимической отрасли. Предлагаемые подходы позволят утилизировать нежелательный техногенный отход в практически полезные сероорганические соединения и водород как ценное топливо.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23-13-00201).

Литература

1. De Crisci A.G., Moniri A., Xu Y. // International Journal of Hydrogen Energy. 2019. V. 44. P. 1299.
2. Pudiac A., Rezaei M., Signorini V. et al. // Separation and Purification Technology. 2022. V. 298. P. 121448.
3. Startsev A N. // Russian Chemical Bulletin Int. Ed. 2017. V. 66. P. 1378.
4. Ilardi A., Vitaku E., Njardarson J. T. // Journal of Medicinal Chemistry. 2014. V. 57. P. 2832.
5. Gas purification. 5th ed. by Arthur Kohl, Richard Nielsen. Gulf Publishing Company, Houston, Texas, 1997.
6. Burmistrova D.A., Smolyaninov I.V., Berberova N.T., et al. // ChemistrySelect. 2020. V. 5 (45). P. 14515.

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ
ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОГО ПИРОЛИЗА СЕРОВОДОРОДА В СРЕДЕ
РАЗЛИЧНЫХ ИНЕРТОВ**

Денисов Ю.С.^{1,2}, Обрывалин М.В.^{1,2}, Субботин Д.И.^{1,2}

**THERMODYNAMIC ESTIMATION OF PLASMA-CHEMICAL PYROLYSIS OF
HYDROGEN SULFIDE IN THE VARIOUS INERTS**

¹ *Институт Электрофизики и Электроэнергетики РАН, Санкт-Петербург*

E-mail: yra-denisov2001@yandex.ru

² *Санкт-Петербургский государственный Технологический Институт (Технический
Университет), Санкт-Петербург*

Сероводород (H_2S) относится к соединениям, образующимся в нефтехимическом, углехимическом производстве. Количество его в значительной степени зависит от состава нефти и глубины ее переработки. Значительное количество сероводорода образуется в процессе гидроочистки различных нефтяных фракций. Дальнейшая его переработка на НПЗ осуществляется в элементарную серу и, затем в серную кислоту. По мере изменения структуры промышленного применения серной кислоты, требуется изменение способа переработки сероводорода. Сероводород содержит в своем составе значительное количество водорода, таким образом он может стать его источником в ближайшей перспективе.

Можно предположить реализацию пиролиза сероводорода при высоких температурах. Стандартная энтальпия образования его равна -21 кДж/моль (-618 кДж/кг), что меньше чем у большинства других распространенных гидридов.

Одним из способов нагрева сероводорода можно рассматривать электродуговой плазменный метод. При использовании электродуговых плазмотронов необходимо предотвратить образование непосредственно в приэлектродной зоне, т.к. это может привести к нарушению устойчивой работы плазмотрона и плазмохимического процесса в общем. Для этой цели целесообразно использовать защитный газ, например, аргон.

В ИЭЭ РАН разрабатываются мультигазовые плазмотроны, работающие на смесях газов и паров различного состава. В данном разделе представлен предварительный термодинамический расчет плазменного пиролиза сероводорода с различными защитными газами, необходимый для проектирования нового высоковольтного плазмотрона и плазмохимической установки для него.

На первом этапе расчета анализировалась зависимость состава продуктов пиролиза смеси сероводород-аргон (массовое соотношение 1/1) от температуры. На рис. 1 представлена зависимость состава от температуры.

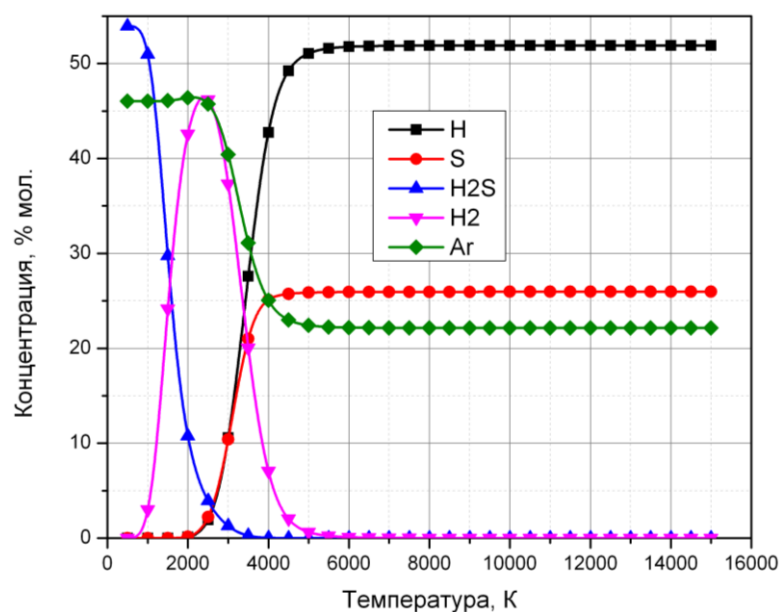


Рис. 1. Зависимость состава продуктов пиролиза смеси сероводорода и аргона от температуры.

Как можно видеть из рисунка при повышении температуры содержание сероводорода быстро снижается до нуля при 4000K. Указанная температура относительно легко может быть достигнута при использовании электродуговых плазмотронов.

На рис. 2 представлена зависимость состава продуктов пиролиза от удельного расход аргона (кг/кг сероводорода) при температуре 4000K.

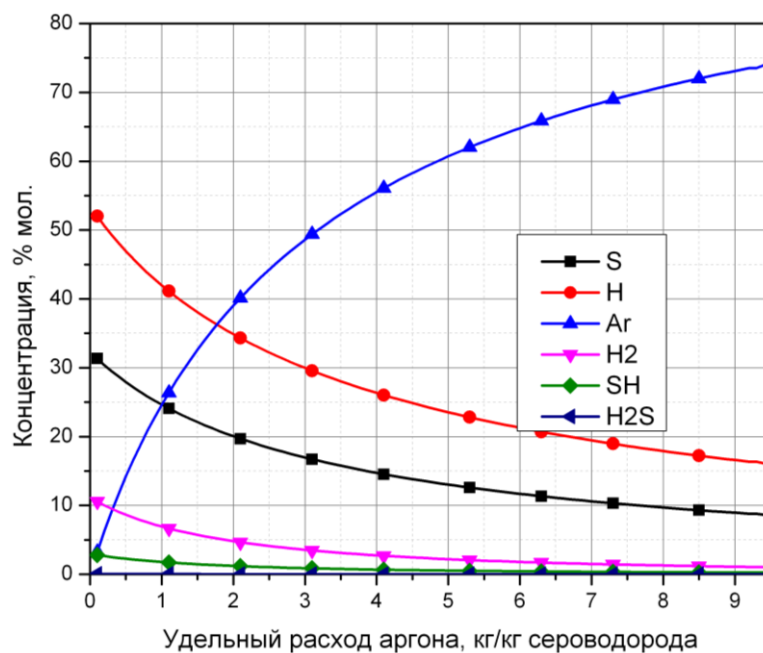


Рис. 2. Зависимость состава продуктов пиролиза смеси сероводорода и аргона от удельного расхода аргона.

Как можно видеть из рис. 2 содержание всех компонентов кроме аргона снижается, что свидетельствует о незначительном влиянии удельного расхода аргона на состав продуктов реакции. Удельные соотношения плазмообразующих компонентов должны определяться из конструктивных возможностей плазмотрона и экономической целесообразности.

Для массового соотношения сероводород/аргон = 1 и температуры 4000 К энергетические параметры процесса будут следующими: удельные энергозатраты на 1 кг плазмообразующей смеси (энтальпия плазмы) — 12.9 МДж/кг, удельные энергозатраты на 1 кг сероводорода — 25.8 МДж/кг, удельные энергозатраты на 1 кг произведенного метана — 439 МДж/кг.

Рассмотрим подобный расчет для другого защитного газа, азота. На рис. 3 представлена зависимость состава продуктов реакции от температуры при массовом соотношении сероводород/азот = 1.

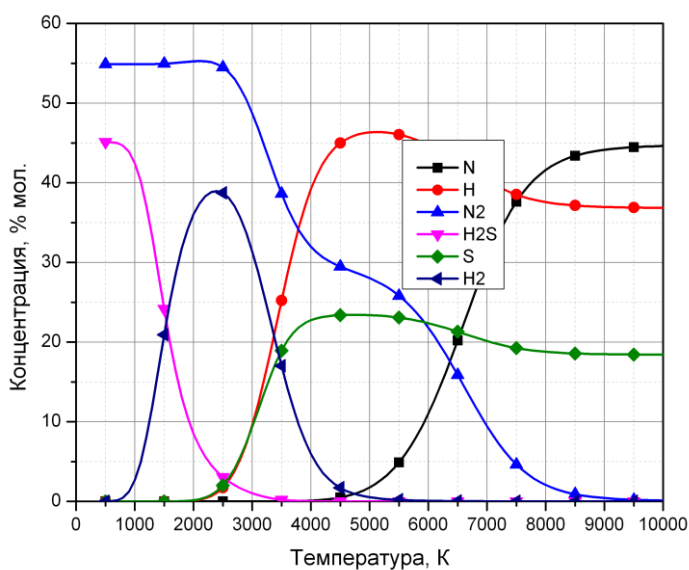


Рис. 3. Зависимость состава продуктов пиролиза смеси сероводорода и азота от температуры.

Концентрация сероводорода с повышением температуры также постепенно снижается. При температуре выше 3500К сероводород содержится в продуктах реакции уже в следовых количествах. Рассмотрим зависимость состава продуктов пиролиза от удельного расхода азота (рис. 4).

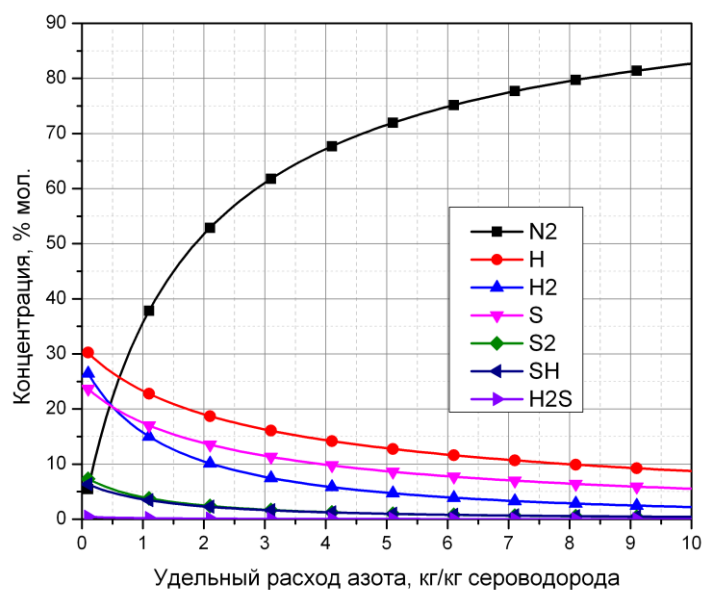


Рис. 4. Зависимость состава продуктов пиролиза смеси сероводорода и азота от удельного расхода азота.

И рисунка видно, что каких-либо минимумов или максимумов на зависимостях не наблюдается. Следовательно, удельный расход азота следует определять из общих технологических, экономических и эксплуатационных соображений.

ПОЛУЧЕНИЕ ВОДОРОДА РЕФОРМИНГОМ ЭТАНОЛА С CO₂: ВЛИЯНИЕ СОСТАВА АЛЮМИНИЙ-ЦИРКОНИЙ ОКСИДНОГО НОСИТЕЛЯ НА ФОРМИРОВАНИЕ АКТИВНОЙ И СТАБИЛЬНОЙ ФАЗЫ НИКЕЛЯ

Фионов Ю.А.¹, Семенова С.М.¹, Хайбуллин С.В.¹, Хлусова К.С.¹, Фионов А.В.², Жукова А.И.¹

HYDROGEN PRODUCTION BY ETHANOL REFORMING WITH CO₂: INFLUENCE OF SUPPORT COMPOSITION (AL/ZR) ON ACTIVITY AND STABILITY OF ACTIVE PHASE

¹ *Российский университет дружбы народов имени Патриса Лумумбы, Москва*
E-mail: fionovyuri@gmail.com

² *Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Москва*

Проблема накопления CO₂ в атмосфере требует создания эффективных путей для его утилизации. Известным процессом с использованием CO₂ является углекислотная конверсия этанола. Этот процесс позволяет использовать сырье из возобновляемых ресурсов с одновременной утилизацией CO₂.

В работе были синтезированы и исследованы в реакции углекислотной конверсии этанола никельсодержащие катализаторы Ni/xAl₂O₃– (100-х)[Zr_{0.97}Yb_{0.03}]O₂ с соотношением Al/Zr $x(\text{Al}) = 35.65$ мол.% (Ni/35AYbZ и Ni/65AYbZ). Получение ксерогелей носителя проводилось методом соосаждения с последующим нанесением Ni и последовательными температурными обработками при 500°C (1 ч) и 800°C (1 ч).

Наночастицы активной фазы Ni⁰ получали восстановлением образцов под контролем *in situ* термопрограммируемого восстановления H₂-ТПВ.

С помощью методов ферромагнитного резонанса (ФМР), рентгенофазового анализа (РФА) и H₂-ТПВ, для Ni/35AYbZ и Ni/65AYbZ были определены размер и форма наночастиц Ni⁰. Ni/35AYbZ имеет частицы размером 4.4 нм с удлиненной формой (определенной из анизотропности сигнала ФМР), тогда как Ni/65AYbZ содержит частицы Ni⁰ сферической формы размером 3.1 нм. Согласно профилям ТПВ, образец Ni/35AYbZ характеризовался присутствием двух форм частиц NiO: NiO с сильным взаимодействием с ZrO₂ (T_{восст} = 605°C) и NiO в форме Ni_{1-х}Al₂O_{4-х} с высоким содержанием Ni (T_{восст} = 721°C) [1], Тогда как для Ni/65AYbZ присутствует 3 формы никеля: NiO, не взаимодействующий с оксидной подложкой (T_{восст} = 423°C), NiO с взаимодействием с ZrO₂ (T_{восст}=525°C) и NiO в форме Ni_{1-х}Al₂O_{4-х} с высоким содержанием Al.

Стабильность полученных образцов исследована в реакции углекислотной конверсии этанола при температуре 600°C в течение 7 часов с соотношением исходных реагентов EtOH/CO₂ = 1/1 (Рис. 1). Наибольшее уменьшение конверсии этанола и CO₂ было характерно для образца Ni/35AYbZ в первые 2 часа работы. Выходы H₂ и CO

оставались постоянными в течение 4 часов с последующим увеличением за счет прекращения уменьшения конверсии этанола. Образец Ni/65AYbZ проявлял большую активность в отношении конверсии этанола, однако выходы продуктов и конверсия CO₂ были ниже, чем у Ni/35AYbZ с уменьшением конверсий на всем интервале каталитического эксперимента. Полученные результаты связаны с различной формой наночастиц Ni⁰, которая влияет на тип углерода на поверхности (данные рентгено-фотоэлектронной и Рамановской спектроскопии): более сферические частицы способствуют возникновению эффекта “углеродного спилловера” и образованию карбидов [2].

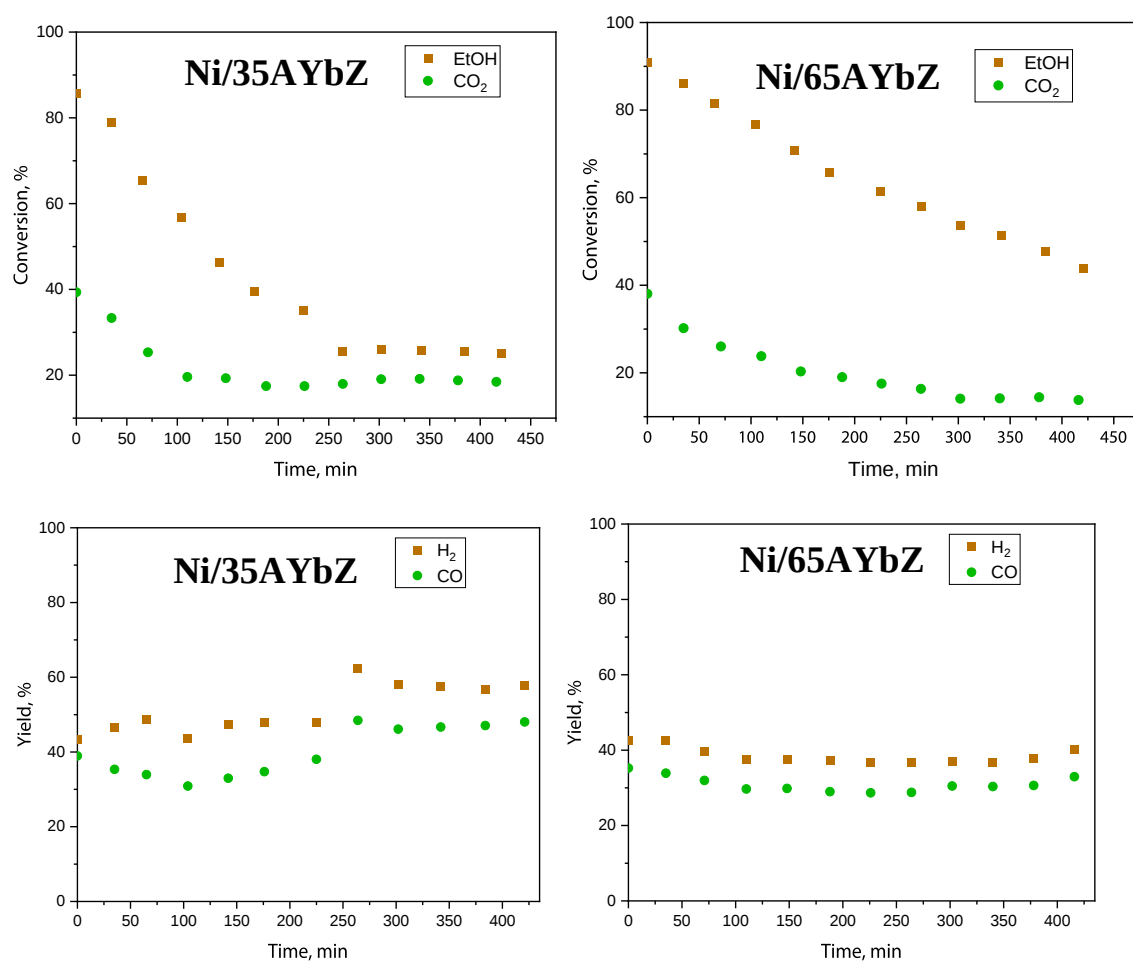


Рис. 1. Конверсия реагентов и выходы H₂ и CO в реакции углекислотной конверсии этанола при температуре 600°C.

Работа выполнена за при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (проект № 15-13-00123).

Литература

1. Zhang J., Xu H., Jin X., Ge Q., Li W. // Applied Catalysis A: Gen. 2005. V. 290. P. 87-96.
2. Haug L. et al. // Angewandte Chemie International Edition. 2022. V. 61. P. 50.

КОМПОЗИЦИОННЫЕ МЕМБРАНЫ ДЛЯ УДАЛЕНИЯ РАСТВОРЕННОГО КИСЛОРОДА ИЗ АБСОРБЕНТОВ CO₂ В МЕМБРАННЫХ КОНТАКТОРАХ ГАЗ-ЖИДКОСТЬ

**Калмыков Д.О., Широких С.А., Лагутин П.Г., Анохина Т.С., Юшкин А.А.,
Баженов С.Д.**

DEOXYGENATION OF ALKANOLAMINE SOLVENTS BY MEMBRANE CONTACTORS USING COMPOSITE MEMBRANES FROM A MIXTURE OF PTMSP AND PVTMS BASED ON POLYSULFONE AND CERAMICS

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва

E-mail: denis.kalmykov@ips.ac.ru

Сокращение выбросов парниковых газов, в т.ч. диоксида углерода, является глобальной целью устойчивого развития [1]. Наиболее развитой технологией улавливания CO₂ из промышленных газовых смесей является абсорбционная очистка водными растворами алканоламинов [2]. Недостатком данной технологии является постепенная деструкция алканоламинов, в том числе при повышенных температурах (100—130°C), которая ускоряется в случае присутствия растворённого кислорода [3]. Кислород может содержаться в очищаемом газовом потоке (в случае улавливания CO₂ из дымовых газов концентрация кислорода может достигать 15%) [4], а также проникать в раствор амина из окружающей среды при его негерметичном хранении [5]. В результате окисления образуется смесь различных продуктов, включающая карбоновые кислоты, амиды, амины, альдегиды и др. [6, 7]. Взаимодействие продуктов окисления с исходным амином приводит к образованию термически нерегенерируемых соединений — термостабильных солей (ТСС), что приводит к ряду деструкционных процессов и, следовательно, к увеличению энергетических затрат [8, 9].

Одним из способов решения проблемы является удаление растворенного кислорода для предотвращения окислительной деградации аминовых абсорбентов в мембранных контакторах газ-жидкость. Их принципиальная применимость и эффективность работы были ранее продемонстрированы в работе [10], однако предлагаемые контакторы с полволоконными полипропиленовыми мембранами имели ряд недостатков, в частности, высокая смачиваемость мембран ограничивала время использования мембранного модуля. Кроме того, ранее было показано [11], что полипропилен достаточно неустойчив в среде алканоламиновых абсорбентов, что в целом ограничивает возможности его применения.

В рамках данной работы была исследована эффективность применения в процессе деоксигенации композиционных мембран на основе трубчатых керамических подложек (трехслойный композит Al₂O₃+SiO₂+TiO₂) и полволоконных подложек из

полисульфона (ПСФ) с нанесённым на них тонким селективным слоем из смеси полимеров поли[1-(триметилсилил)-1-пропина] (ПТМСП) и поливинилтриметилсилана (ПВТМС) в массовом отношении 70/30 [12]. Нанесение селективного слоя на керамическую и ПСФ подложки проводили методом осаждения полимера из раствора путем испарения растворителя.

Было проведено исследование устойчивости транспортных характеристик композиционных мембран после выдержки в алканолминовых абсорбентах. Для оценки устойчивости образцы полученных композиционных мембран помещали в герметичные сосуды с модельными деградированными 30% масс. водными растворами моноэтаноламина (МЭА), содержащими анионы ТСС с суммарной концентрацией ~2.3 г/л. Сосуды с растворами и мембранами помещали в сушильный шкаф при 100°C и выдерживали не менее 14 сут. Результаты измерения транспортных характеристик представлены в табл. 1.

Таблица 1. Транспортные характеристики композиционных мембран до и после обработки модельным аминовым абсорбентом

Мембрана		Керамика + ПТМСП/ПВТМС 70/30
до обработки		
Проницаемость, $\text{м}^3(\text{н.у.}) \cdot (\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{бар})^{-1}$	N_2	0.7 ± 0.1
	O_2	1.2 ± 0.1
	CO_2	3.3 ± 0.1
Идеальная селективность	CO_2/N_2	4.7 ± 0.1
	O_2/CO_2	0.4 ± 0.1
	O_2/N_2	1.7 ± 0.1
после обработки		
Проницаемость, $\text{м}^3(\text{н.у.}) \cdot (\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{бар})^{-1}$	N_2	0.4 ± 0.1
	O_2	0.5 ± 0.1
	CO_2	1.7 ± 0.1
Идеальная селективность	CO_2/N_2	4.3 ± 0.1
	O_2/CO_2	0.3 ± 0.1
	O_2/N_2	1.3 ± 0.1
Мембрана		ПСФ + ПТМСП/ПВТМС 70/30
до обработки		
Проницаемость, $\text{м}^3(\text{н.у.}) \cdot (\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{бар})^{-1}$	N_2	0.06 ± 0.02
	O_2	0.12 ± 0.02
	CO_2	0.20 ± 0.05
Идеальная селективность	CO_2/N_2	3.3 ± 0.1
	O_2/CO_2	0.6 ± 0.1
	O_2/N_2	2.0 ± 0.1
после обработки		
Проницаемость, $\text{м}^3(\text{н.у.}) \cdot (\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{бар})^{-1}$	N_2	0.010 ± 0.001
	O_2	0.015 ± 0.001

	CO ₂	0.028 ± 0.001
Идеальная селективность	CO ₂ /N ₂	2.8 ± 0.1
	O ₂ /CO ₂	0.5 ± 0.1
	O ₂ /N ₂	1.5 ± 0.1

Видно, что после длительного контакта транспортные характеристики композиционных мембран снижаются как в случае мембран на керамических, так и мембран на полимерных подложках. Снижение транспортных характеристик мембран, в первую очередь, связано, по-видимому, с эффектом «физического старения» полимерной матрицы селективного слоя, заключающегося в релаксации элементов свободного объема используемого полимера ПТМСП или смеси ПТМСП/ПВТМС. Во вторую очередь проявляется эффект блокировки транспортных наноканалов полимеров сорбированными молекулами МЭА и воды. Значения идеальных селективностей для мембран всех типов остаются практически неизменными. Полученные данные свидетельствуют об достаточной устойчивости полученных мембран к воздействию растворов алканоламинов, содержащих продукты деструкции.

Для определения эффективности полученных мембран был поставлен эксперимент по деоксигенации абсорбента на основе МЭА. На основе изготовленных мембранных модулей была создана лабораторная установка для реализации процесса мембранной деоксигенации абсорбентов на основе алканоламинов с использованием вакуумирования (газовая фаза) и контур абсорбента (жидкая фаза), реализованный в системе рециркуляции. Использовались контакторы с параметрами, представленными в табл. 2.

Таблица 2. Параметры мембранных контакторов

Параметр	Керамические мембраны	Мембраны из ПСФс
Внутренний диаметр, мм	6.00	1.06
Внешний диаметр, мм	10.00	1.64
Длина мембранного модуля, мм	70	100
Диаметр мембранного модуля, мм	12.7	8.5
Число мембран в модуле	1	5
Площадь поверхности мембраны, м ²	1.3·10 ⁻³	3.8·10 ⁻³
Плотность упаковки, м ² /м ³	107	664

Абсорбент насыщали диоксидом углерода до 0.5 моль CO_2 /моль абсорбента, насыщали кислородом до предела растворимости и нагревали до температуры 60°C , что приближено к реальным условиям. В абсолютных значениях насыщение в случае эксперимента на ПСФ мембранах составило 1.83 ppm O_2 , а в эксперименте с композиционными мембранами на керамических подложках составило 1.57 ppm O_2 . Результаты процесса деоксигенации представлены на рис. 1.

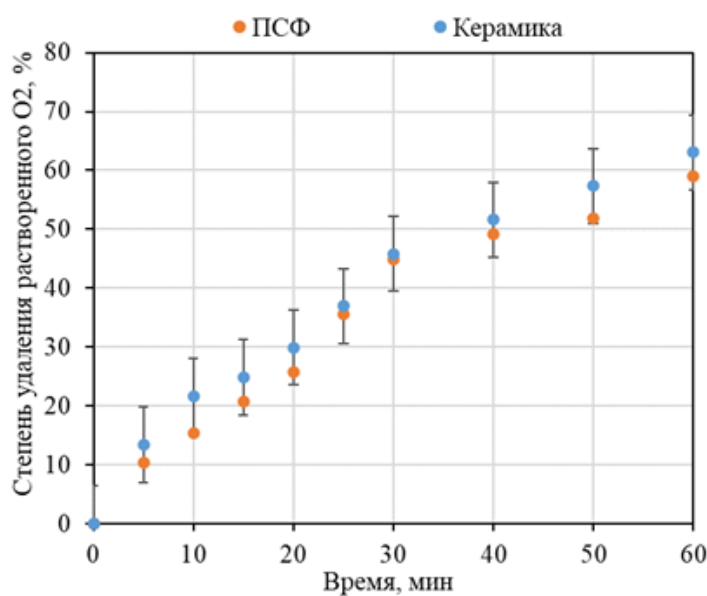


Рис. 1. Процент извлечённого кислорода из абсорбента на основе МЭА при температуре 60°C в мембранных контакторных системах с использованием подложек из ПСФ и керамических подложек.

Результаты показали, что за 60 мин процесса удаётся извлечь до 60% растворённого кислорода, что является хорошим показателем и свидетельствует о перспективности данного метода. Дальнейшие перспективы развития модулей связаны с интенсификацией процесса в пограничном слое внутри композитных керамических мембран, а также масштабированием модулей с полволоконными мембранами.

Работа выполнена на базе ИНХС РАН при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках проекта № 21-79-10400.

Литература

1. Horowitz C.A. // Int. Leg. Mater. 2016. V. 55. № 4. P. 740—755.
2. Bazhenov S. et al. // Sustain. Mater. Technol. Elsevier. 2022. V. 33. P. e00452.
3. Bazhenov S.D. et al. // Russ. J. Appl. Chem. 2019. V. 92. № 8. P. 1045—1063.

4. Buvik V. et al. // *Int. J. Greenh. Gas Control*. 2021. V. 106. P. 103246.
5. Kohl A.L., Nielsen R. // Elsevier. 1997.
6. Gouedard C. et al. // *Int. J. Greenh. Gas Control*. 2012. V. 10. P. 244—270.
7. Dumée L. et al. // *Int. J. Greenh. Gas Control*. 2012. V. 10. P. 443—455.
8. Choi Y.-S. et al. // *Corrosion*. 2010. V. 66. № 12. P. 125004—125010.
9. ElMoudir W. et al. // *Carbon Manag.* 2012. V. 3. № 5. P. 485—509.
10. Figueiredo R.V. et al. // *Int. J. Greenh. Gas Control*. Elsevier. 2021. V. 112. P. 103493.
11. Kalmykov D. et al. // *Membranes*. 2023. V. 13. № 6. P. 544.
12. Kalmykov D. et al. // *Membranes*. 2022. V. 12. № 11. P. 1160.

**ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ
ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНЕСЁННЫХ PdIn-КАТАЛИЗАТОРОВ СИНТЕЗА
МЕТАНОЛА ИЗ CO₂ И H₂**

Коляденков А.Р.^{1,2}, Рассолов А.В.¹, Стахеев А.Ю.¹

**FORMATION ASPECTS AND CATALYTIC CHARACTERISTICS OF
SUPPORTED PdIn-CATALYSTS OF METHANOL SYNTHESIS FROM CO₂ AND H₂**

¹ *Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва*

E-mail: kolyadenkov.ar@phystech.edu

² *Московский физико-технический институт, Долгопрудный*

В последнее время актуальным является вопрос использования диоксида углерода в качестве сырья для химической промышленности [1]. Это обусловлено как истощением месторождений природных источников углерода (нефти, природного газа, каменного угля), так и ростом скорости эмиссии парниковых газов (в том числе CO₂) в атмосферу Земли [2]. Одним из перспективных путей решения этой проблемы является каталитическое гидрирование диоксида углерода до метанола по реакции (1).



Большой интерес к этому процессу вызван тем, что метиловый спирт является сырьём в большом количестве технологических процессов, а также может быть использован в качестве топлива [3].

В настоящее время, большую часть метанола в промышленности получают из синтез-газа на Cu-Zn-катализаторах. Схожие каталитические системы используют и при получении метанола путем гидрирования CO₂. Однако, они обладают рядом недостатков, которые делают малоэффективным их использование в целевом процессе (1). В частности, на них протекает термодинамически более выгодная побочная реакция восстановления CO₂ до CO (2), которая приводит к снижению выхода метанола и селективности по нему.



Другая серьёзная проблема — снижение активности Cu-Zn-катализаторов при контакте с одним из побочных продуктов реакции (1) — водой, что связано с уменьшением поверхности меди в катализаторе [4].

В этой связи весьма актуальной задачей является поиск новых каталитических систем синтеза метанола, обладающих высокой активностью, селективностью и стабильностью. В последнее время в этом отношении хорошо себе показали каталитические системы на основе интерметаллических наночастиц (Pd_xGa_y, Pd_xIn_y и др.) [5]. Это связано с тем, что высокая упорядоченность структуры интерметаллидов и присутствие на их поверхности близкорасположенных атомов металлов с различной

электроотрицательностью способствует образованию центров двухточечной адсорбции, эффективных в активации молекулы CO_2 . В частности, достаточно перспективные результаты в процессе (1) были получены с использованием катализаторов на основе PdIn-интерметаллидов [6, 7].

В представленной работе методом рентгенофазового анализа был доказан факт формирования в PdIn-катализаторах интерметаллических частиц. Также методами ИК-спектроскопии адсорбированного СО и просвечивающей электронной микроскопии была установлена взаимосвязь между соотношением компонентов интерметаллида и структурой активных центров. Каталитические характеристики синтезированных катализаторов были исследованы в газофазном процессе гидрирования CO_2 в метанол. На основании полученных экспериментальных данных был определен оптимальный состав PdIn-катализатора.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 23-23-00510.

Литература

1. Kattel S., Liu P., Chen J.G. // J. Am. Chem. Soc. 2017. V. 139. P. 9739—9754.
2. Hansen J., Sato M., Ruedy R., Lo K., Lea D.W., Medina-Elizade M. // Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America. 2006. V. 103. P. 14288—14293.
3. Olah G.A., Goeppert A., Surya Prakash G.K. Beyond oil and gas: the methanol economy. – Weinheim: Wiley-VCH, 2018. 495 p.
4. Kauppinen M., Posada-Borbón A., Grönbeck H. // J. Phys. Chem. 2022. V. 126. P. 15235—15246.
5. Sha F., Han Z., Tang S., Wang J., Li C. // ChemSusChem. 2020. V. 13. P. 6160—6181.
6. García-Trenco A., Regoutz A., White E.R., Payne D.J., Shaffer M.S.P., Williams C.K. // Applied Catalysis B: Environmental. 2018. V. 220. P. 9—18.
7. Snider J. L. et al. // ACS Catal. 2019. V. 9. P. 3399—3412.

КАТАЛИЗАТОРЫ МЕТАНИРОВАНИЯ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА НА ОСНОВЕ СВС-ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Пугачева Е.В., Жук С.Я., Ромазева К.А., Икорников Д.М., Санин В.Н., Борщ В.Н.
CARBON DIOXIDE METHANATION CATALYSTS BASED ON SHS-HEA

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения

имени А.Г. Мержанова, Черноголовка

E-mail: help@ism.ac.ru

Несмотря на то, что высокоэнтропийные материалы (ВЭС) открывают уникальные возможности для получения различных комбинаций каталитически активных материалов [1], существует проблема увеличения удельной поверхности монолитных сплавов с целью повышения активности катализаторов на основе ВЭС. Предлагаются различные подходы к решению этой проблемы. Например, травление сплава без изменения его состава с целью получения пористой структуры [2], синтез ВЭС непосредственно на оксидном носителе [3] или на углеродных нанотрубках [4].

Исследуемые в работе катализаторы были созданы на основе алюминий-содержащих ВЭС, полученных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) по методике, разработанной нами ранее при получении полиметаллических катализаторов на основе СВС-интерметаллидов [5]. Исследовались сплавы FeCoNiCuAl, FeCoNiCuAlMo, FeCoNiCuAlMn, FeCoNiCuAlCr. Алюминий, в отличие от всех других компонентов сплава, реагирует со щелочами. При его удалении из ВЭС образуется пористая разветвленная структура поверхности. При этом оставшиеся металлы также образуют ВЭС.

ВЭС были синтезированы методом центробежной СВС-металлургии. Процесс проводили на центробежной СВС-установке при перегрузке до 400 г. Исходными реагентами являлись оксиды металлов и порошкообразный Al марки АСД-1. Процесс происходит в две стадии. На первой стадии имеет место алюмотермическое восстановление оксидов до свободных металлов, которые далее в жидком состоянии образуют ВЭС. Воздействие поля центробежных сил позволяет подавить выброс реагентов в ходе процесса и улучшить разделение оксидной и металлической фазы продуктов синтеза в жидком состоянии после прохождения реакции. После застывания от двухслойного слитка отделялась металлическая часть, которая дробилась и классифицировалась с выделением целевой фракции 0.1-0.3 мм. Эта фракция выщелачивалась 20% раствором NaOH с целью удаления алюминия, (самопроизвольная реакция — 1 ч, кипячение — 1 ч, выдержка при комнатной температуре — 24 ч) промывалась и стабилизировалась в 10% растворе H₂O₂ (0.5 ч).

После процедуры выщелачивания на поверхности катализатора образуются наноразмерные пластинчатые структуры (рис. 1.). Удельная поверхность варьируется от 3.5 до 6.5 м²/г в зависимости от состава.

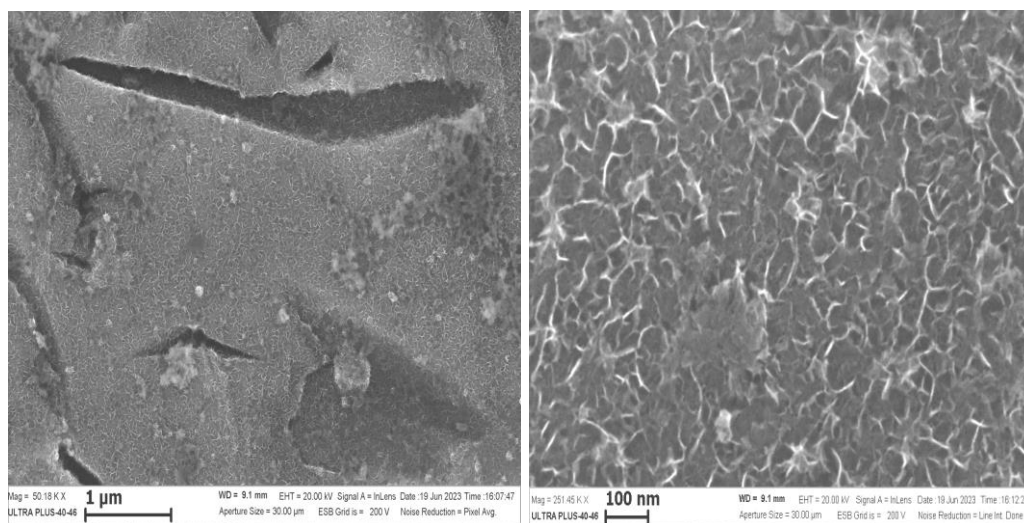


Рис. 1. Микрофотографии поверхности образца FeCoNiCuMo после выщелачивания.

Каталитическая активность полученных образцов катализаторов в процессе гидрирования CO₂ исследовалась на экспериментальной установке в проточном кварцевом реакторе с неподвижным слоем катализатора (1 см³) в интервале температур от 150 до 400°C с шагом 50°C. Использовалась газовая смесь состава 5% об. CO₂+20% об. H₂ и гелий до 100%. Объемная скорость газа составляла 6 000 ч⁻¹. Анализ исходных газовых смесей и продуктов реакции производился на компьютеризованном газо-жидкостном хроматографе ЛХМ-8МД (две набивные колонки с цеолитом 5А и PorapakQ, газ-носитель гелий, детектор по теплопроводности).

Основным продуктом реакции является метан, при высоких температурах наблюдается образование небольших количеств СО. Как можно видеть на рис. 2, конверсия CO₂ начинается после 150°C. В области температур 150-250°C наблюдается 100% селективность по метану для всех исследованных систем.

Зависимость выхода метана от температуры проходит через максимум при температуре 350°C (рис. 3.) для катализаторов состава FeCoNiCu и FeCoNiCuMo, однако общая конверсия CO₂ при этом продолжает монотонно расти. Это связано с образованием побочного продукта реакции — СО. На катализаторах FeCoNiCuCr и FeCoNiCuMn выход метана так же продолжает расти с температурой.

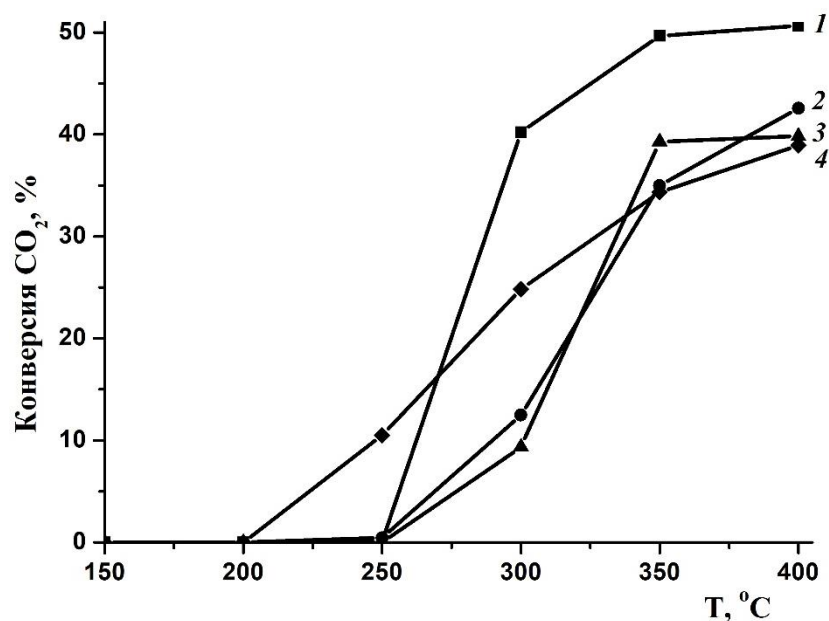


Рис. 2. Зависимость конверсии CO₂ от температуры на различных катализаторах. 1 — FeCoNiCu, 2 — FeCoNiCuCr, 3 — FeCoNiCuMn, 4 — FeCoNiCuMo

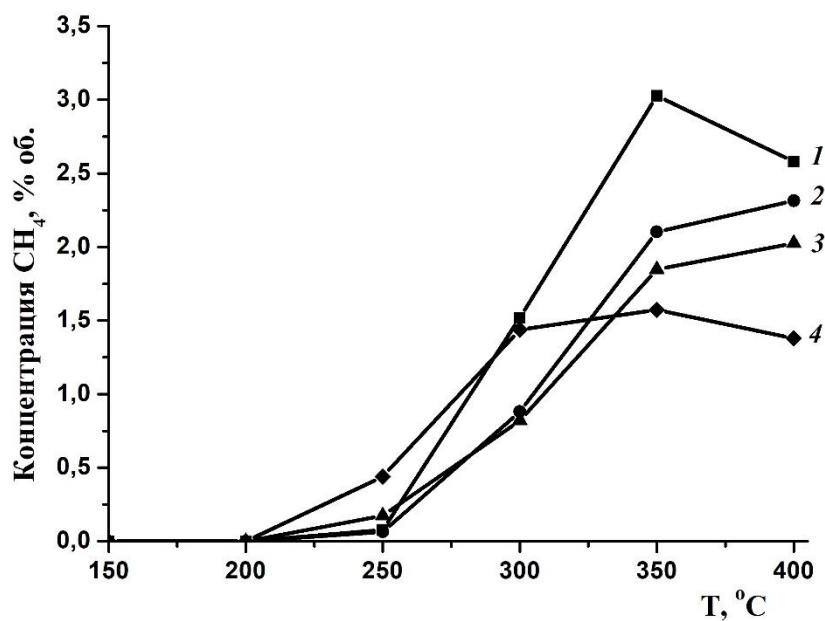


Рис. 3. Зависимость концентрации метана от температуры на различных катализаторах. 1 — FeCoNiCu, 2 — FeCoNiCuCr, 3 — FeCoNiCuMn, 4 — FeCoNiCuMo.

Метод центробежной СВС-металлургии позволяет синтезировать ВЭС в широком диапазоне составов. Полученные результаты говорят о том, что дальнейшее исследование катализаторов на основе СВС-ВЭС открывает возможности получения высокоактивных и долговечных катализаторов метанирования CO₂.

Литература

1. Gromov V.E., et al. Application of high-entropy alloys. // *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2021. V. 64(10). P. 747—754. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2021-10-747-754>
2. Peng H., Xie Ya., Xie Z., Wu Y., Zhu W., Liang Sh. Wang L. Large-scale and facile synthesis of porous high-entropy alloy CrMnFeCoNi as an efficient catalyst. // *Journal of Materials Chemistry A*. 2020. V. 8(35). <https://doi.org/10.1039/D0TA04940A>
3. Mori K., Hashimoto N., Kamiuchi N. et al. Hydrogen spillover-driven synthesis of high-entropy alloy nanoparticles as a robust catalyst for CO₂ hydrogenation. // *Nat. Commun*. 2021. V. 12. P. 3884. <https://doi.org/10.1038/s41467-021-24228-z>
4. Zhang N., Chen X., Liu Sh., Meng J., Armbrüster M., Liang Ch. PtFeCoNiCu High-entropy alloy catalyst for aqueous-phase hydrogenation of maleic anhydride. // *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2023. V. 15(19). P. 23276—23285. <https://doi.org/10.1021/acsami.3c02810>
5. Pugacheva E.V., Zhuk S.Y., Borshch V.N., Andreev D.E., Ikornikov D.M., Khomenko N.Y. SHS-produced polymetallic Co–Cu–La catalysts for deep oxidation/hydrogenation processes. // *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*. 2020. V. 29. № 4. P. 240—242. <https://doi.org/10.3103/S1061386221040099>

**ВЫСОКОСЕЛЕКТИВНЫЕ НИКЕЛЕВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ
ДЕГИДРИРОВАНИЯ ЖИДКИХ ОРГАНИЧЕСКИХ НОСИТЕЛЕЙ ВОДОРОДА
Степаненко С.А., Коскин А.П., Яковлев В.А.
HIGH SELECTIVE NICKEL CATALYSTS FOR LIQUID ORGANIC HYDROGEN
CARRIER DEHYDROGENATION**

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

E-mail: stepanenko@catalysis.ru

На сегодняшний день основным источником энергии являются ископаемые виды топлива. Так, согласно отчету BP Statistical Review of World Energy, в 2021 г. мировое потребление энергии составило 595.15 ЭДж, из которых 82% было выработано из природного газа, нефти и угля [1]. Рост энергопотребления, стремительное истощение запасов ископаемого топлива и увеличивающаяся нагрузка на окружающую среду ставят под угрозу дальнейшее устойчивое существование мировой энергосистемы. В данном контексте возобновляемые (солнечные, ветровые, геотермальные) источники энергии, на долю которых сейчас приходится 6.7% [1], привлекают все большее внимание. Однако основными препятствиями для внедрения возобновляемых источников энергии являются их нестационарность, обусловленная строгой сезонной и метеорологической зависимостью, и географическая предопределенность, что делает невозможным либо неэффективным производство энергии по месту и времени ее потребления. В связи с этим важную роль играет разработка технологий эффективного запасания и транспортировки до потребителей возобновляемой энергии [2].

С этой точки зрения, водород, произведенный путем электролиза воды с использованием ВИЭ в виду высокой массовой энергоемкости (120 МДж кг^{-1}) может рассматриваться в качестве перспективного энергоносителя [3]. Однако повсеместное применение водорода в качестве топлива наталкивается на препятствия, обусловленные низкой плотностью H_2 и температурой ожижения, а также высокой взрывоопасностью. Это, в свою очередь, требует создания эффективной и безопасной технологии хранения и транспорта водорода. Таким образом, высокий интерес представляет разработка технологий хранения и транспорта водорода в химически связанном виде, в частности, с использованием жидких органических носителей водорода (ЖОНВ).

ЖОНВ представляют собой органические жидкости или легкоплавкие твердые вещества, которые могут быть обратимо гидрированы и дегидрированы в присутствии катализатора. Традиционно в качестве ЖОНВ рассматриваются моно- и полициклические ароматические углеводороды (толуол [4], нафталин [5], дифенил [6], изомеры моно- и дибензилтолуола [7]). Ключевым этапом в разработке ЖОНВ-

технологий является оптимизация реакционных условий и разработка высокоселективных катализаторов дегидрирования циклоалканов (H_2 -насыщенных форм ЖОНВ-субстратов). Этот высокотемпературный (более $320^\circ C$) процесс традиционно проводят на платиновых катализаторах [8], однако известны примеры использования каталитических систем без содержания благородных металлов (в частности Ni) [9], что является перспективным направлением развития технологии. Основным недостатком никелевых катализаторов дегидрирования заключается в низкой селективности при повышенных температурах из-за активного протекания побочных реакций гидрогенолиза $C-C$ связей (так, при дегидрировании метилциклогексана (МЦГ) целевой продукт реакции — толуол, разлагается до бензола и метана), что снижает допустимое количество циклов использования ЖОНВ и приводит к загрязнению выделяемого водорода. Таким образом, повышение селективности процесса дегидрирования является основной задачей при разработке каталитических систем на основе никеля.

В ряде предшествующих работ нами исследовались каталитические свойства высокопроцентных никелевых систем ($Ni-SiO_2$, 75 мас.% Ni). В восстановленной форме эти системы состоят из ультрадисперсных частиц Ni (удельная поверхность металла свыше $20\text{ м}^2/\text{г}$, по данным хемосорбции CO), стабилизированных матрицей аморфного диоксида кремния [10]. Также было изучено влияние введения модификаторов (Cu и Zn) на селективность процесса дегидрирования МЦГ [9, 11, 12]. Введение второго металла позволило значительно повысить селективность процесса (рис. 1), тем не менее целевое значение (свыше 99%) достигнуто не было.

В представленной работе была синтезирована и исследована серия $Ni-SiO_2$ систем, модифицированных оловом, а также изучено влияние условий восстановления на структуру и каталитические свойства образцов. Испытания показали, что введение олова позволяет достичь высокой (>99%) селективности к толуолу при сохранении высокой конверсии МЦГ (рис. 1), а оптимальная температура восстановления оловосодержащих образцов — $500^\circ C$.

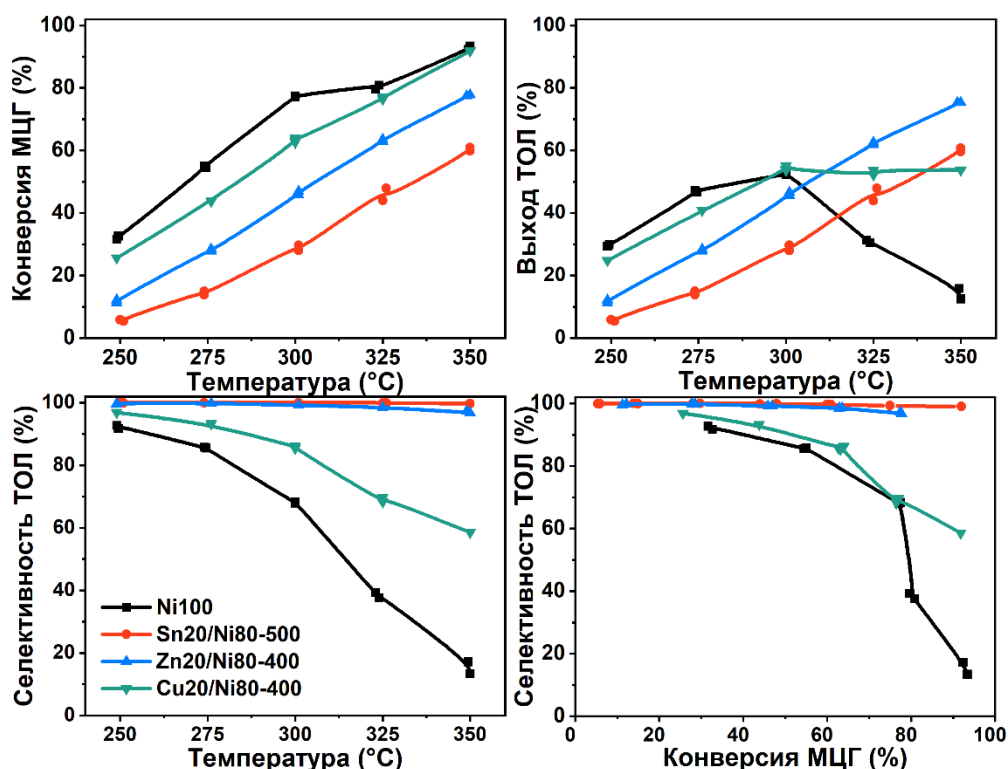


Рис. 1. Сравнение каталитических свойств исходного никелевого катализатора (Ni100) и модифицированных систем $\text{Sn}_X/\text{Ni}_Y\text{-}T$ (где, X, Y – массовые отношения металлов; T — температура восстановления (H_2 , 1 ч, 500 мл/мин)). Условия испытания — T 250-350°C, 1 атм, 400 мл/мин Ar/H_2 (1:1), 0.5 г катализатора, WHSV 18.5 ч⁻¹.

Строение исходных и восстановленных Sn/Ni каталитических систем было исследовано комплексом физико-химических методов (РФА, РФА *in situ*, РФЭС, хемосорбция CO, H_2 -ТПВ, ПЭМ, ТПД толуола и др.).

Для более детального изучения процессов, происходящих при восстановлении обработке модифицированных Sn-каталитических систем было проведено *in situ* РФА исследование образца Sn20/Ni80 (H_2 , 1 ч, 300-500°C) (рис. 2). Также восстановленные при 400 и 500°C и пассивированные этанолом образцы были исследованы с использованием ПЭМВР (рис. 3).

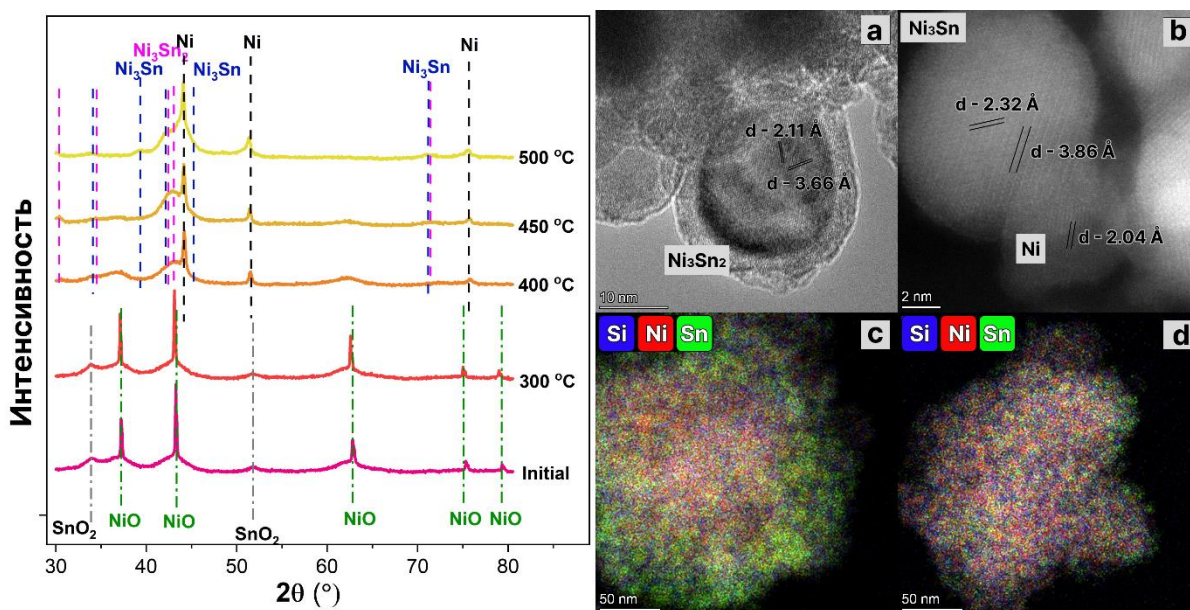


Рис. 2. Данные РФА *in situ* H₂ и ПЭМБР для образца Sn20/Ni80-SiO₂

Согласно данным РФА, при восстановлении наблюдается образование интерметаллидов Ni₃Sn и Ni₃Sn₂, при этом с увеличением температуры происходит перераспределение олова. Отклонение параметра решетки металлического Ni (3.535 Å) от стандартного значения (3.523 Å; PDF 04-850) указывает на образование твердых растворов Ni_xSn_{1-x} с кубической структурой.

В соответствии с данными ПЭМБР, образцы состоят из округлых субмикронных агломератов, представляющих собой матрицу SiO₂, включающую наночастицы NiSn (5-10 нм). Исследование отдельных кристаллитов катализатора Sn20/Ni80-400 показало, что в среднем содержание Sn увеличивается от центра частицы к ее поверхности, а для образца, восстановленного при 500 °C (Sn20/Ni80-500) наблюдается более равномерное распределение Sn.

Основным предположением о причинах повышенной селективности систем, модифицированных Sn, является снижение энергии адсорбции продукта реакции — толуола, что обуславливает его быстрое удаление с поверхности катализатора и предотвращает дальнейшее разложение. Данная гипотеза подтверждается результатами экспериментов по ТПД толуола и теоретическими расчетами (рис. 3).

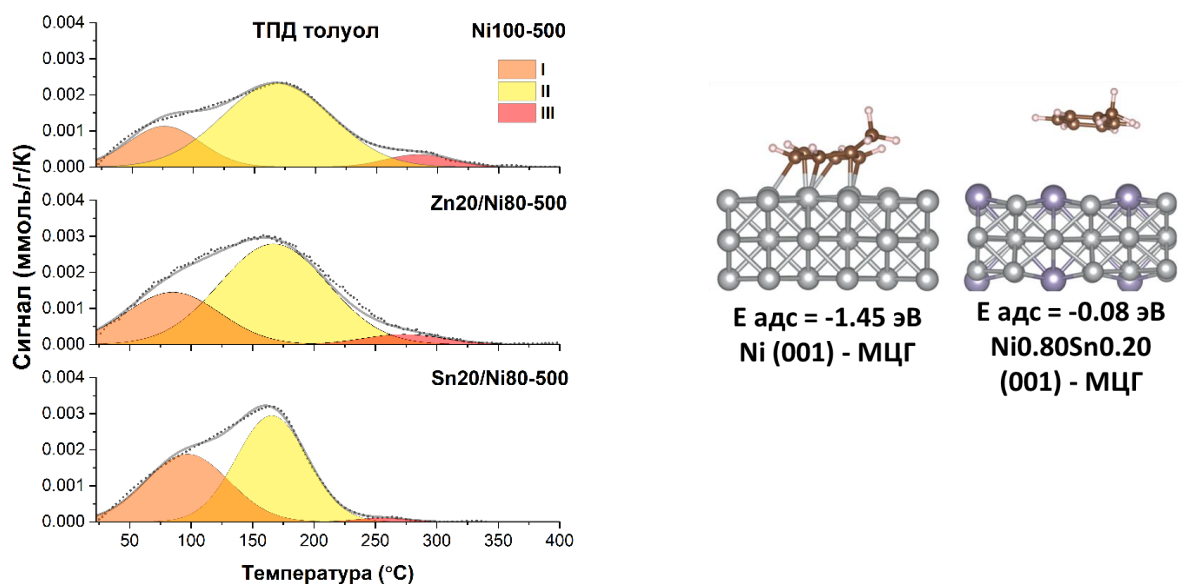


Рис. 3. Данные ТПД толуола и теоретических расчетов энергии адсорбции толуола к поверхности катализатора.

Проведение длительного (120 ч) испытания катализатора Sn20/Ni80-500 показало, что селективность остается стабильной на протяжении всего цикла, а снижение конверсии МЦГ составляет не более 5% (рис. 4). При этом с увеличением температуры процесса наблюдается более резкое падение активности. Дезактивация предположительно обусловлена отложением высокомолекулярных органических соединений: так, по данным CHNS анализа, содержание углерода в отработанном образце катализатора составляет ~1 мас.%, также ТПО показало, что окисление отложений происходит в области 300-400°C.

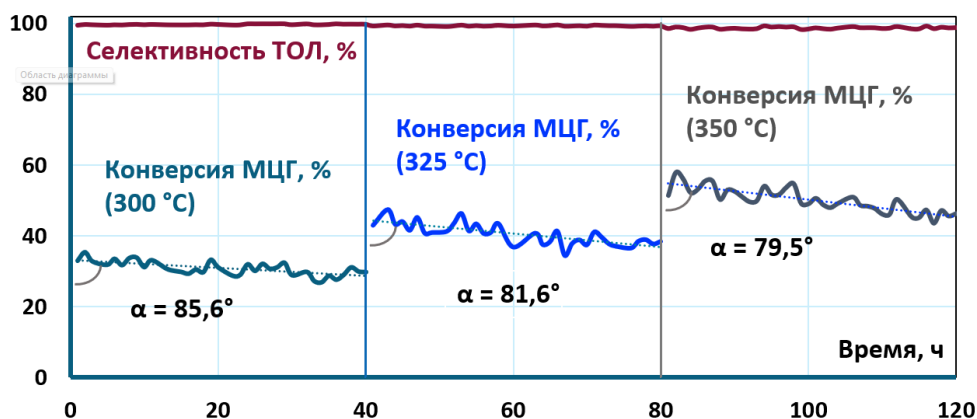


Рис. 4. Результаты проведения длительных испытаний.

Варьирование времени контакта при проведении испытаний образца Sn20/Ni80-500 показало, что селективность данного катализатора практически не зависит от глубины протекания реакции в отличие от ранее синтезированных и исследованных

каталитических систем (рис. 1, табл. 1), и сохраняет высокое значение (свыше 99%) при достижении конверсии (92%), близкой к термодинамически возможной (94%) при условиях испытания (350°C, 0.15 МПа).

Таблица 1. Результаты испытаний катализатора при различном времени контакта Sn20/Ni80-500.

WHSV, ч ⁻¹	Конверсия МЦГ, %	Селективность ТОЛ, %	Выход ТОЛ, %
18.5	60.4	99.9	60.3
9.3	77.4	99.2	76.8
6.2	92.0	99.0	91.1

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (Проект № АААА-А21-121011390007-7).

Литература

1. BP Statistical Review of World Energy 2022,(71st Edition).
2. Teichmann D., Arlt W., Schlücker E., Wasserscheid P. // Hydrog. Sci. Eng. Mater. Process. Syst. Technol. 2016. V. 2. P. 811—830.
3. Preuster P., Papp C., Wasserscheid P. // Acc. Chem. Res. 2017. V. 50. P. 74—85.
4. Sekine Y., Higo T. A Review. // Top. Catal. 2021. V. 64. P. 470—480.
5. Martynenko E.A., Pimerzin A.A., Savinov A.A., Verevkin S.P., Pimerzin A.A. // Top. Catal. 2020. V. 63. P. 178—186.
6. Kwak Y., Moon S., Ahn C., Kim A.-R., Park Y., Kim Y., Sohn H., Jeong H., Nam S.W., Yoon C.W., et al. // Fuel. 2021. V. 284. ID 119285.
7. Sisáková K., Podrojková N., Oriňáková R., Oriňák A. // Energy and Fuels. 2021. V. 35. P. 7608—7623.
8. Cho J.-Y., Kim H., Oh J.-E., Park B.Y. // Catalysts. 2021. V. 11. P. 1497.
9. Gulyaeva, Y.K.; Alekseeva M.V., Bulavchenko O.A., Yakovlev V.A., Zaikina O.O., Ermakov D.Y. // Catalysts. 2020. V. 10. P. 1—14.
10. Ermakova M.A., Ermakov D.Y., Cherepanova S.V., Plyasova L.M. // J. Phys. Chem. B 2002.
11. Gulyaeva Y., Alekseeva M., Bulavchenko O., Kremneva A., Saraev A., Gerasimov E., Selishcheva S., Kaichev V., Yakovlev V. // Nanomaterials. 2021. V. 11.
12. Alekseeva (Bykova) M.V., Gulyaeva Y.K., Bulavchenko O.A., Saraev A.A., Kremneva A.M., Stepanenko S.A., Koskin A.P., Kaichev V.V., Yakovlev V.A. // Dalt. Trans. 2022. V. 51. P. 6068—6085.

**МЕМБРАНЫ НА ОСНОВЕ ЛЕСТНИЧНЫХ
ПОЛИФЕНИЛСИЛСЕСКВИОКСАНОВ ДЛЯ МЕМБРАННОГО ВЫДЕЛЕНИЯ
CO₂ ИЗ ПРИРОДНОГО И ПОПУТНОГО ГАЗОВ**

**Анохина Т.С.¹, Ершова Т.О.^{1,2}, Щеголихина О.И.^{1,2}, Анисимов А.А.²,
Музафаров А.М.²**

**MEMBRANES BASED ON LADDER-LIKE POLYPHENYLSILSESQUOXANES
FOR MEMBRANE RECOVERY OF CO₂ FROM NATURAL AND ASSOCIATED
GASES**

¹ *Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва*

² *Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва*

E-mail: tsanokhina@ips.ac.ru

Развитие низкоуглеродной экономики в Российской Федерации имеет первостепенное значение, поскольку Россия входит в пятерку мировых лидеров по выбросам CO₂. Поэтому вопрос снижения выбросов CO₂ для увеличения экономической конкурентоспособности и обеспечения ее значимого участия в глобальной климатической повестке стоит достаточно остро [1].

Мембранные технологии позволяют существенно снизить затраты на разделение благодаря компактности, модульности, большей эффективности разделения и сниженным энергозатратам по сравнению с традиционными процессами. Высокая проницаемость, селективность, а также устойчивость при повышенных температурах являются ключевым при выборе мембранных материалов и разработке мембран на их основе.

Полимерные мембраны на основе стеклообразных полимеров в настоящее время доминируют на рынке из-за их относительно низкой стоимости, а также простоты получения и масштабируемости процесса формования мембран. Несмотря на возможность эксплуатации мембранных полимеров при повышенных температурах, только политетрафторэтилен (ПТФЭ) и полисульфоны механически и гидролитически устойчивы к действию высокотемпературных влажных газов. Создание мембран для разделения газов и органических растворителей на основе ПТФЭ не представляется возможным. А температуры эксплуатации полисульфонов не превышают 170-180°C.

Особое место среди полимеров занимают лестничные полифенилсилсесквиоксаны (л-ПФСС) — стеклообразные полимеры, обладающие высокой термической стабильностью (температура начала разложения 495°C) даже в присутствии паров воды. Недавно разработанный оригинальный метод синтеза л-ПФСС [2,3] позволил получить полимер с высокой молекулярной массой (1000000 г/моль), а также хорошими механическими (величина прочности на разрыв 39 МПа и удлинение при разрыве 9%) и пленкообразующими свойствами. Высокая термическая стабильность

л-ПФСС ($T(\text{стекл}) > T(\text{разл}) > 490^\circ\text{C}$), (даже в присутствии паров воды) и высокие механические характеристики делают данный полимер уникальным среди существующих мембранных материалов.

Пленки на основе лестничного полифенилсилсесквиоксана были изучены с точки зрения первапорационных (рис. 1) (по смеси бензол-гексан) и газоразделительных (по He , H_2 , N_2 , O_2 , CO_2 , CH_4 , C_2H_6 , C_4H_{10}) (табл. 1) [3, 4].

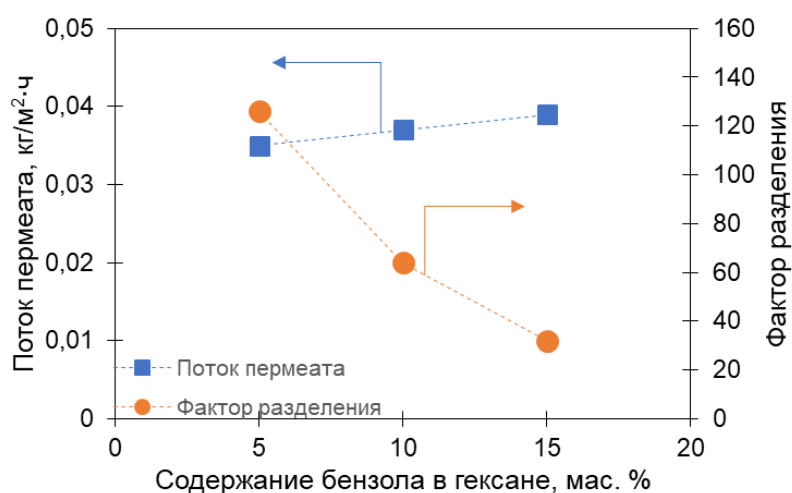


Рис. 1. Исследование транспортных и разделительных характеристик полифенилсилсесквиоксана пленки при первапорационном разделении смеси бензол-гексан различного состава.

Наибольшие коэффициенты диффузии характерны для газов с наименьшим диффузионным диаметром He и H_2 ($\text{def}(\text{He}) = 2.10 \text{ \AA}$ и $\text{def}(\text{H}_2) = 1.80 \text{ \AA}$). Распределение коэффициентов диффузии характерно для семейства силсесквиоксанов. Наиболее интересным свойством является относительно высокий коэффициент газопроницаемости диоксида углерода. Такая величина коэффициента проницаемости CO_2 обеспечивает повышенную идеальную селективность материала в отношении диоксида углерода: $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 10.5$ и $\text{CO}_2/\text{N}_2 = 20$. Полученные разделительные свойства материала очерчивают круг потенциального применения для задач выделения CO_2 из природного и дымовых газов. Аналогичные результаты были получены в начале 90-х годов. В работе [5] показано, что идеальная селективность L-PPSQ по паре газов CO_2/CH_4 около 9. Это заметно выше, чем у других полисилоксанов.

Также пленки высокомолекулярного л-ПФСС продемонстрировали рекордный фактор разделения по смеси бензол/н-гексан (до 126) при сопоставимых с полиуретаном потоками пермеата через мембрану. Таким образом, данный мембранный материал также перспективен для задач разделения смесей ароматических и алифатических углеводородов.

Таблица 1. Газотранспортные свойства лестничного полифенилсилсесквиоксана.

Газ	P, Баррер	D·10 ⁸ , см ² /с	S·10 ² , см ³ /(см ³ *смHg)
He	60	2200	0.03
H ₂	98	1000	0.10
N ₂	11	44	0.25
O ₂	33	81	0.41
CO ₂	230	60	3.8
CH ₄	22	17	1.3
C ₂ H ₆	29	2.8	10
C ₄ H ₁₀	25	0.5	53

Работа выполнена за счет средств Российского Научного Фонда (Соглашение № 23-79-10256).

Литература

1. Bazhenov S., Chuboksarov V., Maximov A., Zhdaneev O. Technical and economic prospects of CCUS projects in Russia. // Sustainable Materials and Technologies. 2022. V. 33. P. 00452.
2. Ershova T.O., Anisimov A.A., Temnikov M.N., Novikov M.A., Buzin M.I., Nikiforova G.G., Duyzhikova Yu.S., Ushakov I.E., Shchegolikhina O.I., Muzafarov A.M. // Polymers. 2021. V. 13. P. 4452.
3. Anisimov A.A., Polshchikova N.V., Vysochinskaya Y.S., Zader P.A., Nikiforova G.G., Peregudov A.S., Buzin M.I., Shchegolikhina O.I., Muzafarov A.M. // Mendeleev Commun. 2019. V. 29. P. 421—423.
4. Anokhina T.S., Ershova T.O., Anisimov A.A., Temnikov M.N., Grushevenko E.A., Borisov I.L., Volkov A.V., Muzafarov A.M. Pervaporation and gas separation properties of high-molecular ladder-like polyphenylsilsesquioxanes. // Polymers. 2023. V. 15 №15. P. 3277.
5. Mi Y., Stern S.A. Gas permeability of a new silicone ring polymer: isotactic poly(phenylsilsesquioxane). // J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys. 1991. V. 29. P. 389—393.

**НОВЫЕ ПОЛИСИЛОКСАНЫ ДЛЯ ВЫДЕЛЕНИЯ CO₂ ИЗ СБРОСНЫХ ГАЗОВ:
ВЛИЯНИЕ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЬНЫХ ГРУПП**

**Владимиров А.А., Грушевенко Е.А., Холодков Д.Н., Баженов С.Д.
NEW POLYSILOXANES FOR REMOVING CO₂ FROM WASTE GASES:
EFFECT OF ETHYLENE GLYCOL GROUPS**

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва

E-mail: andreyvladimirov@ips.ac.ru

Последние десятилетия мировым научным сообществом активно обсуждается проблема выбросов в атмосферу парниковых газов, образующихся в результате деятельности человека. В первую очередь, это касается диоксида углерода — на его долю приходится около 76% всех выбросов парниковых газов [1]. В результате всестороннего обсуждения ведущими специалистами и лидерами стран причин и способов решения этой проблемы на Конференции сторон рамочной конвенции ООН «Об изменении климата» лидерами 175 стран (в том числе РФ) было принято Парижское соглашение, направленное на сокращение выбросов парниковых газов и удержание роста глобальной температуры не выше 1.5°C. В сбросных газах предприятий энергетического сектора и различных областей промышленности содержание углекислого газа варьируется в широких пределах в зависимости от источника. Например, при производстве удобрений концентрация CO₂ в технологических смесях может достигать 42%, при переработке природного газа — 30%, а в процессах нефтепереработки и нефтехимии — до 92% [2]. В этой связи на сегодняшний день CO₂ рассматривают как потенциальный источник углерода и кислорода в синтезе разнообразных химических продуктов (углеводороды, метанол, карбоновые кислоты, карбонаты и поликарбонаты, сверхкритические флюиды и др.).

На данный момент улавливание CO₂ из дымовых газов на существующих электростанциях (post-combustion CO₂ capture) считается наиболее целесообразным решением для снижения выбросов CO₂ в краткосрочной перспективе. Мембранное газоразделение рассматривается в качестве одного из возможных технологических решений выделения CO₂ из сбросных газов, за счет эффективности процесса (фазовый переход в процессе извлечения CO₂ отсутствует), компактности и модульности разделительного оборудования, простоты масштабирования и эксплуатации мембранных разделительных систем. Эффективность процесса улавливания CO₂ определяется, в первую очередь, свойствами мембранного материала (высокие проницаемость и селективность по CO₂). В этой связи важной задачей является

разработка высокоселективного мембранного материала для выделения диоксида углерода из газовых смесей.

В рамках данной работы за основу полимерной матрицы мембран взят полиметилсилоксан. Основным представителем данного класса материалов является полидиметилсилоксан (ПДМС). В результате того, что ПДМС дешев, обладает высокой проницаемостью и стабильностью транспортных и разделительных характеристик во времени, этот материал активно применяют для газо- и пароразделения. Однако существенным недостатком данного полимера является его низкая селективность по CO_2 . Одним из подходов к направленному изменению свойств полисилоксанов является введение специфических боковых заместителей [3, 4]. Введение функциональных нуклеофильных боковых групп позволяет повысить селективность мембранного материала в отношении CO_2 . В настоящей работе в качестве таких групп впервые предложено использовать пропил-окта(этиленгликоль)ные группы (ПОЭГ).

Серию полиорганосилоксановых материалов с различным содержанием ПОЭГ-звеньев по отношению к диметилсилоксановым (ДМС) звеньям получали по реакции гидросилилирования в присутствии платинового катализатора (рис. 1). К раствору полиметилгидросилоксана (ПМГС, $M_n = 1900$ г/моль, ABCR) в толуоле добавляли раствор ПОЭГ в толуоле и в присутствии платинового катализатора Карстеда перемешивали при 60°C в течение 2 ч. Затем к раствору добавляли диметилсилоксановый сшивающий агент и продолжали перемешивание еще в течение 1 ч. На завершающей стадии синтеза добавляли раствор ПМГС в изооктане до стехиометрии. Полученный полимерный раствор отливали на тефлоновую чашку Петри и сушили при 80°C в течение 48 ч. Толщина полученной пленки составила $500\text{ }\mu\text{m}$.

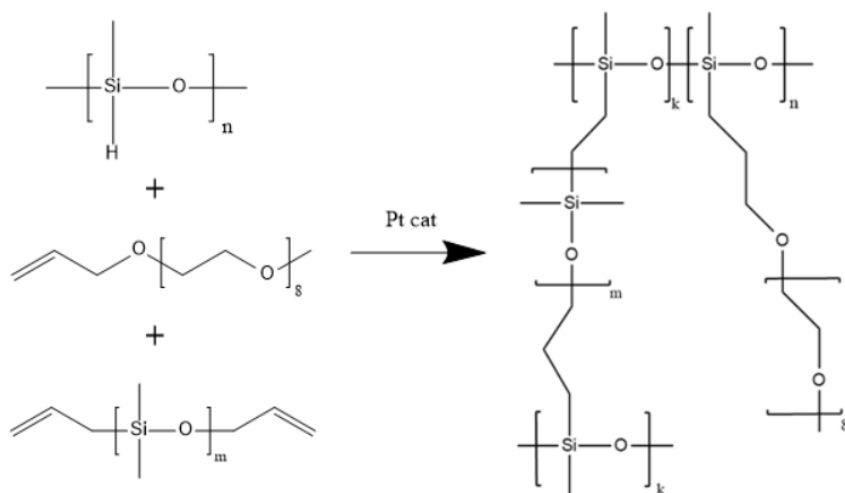


Рис. 1. Схема синтеза ПОЭГ-замещенных полиметилсилоксанов.

Мембранные свойства полученного полимерного материала были охарактеризованы манометрическим методом определения газопроницаемости по индивидуальным газам (диоксида углерода и азота). Коэффициенты проницаемости азота и диоксида углерода через мембраны определяли при 30°C методом Дайнеса—Баррера на прецизионной установке «Helmholtz-Zentrum Geesthacht», оборудованной датчиком давления («Baratron») с точностью до 10^{-7} атм. Коэффициент проницаемости указан в Баррерах ($1 \text{ Баррер} = 10^{-10} \text{ см}^3 (\text{н.у.}) \cdot \text{см} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1} \cdot (\text{см.рт.ст.})^{-1}$).

При измерении проницаемости индивидуальных газов через полимерные пленки были получены коэффициенты проницаемости и рассчитаны идеальные селективности (как отношение соответствующих коэффициентов проницаемости). В табл. 1 представлены полученные величины для ПОЭГ-замещенных полиметилсилоксанов в сравнении с аналогичными данными для ПДМС.

Таблица 1. Коэффициенты газопроницаемости (Р) ПОЭГ-замещенных полиметилсилоксанов в сравнении с ПДМС.

Материал	Концентрация ДМС агента, % мол.	Р, Баррер			Селективность	
		CO ₂	N ₂	CH ₄	CO ₂ /N ₂	CO ₂ /CH ₄
П(ПОЭГ)МС	0.8	2250	150	525	15	4.3
	0.5	1630	69	304	24	5.3
	0.2	1300	35	129	36	10
ПДМС		3044	1063	341	9	3

Модификация по боковой цепи полиметилсилоксана позволила улучшить разделительные свойства мембранного материала в отношении диоксида углерода в сравнении с ПДМС. При уменьшении доли ДМС агента с 0.8 до 0.2% мол. идеальная селективность по паре газов CO₂/N₂ возросла с 15 до 36, а коэффициент проницаемости по CO₂ снизился с 2250 до 1300 Баррер, что характерно для замещенных объемными заместителями по боковой цепи полиорганосилоксанов. Таким образом, предложенная в данной работе модификация полиметилсилоксана, а именно введение ПОЭГ в боковую цепь позволило втрое увеличить селективность в отношении диоксида углерода в сравнении с полидиметилсилоксаном при снижении проницаемости вдвое.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИХНС РАН (FFZN-2022-0004. Извлечение и утилизация диоксида углерода. Регистрационный номер 123012300040-4) Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП

«Аналитический центр проблем глубокой переработки нефти и нефтехимии» ИНХС РАН».

Литература

1. IPCC, 2014: Climate Change 2014: Mitigation of Climate Change. Contribution of Working Group III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Edenhofer, O., R. Pichs-Madruga, Y. Sokona, E. Farahani, S. Kadner, K. Seyboth, A. Adler, I. Baum, S. Brunner, P. Eickemeier, B. Kriemann, J. Savolainen, S. Schlömer, C. von Stechow, T. Zwickel and J.C. Minx (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.
2. Bazhenov S. et al. Technical and economic prospects of CCUS projects in Russia. // Sustainable Materials and Technologies. 2022. V. 33. e00452.
3. Wu P., Field R.W., England R. et al. // Journal of membrane Science. 2001. V. 190. P. 147.
4. Грушевенко Е.А., Борисов И.Л., Волков А.В. // Нефтехимия. 2021. V. 31. P. 571.

АДСОРБЦИОННОЕ УЛАВЛИВАНИЕ CO₂ ИЗ СБРОСНЫХ ГАЗОВ**Калмыков Д.О., Сафронов П.А., Широких С.А., Баженов С.Д.****ADSORPTION-BASED CO₂ CAPTURE FROM EXHAUST GASES***Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва**E-mail: denis.kalmykov@ips.ac.ru*

В современной научной области существует консенсус, что антропогенные выбросы CO₂ в атмосферу способны вызвать необратимые изменения в составе атмосферы и гидросферы и, как следствие, климатических условий [1—3]. Наиболее распространенными методами улавливания CO₂ из газовых смесей являются абсорбция, мембранное газоразделение, криогенные методы, разделение с применением газовых гидратов и др. Основными проблемами наиболее распространенной технологии улавливания CO₂ — абсорбционной очистки с применением аминов — являются высокие капитальные затраты на реализацию процесса, а также деградация и коррозионная активность абсорбционных жидкостей. Для очистки низкоконтентрированных дымовых газов перспективна технология адсорбции, лишенная указанных недостатков [4—8].

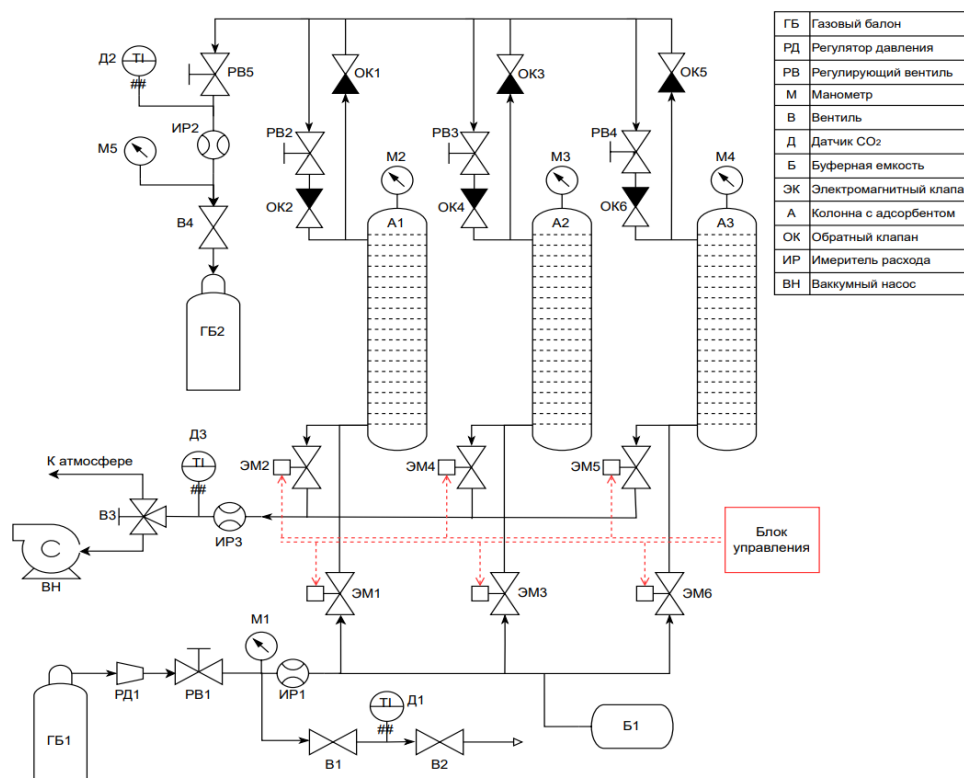
Ранее для исследования процессов разделения N₂ и CO₂ на примере модельных дымовых газов (газовых смесей азота и диоксида углерода с концентрацией CO₂ 5—20 об.%) адсорбционным методом, была использована лабораторная установка на основе классической схемы Скарстрема. Режим работы установки включал в себя две основные стадии: цикл адсорбции при повышенном давлении и цикл десорбции при снижении давления в адсорбере и продувки его частью продуцируемого газа. В результате происходит регенерация адсорбента от более сорбирующегося компонента модельной газовой смеси (диоксид углерода). Смена циклов происходила через определяемое экспериментально время полуцикла, которое изменялось в зависимости от скоростей потока, расходов и концентраций компонентов исследуемых газовых смесей. Расходы газовых смесей определяли при помощи газоздушных счетчиков. Концентрации компонентов исходной смеси и остаточных концентраций диоксида углерода в продуцируемом газе определяли с помощью газоанализаторов CO₂ с предельной основной погрешностью $\pm (0.05+0.05C)$, где C — текущее значение измеряемой концентрации, об.%. Адсорбер заполнялся сферическим газовым активированным углем (СГАУ), предварительно подвергнутым отжигу при 500°C для полной регенерации и десорбции. Параметры исследуемого адсорбента представлены в табл. 1.

Таблица 1. Параметры адсорбента, использованного в установке КЦА

Тип	Сферический гранулированный
Средний размер частиц, мм	2-3
Насыпная плотность, г/см ³	0.5
Средний размер пор, нм	2.3
Объем микропор, см ³ /г	0.50
Объем макро- и мезопор, см ³ /г	0.93
Суммарный объем пор, см ³ /г	1.43

На основании представленной установки и ряда предположений в программе Aspen Adsorption была построена модель процесса, благодаря которой были получены оптимальные параметры и проведены эксперименты по очистке модельных дымовых газов. За ~40 мин (время полуцикла, т.е. время протекания однократного процесса сорбции CO₂ в колонне) при 4.8 бар и скорости потока 0.085 л/с было удалено 2.5% диоксида углерода из смеси с исходным содержанием CO₂ 20 об.%.

В рамках развития данного направления для масштабирования адсорбционного процесса улавливания CO₂ была разработана и сконструирована автоматизированная установка с 3-мя адсорбционными колоннами. Схема установки и её реальный внешний вид представлены на рис. 1.



а)



б)

Рис. 1. а) Общая схема лабораторной установки КЦА; б) реальный внешний вид установки

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИХНС РАН (FFZN-2022-0004. Извлечение и утилизация диоксида углерода. Регистрационный номер 123012300040-4).

Литература

1. Solomon S. et al. // Proc. Natl. Acad. Sci. National Acad Sciences. 2009. V. 106. № 6. P. 1704—1709.
2. Gür T.M. // Prog. Energy Combust. Sci. Elsevier. 2022. V. 89. P. 100965.
3. Karmellos M., Kopidou D., Diakoulaki D. // Energy. Elsevier. 2016. V. 94. P. 680—692.
4. Skarstrom C.W. // Google Patents, 1960.
5. Sircar S., Golden T.C. // Sep. Sci. Technol. Taylor Francis. 2000. V. 35 (5). P. 667—687.
6. Sircar S., Kratz W.C. // Sep. Sci. Technol. Taylor Francis. 1988. V. 23. № 14—15. P. 2397—2415.
7. Cavenati S., Grande C.A., Rodrigues A.E. // Energy Fuels. ACS Publications. 2006. V. 20. № 6. P. 2648—2659.
8. Shah G. et al. // Int. J. Hydrog. Energy. Elsevier. 2021. V. 46. № 9. P. 6588—6612.

**НЕЙТРАЛИЗАЦИОННАЯ ПРОТОЧНАЯ БАТАРЕЯ С ВОДОРОДНЫМИ
ЭЛЕКТРОДАМИ ДЛЯ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ХИМИЧЕСКОЙ ЭНЕРГИИ
НЕЙТРАЛИЗАЦИИ В ЭЛЕКТРОЭНЕРГИЮ**

Локтионов П.А.^{1,2}, Конев Д.В.¹

**NEUTRALIZATION FLOW BATTERY WITH HYDROGEN ELECTRODES FOR
NEUTRALIZATION CHEMICAL ENERGY CONVERSION INTO ELECTRIC
ENERGY**

¹ *Федеральный Исследовательский Центр Проблем Химической Физики и Медицинской
Химии Российской Академии Наук, Черноголовка, Россия*

E-mail: paul.loktionov@gmail.com

² *Российский Химико-Технологический Университет им. Д. И. Менделеева,
Москва, Россия*

В данный момент в мировой энергетике наблюдается тенденция увеличения роли альтернативных источников энергии. Но использование таких источников энергии возможно лишь при их использовании совместно со стационарными энергонакопителями, к которым предъявляется множество требований: они должны быть гибкими в масштабировании емкости и мощности и иметь низкую стоимость, и быть экологичными. Одним из перспективных подходов для запасаения энергии в больших масштабах являются проточные редокс-батареи (ПРБ), но их распространение ограничено из-за высокой стоимости используемых электролитов: в случае наиболее распространенной на данный момент ванадиевой ПРБ — это кислые растворы солей ванадия. Поэтому актуальной областью исследования является разработка новых типов ПРБ, использующих токогенерирующие реакции на основе электролитов с низкой стоимостью.

Решением данной проблемы могут быть нейтрализационные проточные батареи (НПБ), способные осуществлять конверсию энергии нейтрализации в электроэнергию[1]. Основным источником ЭДС таких устройств является создаваемый и поддерживаемый в процессе работы градиент pH в отрицательном и положительном полуэлементах устройства с полимерными ионообменными мембранами. При заряде НПБ в ее ячейку подают раствор соли и очищенную воду, где под действием внешнего электрического поля, осуществляется перенос ионов через мембраны и разделение соли на растворы кислоты и щелочи. И наоборот, в случае подачи в ячейку растворов кислоты и щелочи, на ее электродах возникает ЭДС, эквивалентная изменению свободной энергии Гиббса реакции нейтрализации. Известно два типа НПБ: ячейки с биполярной мембраной, генерирующая ЭДС за счет разделения потоков кислоты и щелочи, и ячейки с pH-зависимыми водородными электродами, погруженными в растворы с градиентом pH и разделенными катионообменной мембраной. Проблема использования НПБ

заключается в том, что известные НПБ имеют удельную мощность менее 30 мВт/см², энергоёмкость менее 8 Вт*ч/л, и КПД менее 70% при токе 10-20 мА/см²[1].

В данной работе была предложена новая цепь для обратимого превращения энергии нейтрализации в электроэнергию (рис. 1), которая использует газообразный водород в качестве редокс-компонента без его расходования в процессе преобразования энергии [2]. Такая цепь состоит из положительного и отрицательного водородных электродов, контактирующих с растворами кислоты и щелочи и разделенных анионообменной и катионообменной мембраной с сепаратором, пропитанным раствором соли. При подключении источника энергии к цепи, происходит расщепление соли на кислоту и щелочь за счет переноса ионов через катионо- и анионообменную мембраны, что обеспечивается реакциями выделения и окисления водорода (РВВ и РОВ) на положительном и отрицательном электродах. В случае генерации электроэнергии эти процессы протекают в обратном направлении.

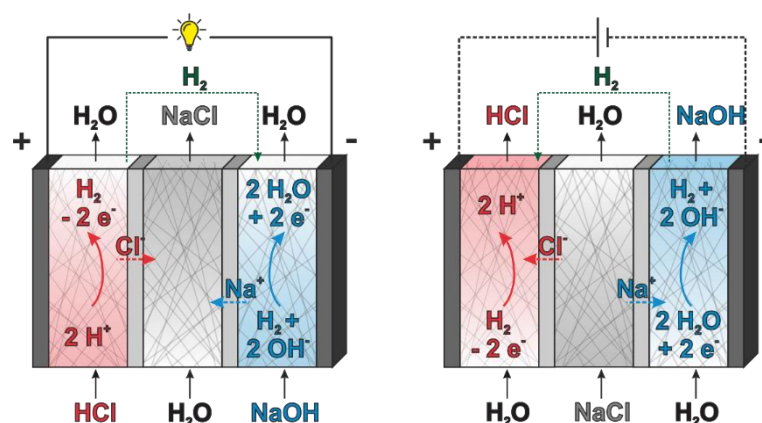


Рис. 1. Схема прямого (слева) и обратного преобразования энергии нейтрализации в электроэнергию (справа) в предложенной двухмембранной НПБ с водородными электродами.

Было проведено исследование вольтамперных характеристик (ВАХ) ячейки с газодиффузионными электродами (ГДЭ) с отдельной подачей реагентов реакций окисления и выделения водорода, использующей электролиты различной концентрации (рис. 2) [3]. Форма разрядных кривых линейная даже в области достаточно высоких токов, что указывает на то, что омическое сопротивление ячейки определяет ее производительность. За счет оптимизации режима подачи реагентов электродных реакций и низкого сопротивления ячеек с 1, 3 или 5М электролитами удалось достичь мощности от 40 до 87 мВт/см². Оценка составляющих сопротивления показала, что большая часть сопротивления приходится на газодиффузионные водородные электроды, а также на катионо-и анионообменную мембраны.

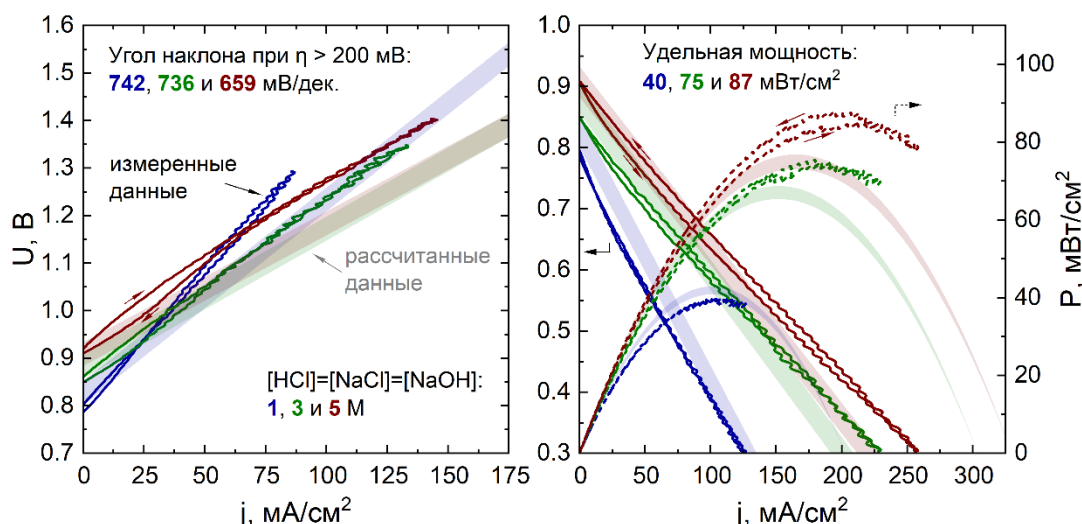


Рис. 2. ВАХ процессов нейтрализации (справа) и генерации кислоты и щелочи (слева) в ячейке НПБ с ГДЭ с раздельной подачей реагентов РОВ/РВВ; закрашенные кривые — измеренные данные, полупрозрачные кривые — рассчитанные данные.

Оптимизация структуры электродных пространств позволила обеспечить повышение плотности тока преобразования энергии нейтрализации в электроэнергию до десятков и сотни mA/cm^2 , что позволило перейти к исследованию циклического преобразования энергии (рис. 3). КПД по энергии (η_E) ячейки с 1 или 3 М при 19 или 40 mA/cm^2 может превышать 70%. Проведение циклирования ячейки при выбранных условиях продемонстрировали принципиальную возможность запасаания энергии в предложенном устройстве при использовании плотности тока сопоставимой со значениями традиционных ПРБ.

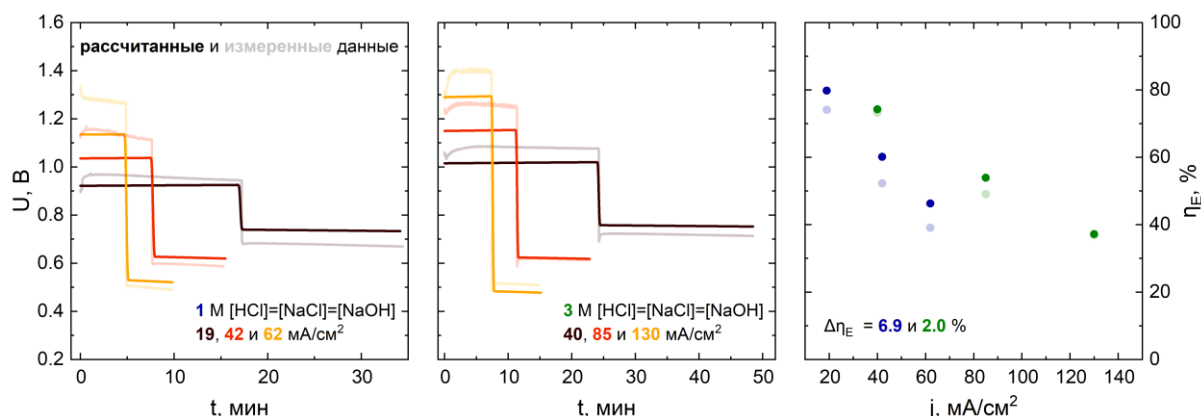


Рис. 3. Рассчитанные и измеренные гальваностатические кривые взаимопревращения энергии нейтрализации в электроэнергию с использованием НПБ, использующей 1 (слева) и 3 М (по центру) электролиты, а также зависимость рассчитанного и измеренного η_E от плотности тока (справа).

Продemonстрированные характеристики многократно превосходят показатели ближайших мировых аналогов [1], а дальнейшее развитие технологии НПРБ позволит

создать экологичный и эффективный накопитель энергии, расширяя возможности применения альтернативных источников энергии и водорода, приближая переход к экологически чистой и ресурсосберегающей энергетике.

Исследование выполнено при финансовой поддержке стипендии Президента Российской Федерации молодым ученым и аспирантам (СП-3290.2022.1).

Литература

1. Loktionov P., Pichugov R., Konev D. // J. Energy Storage. 2023. V. 72. P. 108467.
2. Loktionov P. et al. // ChemSusChem. 2021. V. 14. № 20. P. 4583—4592.
3. Loktionov P., Konev D., Antipov A. // J. Power Sources. 2023. V. 564. P. 232818.

БОРЬБА С КОРРОЗИЕЙ В АМИНОВЫХ СИСТЕМАХ**Марченко Е.Е., Каратун О.Н.****COMBATING CORROSION IN AMINE SYSTEMS***ФГБОУ ВО «Астраханский Государственный Технический Университет»**E-mail: im_e_m@mail.ru*

В потоках углеводородных газов, образующихся при переработке нефти, а также в природных газах и попутных газах нефтяных месторождений могут присутствовать такие соединения, как сероводород и углекислый газ, которые обладают высокой коррозионной активностью и, следовательно, при переработке подлежат удалению из технологических потоков.

Наиболее широко применяемыми для очистки углеводородных газов от H_2S и CO_2 являются абсорбционные процессы, в которых используются химические и физические абсорбенты и их комбинации.

В качестве хемосорбентов наиболее широкое применение нашли алканол амины. Наиболее известными алканол аминами, используемыми в процессах очистки газа от H_2S и CO_2 , являются:

- моноэтаноламин (МЭА),
- диэтаноламин (ДЭА),
- метилдиэтаноламин (МДЭА).

Очистка производится водными растворами этих абсорбентов. Концентрация амина в растворе может изменяться в широких пределах в зависимости от состава исходного сырья и содержания в нем кислых компонентов. Ее определяют при лабораторных испытаниях и исходя из опыта работы действующих производств. При этом обычно концентрация амина в растворе составляет 15-20% для МЭА, 20—35% для ДЭА и 35—50% для МДЭА.

Коррозия технологического оборудования является одной из проблем, с которой приходится сталкиваться при эксплуатации аминовых установок очистки газа. Коррозия зависит от многих факторов: от концентрации H_2S и CO_2 в очищаемом газе, степени насыщения амина кислыми газами, концентрации амина, качества поглотительного раствора, температуры технологической среды и т.д.

Коррозия ускоряется под действием продуктов деградации амина, которые взаимодействуют с металлом.

В ходе очистки газов протекают реакции с образованием побочных соединений (формамиды, аминокислоты, оксазолидоны, мочевины, диамины).

Газы, подвергаемые очистке растворами этаноламинов, могут содержать большое количество различных примесей, необратимо реагирующих с аминами: сернистых соединений, карбоновых кислот и др. Со всеми этими соединениями амины образуют простые термически стойкие соли, например, такие, как тиосульфаты, возникающие при взаимодействии растворов этаноламинов с H_2S ; N-оксиэтилтиокарбаминовая кислота, являющаяся продуктом реакции раствора МЭА с сероокисью углерода; оксазолидоны, диамины (N-(2-оксиэтил)-этилен-диамин), которые получаются в результате необратимой реакции растворов этаноламинов и CO_2 . На образование оксазолидонов влияют различные факторы: концентрация углекислоты в исходном газе, насыщение раствора, количество раствора, обращающегося на установке, рабочие условия и т.д. [1-3].

Коррозии оборудования также способствует накопление в растворе твердых частиц, которые разрушают защитные пленки, вызывают эрозию металла. Такими твердыми частицами являются сульфид железа, окись железа, пыль, песок, прокатная окалина, которые попадают в абсорбер вместе с потоком газа.

Интенсивность коррозии возрастает в ряду: первичные алканол амины-вторичные-третичные; так как более реакционноспособные первичные и вторичные амины требуют более высоких температур для десорбции кислых газов, остаточное содержание кислых газов в регенерированных растворах таких аминов также выше. На границе раздела фаз существенным фактором разрушения становится кавитация.

Ещё одним видом коррозии оборудования установок сероочистки является расслоение (НІС) углеродистых и низколегированных сталей под действием водных сероводородсодержащих сред, образующихся в результате десорбции кислых газов.

Оборудование установок аминовой очистки газов помимо общей коррозии подвергается и другому виду разрушения — коррозионному растрескиванию низколегированных и углеродистых сталей в регенерированных и насыщенных сероводородом и углекислым газом (или одним из этих газов) аминовых растворах. Вероятность растрескивания возрастает с повышением температуры. Зарегистрированы случаи появления коррозионных трещин в абсорберах, десорберах, теплообменниках, трубопроводах.

Эффективным способом защиты оборудования установок сероочистки от коррозионного растрескивания в аминовых растворах является термообработка аппаратов из углеродистых и низколегированных сталей для снятия остаточных, в том числе послесварочных, напряжений.

В отдельных видах оборудования установок сероочистки при изготовлении его из углеродистых и низколегированных сталей скорость электрохимической коррозии столь значительна, что не может быть обеспечен проектный срок службы таких аппаратов из-за утонения стенок. Это относится к кипяtilьникам (ребойлерам) колонн, десорберам, сепараторам и некоторым другим аппаратам, эксплуатирующимся в среде кислых газов, поступающих из десорбера. Перечисленные аппараты или отдельные их элементы рекомендуется изготавливать из легированных сталей. Стоимость оборудования в этом случае возрастает в несколько раз.

При очистке газа водными растворами аминов коррозия происходит по всему тракту поглотительного раствора. Наиболее интенсивная коррозия наблюдается в зонах с максимальной концентрацией кислых газов и максимальной температурой.

Вышеописанные факторы привели к тому, что в некоторых странах перешли на изготовление оборудования целиком из нержавеющей стали, несмотря на огромные первоначальные затраты. В России, как правило, основное оборудование установок очистки газа изготавливают из углеродистой стали, и лишь наиболее подверженные коррозии узлы (трубные пучки теплообменников, кипяtilьников, холодильников) — из нержавеющей стали, скорость коррозии которой ниже, чем у углеродистой стали.

Из-за высокой стоимости нержавеющей стали изготовление из нее аппарата целиком экономически неэффективно. Широко известны стандартные методы продления ресурса аппаратов: изготовление их из углеродистой стали с прибавкой на компенсацию коррозии, применение биметаллов. Однако каждое из этих решений имеет свои ограничения. Прибавка на коррозию обуславливает существенно более высокий вес аппаратов, проблемы при доставке, сварке. Биметаллические конструкции характеризуются повышенной сложностью при сборке, проведении сварки.

Российская компания «Технологические Системы Защитных Покрытий» предложила новое решение для защиты внутренней поверхности абсорбера путем нанесения антикоррозионного износостойкого покрытия методом газотермического напыления. Для этого совместно с ВНИИГАЗом была проведена работа по определению коррозионной стойкости ряда материалов, нанесенных различными методами напыления. По результатам испытаний была выбрана высоколегированная нержавеющая сталь, нанесенная методом высокоскоростного газопламенного напыления (HVOF). Принцип работы установки основан на сжигании топлива в специальной камере сгорания с получением на выходе газовой струи, имеющей скорость до 2500 м/сек. Порошковый материал, подаваемый в газовый поток, разогревается и

разгоняется до скоростей $\sim 700\ldots 800$ м/сек. Попадая на изделие, частицы порошка, обладающие высокой кинетической энергией, образуют плотное покрытие с высокими адгезионными характеристиками. Объемная доля воздуха в покрытии составляет не более 1%, а прочность сцепления с основой превышает 80 МПа. Покрытие является многослойным, поэтому сквозная пористость отсутствует. Преимущество данного метода также заключается в том, что метод условно можно назвать «холодным», т.е. при нанесении покрытий не происходит нагрева материала корпуса выше $120\text{—}150^{\circ}\text{C}$. Это позволяет избежать каких-либо фазовых превращений в основном металле при нанесении покрытий [1-4].

На сегодняшний день защитные покрытия, разработанные ООО «ТСЗП», применяются для защиты от коррозии абсорберов аминовой сероочистки Астраханского ГПЗ филиала ООО «Газпром переработка».

Экономический эффект от применения данных покрытий складывается из следующих факторов:

- Сокращение затрат на приобретение новых колонн (ранее колонна подлежала замене каждые 6 лет).
- Сокращение затрат на монтажные/демонтажные и пусконаладочные работы.

В настоящее время на Астраханском ГПЗ филиале ООО «Газпром переработка» внедряется новый абсорбент — модифицированный МДЭА. Применение защитных покрытий на установках, эксплуатирующих новый адсорбент для очистки углеводородного газа от кислых компонентов, позволит предприятию продлить эксплуатационный период основного технологического оборудования, что, в свою очередь, благоприятно скажется на экономике процесса. Кроме этого, целесообразно рассмотреть возможность применения данных покрытий для защиты технологического оборудования других производственных процессов, в которых присутствуют высокоагрессивные потоки, присутствие которых способствует развитию активных коррозионных процессов в системах.

Кроме применения покрытий для защиты оборудования на действующих производствах, целесообразно рассмотреть возможность их применения при изготовлении нового оборудования для перспективных процессов аминовой очистки при реализации инвестиционных проектов, направленных на увеличение объемов добычи углеводородного сырья на Астраханском газоконденсатном месторождении.

Литература

1. Кол. авторов; под общей ред. Л.Х. Балдаева Газотермическое напыление: учебное пособие М.:Маркет ДС, 2007 - 344 стр. 17х24 см ISBN 978-5-7958-0146- 9 Авторский коллектив: Л.Х. Балдаев, В.Н. Борисов, В.А. Вахалин, Г.И. Ганноченко, А.Е. Затока, Б.М. Захаров, А.В. Иванов, В.М. Иванов, В.И. Калита, В.В. Кудинов, А.Ф. Пузряков, Ю.П. Сборщиков, Б.Г. Хамицев, Э.Я. Школьников, В.М. Ярославцев.
2. Диагностика оборудования и трубопроводов, подверженных воздействию сероводосодержащих сред. Тезисы для международной научно-технической конференции 2006., Балдаев Л.Х. к.т.н. («ТСЗП»).
3. Защита технологического оборудования газовой промышленности от коррозионного изнашивания. Статья в журнале «Химическая техника» №1 2003, стр.8-10 Л.Х. Балдаев, А.В. Быков, В.М. Тишин («ТСЗП»); В.И. Гераськин, А.А. Заруденский, Н.Ф. Низамов, В.А. Жилиев (ООО «АГП»).
4. Перспективы использования метода газотермического напыления при ремонтах и производстве оборудования в энергетической, химической и нефтегазовой промышленности. Статья в журнале «Химическая техника» №8 2002, стр.14-15 Л.Х. Балдаев, Н.Г. Шестеркин (НИИ ЗП «ТСЗП-Сатурн»), Г.М. Селезнев (Госгортехнадзор России).

СЕКЦИЯ III.

НОВЫЕ ПРОЦЕССЫ ПОЛУЧЕНИЯ

НЕФТЕХИМИЧЕСКОЙ

ПРОДУКЦИИ И ТОПЛИВ ИЗ

ГАЗОВОГО СЫРЬЯ

СОДЕРЖАНИЕ

У-III-1.....	146
У-III-2.....	150
У-III-3.....	155
У-III-4.....	158
У-III-5.....	161
У-III-6.....	165
У-III-7.....	168
У-III-8.....	172
У-III-9.....	176
С-III-1.....	181
С-III-2.....	186
С-III-3.....	191
С-III-4.....	192
С-III-5.....	195
С-III-6.....	198
С-III-7.....	201
С-III-8.....	204
С-III-9.....	208
С-III-10.....	212
С-III-11.....	214
З-III-1.....	217

3-III-2.....	220
3-III-3.....	222
3-III-4.....	226
3-III-5.....	229
3-III-6.....	233
3-III-7.....	236
3-III-8.....	239

ГИДРОФОРМИЛИРОВАНИЕ: СОВРЕМЕННЫЕ ТРЕНДЫ В РАЗРАБОТКЕ КАТАЛИЗАТОРОВ И ПРОЦЕССОВ

Горбунов Д.Н., Ненашева М.В.

HYDROFORMYLATION: CURRENT TRENDS IN CATALYST AND PROCESS DEVELOPMENT

Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва

E-mail: gorbunovdn@petrol.chem.msu.ru

Реакция гидроформилирования (рис. 1) в настоящее время имеет важное промышленное значение. По оценкам, суммарные мощности установок гидроформилирования в мире превышают 10 млн т в год [1].

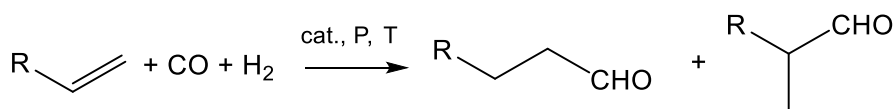


Рис. 1. Реакция гидроформилирования

Классическими катализаторами реакции являются комплексы кобальта и родия, а получаемые продукты — это, в основном, линейные и разветвленные альдегиды с длиной цепи C₃-C₁₈. Гидрирование альдегидов или альдолей, получаемых в результате конденсации альдегидов, приводит к образованию первичных спиртов, которые используют в качестве растворителей, а также для синтеза поверхностно-активных веществ и пластификаторов полимеров. Кроме того, альдегиды служат сырьем для получения карбоновых кислот, аминов и полиолов (рис. 2).

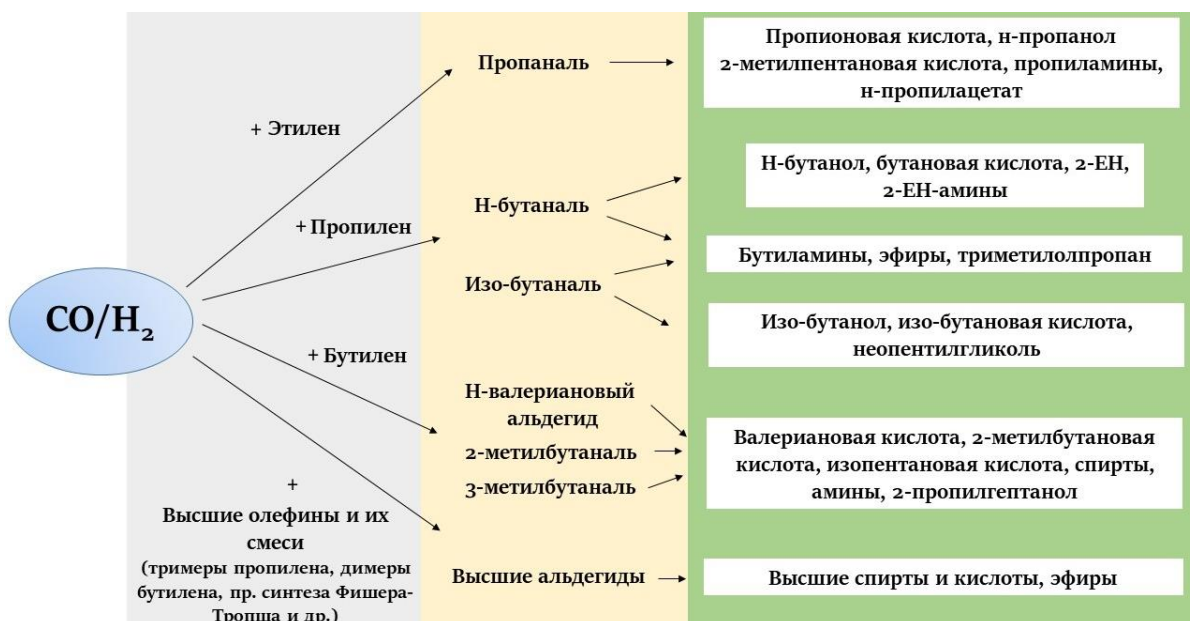


Рис. 2. Продукты, получаемые в процессах с участием гидроформилирования

Так, компанией OQ Chemicals (бывш. OXEA) выпускается порядка 50 наименований продукции [2]. Технологии гидроформилирования основаны на принципах гомогенного катализа. В ранних процессах в качестве катализатора использовали (и продолжают использовать) немодифицированный гидридокарбонил кобальта HCo(CO)_4 , затем последовало применение систем типа Co/P(alk)_3 , и, наконец, внедрение процессов с использованием катализаторов на основе родия. Основные задачи в области гидроформилирования в настоящее время это: (1) разработка высокоактивных и селективных каталитических систем, а также технологических приемов, позволяющих отделять их от продуктов реакции с низкими затратами энергии не приводящих к дезактивации катализаторов; (2) вовлечение в процессы альтернативного сырья, в том числе возобновляемого; (3) разработка систем *in situ* и *operando* мониторинга состояния катализатора с целью получения информации о процессах его активации и дезактивации на разных технологических стадиях и систем экспресс-скрининга влияния параметров реакции на глубину ее протекания.

В докладе обсуждаются наиболее важные исследования ученых мирового уровня, которые в обозримом будущем могут стать основой для разработки новых промышленных процессов с участием промышленных газов, а также основные результаты работы нашей группы в области гидроформилирования.

Так, значительный интерес вызвало исследование [3], в котором установлено, что традиционные немодифицированные кобальтовые системы могут быть эффективно использованы для гидроформилирования в относительно мягких условиях — при давлениях синтез-газа 3.0—5.0 МПа, в то время как в промышленности реакцию проводят при 20—30 МПа.

Переход к первому промышленному использованию гетерогенных катализаторов гидроформилирования осуществляют исследователи из Китая. В качестве нерастворимой подложки и лиганда, стабилизирующего активный родиевый комплекс, они используют пористые органические полимеры, содержащие трифенилфосфиновые фрагменты [1]. Сообщается, что в настоящее время функционирует опытно-промышленная установка мощностью 50000 т/г, глубина превращения этилена составляет более 99%.

Китайские ученые также активно разрабатывают процессы, где в качестве субстрата используется формальдегид [4, 5]. Гидроформилирование формальдегида позволяет получить интермедиат, дальнейшее гидрирование которого приводит к

получению этиленгликоля. Таким образом может быть получен востребованный продукт на основе C_1 -реагентов.

Описан процесс получения оксигенатов превращением смесей, получаемых пиролизом отработанного полиэтилена [6]. По оценкам авторов, такой путь получения оксигенатов позволяет снизить выбросы парниковых газов на 60% по сравнению с традиционными способами. На основе синтез-газа разрабатывается последовательность процессов синтеза Фишера-Тропша с последующим восстановительным гидроформилированием, в результате чего образуются высшие спирты с длиной цепи C_{3+} [7]. В качестве катализаторов применяют нанесенный кобальтовый катализатор (ФТ) и молекулярный катализатор $HRh(CO)_3(P(Cy)_3)_3$ (ГФ). Восстановительное гидроформилирование позволяет превращать олефины в спирты за один технологический прием. Данный процесс находится в фокусе нашей группы. Известно, что эффективными катализаторами этого автотандемного превращения являются системы типа $Rh/N(alk)_3$ [8]. Тем не менее, теоретические представления о процессах формирования активных частиц реакций гидроформилирования олефина и гидрирования получаемых альдегидов до спиртов в присутствии синтез-газа остаются недостаточно полными. Для получения новых сведений нами проведены серии опытов по изучению влияния строения азотсодержащего лиганда и условий реакции на протекание стадий по отдельности; также система впервые была изучена методом *in situ* рентгеновской абсорбционной спектроскопии. Нами исследован процесс восстановительного гидроформилирования этилена с получением пропанола-1. Показано, что продукт реакции может быть отделен от компонентов каталитической системы методом дистилляции, при этом система сохраняет каталитическую активность при повторных использованиях. В другом исследовании для восстановительного гидроформилирования высших олефинов мы впервые разработали двухфазную систему на основе триэтанолamina, работающую в условиях двухфазного катализа [9]. Кроме этого, нами получены твердые родиевые катализаторы для восстановительного гидроформилирования на основе различных азотсодержащих материалов [10]. Важно также учесть, что в качестве C_1 -компонента для проведения гидроформилирования прямо или косвенно может быть использован и диоксид углерода [11]. Выполненный нами анализ литературы показал, что прямое вовлечение CO_2 в реакцию на данный момент трудно осуществимо [12]. Для активации CO_2 требуются многокомпонентные каталитические системы, и при этом показатели выходов целевых продуктов (альдегидов или спиртов) достаточно низкие. Однако вовлечение диоксида углерода в реакции

дегидрирования и сухого риформинга с низшими алканами (этилен, пропилен), приводит к образованию газовых смесей, содержащих этилен, СО и водород [13]. Вовлечение этих смесей в реакции гидроформилирования и восстановительного гидроформилирования приводит к получению желаемых спиртов и альдегидов. Кроме того, аналогичным образом в целевые продукты могут быть переработаны и газовые смеси, получаемые парциальным окислением метана, а также этиленсодержащие нефтезаводские газы, например, сухой газ каталитического крекинга [14].

Таким образом, непрерывный анализ трендов развития гидроформилирования с совокупности с опытом собственных исследований может быть использован для разработки новых процессов нефте- и газохимии в сфере производства ценных кислородсодержащих соединений.

Исследование выполнено в рамках государственного задания №121031300092-6 «Нефтехимия и катализ. Рациональное использование углеродсодержащего сырья».

Литература

1. Feng S., Jiang M., Song X. et al. // Angew. Chemie. 2023. V. 135. № 30. P. e202304
2. Сайт компании OQ Chemicals – URL: <https://chemicals.oq.com>.
3. Zhang B., Kubis C., Franke R. // Science. 2022.V. 377. № 6611. P. 1223.
4. Wei J., Li M., Wang M., Feng S., et al. // Chinese J. Chem. Eng. 2021. V. 35. P. 3.
5. Yang C., Li M., Dai W. et al. // Mol. Catal. 2022.V. 524. P. 112248.
6. Li H., Wu J., Jiang Z., et al. // Science. 2023.V. 381. № 6658. P. 660.
7. Jeske K., Rosler Th., Bellflamme M., Rodenas T., Fischer N., Claeys M., Leitner W., Vorholt A.J., Prieto G. // Angew. Chem. Int. Ed. 2022. V. 61(31). e202201004.
8. Gorbunov D.N., Nenasheva M.V., Terenina M.V. // Appl. Catal. A Gen. 2022. V. 647. P. 118891.
9. Nenasheva M., Gorbunov D., Karasaeva M. et al. // Mol. Catal. 2021.V. 516. P. 112010.
10. Gorbunov D., Nenasheva M., Naranov E. et al. // Appl. Catal. A Gen. 2021. V. 623. P. 118266.
11. Hua K., Liu X., Wei B. et al. // Green Chem. 2021. V. 23, № 20. P. 8040.
12. Горбунов Д. Н., Ненашева М. В., Теренина М. В. и др. // Нефтехимия. Pet. Chem. 2022. Т. 62. № 1. С. 1.
13. Xie Z., Guo H., Huang E. et al. // ACS Catal. 2022.V. 12, № 14. P. 8279.
14. Горбунов Д. Н., Ненашева М. В., Мацукевич Р. П. // Нефтехимия. 2019.Т 59(5). С. 560.

**ИННОВАЦИОННОЕ ОБОРУДОВАНИЕ
ООО «ФАСТ ИНЖИНИРИНГ» ДЛЯ ПРОЦЕССОВ
ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ И ГАЗА
Астановский Д.Л., Астановский Л.З., Кустов П.В.
FAST ENGINEERING INNOVATIVE EQUIPMENT FOR PROCESSES
OF OIL AND GAS PROCESSING
ООО «ФАСТ ИНЖИНИРИНГ», г. Москва
E-mail: femoscow@mail.ru**

Эффективность технологий переработки нефти и углеводородных газов в товарные продукты во многом зависит от применяемого технологического оборудования для реализации этих технологий. Традиционно применяемые конструкции каталитических реакторов, теплообменных и массообменных аппаратов и целого ряда другого оборудования не всегда удовлетворяют требованиям, предъявляемым к проведению технологического процесса в оптимальных условиях.

Так при нагреве нефти и продуктов ее переработки до требуемых температур для целого ряда технологических процессов применяются трубчатые печи огневого нагрева, которые не обеспечивают равномерный нагрев продукта, не исключают локальные перегревы [1]. Локальные перегревы приводят к частичному термическому разложению и образованию большого разнообразия продуктов превращений, в том числе весьма нежелательных частиц кокса, смолистых веществ и др., которые отлагаются на активной поверхности катализатора и довольно быстро снижают его активность, вызывая необходимость его замены или регенерации.

Традиционно применяемые кожухотрубные, пластинчатые и другие типы теплообменных аппаратов для нагрева и охлаждения технологических потоков, для испарения и конденсации, аппараты воздушного охлаждения, а также для рекуперации теплоты, как правило, требуют обслуживания и периодической очистки от отложений на теплообменной поверхности [2].

Массообменные аппараты широко применяются при переработке нефти и углеводородных газов для проведения процессов дистилляции, ректификации, абсорбции, экстракции, разделение жидких и газовых смесей [3]. Наибольшее распространение получили насадочные и тарельчатые массообменные аппараты, в которых газовая фаза перемещается снизу вверх, а жидкая фаза — сверху вниз. Скорость перемещения потока газа, как правило, не превышает 0.3—0.5 м/с из-за возможности зависания (захлебывания) жидкой фазы. Это обстоятельство, с учетом значительных объемов перерабатываемых продуктов приводит к большим габаритным размерам и массе аппаратов, а также к их высокой стоимости.

Неравномерность распределения потоков газа и жидкости по поперечному сечению аппарата приводит к снижению эффективности процесса массообмена. Чем больше диаметр аппарата, тем ниже эффективность процесса массообмена. Ограничения и высокий расход энергоресурсов при работе массообменных аппаратов вызывают применяемые испарители и конденсаторы.

Применяемые каталитические реакторы для многих каталитических процессов при переработке нефти и углеводородных газов также имеют ряд недостатков [4]. Неравномерность распределения реакционной среды по зернистому слою катализатора вызывает локальные перегревы и спекание катализатора. Загруженный в реактор катализатор работает не по всему объему. Подвод теплоты в зону эндотермической реакции или отвод теплоты из зоны экзотермической реакции, а также поддержание оптимальной температуры в зернистом слое катализатора в традиционно применяемых каталитических реакторах в достаточной степени не организован. Большая потеря напора реакционной среды, проходящая через слой катализатора, вызывает повышенный расход энергии.

Для целого ряда каталитических процессов широкое применение получили реакторы с кипящим слоем катализатора. При этом решаются вопросы поддержания требуемой температуры в зоне проведения процесса катализа, а также регенерации катализатора, однако полное отделение катализаторной пыли, образующейся при истирании частиц катализатора, от получаемого продукта практически невозможно. Наличие мелкодисперсной пыли в моторном топливе приводит к ускоренному износу поршневой группы двигателей внутреннего сгорания и лопаток газовых турбин.

Созданные ООО «ФАСТ ИНЖИНИРИНГ» и успешно работающие в промышленных условиях принципиально новые конструкции оборудования нового поколения -теплообменных и массообменных аппаратов [2], каталитических реакторов [4], беспламенных горелок [5] и др., позволяют решить изложенные выше проблемы и ограничения традиционно применяемого оборудования для проведения процессов теплообмена, массообмена и гетерогенного катализа при переработке нефти и газа.

Теплообменный аппарат новой конструкции радиально-спирального типа представляет собой вертикальный цилиндрический аппарат, внутри которого установлены один или несколько теплообменных блоков [2]. Каждый блок собран из спиралеобразных гофрированных стенок, образующих две смежные спиралеобразные полости. В сечении, перпендикулярном оси аппарата, гофрированные стенки имеют форму спирали Архимеда. Одна полость предназначена для прохода одной

теплообменной среды в аксиальном направлении, а другая полость для прохода второй теплообменной среды в радиально-спиральном направлении.

Конструкция теплообменных аппаратов нового поколения обеспечивает равномерное распределение каждой теплообменной среды по спиралеобразным щелевым каналам каждой соответствующей полости, а также по каждому отдельному спиралеобразному щелевому каналу. Это обстоятельство позволило исключить застойные зоны и проводить процесс теплообмена равномерно по всей теплообменной поверхности. Созданная конструкция дала возможность разрабатывать теплообменные аппараты с высоким коэффициентом теплопередачи для работы в широком диапазоне давлений и температур, а также при больших перепадах давлений и температур теплообменных сред. При этом обеспечивается максимальная удельная поверхность теплообмена в единице объема цилиндрического аппарата.

Компактные теплообменные аппараты конструкции ФАСТ ИНЖИНИРИНГ® могут использоваться в качестве нагревателей, охладителей, испарителей, конденсаторов, аппаратов воздушного охлаждения и др. для теплообмена жидких и газообразных, нейтральных и агрессивных сред, а также сред, содержащих твердые частицы. Многолетний опыт эксплуатации теплообменных аппаратов нового поколения в разных отраслях показал их высокую эффективность. В процессе эксплуатации на теплообменной поверхности не происходит отложений солей жесткости, смол, твердых частиц и др., при этом полностью исключена необходимость обслуживания таких аппаратов при эксплуатации.

Массообменный аппарат новой конструкции предназначен для проведения процессов массообмена — дистилляции, ректификации, абсорбции, десорбции, экстракции, разделения жидких и газовых смесей и др. Аппарат представляет собой цилиндрический корпус, в котором вдоль продольной оси установлены радиально-спиральные тепломассообменные блоки с аксиальными и радиально спиральными щелевыми каналами. Массообмен осуществляется в нисходящей пленке, стекающей по поверхности стенок аксиальных щелевых каналов. В аксиальные щелевые каналы каждого блока сверху вниз прямококом подается жидкая и газовая фазы разделяемых сред, причем жидкая фаза последовательно проходит блоки сверху вниз, а газовая фаза последовательно проходит блоки снизу вверх. В радиально-спиральные щелевые каналы каждого блока подается теплоноситель с температурой, обеспечивающей поддержание оптимальной температуры стекающей вниз пленки. Высокая эффективность работы массообменного аппарата достигается за счет высокой скорости нисходящего потока

газовой и жидкой фазы в каждом блоке, тонкой пленки жидкой фазы и возможности поддержания требуемой температуры пленки в каждом блоке. Увеличение скорости движения и турбулизация потоков фаз, а также уменьшение толщины стекающей пленки жидкой фазы увеличивает скорость диффузии в жидкой фазе и повышает эффективность процесса массообмена.

Массообменный аппарат новой конструкции может быть успешно использован для разделения нефти и нефтепродуктов, для низкотемпературной сепарации природного газа, для аминовой очистки газа от соединений серы и диоксида углерода, для регенерации водометанольного раствора, а также для тонкой очистки от вредных веществ газов и жидкостей, сбрасываемых в окружающую среду.

Каталитический реактор радиально-спирального типа конструкции ФАСТ ИНЖИНИРИНГ® представляют собой вертикальный цилиндрический аппарат, внутри которого установлены теплообменные блоки [4]. Каждый блок собран из спиралеобразных гофрированных стенок, образующих две смежные спиралеобразные полости. При применении теплообменных блоков для каталитического реактора одна полость заполняется катализатором и предназначена для прохода реакционной среды, а другая полость для прохода теплоносителя - подвода теплоты в зону эндотермической реакции или отвода теплоты из зоны экзотермической реакции. При установке в реактор последовательно несколько блоков по ходу перемещения реакционной среды сверху вниз обеспечивается возможность поддерживать оптимальную требуемую температуру в зернистом слое катализатора по мере продвижения реакционной среды по высоте ректора, при этом поддерживается одинаковая температура по поперечному сечению аппарата. В реакторе нового поколения созданы оптимальные условия для эксплуатации катализатора.

Применение созданного оборудования нового поколения для процессов переработки нефти и газа позволяет повысить эффективность производства за счет снижения объема капитальных вложений, энергосбережения, уменьшения затрат на производство, а также позволит значительно сократить вредные выбросы в окружающую среду.

Литература

1. Аэров М.Э., Тодес О.М., Наринский Д.А. Аппараты со стационарным зернистым слоем: Гидравлические и тепловые основы работы. - Л.: Химия, 1979. 176 с.

2. Астановский Д.Л., Астановский Л.З. Теплообменные аппараты радиально-спирального типа конструкции ФАСТ ИНЖИНИРИНГ®. // ХИМАГРЕГАТЫ. 2015. № 4 (32). С. 22—25.
3. Касаткин А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии. М.: Гос. науч. -техн. изд. хим. лит-ры, 1960. – 832 с.
4. Астановский Д.Л., Астановский Л.З. Реактор новой конструкции для проведения каталитических процессов. // Катализ в промышленности. 2004. №3. С.37—43.
5. Астановский Д.Л., Астановский Л.З., Кустов П.В. Использование беспламенных горелок и теплообменных аппаратов новой конструкции для эффективного сжигания топлива. // Энергобезопасность и энергосбережение. 2013. №1. С.11—16.

**ВЛИЯНИЕ СООТНОШЕНИЯ H_2/CO В ИСХОДНОМ СИНТЕЗ-ГАЗЕ НА
ПРОЦЕСС ОБРАЗОВАНИЯ ВЫСШИХ ОЛЕФИНОВ ИЗ CO И H_2 НА
БИФУНКЦИОНАЛЬНОМ КОБАЛЬТОВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ**

Денисов О.Д., Зубков И.Н., Яковенко Р.Е.

**INFLUENCE OF H_2/CO RATIO IN THE INITIAL SYNTHESIS GAS ON
THE PROCESS OF FORMATION OF HIGHER OLEFINS FROM CO AND H_2 ON A
BIFUNCTIONAL COBALT CATALYST**

Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ)

имени М.И. Платова, Новочеркасск

E-mail: denisow99@mail.ru

Синтез Фишера-Тропша — ключевая стадия технологии XTL, позволяющая из углеродсодержащих материалов получать моторные топлива и масла, парафины, церезины, сырьё для продуктов для нефтехимии (олефины и др.). Особый интерес для применения в промышленности имеют олефины C_5-C_{20} — углеводороды, содержащие одну двойную связь между атомами углерода, образующие гомологический ряд с общей формулой C_nH_{2n} , содержащие в углеводородной цепи от 5 до 20 атомов углерода. Наряду со свойствами катализатора, существенное влияние на состав продуктов оказывают технологические параметры: давление, температура, объемная скорость газа, а также состав синтез-газа. Большинство исследований направлено на изучение влияния состава синтеза-газа на селективность образования углеводородов C_{5+} . В то же время мало изучено влияние соотношения H_2/CO на процесс получения высших олефинов C_{5+} . Цель работы: исследование влияния величины H_2/CO на процесс образования олефинов C_{5+} на бифункциональном кобальтовом [1] катализаторе.

Показатели процесса синтеза при среднем давлении изучали в проточном режиме в трубчатом реакторе ($d_{\text{вн.}}=16$ мм) со стационарным слоем восстановленного 1 ч в токе H_2 при температуре 400°C , ОСГ 3000 ч^{-1} катализатора (объем 10 см^3 , размер гранул $1.0-2.0$ мм.) при давлении 2.0 МПа , температура $240, 250^\circ\text{C}$, соотношение $H_2/CO = 1-5$, объемной скорости газа (ОСГ) 1000 ч^{-1} . Углеводороды C_{5+} разделяли дистилляцией при атмосферном давлении на фракции с температурами кипения: н.к- 180°C , $180-330^\circ\text{C}$ и выше 330°C . Анализ состава синтез-газа и газообразных продуктов синтеза осуществляли методом газо-адсорбционной хроматографии на хроматографе марки Кристалл 5000 («Хроматэк», Россия) с детектором по теплопроводности, углеводородов C_{5+} — методом капиллярной газожидкостной хромато-масс-спектрометрии на газовом хроматографе Agilent GC 7890A с масс-детектором MSD 5975C («Agilent Technologies», США) и колонкой HP-5MS.

Исследование влияния соотношения H_2/CO на основные показатели процесса получения олефинов C_{5+} в интервале от 1 до 5 проводили в проточном режиме работы при давлении 2.0 МПа, ОСГ 1000 ч⁻¹ и температуре 240°C (рис. 1).

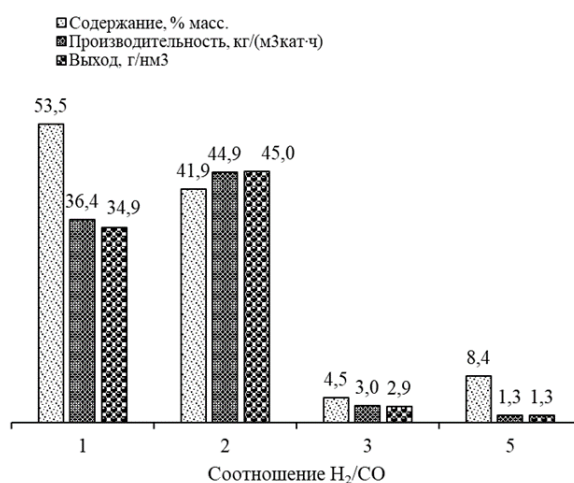


Рис. 1. Изменение содержания, производительности и выхода в отношении образования олефинов при разных соотношениях H_2/CO

Максимальное содержание олефинов обнаружено в продуктах синтеза, полученных при $H_2/CO = 1$. При $H_2/CO = 2$ количество олефинов незначительно меньше. Повышение H_2/CO от 2 до 5 вызывает снижение содержания олефинов. Изменение производительности и выхода олефинов имеют аналогичную зависимость. Максимальные показатели процесса синтеза олефинов — производительность и выход по олефинам, зафиксированы при $H_2/CO = 2$, несколько меньшее значение при $H_2/CO = 1$, в то время как минимальные получены при $H_2/CO = 3$ и 5.

Интенсифицировать процесс возможно повышением температуры синтеза. Показатели процесса получения углеводородов в зависимости от изменения соотношения H_2/CO исследовали в проточном режиме при давлении 2.0 МПа, ОСГ 1000 ч⁻¹ и температуре 250°C (табл. 1). Для понимания влияния цеолита на активность бифункционального кобальтового катализатора и состав образующихся продуктов проведены исследования катализатора $Co-Al_2O_3/SiO_2$ в проточном режиме работы при давлении 2.0 МПа, ОСГ 3300 ч⁻¹, температуре 250°C. Определено, что в проточном режиме работы на бифункциональном кобальтовом катализаторе уменьшение H_2/CO от 2.0 до 1.7 ведет к снижению степени превращения CO от 85.9 % до 69.3 % и производительности по углеводородам C_{5+} от 132.0 кг/(м³ кат·ч) до 117.6 кг/(м³ кат·ч) при незначительном уменьшении селективности по данным продуктам. На катализаторе $Co-Al_2O_3/SiO_2$ в проточном режиме степень превращения CO сохраняется на уровне,

аналогичном степени превращения CO, полученном при использовании бифункционального кобальтового катализатора. Продукты состоят из алканов нормального строения, содержание изо-алканов не превышает 9 мас.%, а алкены обнаружены в незначительных количествах (2.0 мас.%).

Таблица 1. Показатели процесса синтеза углеводородов C₅₊

H ₂ /CO	Степень превращения CO, %	Селективность, %				Производительность, кг/(м ³ _{кат} ·ч)		Выход, г/нм ³	
		CH ₄	C ₂ -C ₄	C ₅₊	CO ₂	C ₅₊	олефины	C ₅₊	олефины
2.0	85.9	15.8	8.2	72.8	3.2	132.0	65.6	132.4	65.8
2.0*	85.9	29.1	13.2	48.9	8.8	295.8	5.9	88.5	1.8
1.85	76.0	17.6	8.6	71.5	2.3	123.1	49.1	119.9	47.8
1.70	69.3	17.4	8.1	71.4	3.1	117.6	60.7	114.8	59.2

Примечание: * — катализатор Co-Al₂O₃/SiO₂, проточный режим, давление 2.0 МПа, ОСГ 3300 ч⁻¹, температуре 250°C (предварительное восстановление катализатора проводили в течение 1 ч в токе H₂ при температуре 400°C, ОСГ 10000 ч⁻¹)

В присутствии бифункционального кобальтового катализатора распределение *n*-алканов приобретает бимодальный характер. При этом доля *изо*-алканов увеличивается в 2.8 раза, алкенов — в 11.2 раза, а в продуктах синтеза обнаружены разветвленные алкены (27.3 мас.%), при закономерном уменьшении содержания и молекулярной массы *n*-алканов.

Проведенные исследования подтвердили, что существенное влияние на состав продуктов оказывает наличие в составе бифункционального кобальтового катализатора цеолита ZSM-5 в H-форме, который катализирует реакции крекинга и изомеризации, образующихся углеводородов C₅₊ на активных центрах синтеза Фишера-Тропша, способствуя увеличению в составе продуктов синтеза, преимущественно, алкенов. Определено, что осуществить высокопроизводительный синтез олефинов C₅-C₂₀ с использованием бифункционального кобальтового катализатора представляется возможным при соотношении H₂/CO в исходном газе равном 2 и несколько ниже.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 23-23-00466 с использованием оборудования ЦКП «Нанотехнологии» ЮРГПУ (НПИ) имени М. И. Платова.

Литература

1. Яковенко Р.Е., Зубков И.Н., Савостьянов А.П., Соромотин В.Н., Краснякова Т.В., Папета О. П., Митченко С.А. // Кинетика и катализ. 2021. Т. 62. № 1. С. 109.

ОСОБЕННОСТИ АГЛОМЕРИРУЮЩЕГОСЯ КАТАЛИЗАТОРА Co-Ru/N-МЕТИЛПИРРОЛИДОН В ПРЕВРАЩЕНИЯХ СИНТЕЗ-ГАЗА
Кузьмин А.Е., Куликова М.В., Иванцов М.И., Максимов А.Л.
FEATURES OF THE AGGLOMERATING Co-Ru-N-METHYLPYRROLIDONE CATALYST FOR SYNTHESIS GAS TRANSFORMATIONS

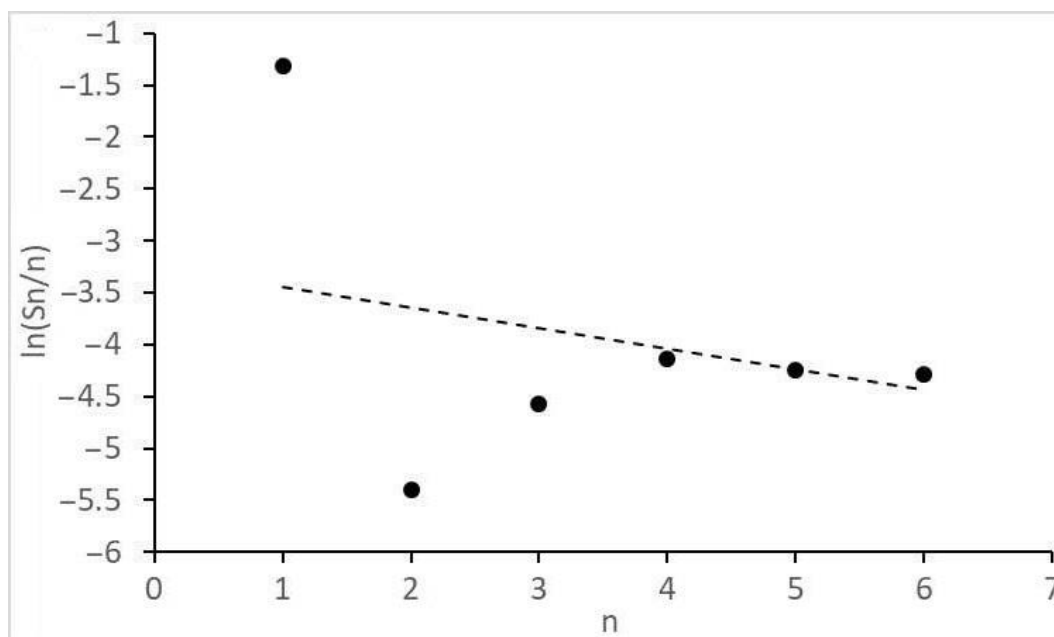
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва

E-mail: kuzmin@ips.ac.ru

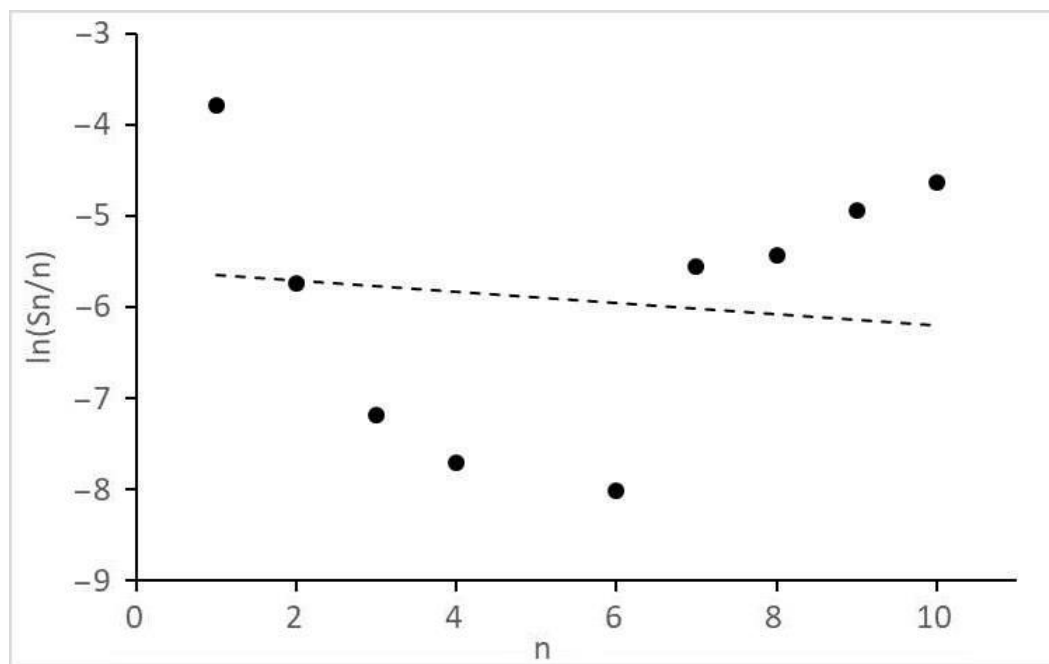
Недавно проведенные [1] исследования превращений CO и H₂ в формируемой *in situ* (на основе соответствующих хлоридов) каталитической системе Co–Ru–Li/N-метилпирролидон (200°C, 10–20 МПа, 1CO:1-2H₂), ранее для данного процесса не применявшейся, обнаруживают следующие результаты:

(1) для соотношения 1CO:2H₂ наблюдалась низкая селективность по уксусной кислоте наряду с выраженной селективностью по метилацетату, отсутствием этилацетата и альдегидов; при переходе к 1CO:1H₂ и давлении ~20 МПа селективность уксусной кислоты растет, хотя и по-прежнему уступает селективности метилацетата, в продуктах наблюдается и этилацетат;

(2) для 1CO:2H₂ характерны формирование существенных количеств высших спиртов и алканов, резкие отклонения их молекулярно-массовых распределений от идеального распределения Андерсона–Шульца–Флори, причем характер отклонений для спиртов и алканов резко различается (рис. 1а, б соответственно); при переходе к 1CO:1H₂ и давлении ~20 МПа длинноцепочечные продукты почти не образуются;



а)



б)

Рис. 1. Примеры полулогарифмических зависимостей селективности Sn (12.5 МПа, 1CO:2H₂) в зависимости от числа углеродных атомов n: а) спирты; б) алканы. Пунктирные линии – усредненные распределения Андерсона–Шульца–Флори

(3) по результатам ИК-спектроскопии и ДРС катализатор, предполагавшийся гомогенным, обнаруживает агрегацию одно- и многоядерных наночастиц разных размеров и характер пиков координированного СО, типичного для полицентровых кластеров моно-или биметаллической природы.

Отталкиваясь от названных результатов, можно предложить следующий набор гипотез об особенностях механизма превращений СО и Н₂ на данном катализаторе:

(1) характер изменений селективности метанола и этанола с одной стороны, ацетатов и уксусной кислоты — с другой, предполагает образование как уксусной кислоты, так и ацетатов путем прямого независимого превращения СО и Н₂ без промежуточного вовлечения спиртов (карбонилирование, гидроформилирование, гомологизация), некоторые аналоги которого известны из гомогенного катализа (система CrFe [2]);

(2) аномальный характер распределений спиртов и алканов является, скорее всего, не только свидетельством протекания роста цепей двух классов продуктов на двух разных активных центрах, но и, вероятно, некими ограничениями длин образующихся цепей размерами агрегировавшихся кластеров/наночастиц, при котором форма распределения размеров таковых и форма молекулярно-массового распределения коррелируют между собой, по аналогии с рассматривавшейся в свое время моделью

распределения длин углеводородов в синтезе Фишера–Тропша на металл-цеолитных формоселективных катализаторах [3].

Таким образом, формирующаяся *in situ* система Co–Ru–Li/N-метилпирролидон оказывается весьма оригинальной не только в смысле новизны применения в каталитических превращениях синтез-газа, но и в характеристиках селективности всех одновременно образующихся продуктов — «двухкислородных» (сложные эфиры, уксусная кислота), «однокислородных» (одноатомные спирты) и «бескислородных» (алканы). Эти наблюдения способны послужить отправной позицией как обновленных исследований взаимосвязи «структура-механизм-кинетика» для кластерных/наноразмерных катализаторов превращений СО и Н₂, так и разработки новых каталитических систем селективных превращений синтез-газа в длинноцепочечные продукты различных классов.

Работа выполнена за счет средств Российского Научного Фонда (Соглашение № 17-73-30046Р).

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП ИНХС РАН.

Литература

1. Maximov A.L., Kulikova M.V., Kuz'min A.E., Ivantsov M.I. // *Molecules*. 2023. V. 28. e6341.
2. Bodnar T., Coman E., Menard K., Cutler A. // *Inorg. Chem.* 1982. V. 21. P. 1275
3. Nijs H.H., Jacobs P.A. // *J. Catal.* 1980. V. 66. P. 401.

**ОСОБЕННОСТИ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ
ПРОДУКТОВ СИНТЕЗА ФИШЕРА–ТРОПША В РЕАКТОРЕ С ПОСЛОЙНОЙ
ЗАГРУЗКОЙ КАТАЛИЗАТОРА И ЦЕОЛИТА**

Смирнова В.Э.^{1,2}, Синева Л.В.², Асалиева Е.Ю.², Грязнов К.О.², Мордкович В.З.²

**PECULIARITIES OF MOLECULAR-WEIGHT DISTRIBUTION IN FISCHER–
TROPSCHE SYNTHESIS PRODUCTS OVER STACKED LAYER BED CATALYSTS
AND ZEOLITE**

¹ *Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет), Долгопрудный*

E-mail: smirnova.ve@phystech.edu

² *Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов, Москва, Троицк*

Синтез Фишера–Тропша (СФТ) является альтернативным методом получения углеводородов из нефтяного углеродсодержащего сырья, при котором традиционно получают высокомолекулярные углеводороды (воски) вплоть до C_{100} на Со или Fe катализаторах. Кроме того, возможно получение жидких углеводородов до C_{25} на цеолит-содержащих катализаторах благодаря активности цеолитов в ряде вторичных превращений углеводородов-продуктов СФТ, в первую очередь, таких, как изомеризация и крекинг [1]. Ранее было показано [2], что бифункциональные Со-цеолитные катализаторы могут быть использованы для контроля состава продуктов синтеза, а именно получения узких фракций — C_{18} – C_{40} , — имеющих промежуточные молекулярные массы между восками и более легкими углеводородами, содержащими компоненты моторных топлив. Использование цеолитов в H-форме в послойной загрузке с Со катализатором СФТ, не содержащим цеолитов, исследовано в работе [3].

Целью настоящей работы являлось изучение влияния типа и количества цеолита в послойной загрузке с Со катализатором на особенности молекулярно-массового распределения (ММР) продуктов СФТ. Особое внимание было посвящено количеству и составу фракции углеводородов, выкипающей в диапазоне 390–520°C, поскольку она является источником базовых масел. Известно, что синтетические масла имеют улучшенные характеристики по сравнению с натуральными аналогами: высокую текучесть при низких температурах воздуха, более высокие чистоту и качество при неизменном составе, низкий уровень летучести и другие.

Для исследований были приготовлены двухслойные загрузки, в которых верхний слой представлял собой бесцеолитный Со-катализатор (Со-кт), а нижний — гранулированный цеолит HMor ($SiO_2/Al_2O_3 = 10$) или HBeta ($SiO_2/Al_2O_3 = 19$), а также трехслойная загрузка, где в качестве среднего слоя использовали HMor, а нижнего — HBeta (рис. 1).

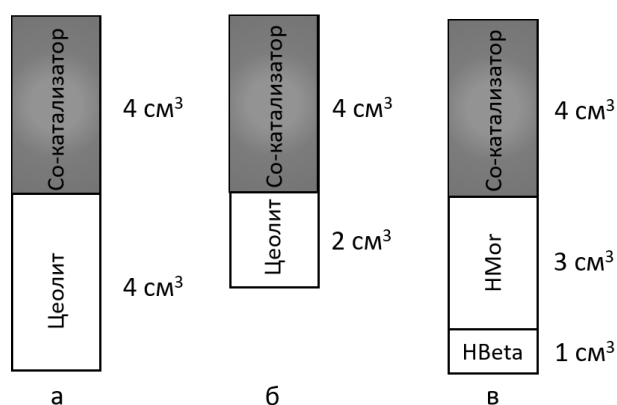


Рис. 1. Схема организации послойной загрузки при различных соотношениях Со-кт:цеолит: а) 1:1; б) 1:0.5; в) 1:0.75:0.25 (об.)

Носитель для Со-катализатора был получен экструзией пасты, содержащей теплопроводящую добавку, связующее и жидкую фазу, через фильеру диаметром 1.5 мм с последующей термической обработкой; 20 мас.% Со наносили пропиткой из водного раствора нитрата в две стадии. Синтез проводили в режиме пуск-остановка с выдержкой в стационарных условиях в течение 6 ч в проточном стальном реакторе с внутренним диаметром 10 мм. Загрузки обрабатывали в токе водорода, подаваемого с объемной скоростью 3000 ч⁻¹, при 400°C и 0.1 МПа в течение 1 ч, после чего тестировали при следующих условиях: Т = 170–230°C, Р = 1–3.5 МПа при подаче синтез-газа (мольное соотношение Н₂/СО = 2) с объемной скоростью 500 ч⁻¹. Состав исходного синтез-газа и газообразных продуктов СФТ анализировали газо-адсорбционной хроматографией, а углеводородов С₅₊ — газо-жидкостной хроматографией в соответствии с методом имитированной дистилляции по ASTM D 2887.

Каталитические показатели мало зависели от количества и типа используемого цеолита, определяясь, в основном, условиями синтеза. Например, во всех случаях селективность образования углеводородов С₅₊ увеличивалась с 53—58 до 72—75 при повышении давления с 1 до 3.5 МПа, а росту конверсии СО и выхода углеводородов С₅₊ способствовало как повышение температуры, так и повышение давления. Можно предположить, что каталитические показатели зависели от свойств Со-катализатора, поскольку СФТ протекает именно на Со-содержащих активных центрах.

Напротив, состав углеводородов С₅₊ зависел как от типа цеолита, так и от его количества. Кроме того, ММР углеводородов С₅₊, построенное на основе данных имитированной дистилляции в соответствии с ASTM D2887, также зависело от типа цеолита в послойной загрузке с Со-катализатором (рис. 2).

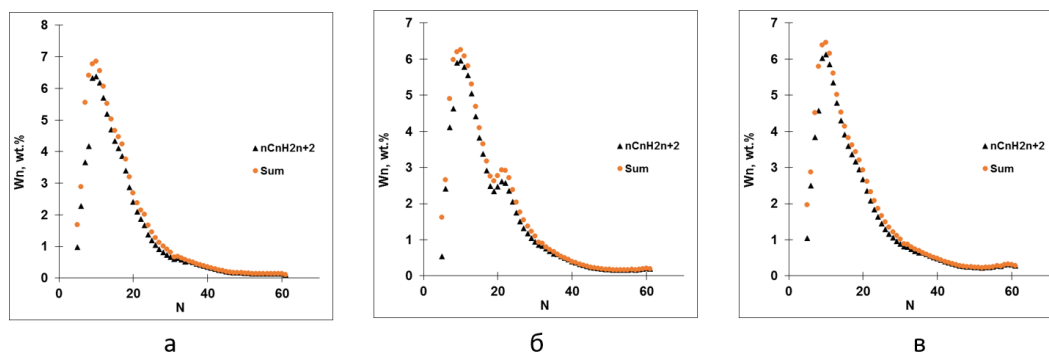


Рис. 2. ММР углеводородов C_{5+} в присутствии двухслойных загрузок с цеолитами HBeta (а) или HMor (б) при соотношении Со-кт:цеолит = 1:0.5 и трехслойной загрузки (в) (Sum — полный групповой состав углеводородов C_{5+})

При сравнении графиков, приведенных на рис. 2, видно, что только использование цеолита HMor в нижнем слое загрузки обеспечивает наличие выраженного плеча на ММР углеводородов C_{5+} в области температур кипения 390–520°C. Следует отметить, что увеличение содержания углеводородов, выкипающих в этой области обусловлено, в первую очередь, образованием изопарафинов, которые способствуют улучшению эксплуатационных характеристик синтетических масел.

В таблице 1 приведены некоторые результаты, иллюстрирующие влияние типа цеолита, его количества и способа организации послойной загрузки на состав углеводородов C_{5+} с точки зрения селективного получения фракции, выкипающей в диапазоне 390–520°C. Некоторые каталитические показатели, приведенные в таблице 1, подтверждают сделанные выше предположения об их независимости от типа и количества цеолита.

Состав углеводородов C_{5+} зависел в первую очередь от типа цеолита (табл. 1). Так, наибольшее количество *n*-парафинов C_{5+} образовывалось в присутствии двухслойных загрузок с цеолитом HMor. Кроме того, в этом случае образовывалось наибольшее количество фракции с температурой кипения 390–520°C, причем снижение его количества в 2 раза приводило к увеличению в 1.3 раза доли этих продуктов. Вероятно, это связано с активностью морденита в реакциях, протекающих с увеличением числа углеродных атомов, таких как алкилирование и/или олигомеризация. Цеолит HBeta активен в изомеризации и крекинге, поэтому в его присутствии доля фракции 390–520°C значительно ниже, чем в присутствии HMor. Хотя можно отметить, что введение небольшого количества цеолита HBeta в тройной загрузке не оказало значительного влияния на содержание этих компонентов в углеводородах C_{5+} . Однако это может объясняться более низкими давлением и температурой, в которых оно было получено.

Таблица 1. Условия получения углеводородов C_{5+} с наибольшим содержанием фракции, выкипающей в интервале 390–520°C

Послойная загрузка	Условия синтеза	Конв. CO, %	Выход C_{5+} , г/м ³	Селект. C_{5+} , %	[n- C_{5+}], мас. %	Доля фракции 390–520°C, мас. %
Со-кт:НBeta = 1:1	3.5 МПа, 220°C, 500 ч ⁻¹	50	54	60	85.9	5.4
Со-кт:НBeta = 1:0.5	3.5 МПа, 225°C, 500 ч ⁻¹	56	64	63	85.5	7.5
Со-кт:НMor = 1:1	3.5 МПа, 225°C, 500 ч ⁻¹	56	79	71	88.3	16.3
Со-кт:НMor = 1:0.5	3.5 МПа, 225°C, 500 ч ⁻¹	56	80	71	87.9	20.8
Со-кт:НMor: НBeta = 1:0.75:0.25	3 МПа, 210°C, 500 ч ⁻¹	46	65	71	87.7	19.5

Таким образом, была показана возможность получения нетипичного ММР углеводородов C_{5+} при послойной загрузке Со-катализатора и цеолита НMor. Отличительной особенностью является ярко выраженное плечо с максимумом, соответствующим C_{21} , которое приводит к увеличению доли углеводородов с температурой кипения 390–520°C. Эти продукты могут служить сырьем для получения базовых масел, в том числе моторных. Следует отметить, что синтетическое моторное масло на базе продуктов СФТ в промышленном масштабе получает фирма Shell [4], однако их технология реализована через получение восков с последующим гидрокрекингом, требующим катализаторов на основе благородных металлов, высоких температур и давлений и дополнительного количества водорода. В случае же реализации технологии на основе послойной загрузки Со-катализатор–цеолит можно получать углеводороды C_{5+} , обогащенные масляной фракцией, уже на выходе из реактора СФТ. Так, уже первые эксперименты показали, что в присутствии послойной загрузки при соотношении Со-катализатор:НMor = 1:0.5 образуются углеводороды C_{5+} , содержащие 20.8 мас. % фракции, выкипающей в интервале 390–520°C.

Литература

1. Cejka J., Corma A., Zones S. Zeolites and Catalysis. Weinheim: Wiley–VCH, 2010. 881 p.
2. Смирнова В.Э., Асалиева Е.Ю., Синева Л.В. // Современные молекулярные сита. 2023. Т. 5. №1. С.47.
3. Асалиева Е.Ю., Кульчаковская Е.В., Синева Л.В. // Нефтехимия. Т. 56. № 3. С.295.
4. www.shell.com (дата обращения 14.09.2023)

**РОДИЕВЫЙ АЗОТСОДЕРЖАЩИЙ КАТАЛИЗАТОР ДЛЯ ГЕТЕРОГЕННОГО
ГИДРОФОРМИЛИРОВАНИЯ ОЛЕФИНОВ**

Соколов Д.В., Кардашева Ю.С., Теренина М.В.

**RHODIUM NITROGEN-CONTAINING CATALYST FOR HETEROGENEOUS
HYDROFORMYLATION OF OLEFINS**

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

E-mail: Daniil-01.10@yandex.ru

Синтез-газ, состоящий из монооксида углерода (CO) и водорода (H₂), играет важную роль в нефтехимической промышленности, предоставляя универсальное и гибкое сырье для производства широкого спектра химических продуктов, включая альдегиды через процесс гидроформилирования.

Катализируемое родием гомогенное гидроформилирование алкенов является важным процессом в промышленном синтезе альдегидов и используется для производства различных соединений, включая мономеры пластиков, лекарственные препараты и другие важные химические соединения.

Несмотря на преимущества, такие как высокая селективность и активность, у гомогенного гидроформилирования есть несколько недостатков. Катализаторы, используемые в гомогенном гидроформилировании, часто содержат дорогие или токсичные металлы, такие как родий, кобальт или рутений. В результате требуется высокая степень очистки получаемых продуктов, а также регенерация используемого катализатора после его применения.

Поэтому гетерогенные катализаторы гидроформилирования более привлекательны, так как они могут сочетать в себе высокую активность и селективность гомогенных катализаторов, а также большой срок службы и легкость разделения реакционной смеси.

В настоящее время проводится множество исследований, посвященных изучению катализаторов на фосфорсодержащих носителях, однако мало внимания уделяется исследованию фиксации металлов на азотсодержащих носителях.

В данной работе были получены и охарактеризованы комплексом физико-химических методов анализа композитный носитель и серия гетерогенных катализаторы на его основе с разным содержанием родия. Площадь поверхности носителя составила 306 м²/г, а содержание азота 3.5 мас.%. В табл. 1 приведены содержания родия в полученных катализаторах.

Таблица 1. Серия катализаторов с разным содержанием Rh.

Номер катализатора	Содержание Rh, мас.%
K0 — силикагель	4.44
K1	3.14
K2	1.63
K3	0.70

В качестве модельного субстрата в реакции гидроформилирования использовали октен-1.

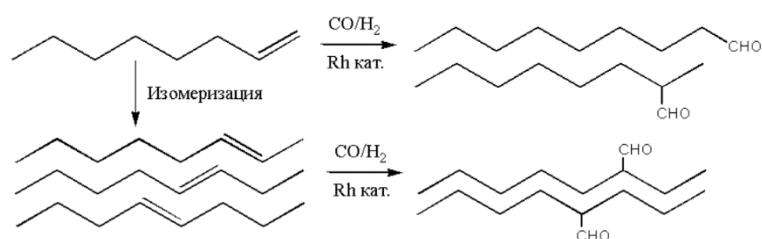


Рис. 1: Схема реакции гидроформилирования октена-1.

Испытания каталитической активности проводили при давлении синтез-газа ($\text{CO:H}_2 = 1:1$) равном 5.0 МПа и температурах 80-140°C, мольное отношение субстрат-катализатор составило 626 (K1), 1207 (K2), 2810 (K3). Для K1 установлено, что повышение температуры позволяет добиться количественной конверсии субстрата за 5 ч и ведет к увеличению выхода альдегидов с изомеризованным углеродным скелетом.

Показано, что катализаторы не теряют активности при многократном использовании. При оптимальных условиях (120°C, 5.0 МПа, 5 ч) продемонстрирована стабильность работы K1 на протяжении 10 рециклов, в отличие от аналога на носителе из аморфного силикагеля (K0), полученного без добавления мочевины, который теряет свою активность после 2 ч использования.

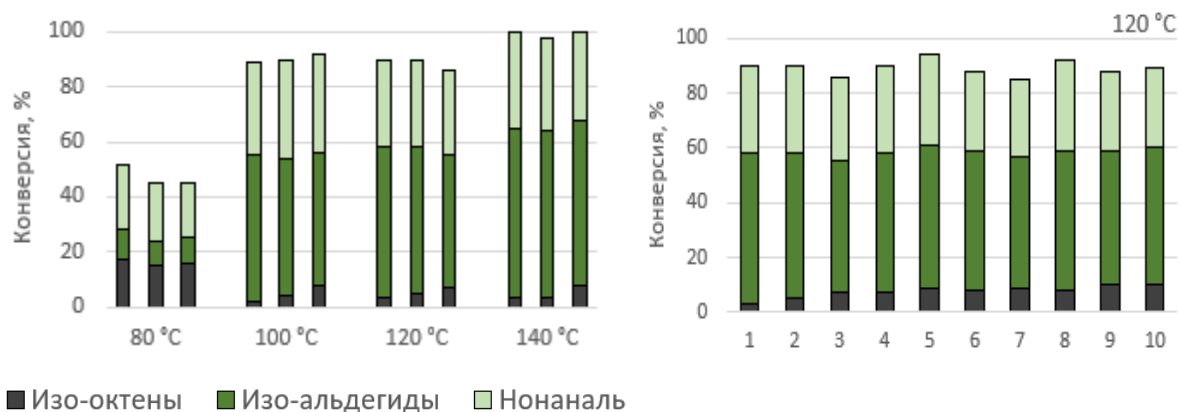


Рис. 2. Гидроформилирование октена-1 на K1. (5.0 МПа, 5 ч).

Подтверждено, что при уменьшении давления синтеза-газа или времени проведения реакции при количественном превращении октена-1 содержание альдегидов в реакционной смеси уменьшается, а содержание изомерных октенов возрастает.

Обнаружено, что уменьшение содержания родия в катализаторах практически не влияет на выход и распределение продуктов модельной реакции (рис. 3).

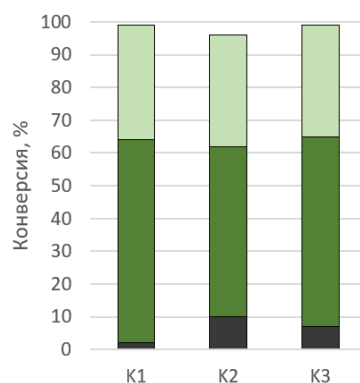


Рис. 3: Гидроформилирование октена-1 (5.0 МПа, 5 ч, 120°C, первое использование).

Достаточно высокую активность катализатор K1 проявил и при гидроформилировании стирола (48 % альдегидов) и циклогексена (73 % циклогесанал) за 5 ч при 100°C и 5.0 МПа.

Исследование выполнено в рамках государственного задания «Нефтехимия и катализ. Рациональное использование углеродсодержащего сырья», № 121031300092-6.

Литература

1. Kardasheva Y., Terenina M., Sokolov D. et al. Hydroformylation of alkenes over phosphorous-free rhodium supported on N-doped silica. // Catalysts. 2023. V. 13. P. 818.

АЛКИЛИРОВАНИЕ ИЗОБУТАНА БУТИЛЕНАМИ В СУСПЕНЗИРОВАННОМ СЛОЕ КАТАЛИЗАТОРА

Темникова В.А., Герзелиев И.М., Сергеев И.И., Максимов А.Л.
ALKYLATION OF ISOBUTANE WITH BUTYLENES OVER A ZEOLITE CATALYST IN A SLURRY BED REACTOR

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва

E-mail: mikrukova@ips.ac.ru

Промышленный процесс производства алкилбензина — ценной октаноповышающей добавки товарного бензина — реализован с использованием серной или фтористоводородной кислот в качестве катализаторов. Замена кислот на гетерогенные катализаторы на основе цеолитов существенно повысит экологическую безопасность и экономическую эффективность процесса [1, 2].

В настоящем докладе рассмотрен вариант осуществления реакции алкилирования изобутана бутиленами в реакторе с суспензированным слоем цеолитного катализатора, в котором реакционная среда (сырье и катализатор) перемешивается за счет барботируемого потока сырья через суспензированный слой катализатора и за счет вращения крыльчатки [3-7].

Цель работы — определение оптимальных условий проведения реакции алкилирования изобутана бутиленами на катионзамещенном цеолите типа Y, суспензированном в реакционной среде при изменении независимых параметров процесса.

Алкилирование изобутана бутиленами в суспензированном слое катализатора проводилось при следующих условиях: температура — 40—80°C, объемная скорость подачи сырья по бутиленам — 0.16—1.0 ч⁻¹, давление насыщенных паров смеси, продолжительность подачи сырья — 4 ч. Использовали катализатор на основе цеолита типа Y в катионзамещенной форме (HLaCaY). Для получения порошка с наноразмерными частицами, катализатор в течение 24 ч измельчали в бисерной мельнице, после чего отделялась фракция размерами частиц 40—100 нм.

Гидродинамика реактора алкилирования изобутана с суспензированным катализатором исследована в пакете Solidworks Flow Simulation с описанием модели идеального смешения, относящейся к объектам с сосредоточенными параметрами. Для них характерно, что все переменные и параметры процесса одинаковы во всем объеме зоны идеального смешения. Разработана твердотельная трехмерная модель, геометрические размеры которой соответствуют параметрам реактора алкилирования изобутан бутиленами. Исследования модели реактора на разных этапах эксперимента,

т.е. с разным количеством образовавшегося алкилата, показали отсутствие изменений в гидродинамике системы на протяжении всего эксперимента. Наблюдались схожие образования турбулентных вихрей, причем равномерность перемешивания и распределения частиц катализатора сохранялись. На основании разработанной гидродинамической модели сделан вывод об использовании крыльчатки с углом наклона лопасти 40° и установки скорости вращения крыльчатки — 250 об./мин.

Исследования алкилирования изобутана бутиленами с суспензированным катализатором в реакционной среде катализатором при изменении температуры реакции с 40 до 90°C проведены при объемной скорости подачи сырья по бутиленам 0.16 ч^{-1} . При увеличении температуры реакции с 40 до 60°C наблюдается рост селективности по триметилпентанам (ТМП), при дальнейшем подъеме температуры до 90°C селективность снижается. Аналогичная зависимость присутствует в съеме алкилата. Обратная ситуация наблюдается для селективности по диметилгексанам (ДМГ). Катализатор характеризуется наивысшей селективностью по ТМП (87.1 мас.%) и наименьшей по ДМГ (2.4 мас.%) при проведении реакции алкилирования при 60°C . Съем алкилата в этих условиях составляет $2.1\text{ Галкилата}/\text{Гкатализатора}$, выход алкилата при этом достигает максимального значения — 100%.

Влияние объемной скорости подачи сырья по бутиленам изучали при определенной оптимальной температуре реакции — 60°C . Исследования показали, что при увеличении объемной скорости с 0.16 до 1.0 ч^{-1} наблюдается снижение селективности по ТМП с 87.1 мас.% до 31.5 мас.% при незначительном росте съема алкилата с 2.1 до $2.7\text{ Галкилата}/\text{Гкатализатора}$. При изменении объемной скорости с 0.6 до 1.0 ч^{-1} выявлены незначительные изменения в селективности по ДМГ при этом наблюдается снижение конверсии бутиленов до 61%.

Таким образом, с учетом всех каталитических показателей, оптимальными условиями проведения реакции алкилирования изобутана бутиленами с катализатором, суспензированным в реакционной среде, являются: температура 60°C , объемная скорость подачи сырья по бутиленам 0.16 ч^{-1} , при мольном отношении изобутан : бутилены в сырье 10:1 и продолжительности подачи сырья 4 ч. В этих условиях селективность по ТМП — 87.1 мас.%, по ДМГ — 2.4 мас.%, конверсия бутиленов — на уровне 99%, выход алкилата — 100%.

Сравнение распределения углеводородов во фракции C_8 , полученных при оптимальных условиях для реактора с суспензированным слоем катализатора, с показателями алкилирования в стационарном слое [1, 8, 9] и сернокислотным

алкилировании показывает значительное различие в распределении ТМП и ДМГ во фракции C_8 (рис. 1).

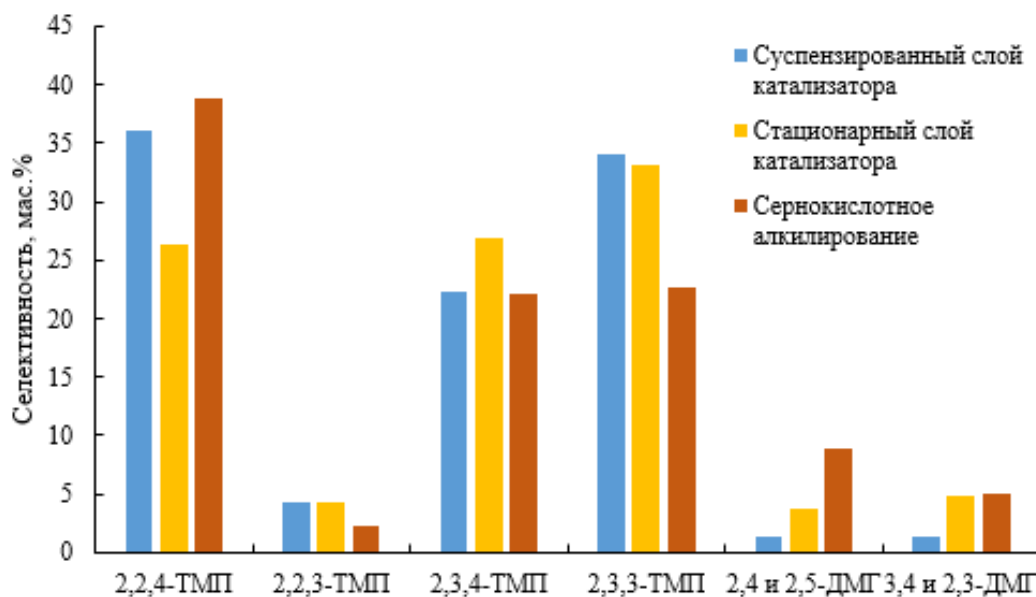


Рис. 1. Распределение ТМП и ДМГ во фракции C_8 в продуктах алкилирования в суспензированном и стационарном слое катализатора, а также сернокислотном алкилировании

Особенно заметен существенный разрыв по селективности в отношении 2,2,4 ТМП. Ввиду послойного протекания реакции алкилирования в стационарном слое катализатора происходит частичная изомеризация 2,2,4 ТМП в 2,3,4 ТМП.

Соотношение ТМП/ДМГ (35:1) для алкилирования в суспензированном слое катализатора (классическое соотношение 7-10:1) свидетельствует о значительном подавлении побочных реакций бутиленов. Перемешивание катализатора с сырьем устраняет локальные всплески температуры в реакционной среде, создает высокие значения внутреннего соотношения изобутана к бутиленам катализатора и равномерность протекания реакции алкилирования, что приводит к наибольшему значению соотношения ТМП/ДМГ и как следствие может способствовать увеличению срока активной работы катализатора.

Полученные результаты могут быть применены для создания пилотной непрерывнодействующей установки с целью изучения влияния продолжительности активной работы катализатора, вопросов разделения продуктов реакции от катализатора, реактивации последнего и возврата в реакционную систему и других технологических вопросов, направленных на разработку исходных данных для проектирования опытно-промышленного производства алкилирования изобутана бутиленами в суспензированном слое цеолитного катализатора.

Литература

1. Хаджиев С.Н., Герзелиев И.М., Ведерников О.С. и др. // Катализ в Промышленности. 2016. Т. 6. С. 42.
2. Hsu C.S., Robinson. Springer Handbook of Petroleum Technology, 2nd ed., Springer International Publishing. 2017.
3. Хаджиев С.Н. // Нефтехимия. 2011. Т. 51. № 1. С. 3.
4. Konnov S.V., Pavlov V.S., Kots P.A. et al. // Catal. Sci. Technol. 2018. V. 8. P. 1564.
5. Zheng W., Li D., Sun W., Zhao L. // Chem. Eng. Sci. 2018. V. 186. P. 209.
6. Zhang H., Xu J., Tang H. et al. // Industrial and Engineering Chemistry Research. 2019. V. 58. № 22. P. 9690.
7. Ro Y., Gim M.Y., Lee J.W. et al. // J. Nanosci. Nanotechnol. 2018. V. 18. P. 6547.
8. Герзелиев И.М., Остроумова В.А., Басханова М.Н. // Нефтехимия. 2018. Т. 58. С. 469.
9. Герзелиев И.М., Темникова В.А., Басханова М.Н., Максимов А.Л. // Нефтехимия. 2019. Т. 59. С. 659.

**ПОЛУЧЕНИЕ СЛОЖНЫХ La-AI ОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ
СЕЛЕКТИВНОГО ОКИСЛЕНИЯ ЛЁГКИХ АЛКАНОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
ОБРАБОТКИ ПРЕДШЕСТВЕННИКОВ В ВОДНЫХ ФЛЮИДАХ**
Васютин П.Р.¹, Синев М.Ю.¹, Гордиенко Ю.А.¹, Ивакин Ю.Д.²
**PREPARATION OF COMPLEX La-AI OXIDE CATALYSTS OF LIGHT ALKANE
SELECTIVE OXIDATION USING PROCESSING OF PRECURSORS IN WATER
FLUIDS**

¹ *ФИЦ ХФ им. Н.Н. Семенова РАН, г. Москва*

E-mail: vasyтинpavel@yandex.ru

² *МГУ им. М.В. Ломоносова, г. Москва*

Каталитические процессы составляют основу технологий производства продукции нефте- и газохимии. Особый интерес представляют процессы получения олефинов высокотемпературным селективным окислением (BCO) лёгких алканов, к которым относятся окислительная конденсации метана (ОКМ) и окислительное дегидрирования этана. Для создания промышленных технологий данных процессов необходимы эффективные катализаторы, которые сочетали бы высокие активность, селективность и стабильность с возможностью эксплуатации в промышленном реакторе (формуемость, механическая прочность, обеспечение оптимальных условий массо- и теплообмена).

К числу систем, проявляющих наиболее высокую активность в окислении лёгких алканов в олефины, относятся простые и сложные оксиды, содержащие редкоземельные (РЗЭ) и щелочноземельные (ЩЗЭ) элементы [1], их комбинации и соединения с оксидами других элементов, например, алюминия [2].

Различные способы приготовления катализаторов (механическое смешение, осаждение, золь-гель синтез, пропитка по влагоемкости — для нанесенных систем) [3], позволяют получать материалы с определенными характеристиками, необходимыми для достижения высокой эффективности в том или ином процессе. Большое влияние на формирование текстуры (золь-гель синтез) или распределение активного компонента (пропитка по влагоемкости) оказывают детали синтеза, в том числе, условия сушки и/или прокаливания [3-6]. Однако возможности влиять на свойства систем при термической обработке ограничены, т.к. варьируемыми параметрами могут быть зачастую лишь время и температура, а также состав газовой фазы.

Обработка предшественников в среде водных флюидов (ВФ) — один из перспективных методов получения сложных оксидных систем, в том числе гетерогенных катализаторов [7]. Скорость и направление превращений компонентов системы в таких средах иные, чем в условиях термического нагрева. При этом имеется возможность

варьирования температуры, плотности и состава флюида, что открывает возможности получения материалов с определенными характеристиками и оптимизации их свойств.

В данной работе рассмотрено влияние способа синтеза, включающего обработку предшественников в среде ВФ, на фазовый состав и морфологию смешанного La-Al-оксида, а также на каталитические свойства полученных материалов в процессе ОКМ. Одной из задач работы было определение влияния ВФ на превращения в La-Al-оксидных системах различной степени упорядоченности.

Для получения предшественника смешанного оксида в крахмальный клейстер при перемешивании добавляли растворы нитратов лантана и алюминия (соотношение La:Al = 1:1); образовавшуюся массу сушили на воздухе при комнатной температуре и в сушильном шкафу при 90°C; высушенный остаток сжигали. Этот метод представляет собой сочетание "темплатного" и золь-гель синтеза смешанных оксидов. Методами рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии и определения удельной поверхности ($S_{уд}$) показано, что фазовый состав и морфология конечного материала определяются последовательностью стадий обработки полученного предшественника в среде ВФ и термического нагрева, а также параметрами этих стадий. Примеры такого рода представлены в табл.1. и на рис. 1.

Таблица 1. Фазовый состав и площадь удельной поверхности ($S_{уд}$) La-Al оксидов после обработки на воздухе при 600—900°C и в среде водного флюида

Предварительная высокотемпературная обработка			Последующая обработка в среде ВФ (плотность 0.2 г/см ³) при 415°C	
Температура	Фазовый состав	$S_{уд}$, м ² /г	Фазовый состав	$S_{уд}$, м ² /г
600°C	аморфный	10.9	LaAlO ₃ (куб.), LaAlO ₃ (орторомб.), AlO(OH) (бемит)	16.6
900°C	LaAlO ₃ (куб.)	10.4	LaAlO ₃ (куб.)	5.9

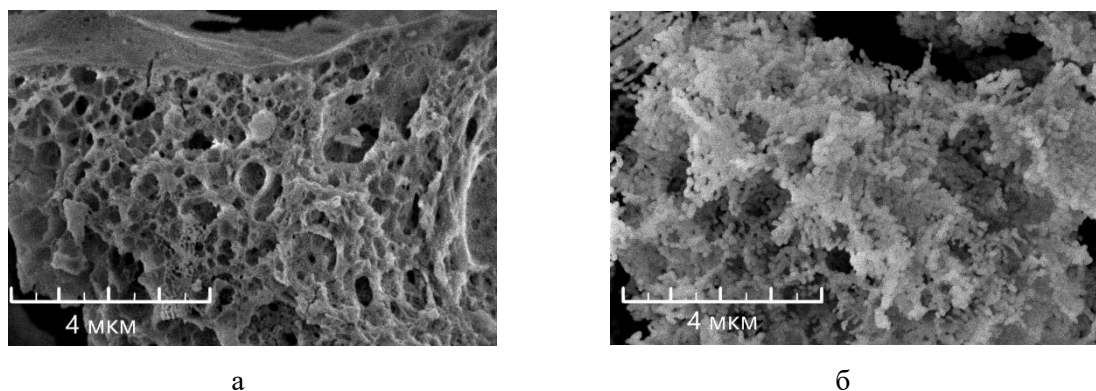


Рис. 1 Микрофотографии образца: а — после предварительного прогрева при 900°C, б — после последующей обработки в ВФ.

Отдельно следует отметить образование орторомбической фазы алюмината лантана при обработке в ВФ образца, предварительно прогретого при 600°C (см. табл. 1). Ранее образование этой фазы экспериментально не наблюдалось. Дифрактограмма данной фазы была получена расчётным путём при моделировании структуры в рамках проекта The Material Project (<https://next-gen.materialsproject.org/>).

На примере нанесенных образцов, полученных пропиткой нитратом лантана структурированного носителя Al_2O_3 , установлено различие механизмов процессов формирования компонентного состава композитов при обработке ВФ и при высокотемпературном синтезе [8].

При термическом синтезе образование LaAlO_3 реализуется по механизму диффузионного переноса ионов одного из участников твердофазной реакции (ионов La^{3+}) в кристаллиты другого (Al_2O_3), о чём свидетельствует совпадение морфологии частиц продукта и исходного Al_2O_3 по данным сканирующей электронной микроскопии с рентгеновским энергодисперсионным анализом (СЭМ/EDX).

При обработке в среде ВФ в качестве первичного продукта разложения нитрата лантана методом рентгенофазового анализа (РФА) фиксируется La_2O_3 , который в дальнейшем гидратируется с образованием гидроксида и окси-гидроксида (LaOOH). Взаимодействие гидратированных форм оксидов лантана и алюминия приводит к образованию алюмината LaAlO_3 .

Использование обработки ВФ позволяет получать различные соединения, нанесённые на Al_2O_3 (La_2O_3 , алюминаты различного состава), обладающие различными каталитическими свойствами. Это позволяет варьировать морфологию и структуру композитов при сочетании обоих методов воздействия, а также управляемо менять каталитические свойства при одинаковом брутто-составе (рис. 2).

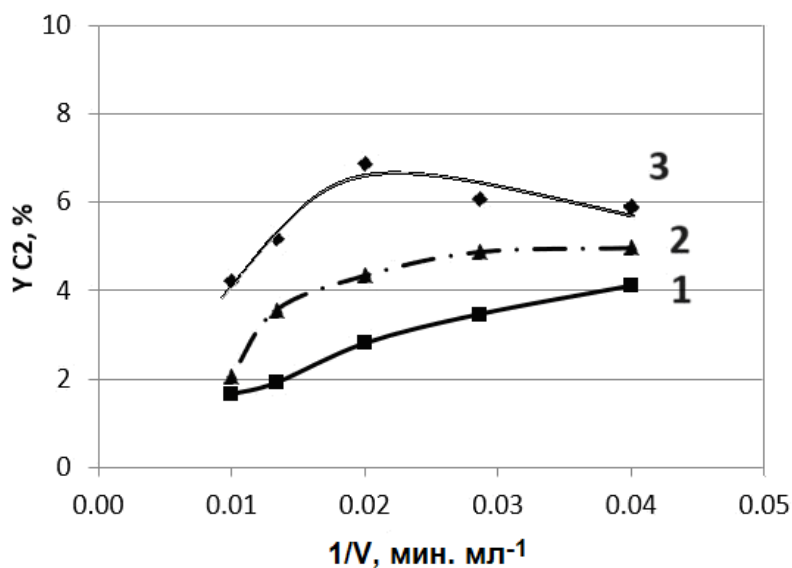


Рис.2. Зависимость выхода C_2 углеводородов от обратной объемной скорости подачи реакционной смеси; 1 – образец полученный высокотемпературным синтезом ($LaAlO_3$)*, 2 и 3 – прогретый в ВФ до температуры обработки и прошедший обработку в течение 4 ч соответственно ($\alpha-Al_2O_3$, $LaAlO_3$, La_2O_3)*. * в скобках указан фазовый состав образцов.

Исследование выполнено за счёт гранта Российского научного фонда № 23-13-00360, <https://rscf.ru/project/23-13-00360/>.

Литература

1. Zavyalova U., Holena M., Schlögl R., Baerns M. // ChemCatChem. 2011. V. 3. P. 1935
2. Spinicci R., Marini P., De Rossi S., Faticanti M., Porta P. // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 2001. V. 176. P. 253
3. Промышленный катализ в лекциях // под ред. А.С. Носкова. Вып.1. М.: Калвис Пресс, 2005. — 136 с.4.
4. Sim Y., Yo J., Ha J.-M., Jung J.C. // Journal of Energy Chemistry. 2019. V. 35. P. 1
5. Sim Y., Yang In., Kwon D., Ha J.-M., Jung J.C. // Catalysis Today. 2020. V. 352. P. 134
6. Иванова Ю.А., Петров Р.В., Решетников С.И., Исупова Л.А. // Вестник Томского государственного университета. // Химия. 2017. № 8. С. 38
7. Галкин А.А., Лунин В.В. // Успехи Химии. 2005. Т. 74. С.21
8. Васютин П.Р., Лагунова Е.А., Синев М.Ю. и др. // СКФ-ТП. 2021. Т. 16 (3). 73

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРОПАНА НА
МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ
Восмери́ков А.А., Восмери́кова Л.Н., Восмери́ков А.В.
STUDY OF PROPANE CONVERSION PROCESS ON MODIFIED ZEOLITE
CATALYSTS**

*Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук
634055, Россия, г. Томск, проспект Академический 4
E-mail: antonvosmerikov@gmail.com*

Легкие углеводороды, входящие в состав природного и попутного нефтяного газов, а также газов нефтепереработки, являются доступным сырьем, которое целесообразно перерабатывать в продукты нефтехимии. В связи с этим в нашей стране и за рубежом активно проводятся исследования по разработке новых процессов по глубокой химической переработке газообразного углеводородного сырья. Цеолитные катализаторы, модифицированные различными металлами и их соединениями, находят широкое применение во многих процессах переработки нефтяных фракций и попутных нефтяных газов в низшие олефины, простые эфиры, ароматические углеводороды, моторные топлива и другие практически важные продукты [1–4]. Целью данной работы является исследование процесса превращения пропана в ценные химические продукты (ароматические углеводороды, низшие олефины) на цеолитных катализаторах, модифицированных различными элементами.

Превращение пропана (степень чистоты 99.95 об.%) изучали на стендовой установке проточного типа со стационарным слоем катализатора при атмосферном давлении, температуре реакции 450–650°C и объемной скорости подачи сырья 500 ч⁻¹. Для анализа продуктов реакции использовали газожидкостную хроматографию с применением хроматографа «Хроматэк-Кристалл 5000.2». При проведении экспериментов определяли степень превращения пропана, выход газообразных и жидких продуктов, а также рассчитывали селективность образования продуктов реакции. Расчет конверсии исходного сырья и селективности образования продуктов реакции проводили, используя данные хроматографического анализа состава исходного сырья, газообразных и жидких продуктов реакции, а также данные об их количественном содержании.

Для исследования процесса превращения пропана в ароматические углеводороды в качестве катализаторов использовали цеолит типа ZSM-5 с мольным отношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 40$, модифицированный методом пропитки цинком, кадмием и цирконием. Концентрация металла (в пересчете на металл) в катализаторах составляла 30 мас. %.

Для исследования процесса превращения пропана в олефиновые углеводороды в качестве катализатора использовали водородную форму высококремнеземного цеолита с мольным отношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 100$. Модифицирование цеолита проводили методом его пропитки водными растворами солей магния, фосфора и рения. Концентрация металла (в пересчете на металл) в катализаторах составляла 4.0 мас. %.

Исходный немодифицированный цеолит проявляет невысокую активность в процессе превращения пропана в ароматические углеводороды. Превращение пропана в ароматические углеводороды начинается при температуре 450°C, а при температуре 500°C и выше происходит образование целевого продукта — ароматических углеводородов, с достаточно заметным выходом. В результате протекания реакции дегидроциклоароматизации пропана основными жидкими продуктами являются бензол, толуол, этилбензол и различные изомеры ксилола, а также полиароматические соединения, включая нафталин, метил- и диметилнафталины. С повышением температуры процесса происходит увеличение степени превращения пропана и выхода ароматических углеводородов, которые при 600°C достигают соответственно 99% и 28.4% (табл. 1).

Таблица 1. Превращение пропана на модифицированных цеолитных катализаторах

Катализатор	T, °C	X, %	Y _{АрУв} , %	S _{АрУв} , %	S _{кр} , %	S _{дег} , %	S _{H2} , %
H-BKЦ	450	30	2.3	7.7	81.6	8.5	1.3
	500	59	10.1	17.1	71.4	9.0	2.1
	550	88	25.6	29.1	60.3	7.6	2.5
	600	99	28.4	28.7	61.0	6.0	3.7
Zr-BKЦ	450	31	2.4	7.7	82.6	8.2	1.5
	500	55	5.8	10.5	77.3	9.6	2.4
	550	84	18.1	21.5	66.0	9.3	3.2
	600	91	40.0	43.9	42.1	10.7	3.2
Zn-BKЦ	450	32	4.4	13.8	76.4	4.9	4.9
	500	83	12.5	15.1	79.4	2.0	3.3
	550	99	26.2	26.5	69.3	1.2	3.1
	600	100	32.7	32.7	61.2	-	4.1
Cd-BKЦ	450	9	2.5	27.8	46.3	13.7	11.3
	500	28	8.5	30.4	49.3	11.0	9.2

	550	64	23.5	36.7	48.0	8.7	6.4
	600	81	28.3	34.9	47.7	11.8	5.6
<i>Примечание.</i> Т — температура процесса, Х — конверсия, $Y_{\text{АрУв}}$ — выход ароматических углеводородов, $S_{\text{АрУв}}$, $S_{\text{кр}}$, $S_{\text{дег}}$ и S_{H_2} — селективность образования ароматических углеводородов, алканов C_1-C_2 , алкенов C_2-C_4 и водорода, соответственно.							

Проведенные исследования показали, что модифицирование цеолита цирконием не приводит к увеличению конверсии пропана, но повышает ароматизирующую активность катализатора — селективность образования аренов достигает 43.9%. При добавлении Zn к цеолиту наблюдается повышение общей активности катализатора. В то же время на Zn-содержащем цеолите образуется близкое количество ароматических углеводородов, что и на исходном цеолите. Наиболее низкую активность в процессе ароматизации пропана проявляет Cd-содержащий цеолит. При температуре реакции 600°C выход ароматических углеводородов на нем составляет 28.3% при конверсии пропана 81%, что связано с быстрым уносом промотора из катализатора вместе с продуктами реакции.

Результаты исследований по влиянию природы модифицирующей добавки на конверсию пропана и селективность образования олефиновых углеводородов представлены на рис. 1. Видно, что на немодифицированном цеолите при температуре реакции 650°C выход олефиновых углеводородов составляет всего 12.8% при конверсии пропана 95%. Модифицирование цеолита фосфором, магнием и рением приводит к повышению селективности катализатора в отношении образования олефиновых углеводородов и снижению конверсии пропана. Наибольшей селективностью в отношении образования олефиновых углеводородов из пропана обладает Р-содержащий цеолитный катализатор. Конверсия пропана и селективность образования олефиновых углеводородов на данном катализаторе при температуре 650°C составляют соответственно 46% и 69.8%, при этом основная доля приходится на пропилен. Цеолит, модифицированный рением, незначительно отличается по общей каталитической активности от образца, приготовленного с фосфором, но уступает ему по дегидрирующей способности. Mg-содержащий катализатор характеризуется более высокой общей каталитической активностью (конверсия пропана составляет 79%), но более низкой дегидрирующей активностью (селективность образования олефинов — 32.9%).

Такое отличие в поведении катализаторов связано с различными функциональными особенностями их активных центров, формирующимися при добавлении металлов к соответствующему цеолиту. Введение в цеолитный катализатор фосфора, магния и рения приводит к изменению его физико-химических и кислотных свойств, что способствует снижению скорости протекания вторичных реакций превращения низших алканов и к повышению выхода этилена и пропилена, т.к. они в меньшей степени вступают в дальнейшие взаимодействия, являясь конечными продуктами.

Таким образом, проведенные исследования показали, что для получения ароматических соединений и олефинов из низших алканов требуются различные по химическому составу каталитические системы и условия проведения реакций. Введение в состав цеолита циркония и цинка, обладающих значительным промотирующим эффектом, позволяет повысить активность и селективность катализатора в отношении образования ароматических углеводородов.

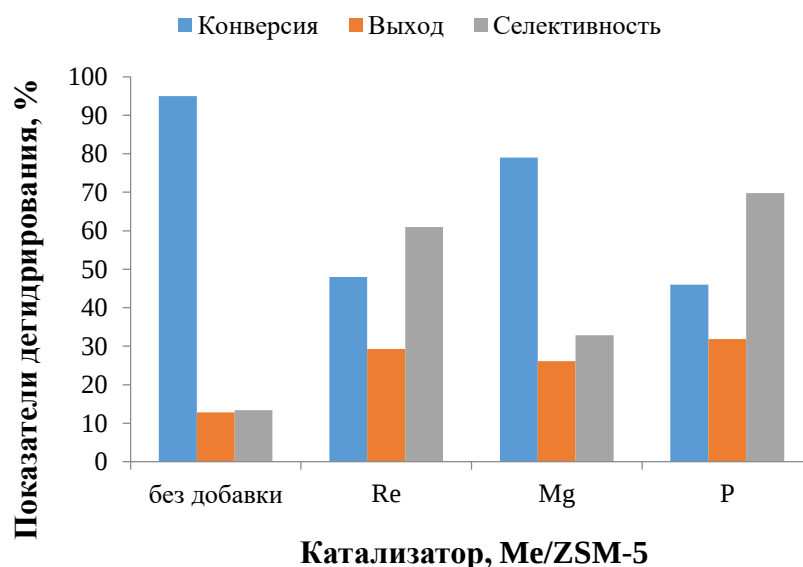


Рис. 1. Сравнительные показатели активности модифицированных цеолитных катализаторов в процессе дегидрирования пропана ($T = 650^{\circ}\text{C}$).

Введение в состав катализатора фосфора, магния и рения снижает его активность и увеличивает селективность в отношении образования этилена и пропилена, являющихся ценным сырьем для получения соответствующих полимеров, а также различных органических соединений.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (FWRN-2021-0004).

Литература

1. Caeiro G., Carvalho R.H., Wang X., Wang X., Lemos M.A.N.D.A., Lemos F., Guisnet M., Ribeiro F.R. // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 2006. V. 255. N 1—2. P. 131—158.
2. Asachenko E.V., Rodina O.V., Ordonskii V.V., Gurev Yu.V., Ivanova I.I. // Petroleum Chemistry. 2008. V. 48. N 2. P. 100—104.
3. Bai L.Y., Zhou Y.M., Zhang Y.W., Liu H., Tang M.H. // Catal. Lett. 2009. V. 129. P. 449
4. Bhan A., Delgass W.N. // Catal. Rev. Sci. Eng. 2008. V. 50. N 1. P. 19—151.

**МИКРОВОЛНОВАЯ АКТИВАЦИЯ СЕРОВОДОРОДА,
НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ТИОЛОВ В СИНТЕЗЕ МОНО-, ДИСУЛЬФИДОВ**
Галустян А., Бурмистрова Д.А., Смолянинов И.В., Берберова Н.Т.
**MICROWAVE ACTIVATION OF HYDROGEN SULFIDE, LOW-MOLECULAR
THIOLS IN THE SYTHESIS OF MONO-, DISULFIDES**

ФГБОУ ВО Астраханский государственный технический университет, Астрахань
E-mail: ivsmoyaninov@gmail.com

Сероводород — токсичный газ, который относится к опасным промышленным отходам и образуется в больших объемах при абсорбционной очистке природного газа от кислых компонентов. В качестве побочного продукта H_2S выделяется в ходе гидрогенизационных процессов на нефтеперерабатывающих предприятиях, в металлургическом производстве. Внимание к процессам, связанным с сепарацией, адсорбцией, абсорбцией H_2S , а также химической трансформацией, обусловлено его широкой сырьевой базой. Мировое производство H_2S достигает 10 млн т в год, и этот показатель будет расти за счет увеличения объема переработки тяжелой нефти и разработки месторождений природного газа с повышенным содержанием кислых компонентов [1]. Существуют различные методы утилизации сероводорода, характеризующиеся высокой стоимостью и ограниченной конверсией H_2S . Наиболее распространенным процессом на газо- и нефтеперерабатывающих заводах является Клаус-процесс, в ходе которого получают серу [2].

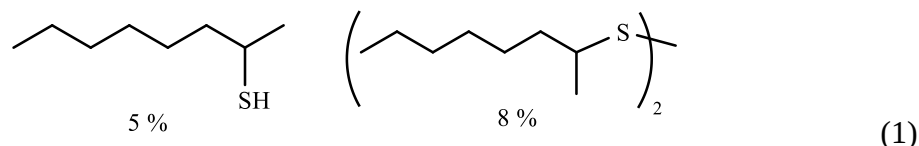
Низкомолекулярные тиолы и дисульфидное масло относятся к сернистым отходам, которые образуются в процессе демеркаптанзации углеводородных фракций. Низкомолекулярные тиолы, дисульфиды имеют широкую сырьевую базу, что ведет к необходимости их утилизации. В последние годы получили развитие исследования, направленные на вовлечение сероводорода и тиолов в синтез органических производных серы с высокой добавленной стоимостью. Нами ранее было показано, что использование химических окислителей H_2S — пространственно-затрудненных *o*-бензохинонов — позволяет получать тиоэфиры в среде ненасыщенных углеводородов [3]. Комплексы металлов с редокс-активными лигандами также оказались эффективны в активации сероводорода и получении на его основе ароматических тиолов и дисульфидов [4]. В качестве замены химических и металлокомплексных окислителей H_2S могут выступать ионные жидкости, в которых эффективно протекают реакции гидротиолирования ненасыщенных спиртов, карбоновых кислот, их сложных эфиров [5]. Наряду с химическими методами получения сероорганических соединений в настоящее время активно развивается направление, связанное с использованием нематериальных

реагентов, таких как электрический ток, микроволны. Использование H_2S в качестве доступного и дешевого сульфидирующего агента в условиях его электроактивации в присутствии различных классов органических соединений открыло возможности для синтеза тиолов, дисульфидов, тиоэфиров, S-функционализированных гетероциклических производных [6-10].

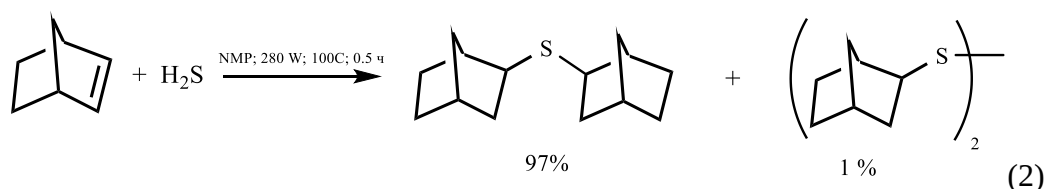
Микроволновой синтез полифункциональных органических соединений не менее перспективен, чем применение электрохимических подходов, поскольку в результате его реализации удастся уменьшить количество дополнительных реагентов-активаторов, повысить скорость химических превращений, а также селективность и выход желаемых продуктов реакции. Новым подходом к утилизации H_2S и тиолов является сочетание процессов абсорбционной сероочистки природного газа, легких углеводородных фракций селективным растворителем с последующим микроволновым облучением (МВО) экстрактов в присутствии ненасыщенных соединений с целью получения моно- и дисульфидов различного строения. В качестве сульфидирующих агентов для S-функционализации ненасыщенных субстратов в работе использованы токсичные и коррозионно-активные отходы нефтегазовых производств — H_2S , низкомолекулярные тиолы (C_3 , C_4). Предлагаемый подход к микроволновой активации сернистых компонентов позволяет проводить их превращения в продукты органического синтеза с высокой добавленной стоимостью.

В работе использовали раствор сероводорода в N-метилпирролидоне, моделирующий полупродукт абсорбционной очистки природного газа, образующегося в промышленно реализуемом процессе “Purisol” [11], в качестве системы реагент + реакционная среда для получения моно- и дисульфидов при взаимодействии с алкенами. Выбор данного растворителя обусловлен не только его высокой поглощательной способностью по отношению H_2S , но и возможностью его применения для экстракции тиолов, дисульфидов из углеводородных фракций [12]. С целью получения симметричных моно- и дисульфидов изучено взаимодействие H_2S , низкомолекулярных алкантиолов с алкенами (октен-1, цикlopентеном, норборненом, стиролом) в условиях микроволновой активации сернистых реагентов в N-метилпирролидоне. Ранее нами было обнаружено, что синтез несимметричных дисульфидов на основе реакции окислительного сочетания тиолов эффективно протекает при 80°C в N-метилпирролидоне при варьировании мощности от 80 до 280 Вт [13]. В отличие от алкантиолов активация H_2S требует использования более высоких показателей

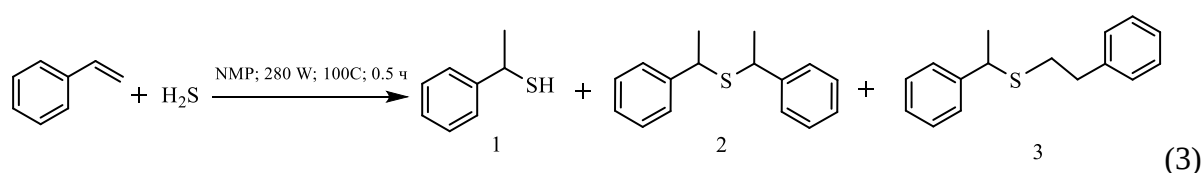
мощности МВО (280 W) и температуры (100°C). Взаимодействие с алкенами протекает в условиях мольного избытка H₂S (0.6 ммоль). В течение 0.5 ч наблюдается невысокая конверсия октена-1 (15%) и образование смеси продуктов реакции, содержащих тиол и соответствующий дисульфид (схема 1).



Аналогичная реакция с цикlopентеном-1 ведет к образованию следовых количеств цикlopентантиола и дициклопентилсульфида (10%) при незначительной конверсии алкена (13%). Взаимодействие H₂S с норборненом протекает более эффективно и сопровождается полным расходом субстрата с преимущественным образованием симметричного тиоэфира (схема 2).



При взаимодействии избытка H₂S со стиролом в реакционной смеси наблюдается продукт присоединения тиольной группы по β-положению кратной связи (14%), что подтверждается значительным отличием времени выхода от стандарта 2-фенилэнтантиола. Основными продуктами реакции являются моносulfиды (50%) (схема 3). Как и в случае реакции с октеном-1, присоединение сероводорода по кратной связи протекает по правилу Марковникова, что предполагает ионный механизм реакции.



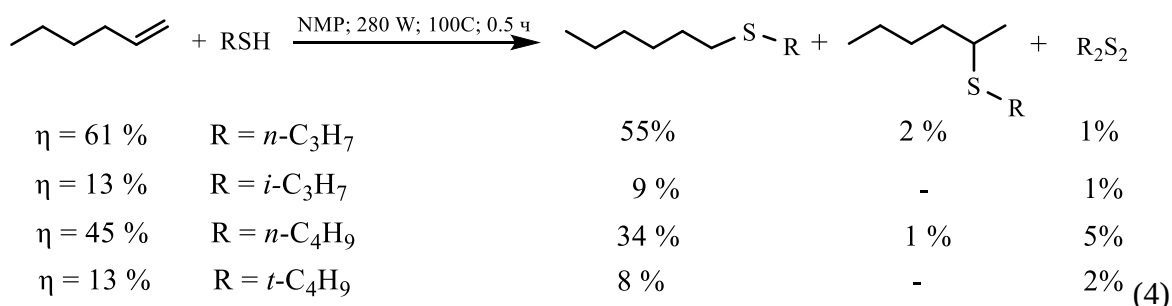
Было исследовано влияние снижения мощности МВО при одновременном увеличении продолжительности эксперимента (табл. 1). Суммарный выход продуктов реакции (0.5 ч) при 200 Вт и 280 Вт сопоставимы. В реакционной смеси при более низкой мощности облучения преобладают тиоэфиры, а выход тиола снижается вдвое. Увеличение продолжительности эксперимента при 280 Вт приводит к снижению выхода целевых соединений, тогда как при 200 Вт происходит заметный прирост концентрации моносulfидов, суммарный выход также возрастает до 93%.

Таблица 1. Зависимость выхода продуктов взаимодействия стирола с H₂S от времени облучения и мощности МВО (100°C).

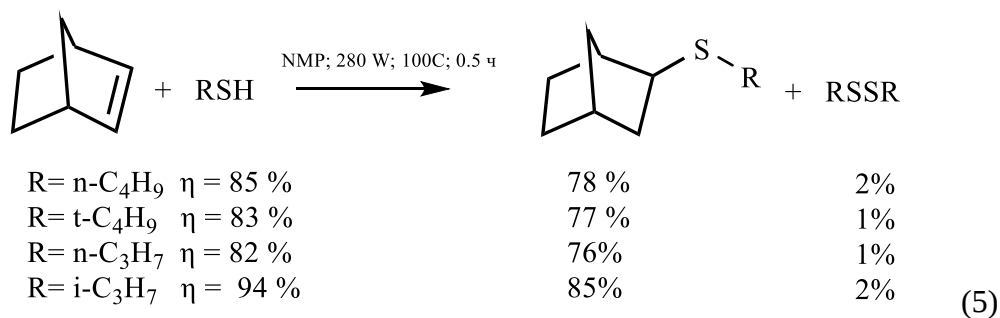
Время, ч	Выход продуктов реакции, %					
	1		2		3	
	200 Вт	280 Вт	200 Вт	280 Вт	200 Вт	280 Вт
0.50	7	14	21	19	43	36
0.75	6	11	27	21	55	39
1.00	3	8	30	17	60	31

Таким образом, в случае стирола для проведения реакции гидротииолирования предпочтительным является снижение мощности до 200 Вт при одновременном увеличении времени контакта.

С целью получения несимметричных моно и дисульфидов изучены реакции низкомолекулярных тиолов (C_3 , C_4) с двухкратным избытком алкенов (гексен-1, норборнен) в условиях МВО в N-метилпирролидоне (схема 4).



В отличие от реакции с сероводородом при взаимодействии тиолов с гексен-1 присоединение RS-группы происходит по концевому атому углерода и в результате образуются несимметричные тиоэфиры. На конверсию и выход целевых соединений значительное влияние оказывает строение углеводородной группы при атоме серы: увеличение степени разветвленности способствует снижению конверсии тиолов. В реакции тиолов с норборненом не наблюдалось подобного поведения (схема 5): фиксировалось селективное образование несимметричных тиоэфиров, содержащих биологически активный норборнанный фрагмент.



Снижение температуры реакции до 60°C при мощности микроволнового облучения 280 Вт в случае тиолов, содержащих углеводородные заместители линейного

строения, ведет к снижению степени их превращения до 25-30%. В то же время для *трет*-бутантиола данный показатель аналогичен результатам, полученным при 100°C.

Таким образом, микроволновая активация сероводорода или низкомолекулярных тиолов в присутствии алкенов в N-метилпирролидоне приводит к получению моно- или дисульфидов различного строения, выход которых зависит от строения субстратов и сернистых реагентов, температуры, мощности МВО и времени контакта.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23-13-00201).

Литература

1. De Crisci A.G., Moniri A., Xu Y. // International Journal of Hydrogen Energy. 2019. V. 44. P. 1299.
2. Khairulin S., Kerzhentsev M., Salnikov A. et al. // Catalysts. 2021. V. 11. P. 1109.
3. Burmistrova D.A., Smolyaninov I.V., Berberova N.T., et al. // ChemistrySelect. 2020. V. 5 (45). P. 14515.
4. Смолянинов И.В., Охлобыстин А.О., Поддельский А.И. и др. // Координационная химия. 2011. Т. 37. № 1. С. 14.
5. Sun J., Wang X., Jin Z. et al. // Tetrahedron. 2023. V. 143. P. 133540.
6. Патент 2340609 (РФ).
7. Патент 2550141 (РФ).
8. Берберова Н.Т., Смолянинов И.В., Шинкарь Е.В. и др. // Журнал общей химии. 2015. Т. 85. № 4. С. 697.
9. Берберова Н.Т., Смолянинов И.В., Шинкарь Е.В. и др. // Известия Академии наук. Серия химическая. 2018. № 1. С. 108.
10. Шинкарь Е.В., Швецова А.В., Охлобыстин А.О. и др. // Электрохимия. 2020. Т. 56. № 4. С. 308.
11. Gas purification. 5th ed. by Arthur Kohl, Richard Nielsen Gulf Publishing Company, Houston, Texas, 1997.
12. Burmistrova D.A., Kuzmin, V.V., Smolyaninov, I.V., et al. // ChemChemTech. 2019. V. 62. P. 57.
13. Burmistrova, D.A., Galustyan A., Smolyaninov I.V., et al. // J. Electrochem. Soc. 2022. V. 169 (11). P. 116501.

**МЕМБРАННОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ НИЗШИХ УГЛЕВОДОРОДОВ: ВЛИЯНИЕ
СТРУКТУРЫ ПОЛИДЕЦИЛМЕТИЛСИЛОКСАНА**

Грушевенко Е.А., Рохманка Т.Н., Волков А.В., Борисов И.Л.

**MEMBRANE SEPARATION OF LOWER HYDROCARBONS: INFLUENCE OF
POLYDECYLMETHYL SILOXANE STRUCTURE**

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва

E-mail: evgrushevenko@ips.ac.ru

Низшие углеводороды C_1 - C_4 являются важным нефтехимическим сырьем. Основным их источником является природный и попутный нефтяной газ. Тем не менее значительное количество таких углеводородов выделяется в процессах переработки и требует дополнительных стадий разделения, в том числе из смеси с азотом. Процесс мембранного газоразделения представляется перспективной технологией, позволяющей решать такую задачу. Модульность и возможность реализации эффективного разделения в широком диапазоне давлений позволяют мембранному газоразделению найти применения не только в области подготовки природного газа, но и рекуперации углеводородов, выделяемых из хранилищ и при транспортировке. Транспортные и разделительные свойства мембранных модулей определяются в первую очередь свойствами мембраны. В этой связи важной задачей является разработка селективных и проницаемых по целевым компонентам мембран, устойчивых в разделяемых средах.

Силоксановые каучуки (в первую очередь, полидиметилсилоксан (ПДМС)) широко известные и активно применимые мембранные материалы за счет своей высокой проницаемости даже при пониженном давлении. Важной особенностью мембран на основе силоксановых каучуков является их сшитая структура, которая обеспечивает механическую стабильность мембран в среде углеводородов (несшитые полимеры могут частично растворяться в углеводородах, что существенно снижает их эксплуатационные свойства) [1]. Большинство органоселективных коммерческих мембран выполнено на основе силоксановых каучуков. Такое распространение данные материалы заслужили своей легкостью в эксплуатации, разделительными свойствами, химической и термической стойкостью. Разработка высокоселективных мембран на их основе остается актуальной задачей. ПДМС демонстрирует высокую проницаемость и селективность по углеводородам C_3+ . Тем не менее известно, что при переходе от индивидуальных веществ к смесям селективность выделения углеводородов для силиконовых каучуков заметно снижается [2]. Этот эффект связан со значительным набуханием ПДМС в углеводородах и увеличению диффузии малого по размеру компонента (газа) через мембрану. Переход от ПДМС к замещенным по основной или боковой цепи

полисилоксанам позволяет повысить селективность в отношении органических паров [3]. Тем не менее, характерное для ПДМС снижение селективности при переходе от индивидуальных компонентов к смеси сохраняется также и для замещенных по боковой цепи полисилоксанов [4]. Следует отметить, что одним из подходов по снижению набухания полисилоксанов в разделяемой смеси является их химическая сшивка. До сшивки полисилоксан — вязкая жидкость. Химическая сшивка позволяет получить сплошную полимерную пленку. Данная область имеет большой потенциал с точки зрения варьирования свойств мембраны, в частности контроля её набухания в углеводородах, которое приводит к нежелательному снижению селективности. Предпосылками в данной области можно считать работы, посвященные получению ПДМС мембран при различных условиях протекания процесса сшивки. Например, авторы работы [5] связывают снижение коэффициента проницаемости ПДМС по метану с 1000 до 480 Баррер при увеличении температуры проведения реакции сшивки с 75 до 100°C с уменьшением доли свободного объема в полимере (при 0.4 бар). В настоящей работе изучено влияние природы и длины сшивающего агента на газотранспортные свойства полидецилметилсилоксана (C10) с точки зрения изменения сшитой структуры.

Синтез сшитых C10 проводили по реакции гидросилилирования в присутствии катализатора Карстеда аналогично методике, представленной в работе [6]. В качестве сшивающих агентов рассмотрены 1,7-октадиен (OD), 1,9-декадиен (DD), 1,11-додекадиен (DdD), винилтерминированный полидиметилсилоксан с $M_n = 500$ г/моль (Sil500) и 25000 г/моль (Sil25). Мольное соотношение 1-децена к сшивающему агенту составляло 15 в случае силоксановых сшивок и 20 в случае углеводородных сшивок.

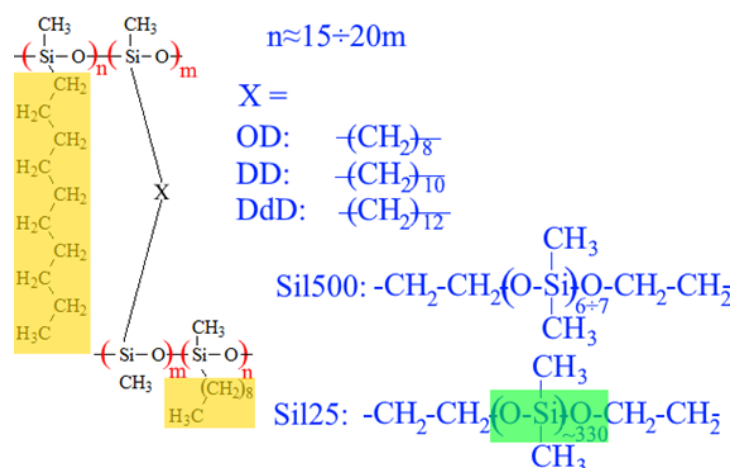


Рис. 1. Схематическая структура сшитых полидецилметилсилоксанов.

Для полученных сшитых образцов C10 изучены физико-химические (ДСК, РФА, сорбция и набухание в толуоле и плотность сшивки) и газотранспортные свойства по индивидуальным газам: азот, метан, этан и н-бутан. Плотность сшивки, плотность полученных полимеров и их сорбция и набухание в толуоле представлены в табл. 1.

Таблица 1. Плотность сшивки, плотность полученных полимеров и их сорбция и набухание в толуоле.

Мембрана	Сорбция, г/г	Набухание	Плотность, г/см ³	Плотность сшивки, 10 ⁻⁴ моль/г
C10-OD	0.862	0.928	0.985	3.14
C10-DD	1.221	1.382	0.966	2.44
C10-DdD	1.262	1.490	0.928	2.35
C10-Sil500	2.749	2.892	0.929	1.49
C10-Sil25-OD	2.577	2.461	0.922	1.79
C10-Sil25	3.752	3.287	0.929	1.38

Полученные сшитые полимеры C10 сильно взаимодействуют с толуолом. Так, набухание и сорбция возрастают в 3 раза при увеличении длины сшивающего агента. Величина плотности имеет прямую корреляцию с длиной сшивающего агента: максимальная плотность характерна для C10-OD, а минимальная плотность наблюдается у C10-Sil25-OD. В ряду углеводородных сшивающих агентов плотность сшивки снижается с увеличением их длины: $3.14 \cdot 10^{-4}$ моль/г, $2.44 \cdot 10^{-4}$ моль/г, $2.35 \cdot 10^{-4}$ моль/г для OD – DD – DdD, соответственно. Можно предположить, что более короткая сшивка 1,7-октадиеном (11.4 Å) приводит к большему сближению соседних цепей полидецилметилсилоксана и увеличению плотности сшивки. Это также приводит к уплотнению боковых заместителей (о чем косвенно свидетельствует минимальная в исследованном ряду величина сорбции толуола 0.862 г/г и максимальная величина плотности 0.985 г/см³). Увеличение длины сшивки до 1,11-додекадиена (18 Å) способствует как возрастанию величины сорбции толуола на 45%, так и снижению плотности сшивки на 25%. Замена углеводородной сшивки на силоксановую приводит к резкому снижению плотности сшивки при сопоставимой длине сшивающих агентов (в случае C10-DdD и C10-Sil500) с $2.35 \cdot 10^{-4}$ моль/г до $1.49 \cdot 10^{-4}$ моль/г. Учитывая различия величины сегмента Куна для полиэтилена (20.8) и полидиметилсилоксана (14) можно связать такое различие с увеличением гибкости цепи макромолекулы. Увеличение длины силоксанового сшивающего агента (C10-Sil25) закономерно приводит к дальнейшему снижению плотности сшивки и увеличению сорбции и набухания. Однако, картина меняется при введении комбинированной (углеводородной и силоксановой) сшивки. Так

для образца C10-Sil25-OD получена на 20% большая величина плотности сшивки, чем для его аналога без 1,7-октадиена (C10-Sil25). Величина плотности, сорбции и набухания в толуоле снижаются при добавке второго сшивающего агента — 1,7-октадиена. По-видимому, комбинация короткой жесткой углеводородной сшивки и длинной подвижной силоксановой приводит к получению двух типов кластеров в полимерной сетке: полидецилметилсилоксан, боковые группы которого фиксированы жесткой сшивкой, и сополимер полидецилметилсилоксана-полидиметилсилоксана.

Структура полимеров определяет в том числе их транспортные свойства. Газотранспортные свойств мембран представлены в табл. 2.

Таблица 2. Коэффициент проницаемости и селективность сшитого C10.

Мембрана	Коэффициент проницаемости, Баррер				Селективность (X/N ₂)		
	N ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₄ H ₁₀	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₄ H ₁₀
C10-OD	53	194	723	5514	3.7	13.6	104
C10-DD	35	123	395	3170	3.6	11.4	92
C10-DdD	39	133	340	3000	3.4	10.2	77
C10-Sil500	75	250	712	4783	3.3	9.5	63
C10-Sil25-OD	120	400	1184	8203	3.3	9.8	68

Если сравнивать C10, сшитые диеновыми углеводородами и силоксанами, то стоит отметить, что коэффициенты проницаемости по азоту и метану выше у последних. Наибольшим коэффициентом проницаемости этана и *n*-бутана характеризуется образец C10-Sil25-OD, что подчеркивает решающий вклад сорбционной составляющей в транспорт через силоксановые каучуки. Неожиданно высокими коэффициентами проницаемости обладает образец C10-OD. Это связано с образованием «дефектов» в области сшивки, поскольку длина октила меньше, чем децила. Таких «дефектов», к примеру, не наблюдается для образца C10-DD. Данный образец демонстрирует наименьшие значения коэффициентов проницаемости по азоту и метану (газам с низким коэффициентом растворимости), обусловленные затрудненной диффузией этих газов через полимер.

Если проследить влияние длины углеводородной сшивки на газопроницаемость пленок C10, то можно отметить, что наблюдается снижение коэффициентов проницаемости по этану и *n*-бутану и соответствующей селективности при увеличении длины сшивающего диена. При переходе от углеводородной сшивки к силоксановой при сопоставимой длине сшивающего агента коэффициенты проницаемости увеличиваются, благодаря подвижности силоксановой цепи, которое привело к почти 3х-кратному

увеличению коэффициентов диффузии. Однако, селективность проницаемости для образца C10-Sil500 из-за более низкой растворимости углеводородов в этом образце: селективность н-бутан/азот снижается с 77 (C10-DD) до 63 (C10-Sil500). Переход к комбинированной сшивке C10-Sil25-OD приводит к росту коэффициентов проницаемости: наибольшие значения коэффициентов проницаемости в исследованном ряду. Данный эффект очевидно связан с вкладом высокомолекулярной сшивки ПДМС, который характеризуется высокой газопроницаемостью, в том числе по углеводородам [2]. Небольшое повышение селективности в сравнении с C10-Sil500 (с 63 до 68 по н-бутан/метан) по всей видимости связано с наличием добавки 1,7-октадиена к ПДМС при сшивке. Поскольку именно сшивка 1,7-октадиеном позволяет обеспечить такую структуру полимера, которая приводит к его высокой селективности в отношении углеводородов.

Таким образом, выбор короткого сшивающего агента (1,7-октадиена) обеспечивает наиболее плотную сшитую структуру, которая обеспечивает максимальную селективность материала в отношении углеводородов при высоких коэффициентах проницаемости.

Работа выполнена за счет средств Российского Научного Фонда (Соглашение № 23-79-10265).

Литература

1. Zhmakin V.V., Teplyakov V.V. // Separation and Purification Technology. 2017. V. 186. P. 145.
2. Raharjo R.D., Freeman B.D. et al. // Journal of Membrane Science. 2007. V. 306. P. 75-92.
3. Stern S.A., Shah V.M., Hardy B.J. // Journal of polymer science part B: Polymer physics. 1987. V. 25. P. 1263.
4. Grushevenko E.A., Borisov I.L. et al. // Separation and Purification Technology. 2020. V. 241. P. 116696.
5. Berean K., Ou J.Z. et al. // Separation and Purification Technology. 2014. V. 122. P. 96.
6. Borisov I.L., Grushevenko E.A. et al. // Material Today Chemistry. 2021. V. 22. P. 100598.

**ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ОБРАБОТКИ НОСИТЕЛЯ НА АКТИВНОСТЬ FE-CR
ОКСИДНОГО КАТАЛИЗАТОРА В ПРОЦЕССЕ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО
ДЕГИДРИРОВАНИЯ ЭТАНА**

Мишанин И.И.¹, Богдан Т.В.², Федосеев Т.В.¹, Богдан В.И.¹

**INFLUENCE OF SUPPORT TREATMENT ON THE ACTIVITY OF FE-CR OXIDE
CATALYST IN OXIDATIVE DEHYDROGENATION OF ETHANE**

¹ *Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва*

E-mail: mishanin@ioc.ac.ru

² *Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва*

Окислительное дегидрирование этана с использованием CO₂ в качестве окислителя является перспективным направлением для промышленности, так как позволяет значительно уменьшить энергозатраты по сравнению с пиролизными технологиями, а также представляет собой более экологичный метод получения этилена.

В качестве катализаторов очень часто рассматривают нанесенные оксидные системы, содержащие в своей составе недорогие компоненты: хром, железо, никель и др. В качестве носителей обычно выступают различные оксидные системы, но в последние годы интерес начали представлять углеродные носители. Установлено, что в определенных случаях при конверсии легких углеводородов за счет кислотной или щелочной обработок удавалось улучшить активность и селективность углеродных катализаторов. В настоящей работе проведено сравнение различных методик обработки углеродного носителя Сибунита, а также получены Fe-Cr оксидные катализаторы на их основе. С использованием физико-химических методов (РФА, СЭМ, магнитометрия) установлены закономерности между способом обработки и составом поверхности исследуемых каталитических систем.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-73-00119, <https://rscf.ru/project/22-73-00119/>.

КИНЕТИКА ДОСТИЖЕНИЯ РАВНОВЕСНОГО СОСТАВА ПРОДУКТОВ НЕКАТАЛИТИЧЕСКОГО ПАРЦИАЛЬНОГО ОКИСЛЕНИЯ СМЕСИ БУТАНА С ВОДОРОДОМ

Никитин А.В.^{1,2}, Савченко В.И.¹, Озерский А.В.¹, Седов И.В.¹, Арутюнов В.С.^{1,2}
KINETICS OF ACHIEVING THE EQUILIBRIUM COMPOSITION OF PRODUCTS OF NON-CATALYTIC PARTIAL OXIDATION OF A MIXTURE OF BUTANE WITH HYDROGEN

¹ *Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, г. Черноголовка*
E-mail: ni_kit_in@rambler.ru

² *Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН*

Известно, что получение синтез-газа и водорода из нетрадиционных источников газового сырья является острой проблемой современной газохимии. В связи с этим актуально изучение кинетических закономерностей парциального окисления углеводородов в синтез-газ при температурах 1400–1700K.

Одним перспективных и принципиально новых способов реализации парциального окисления углеводородов является матричная конверсия (МК) [1, 2]. В условиях матричной конверсии реализуется богатое топливом пламя вблизи поверхности проницаемой для газа матрицы. Ранее в работах [1, 2] в результате кинетического моделирования было показано, что МК метана в газовой фазе протекает стадийно, наблюдаются три последовательные пространственно-реакционные зоны процесса: на первом этапе протекают реакции горения метана, далее устанавливается квазиравновесие реакции водяного газа, на последнем этапе происходит приближение системы к равновесному распределению продуктов.

В данной работе на основании детального кинетического моделирования проведен сравнительный анализ некаталитического парциального окисления бутана без и с добавками водорода (молярное соотношение C:H:O = 1:4:1.44) вплоть до достижения термодинамического равновесия. Для кинетических расчетов использовали механизмы окисления легких углеводородов NUI Galway [3] и USC Mech II [4]. Расчеты проводили в программной среде Chemical Workbench для модели реактора идеального вытеснения [5].

Для двух кинетических схем (NUI Galway и USC Mech) наблюдалось близкое распределение компонентов по длине реактора. В результате расчетов показано, что в отличие от метана при окислении бутана наблюдается дополнительная реакционная зона предварительного окислительного пиролиза исходного углеводорода. Основными продуктами конверсии бутана на этом этапе являются этилен, пропилен и метан. В

небольших количествах образуются также CO, CO₂, другие непредельные C₃ и C₄ углеводороды. Выход C₂H₂ на этом этапе незначителен (см. рис. 1).

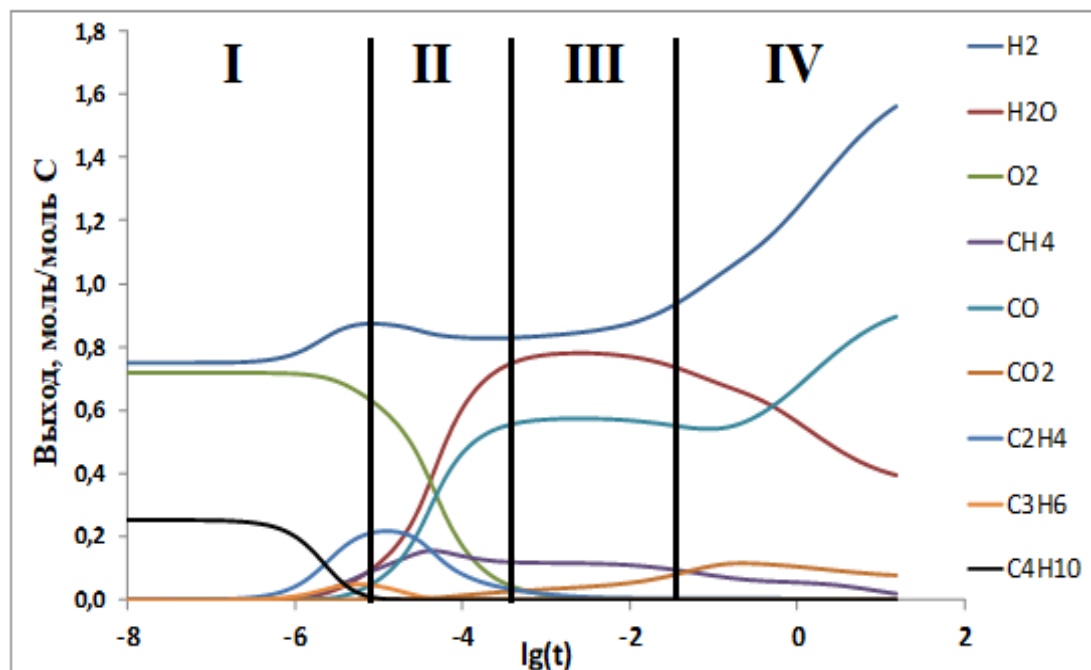


Рис. 1. Кинетика изменения концентраций компонентов в реакции парциального окисления бутана с водородом в изотермическом режиме. Римскими цифрами пронумерованы пространственно-реакционные зоны процесса. $T = 1600$ К, $P = 0.1$ МПа, соотношение $O_2/C = 0.72$. Расчеты проведены с использованием детального кинетического механизма USC Mech II.

Видно, что скорость расходования бутана выше скорости расходования кислорода. Так, полная конверсия бутана наступает при времени пребывания от 0 до $\sim 1 \cdot 10^{-5}$ с, которое соответствует первому этапу окислительного пиролиза бутана в предпламенной зоне. Остальные этапы близки к наблюдаемым при парциальном окислении метана:

— при времени от $\sim 1 \cdot 10^{-5}$ до $\sim 3 \cdot 10^{-4}$ наблюдается пламя (именно на этом этапе расходуется кислород);

— в интервале от $\sim 3 \cdot 10^{-4}$ до $\sim 3 \cdot 10^{-2}$ происходит установление квазиравновесия реакции водяного газа;

— далее (от $\sim 3 \cdot 10^{-2}$ с) состав реагирующей смеси приближается к термодинамическому распределению продуктов.

Следует отметить, что добавка водорода принципиально не влияет на механизм протекания процесса: можно отметить незначительное увеличение скорости расходования бутана на этапе I, которое связано с увеличением генерации активных радикалов $O^\bullet$, $OH^\bullet$.

Работа выполнена в рамках проекта РНФ-22-13-00324.

Литература

1. Савченко В.И., Никитин А.В., Озерский А.В., Зимин Я.С., Седов И.В., Арутюнов В.С. // Нефтехимия. 2020. Т. 60. № 4. С. 538.
2. Savchenko V.I., Nikitin A.V., Sedov I.V., et al. // Chemical Engineering Science. 2019. V. 207. P. 744.
3. Healy D., Kalitan D.M., Aul C.J. et al. // Energy Fuel. 2010. V. 24. № 3. P.1521.
4. URL: https://ignis.usc.edu:80/Mechanisms/USC-Mech%20II/USC_Mech%20II.htm (дата обращения: 15.09.2023).
5. URL: <https://www.kintechlab.com/products/chemical-workbench> (дата обращения: 15.09.2023).

РОДИЕВЫЙ КАТАЛИЗАТОР НА ОСНОВЕ ТРИАЗИНОВОГО КАРКАСА ДЛЯ ГЕТЕРОГЕННОГО ГИДРОФОРМИРОВАНИЯ ОЛЕФИНОВ

Овсянников Д.С., Кардашева Ю.С., Теренина М.В., Захаров В.Н., Асланов Л.А.

RHODIUM CATALYST BASED ON TRIAZINE FRAMEWORK FOR HETEROGENEOUS OF OLEFINS HYDROFORMYLATION

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва

E-mail: dmitrii.ovsiannikov@chemistry.msu.ru

Реакция гидроформилирования представляет собой один из важнейших промышленных нефтехимических процессов с участием гомогенных катализаторов, содержащих родий. Повышенный интерес вызывают бесфосфорные гетерогенные каталитические системы, поскольку их использование может позволить решить проблему отделения и рециркуляции металлов и уменьшить количество фосфорорганических отходов. Макромолекулярные соединения, содержащие триазиновые циклы могут выступать перспективными кандидатами в качестве носителей для стабилизации наночастиц металлов и последующего применения в гетерогенных каталитических реакциях.

Органические каркасы с водородными связями (HOF) находят применение в качестве носителей наночастиц металлов [1], катализаторы на их основе показывают высокую каталитическую активность и селективность, например, в реакции окисления этилбензола [2].

В данной работе, исследована каталитическая активность нанесенных на органическую подложку (the cyanuric acid—melamine co-crystal (CAM) (рис. 1)) наночастиц родия. CAM представляет собой супрамолекулярное соединение, в котором все молекулы внутри каждого плоского слоя соединены между собой водородными связями, то есть 2D каркас HOF.

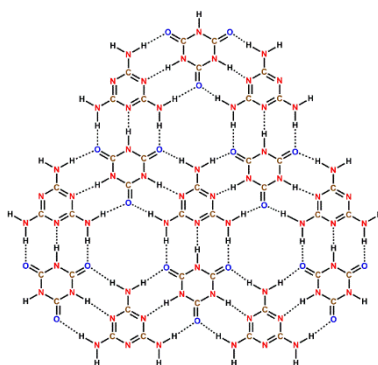


Рис. 1. Структура CAM

Синтез катализатора осуществляли путем пропитки CAM раствором хлорида родия (III) с последующим восстановлением метанольным раствором боргидрида натрия. Процентное содержание родия составляет 3.15% (ISP-AES). Исходя из

результатов просвечивающей электронной микроскопии образца катализатора, можно сделать вывод о равномерном распределении родия и об отсутствии агрегации частиц металла (рис. 2).

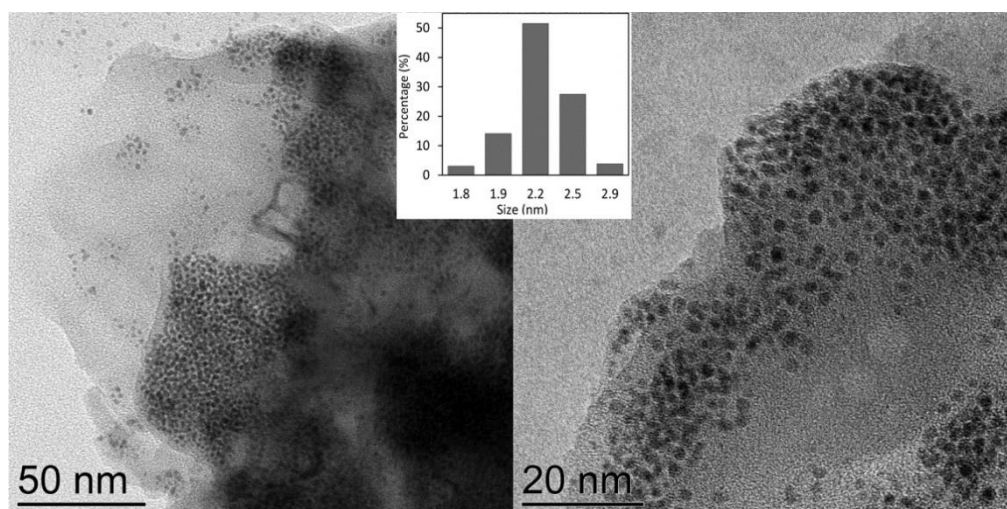


Рис. 2. Микрофотографии ПЭМ катализатора SAM/Rh

В спектре РФЭС свежего образца катализатора в спектральном регионе Rh3d присутствует дублет с энергиями связи компонент Rh3d_{5/2} и Rh3d_{3/2} 307.1 и 311.8 эВ характерный для нульвалентного родия (наночастицы), а дублет с энергиями 308.3 и 313.1 эВ относится к родию в степени окисления +3 в виде оксида Rh₂O₃ или хлорида RhCl₃ [3].

Активность катализатора исследовали в гидроформилировании модельного субстрата октена-1. Основными продуктами в реакции являются альдегиды с нормальной (*н*) и разветвленной (*изо*) углеродной цепью. В результате побочного процесса — изомеризации положения двойной связи — образуется некоторое количество смеси внутренних октенов (изооктены: октен -2, октен-3 и октен-4); образования октана — продукта гидрирования — в данных условиях не наблюдалось.

Было проведено исследование реакции олефинов различного строения с синтез-газом с SAM/Rh (табл. 2).

Таблица 2. Гидроформилирование олефинов с SAM/Rh.

Алкен	Конверсия (%)		Соотношение <i>н/изо</i> -
	<i>Изо</i> -алкены	Альдегиды	
1-Гексен	3	96	0.8
1-Октен	2	96	0.8
1-Децен	2	97	0.7
1-Додецен	2	98	0.7
Стирол	--	98	0.7
Циклогексен	--	68	--

Реакцию проводили в среде синтез-газа — 5.0 МПа, в течении 5 ч и температуре 100°C.

В работе показана возможность многократного использования CAM/Rh. Катализатор показал высокую каталитическую эффективность без заметной потери активности после пятикратного повторного использования (рис. 3). Содержание родия в катализаторе после пяти циклов использования несколько снизилось и составило 2.17 % масс, согласно данным ICP AES.



Рис. 3. Гидроформилирование октена-1 с использованием CAM/Rh.

На примере гидрирования стирола была показана возможность применения катализатора CAM/Rh в реакции гидрирования ароматических соединений — за 5 ч при давлении 5.0 МПа и температуре 100°C достигался количественный выход этилбензола.

Исследование выполнено в рамках государственного задания «Нефтехимия и катализ. Рациональное использование углеродсодержащего сырья», № 121031300092-6.

Литература

1. Zhang Z., Li J., Yao Y., Sun S. Permanently porous Co(II) porphyrin-based hydrogen bonded framework for gas adsorption and catalysis. *Crystal Growth & Design*. 2015. V. 15 P. 5028—5033.
2. Jiang F., Li R., Cai J., Xu W., Cao A., Chen D., Zhang X., Wang C., Shu C. Ultrasmall Pd/Au bimetallic nanocrystals embedded in hydrogen-bonded supramolecular structures: facile synthesis and catalytic activities in the reduction of 4-nitrophenol. *J. Mater. Chem. A*. 2015. V. 3. 19433—19438.
3. Hou C., Zhao G., Ji Y., Niu Z., Wang D., Li Y. Hydroformylation of alkenes over rhodium supported on the metal-organic framework ZIF-8. *Nano Res.* 2014. V. 7. P. 1364—1369.

ОСОБЕННОСТИ НЕКАТАЛИТИЧЕСОГО ПАРЦИАЛЬНОГО ОКИСЛЕНИЯ СМЕСЕЙ ЭТИЛЕНА И АЦЕТИЛЕНА С ВОДОРОДОМ

Савченко В.И.¹, Озерский А.В.¹, Никитин А.В.^{1,2}, Седов И.В.¹, Арутюнов В.С.^{1,2}

FEATURES OF NON-CATALYTIC PARTIAL OXIDATION OF MIXTURES OF ETHYLENE AND ACETYLENE WITH HYDROGEN

¹ *Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, г. Черноголовка*

E-mail: alex.ozersky.1992@gmail.com

² *Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН*

Известно, что вовлечение в промышленную переработку нетрадиционных ресурсов газового сырья является актуальной проблемой современной газохимии. Перспективным способом решения этой проблемы является матричная конверсия (МК) [1–3] углеводородов. На базе этого процесса возможно получение синтез-газа, а при совмещении конвертера МК с последующей стадией паровой конверсии — водородсодержащего газа [3]. Однако в этом случае возможно закоксовывание катализатора, одной из причин которого является содержание непредельных углеводородов (этилен и ацетилен) в синтез-газе матричной конверсии. Их концентрацию на входе в реактор паровой конверсии необходимо минимизировать.

В данной работе было проведено кинетическое моделирование парциального окисления этилена и ацетилена в том числе с добавками водорода в исходную смесь. Целью было выявление кинетических закономерностей процессов газофазного парциального окисления непредельных углеводородов в близких к матричной конверсии условиях.

Использовался детальный кинетический механизм NUI Galway [4]. Расчеты проводились в изотермическом режиме программном пакете Chemical Workbench для модели для модели plug flow reactor [5].

В результате проведенных расчетов, было выявлено, что при парциальном окислении смесей $C_2H_2+3H_2+1.44O_2$ и $C_2H_4+2H_2+1.44O_2$ можно выявить три основные пространственно-реакционные зоны процесса. На первом этапе протекают быстрые реакции горения водорода и углеводородов, на втором этапе протекает установления квазиравновесия реакции водяного газа, а на третьем этапе происходит приближение системы к равновесному распределению продуктов. Полученные результаты согласуются с результатами работ [1, 2], в которых показана стадийность парциального окисления метана. Следует отметить, что равновесный состав смесей $C_2H_2+3H_2+1.44O_2$, $C_2H_4+2H_2+1.44O_2$ и $CH_4+0.72O_2$ одинаков. Показано, что этилен и ацетилен расходуются синхронно с кислородом. Отличие кинетики их парциального заключается в том, что в

случае ацетилена наблюдается меньший вклад первой стадии процесса (зона горения, конверсия кислорода <95 %) на его конверсию. Так, при степени превращения кислорода около 95% конверсия ацетилена и этилена составляет 72 и 95%, соответственно. Это связано с тем, что в случае C_2H_4 протекают термические процессы его пиролиза до C_2H_2 .

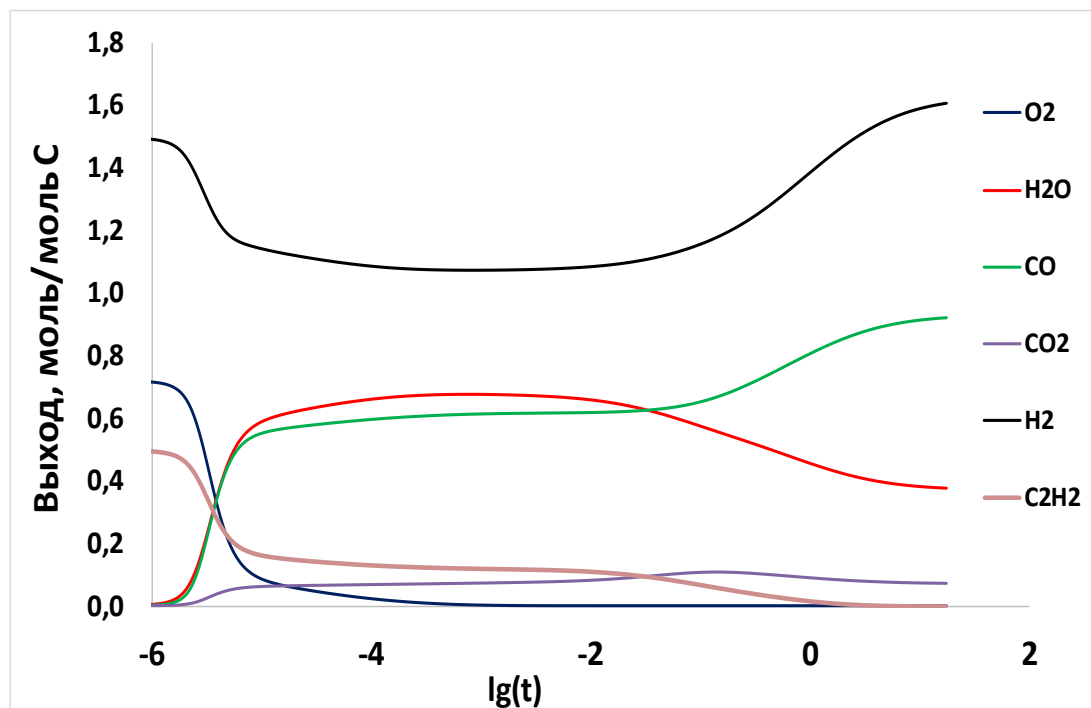


Рис. 1. Кинетика изменения концентраций компонентов в реакции парциального окисления ацетилена с водородом в изотермическом режиме. Римскими цифрами пронумерованы пространственно-реакционные зоны процесса. $T = 1600$ К, $P = 0.1$ МПа, соотношение $O_2/C = 0.72$.

Видно, что на первой стадии процесса наблюдается неполная конверсия ацетилена при выраженном снижении содержания водорода. Можно сделать вывод, что на первой стадии процесса наблюдается конкуренция между ацетиленом и водородом за молекулу кислорода. В послепламенных зонах конвертера ацетилен расходуется в результате медленных реакций его парового риформинга, что согласуется с результатами работ [1, 2].

Следует отметить, что добавка водорода принципиально не влияет на механизм парциального окисления этилена: наблюдается ускорение образования активных радикалов $H^\bullet$, $O^\bullet$, $OH^\bullet$, что приводит к незначительному ускорению его конверсии на первой стадии процесса (см. рис. 2).

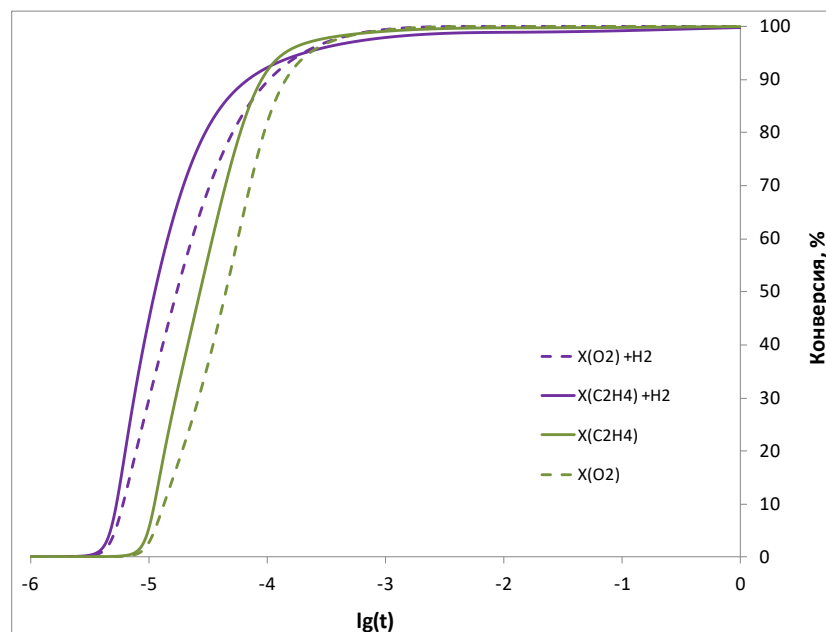


Рис. 2. Зависимости конверсии этилена и кислорода от логарифма времени пребывания с добавками водорода и без. Состав смесей: $V(C_2H_4) = 1.94$ н.м³/ч, $V(H_2) = 3.87$ н.м³/ч, $V(O_2) = 2.79$ н.м³/ч; $V(C_2H_4) = 1.94$ н.м³/ч, $V(Ar) = 3.87$ н.м³/ч, $V(O_2) = 2.79$ н.м³/ч. $V_{\Sigma} = 8.60$ н.м³/ч, $T = 1600$ К, $P = 0.1$ МПа.

Из представленного рис. 2 можно сделать вывод, что введенный в исходную смесь водород в случае этилена можно условно принять как инертную добавку.

Работа выполнена в рамках проекта РНФ-22-13-00324.

Литература

1. Савченко В.И., Никитин А.В., Озерский А.В., Зимин Я.С., Седов И.В., Арутюнов В.С. // Нефтехимия. 2020. Т. 60. № 4. С. 538.
2. Savchenko V.I., Nikitin A.V., Sedov I.V., et al. // Chemical Engineering Science. 2019. V. 207. P. 744.
3. Озерский А.В., Никитин А.В., Зимин Я.С., Савченко В.И., Седов И.В., Арутюнов В.С. // Журнал прикладной химии. 2021. Т. 64. № 7. С. 874.
4. Healy D., Kalitan D.M., Aul C.J. et al. // Energy Fuel. 2010. V. 24. № 3. P.1521.
5. URL: <https://www.kintechlab.com/products/chemical-workbench> (дата обращения: 15.09.2023)

НОВЫЕ ТВЕРДЫЕ ПОЛИУРЕТАНОВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ РЕАКЦИИ ГИДРОФОРМИЛИРОВАНИЯ

Шашкин Г.Д., Ненашева М.В., Горбунов Д.Н.

NOVEL SOLID POLYURETHANE CATALYSTS FOR HYDROFORMYLATION REACTION

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва*

E-mail: shashkingregory@gmail.com

Гидроформилирование, взаимодействие олефинов с синтез-газом с образованием альдегидов, является важным промышленным процессом, вовлеченным в производство большого числа различных продуктов с высокой добавленной стоимостью (ПАВ, пластификаторов, антисептиков и др.) [1]. В крупнотоннажных процессах гидроформилирование проводят в растворах комплексов родия или кобальта. Создание легко отделяемых гетерогенных катализаторов гидроформилирования является актуальной научной задачей. Другая интересная проблема — разработка систем для tandemных реакций на основе гидроформилирования, в частности, для реакции гидроформилирования-гидрирования, продуктами которой являются первичные спирты [2].

Ранее нашей группой обнаружено, что в реакции гидроформилирования-гидрирования в условиях двухфазного катализа активна жидкая фаза Rh/триэтаноламин [3]. Успешное многократное использование этой фазы в целевой реакции указывает на достаточно прочное связывание родия с триэтаноламином. Наличие трех гидроксильных групп в молекуле триэтанолamina предполагает возможность синтеза твердого полиуретанового катализатора на его основе. В настоящей работе из фазы Rh/триэтаноламин и 1,6-гександиизоцианата по простой синтетической процедуре была получена серия полиуретановых катализаторов гидроформилирования (рис. 1).

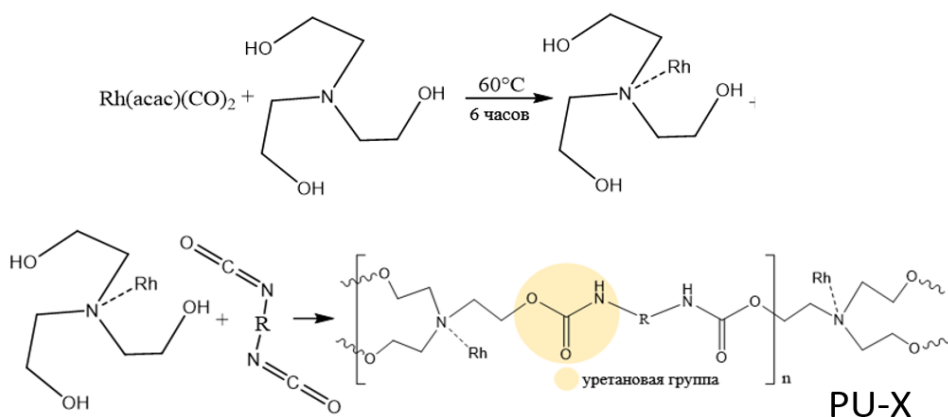


Рис. 1. Схема синтеза катализаторов PU-X. R = —(CH₂)₆—.

Насколько нам известно, ранее в литературе сообщалось только об одном полиуретановом катализаторе гидроформилирования [4], который содержал в своей структуре дорогостоящий фосфиновый лиганд Nixantphos. Таким образом, катализаторы, полученные в ходе настоящей работы, являются первыми примерами бесфосфорных полиуретановых катализаторов данной реакции.

Варьирование соотношения количества фазы Rh/триэтаноламин и диизоцианата приводило к образованию катализаторов с различным содержанием родия (табл. 1).

Таблица 1. Массовое содержание родия в катализаторах PU-0.5, PU-1 и PU-2 (ИПС-АЭС)

Образец	PU-0.5	PU-1	PU-2
Rh, масс.%	0.0353	0.0631	0.1118

Катализаторы были получены в форме белых порошков. Все три катализатора проявили активность в модельной реакции гидроформилирования гексена-1, при этом выходы альдегидов коррелировали с содержанием родия в катализаторе (рис. 2). Также для всех катализаторов продемонстрирована возможность повторного использования.

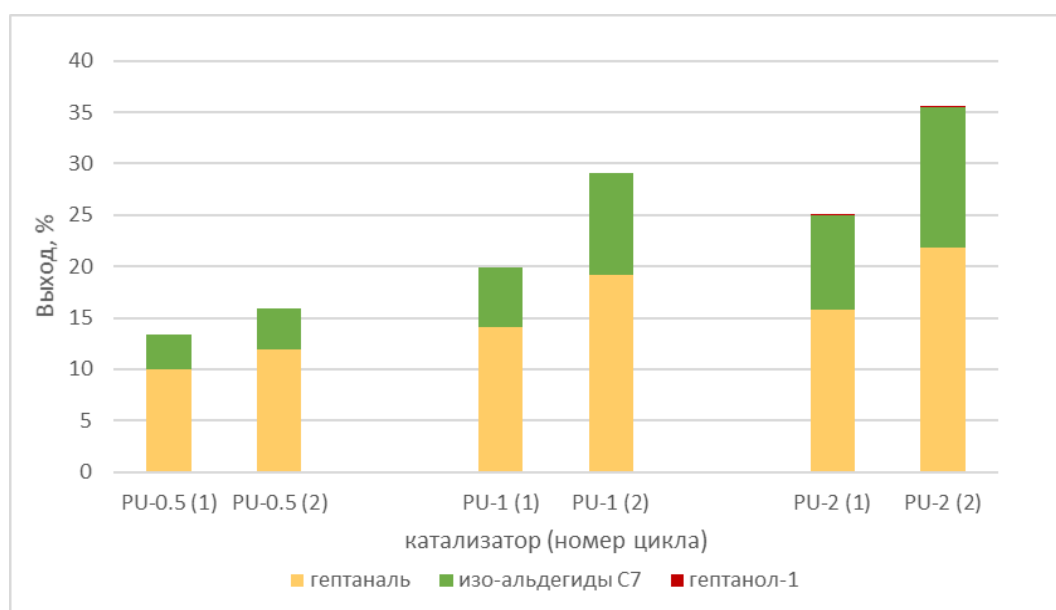


Рис. 2. Гидроформилирование гексена-1 на катализаторах PU-X. Условия: 100°C, 5 МПа, CO:H₂ (1:1), 3 ч, гексен-1 0.3 мл, растворитель толуол 2.7 мл, PU-1 150 мг.

Катализатор PU-1 был охарактеризован методами ИК-спектроскопии, элементного анализа, низкотемпературной сорбции-десорбции азота, растровой и просвечивающей электронной микроскопии с элементным картированием EDS, а также методом термогравиметрического анализа. Полученные данные указывают на успешное формирование полиуретановой структуры со сравнительно небольшой площадью

поверхности (22 м²/г) и достаточно равномерное распределение атомов родия по ней. Катализатор PU-1 использовали в пяти последовательных реакциях гидроформилирования, при этом значительного снижения выходов альдегидов не наблюдалось, а массовое содержание родия снизилось до 0.057%, что свидетельствует о достаточно высокой стабильности катализатора. Показана возможность использования PU-1 для гидроформилирования интернальных и ароматических ненасыщенных субстратов.

Если в случае использования катализатора PU-1 единственными образующимися из гексена-1 оксигенатами в исследованных условиях были альдегиды, то на катализаторе PU-2 наблюдалось также гидрирование гептанола. При увеличении времени реакции (до 27 ч) и массы катализатора (до 500 мг) спирты C₇ удалось получить с выходом более 50%. Таким образом, полученный катализатор был активен в тандемной реакции гидроформилирования-гидрирования.

Исследование выполнено в рамках государственного задания №121031300092-6 «Нефтехимия и катализ. Рациональное использование углеродсодержащего сырья».

Литература

1. Franke R., Selent D., Börner A. Applied hydroformylation. // Chem. Rev. American Chemical Society. 2012. V. 112. № 11. P. 5675—5732
2. Torres G.M., Frauenlob R., Franke R., Börner A. Production of alcohols via hydroformylation. Catal. Sci. Technol. // The Royal Society of Chemistry. 2014. V. 5. № 1. P. 34—54
3. Nenasheva M., Gorbunov D., Karasaeva M., Maximov A., Karakhanov E. Non-phosphorus recyclable Rh/triethanolamine catalytic system for tandem hydroformylation/hydrogenation and hydroaminomethylation of olefins under biphasic conditions. // Mol. Catal. Elsevier B.V. 2021. V. 516
4. Ricken S., Osinski P.W., Eilbracht P., Haag R. A new approach to dendritic supported NIXANTPHOS-based hydroformylation catalysts. // J. Mol. Catal. A Chem. 2006. V.257. № 12. P. 78—88.

**ПОЛИТЕТРАДЕЦИЛМЕТИЛСИЛОКСАН: НОВЫЙ ПОЛИМЕР ДЛЯ
МЕМБРАННОГО РАЗДЕЛЕНИЯ ГАЗООБРАЗНЫХ АЛКАНОВ**
Соколов С.Е., Малахов А.О., Грушевенко Е.А., Волков В.В.
**POLYTETRADECYLMETHYLSILOXANE: A NEW POLYMER FOR MEMBRANE
SEPARATION OF GASEOUS ALKANES**

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва

E-mail: sokolovste@ips.ac.ru

Мембранное газоразделение углеводородных смесей может служить альтернативной традиционному энергозатратному методу криогенной дистилляции. Для выделения C_{3+} алканов из смеси с метаном можно использовать мембраны на основе сорбционно-селективных полимеров, таких как полидиметилсилоксан (ПДМС). Коммерческие мембраны на основе ПДМС хотя и показывают высокую производительность, но не имеют достаточной селективности разделения *n*-бутан/метан [1].

Один из методов повышения селективности заключается в использовании мембран на основе полисилоксанов с длинными *n*-алкильными заместителями [2]. Так, в нашей предыдущей работе было показано, что композиционная мембрана на основе полидецилметилсилоксана (ПДецМС) продемонстрировала высокие селективности как в случае индивидуальных газов ($\alpha_{C_4H_{10}/CH_4} = 60$ при 0°C), так и в случае смеси *n*- C_4H_{10} (об. 35%)/ CH_4 ($\alpha_{C_4H_{10}/CH_4} = 34$) [3].

В данной работе исследованы сорбционные и транспортные свойства газообразных алканов (CH_4 , C_2H_6 и *n*- C_4H_{10}) в новом полисилоксане, содержащем боковой фрагмент *n*- $C_{14}H_{29}$, — политетрадецилметилсилоксане (ПТДМС).

На рис. 1 представлены изотермы сорбции метана, этана и *n*-бутана в ПТДМС при температурах 5–35 $^\circ\text{C}$.

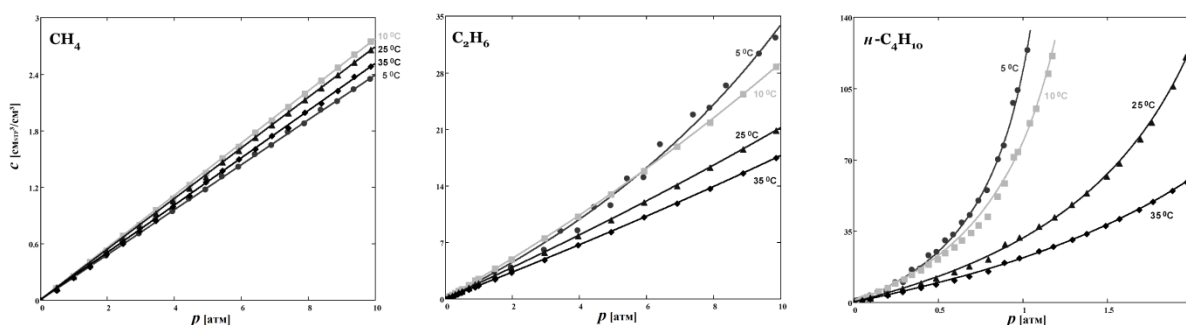


Рис. 1. Изотермы сорбции метана, этана и *n*-бутана в ПТДМС.

Как видно из рис. 1, изотермы сорбции метана линейны, в то время как изотермы сорбции этана и *n*-бутана вогнуты к оси давлений (тип III по ИЮПАК). В диапазоне 10–35 $^\circ\text{C}$ для всех газов сорбция с понижением температуры растёт. Однако, при 5 $^\circ\text{C}$

изотермы сорбции метана оказываются ниже, чем при 35°C, а в случае этана величина сорбции на начальном участке изотермы до 6 атм оказывается меньше, чем при 10°C.

Изотермы сорбции были аппроксимированы уравнением «анти-Ленгмюра»:

$$c = \frac{S_0 p}{1 - b p}$$

Здесь S_0 соответствует коэффициенту растворимости $S=c/p$ при $p \rightarrow 0$, а параметр b характеризует кривизну изотермы. Параметры аппроксимации изотерм сорбции представлены в табл. 1.

Таблица 1. Параметры сорбции алканов в ПТДМС.

$T, ^\circ\text{C}$	$S_0, \text{см}^3(\text{СТП})/(\text{см}^3 \cdot \text{атм})$			$b, \text{атм}^{-1}$		
	CH_4	C_2H_6	$n\text{-C}_4\text{H}_{10}$	CH_4	C_2H_6	$n\text{-C}_4\text{H}_{10}$
5	0.238	2.06	31.6	-	0.039	0.72
10	0.277	2.39	30.4	-	0.018	0.61
25	0.268	1.87	20.9	-	0.011	0.33
35	0.251	1.60	16.9	-	0.010	0.22

Как видно из табл. 1, параметры S_0 и b растут в ряду $\text{CH}_4 < \text{C}_2\text{H}_6 < n\text{-C}_4\text{H}_{10}$. В температурном диапазоне 5-10°C для коэффициентов растворимости метана и этана наблюдается отклонение от уравнения Вант-Гоффа: с понижением температуры коэффициенты S_0 уменьшаются. Объяснением такого поведения сорбции газов в полимере является переход ПТДМС из аморфного в частично кристаллическое состояние, наблюдаемый, согласно работе [4], в температурном диапазоне 5-15°C.

Для описания растворимости углеводородов в частично кристаллическом ПТДМС была использована модель Michaels-Bixler [5]:

$$S_0 = S_0^*(1 - \varphi_c)$$

Здесь S_0^* соответствует коэффициенту растворимости аморфного ПТДМС при 5°C, который был рассчитан по уравнению Вант-Гоффа; φ_c — объёмная доля кристаллической фазы полимера. Величины φ_c для CH_4 , C_2H_6 и $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ составили, соответственно, 0.23, 0.21 и 0.06, что в случае метана и этана хорошо согласуется со степенью кристалличности полимера, оценённой по данным ДСК ($X_c=0.23$).

Из данных по кинетике сорбции были оценены коэффициенты диффузии D_0 , экстраполированные к нулевому давлению сорбата. Коэффициенты растворимости углеводородов P_0 в ПТДМС при $p \rightarrow 0$ были определены по формуле:

$$P_0 = S_0 D_0$$

На рис. 2 представлены температурные зависимости коэффициентов D_0 и P_0 для всех исследованных газов.

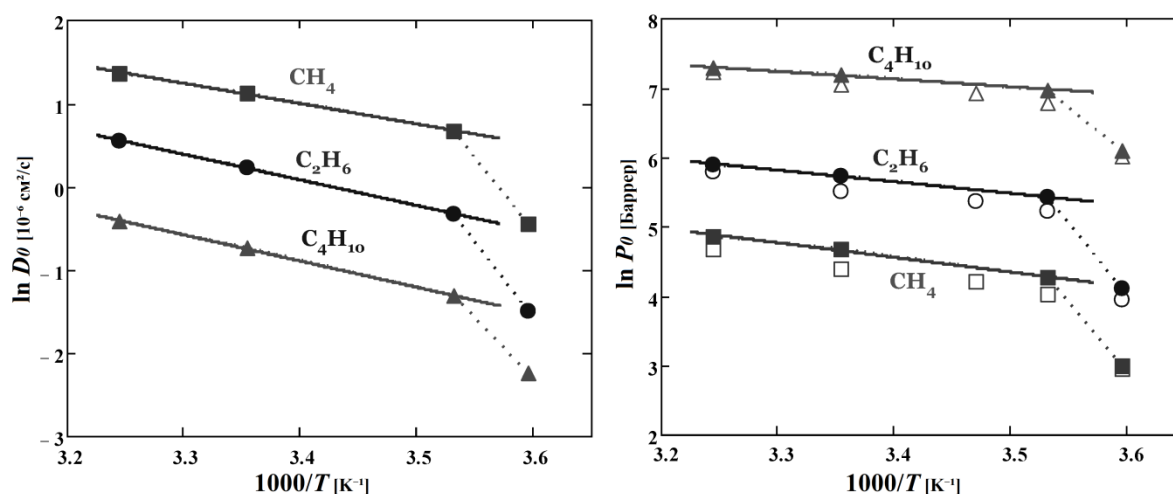


Рис. 2. Температурные зависимости D_0 и P_0 для алканов в ПТДМС.

Коэффициенты диффузии растут в ряду $n\text{-C}_4\text{H}_{10} < \text{C}_2\text{H}_6 < \text{CH}_4$, что согласуется с размерами пенетрантов, в то время как коэффициенты проницаемости возрастают в обратном порядке, что характерно для ПТДМС как сорбционно-селективного полимера. В температурном диапазоне 5-10°C для D_0 и P_0 наблюдается неаррениусовская температурная зависимость: коэффициенты диффузии и проницаемости в частично кристаллическом ПТДМС оказываются в 2—3 раза меньше, чем в аморфном состоянии полимера.

Таблица 2. Коэффициенты проницаемости алканов и идеальная селективность $n\text{-C}_4\text{H}_{10} / \text{CH}_4$.

$T, ^\circ\text{C}$	P_0 , Баррер			$\alpha_{\text{C}_4\text{H}_{10}/\text{CH}_4}$
	CH_4	C_2H_6	$n\text{-C}_4\text{H}_{10}$	
5	20	61	445	22.6
10	71	226	1070	15.3
25	108	308	1315	12.5
35	129	364	1462	11.4

Как видно из табл. 2, фазовый переход в ПТДМС, хотя и приводит к уменьшению проницаемости углеводородов, но также является причиной резкого увеличения идеальной селективности разделения n -бутан/метан, которая при 5°C составляет $\alpha_{\text{C}_4\text{H}_{10}/\text{CH}_4} = 22.6$ при $P_0(n\text{-C}_4\text{H}_{10}) = 445$ Баррер.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 19-19-00647, <https://rscf.ru/project/19-19-00647/>).

Литература

1. Raharjo R.D., Freeman B.D., Paul D.R. et al. // Journal of Membrane Science. 2007. V. 306. P. 75
2. Грушевенко Е.А., Борисов И.Л., Волков А.В. // Нефтехимия. 2021. Т. 61. №5. С. 571
3. Соколов С.Е., Грушевенко Е.А., Волков В.В. и др. // Мембраны и Мембранные Технологии. Т. 12. №6. С. 430
4. Borisov I.L., Grushevenko E.A., Anokhina T.S. et al. // Materials Today Chemistry. 2021. V. 22. P. 100598.
5. Michaels A.S., Bixler H.J. // Journal of Polymer Science. 1961. V. 50. №154. P. 393.

**СИНТЕЗ СПИРТОВ ИЗ СИНТЕЗ-ГАЗА НА ТРИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ
КАТАЛИЗАТОРАХ, НАНЕСЕННЫХ НА МЕЗОПОРИСТЫЕ КРЕМНИЕВЫЕ
НОСИТЕЛИ**

**Варакин А.Н., Анашкин Ю.В., Виноградов Н.А., Никольский Г.О., Савинов А.А.,
Френкель Е.Д. Востриков С.В.**

**SYNTHESIS OF ALCOHOLS FROM SYNGAS ON TRIMETALLIC CATALYSTS
SUPPORTED ON MESOPOROUS SILICON CARRIERS**

Самарский Государственный Технический Университет, Самара

E-mail: andrewvarakin@gmail.com

Непрерывный рост объема производства высокооктановых автомобильных бензинов требует постоянного совершенствования технологических процессов для их получения. В настоящее время для повышения октанового числа широко используют введение в топливо кислородсодержащих добавок: простых эфиров и спиртов [1-2]. Высшие спирты при этом являются более предпочтительными, чем метанол, в связи с их лучшей растворимостью и более низкой летучестью.

Одним из способов получения спиртов в промышленности является производство их из синтез-газа, которое, согласно отчету консалтинговой компании Service Resources inc, становится экономически привлекательным уже при стоимости нефти в 20 \$ [3]. Одной из основных проблем при коммерческом производстве спиртов из синтез-газа является высокая чувствительность традиционных промышленных биметаллических катализаторов (ZnCr, ZnCu) к наличию ядов в сырье: достаточно присутствия сероводорода на уровне нескольких ppm для значительного снижения активности эксплуатируемого катализатора. При этом применение дополнительной очистки от сернистых соединений приводит к технологическому усложнению процесса и увеличению капитальных и эксплуатационных затрат. Решением данной проблемы является использование катализаторов на основе дисульфида молибдена. Такие катализаторы устойчивы к воздействию диоксида углерода и отравлению сероводородом. Более того, для поддержания активности требуется присутствие сероводорода в количестве 100 ppm [4]. Известно, что монометаллические MoS₂ системы обладают низкой селективностью, приводя к образованию преимущественно метана и воды. Согласно ряду исследований, модификация дисульфида молибдена калием активирует рост углеводородной цепи за счет введения новых молекул CO в адсорбированный на катализаторе алкильный фрагмент, что приводит к образованию линейных первичных спиртов. Использование модифицированных калием CoMo катализаторов гидроочистки в синтезе спиртов показало значительный прирост в

активности и селективности, что позволяет судить о положительном влиянии CoMoS активной фазы на протекание целевых реакции в процессе.

Не менее важной составляющей данного типа катализаторов является носитель. Как правило, в качестве носителей подобных катализаторов используют оксид алюминия, что связано с такими его свойствами, как развитая поверхность, высокая стабильность, механическая прочность, долговечность и относительная дешевизна. Однако также известны исследования, посвященные поиску альтернативных носителей катализаторов синтеза спиртов из синтез-газа: оксидам металлов (MgO, ZrO₂ и SiO₂), углеродным нанотрубкам и активированному углю. Известно, что носитель играет одну из ключевых ролей в синтезе высокоактивных и селективных катализаторов на основе сульфидов переходных металлов, так как оказывает влияние на дисперсность, морфологию и электронные свойства образующейся активной фазы [5]. Поэтому поиск оптимального носителя, обладающего необходимыми эксплуатационными характеристиками и оказывающего положительное влияние на свойства катализатора при протекании целевых реакций, является актуальной задачей.

В данной работе рассматривается влияние природы мезопористых кремниевых носителей на активность и селективность KCoMoS катализаторов в процессе синтеза спиртов из синтез-газа.

В качестве носителей катализаторов использовались SiO₂, SBA-15. Триметаллические катализаторы готовили методом однократной пропитки носителя по влагоемкости совместным водным раствором предшественников активных компонентов: 12-молибдофосфорной гетерополиоксикислоты (ГПК) H₃PMo₁₂O₄₀×18H₂O, карбоната кобальта CoCO₃, органического комплексообразователя — лимонной кислоты, а также модификатора — гидроксида калия. Состав и физико-химические характеристики образцов представлены в табл. 1.

Таблица 1. Характеристика синтезированных образцов катализаторов

Образец	SSA* носителя, м ² /г	Мольное соотношение		Содержание металлов, %		
		Co/Mo	K/Mo	Mo	Co	K
4-SiO ₂	356	0.5	2.0	13.7	4.2	11.2
2-SiO ₂	356			8.6	2.6	7.0
1.2-SBA-15	800			10.3	3.2	8.4
4-SBA-15	800			14.7	4.5	12.0

* SSA — удельная площадь поверхности

После пропитки все образцы сушили в одинаковых условиях при 60°C в течение 2 ч, при 80°C 2 ч и 6 ч при 110°C. Содержание металлов в синтезированных образцах контролировали, используя рентгенофлуоресцентный анализатор EDX800HS Shimadzu. Для определения физико-химических свойств катализаторы сульфидировали жидкофазно смесью ДМДС в *n*-гептане при температуре 340°C в течение 6 ч.

Перед каталитическими испытаниями все образцы сульфидировали сероводородом при 360°C в атмосфере H₂ под давлением 6.1 МПа в течение 1 ч. Синтез спиртов проводили в установке с проточным трубчатым реактором под давлением. Условия проведения реакции: P = 5.1 МПа, T = 360°C, m_{кат} = 3 г, объемная скорость — 760 л ч⁻¹ (г кат)⁻¹, размер частиц катализатора — 0.2–0.5 мм. Навеску катализатора разбавляли гранулами кварца до 5 мл. Сырьем для синтеза служил синтез-газ (объемное соотношение CO:H₂:Ar = 1:1:0.17). Аргон использовали в качестве внутреннего стандарта для газовой хроматографии (ГХ). Отбор проб осуществляли каждые 4 ч. Количественный состав спиртов в продуктах определяли газохроматографическим методом на хроматографе Кристалл-2000 (“Хроматэк”, Россия) с пламенно-ионизационным детектором. Продукты разделяли на капиллярной колонке (длиной 50 м) Agilent J&W HP-FFAP. Для записи и обработки хроматограмм применяли программное обеспечение «Хроматек Аналитик».

В результате каталитических испытаний получены жидкие продукты конверсии синтез газа, включающие в себя спирты. Состав полученных смесей и количественное содержание спиртов представлены на рис. 1.

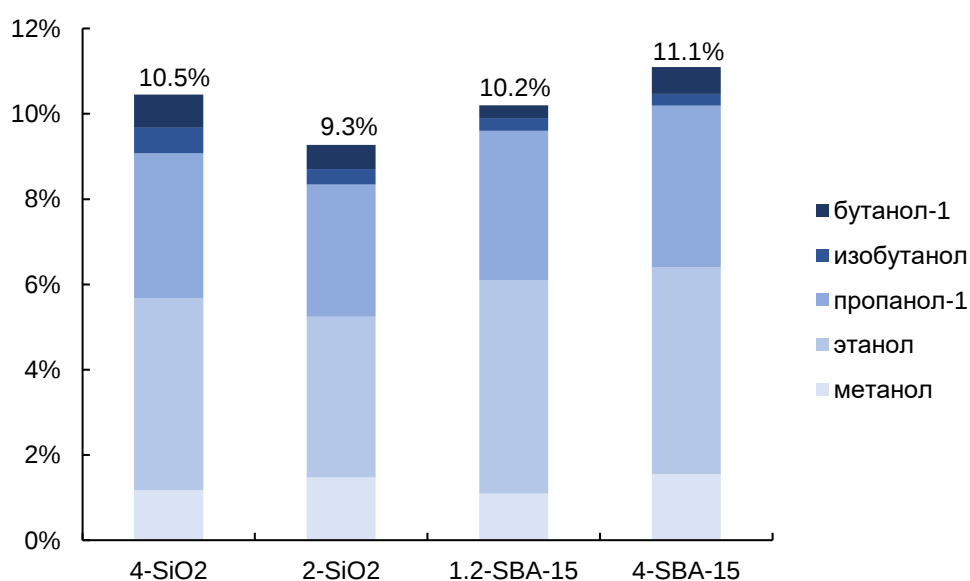


Рис. 1. Состав полученных спиртовых смесей.

Хроматографический анализ жидких продуктов конверсии синтез газа на триметаллических катализаторах показал образование метанола, этанола, пропанола-1, изобутанола и бутанола-1. Отмечено, что на исследованных образцах наблюдалось преимущественное образование этанола и пропанола-1. После отделения, представленные смеси спиртов могут быть использованы качестве октаноповышающих добавок без дополнительной обработки.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-13-20028, <https://rscf.ru/project/23-13-20028/>

Литература

1. Yates A., Bell A., Swarts A. // Fuel. 2010. V. 89. P. 83—93.
2. Sarathy S.M., Oßwald P., Hansen N., Kohse-Höinghaus K. // Prog. Energy Comb. Sci. 2014. V. 44. P. 40—102.
3. Мордкович В.З. // Химия и жизнь. 2007. № 8. С. 4.
4. Christensen J.M., Mortensen P.M., Trane R., Jensen P.A., Jensen A.D. // Appl. Catal. A. 2009. V. 366. P. 29—43.
5. Анашкин Ю., Ишутенко Д., Максимов В., Пимерзин А., Коган В., Никульшин П. // React. Kinet. Mech. Catal. 2019. V. 127. P. 301—314.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ УСЛОВИЙ ОСАЖДЕНИЯ ОКСИДА ЦИРКОНИЯ
НА АКТИВНОСТЬ СУЛЬФИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ИХ ОСНОВЕ В
ПРОЦЕССЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ СИНТЕЗ-ГАЗА В ВЫСШИЕ СПИРТЫ**

**Виноградов Н.А., Анашкин Ю.В., Савинов А.А., Никольский Г.О., Варакин А.Н.,
Востриков С.В.**

**INVESTIGATION OF THE INFLUENCE OF ZIRCONIUM OXIDE
PRECIPITATION CONDITIONS ON THE ACTIVITY OF SULPHIDE CATALYSTS
BASED ON THEM IN THE PROCESS OF CONVERSION OF SYNTHESIS GAS
INTO HIGHER ALCOHOLS**

Самарский государственный технический университет, Самара

E-mail: nikkodym@gmail.com

Спирты находят применение в качестве растворителей и исходных реагентов во многих отраслях промышленности. В нефтехимии спирты широко используются в качестве присадок для повышения октанового числа топлива.

Синтез-газ, получаемый из серосодержащего природного сырья, является источником для производства спиртов; поэтому он может содержать от нескольких до десятков частей на миллион серосодержащих примесей. Оксидные системы на основе ZnCu или ZnCr используются в качестве катализаторов синтеза спиртов в промышленности; однако они быстро теряют активность в присутствии серы. Оксидные катализаторы дезактивируются очень малыми концентрациями соединений серы (0,1 ppm H₂S). Коммерческий катализатор CuZnO/Al₂O₃ полностью теряет свою активность, если общее количество прошедшего через него сероводорода достигает трети количества металла в активной фазе.

Возможным решением проблемы создания эффективных производственных процессов может стать разработка катализаторов на основе сульфидов переходных металлов. Хорошо известно, что из синтез-газа на поверхности дисульфида молибдена могут образовываться углеводороды, а его модификация щелочными металлами позволяет получать спирты [1]. Однако, широко известно, что свойства получаемой сульфидной фазы во много определяется структурой носителя и составом носителя. Таким образом исследование влияния кислотных и текстурных свойств носителя на морфологию и каталитическую активность катализаторов на основе сульфида молибдена на их основе является актуальной задачей.

В ходе исследования методом осаждения были синтезированы носители на основе оксида циркония различающиеся условиями получения. Было исследовано влияние pH раствора и температуры прокаливания на текстурные, структурные и кислотные свойства. Носители были охарактеризованы методами ТПД NH₃, РФА, низкотемпературной адсорбции азота, ИК-спектроскопии адсорбированного пиридина.

На основе синтезированных носители были получены сульфидные KMoS_2 катализаторы и охарактеризованы методами ПЭМ и ТПВ.

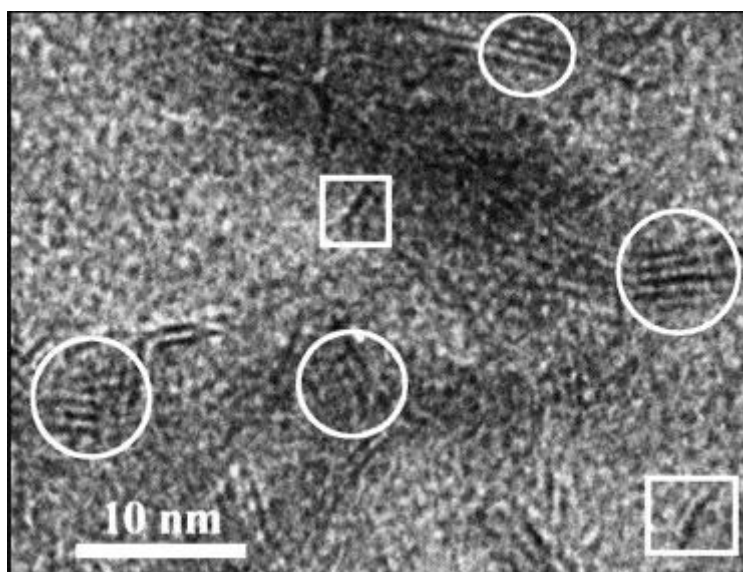


Рис. 1. Снимок ПЭМ сульфидированного образца

Установлено, что кислотные свойства носителя оказывают значительное влияние на морфологические свойства сульфидной активной фазы. Наличие кислотных центров Брёнстеда приводит к ослаблению взаимодействия активная фаза-носитель, что приводит к увеличению числа слоёв в наночастицах активной сульфидной фазы.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-13-20028

Литература

1. Li H., Chen T., Wang G. // Catalysis Letters. 2022. P. 1—10.

**СИНТЕЗ ОЛЕФИНОВ C_{5+} ИЗ CO И H_2 НА $Co-SiO_2/ZSM-5/Al_2O_3$
КАТАЛИЗАТОРЕ**

Зубков И.Н., Лавренов С.А., Денисов О.Д., Яковенко Р.Е.

**SYNTHESIS OF OLEFINS C_{5+} FROM CO AND H_2 ON
 $Co-SiO_2/ZSM-5/Al_2O_3$ CATALYST**

*Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И.
Платова, Новочеркасск*

E-mail: 71650021.qwe@mail.ru

В настоящее время приоритетными направлениями научно-технического развития РФ является масштабная модернизация действующих и создание новых мощностей на базе прогрессивных современных технологий, а также наилучших доступных технологий. К числу таких технологий относится синтез Фишера-Тропша — каталитическое превращение смеси синтез-газа, полученного из углеродсодержащих материалов, в смесь продуктов требуемого группового и фракционного состава, в частности, олефинов с длиной цепи, содержащих более 5-и атомов углерода. Современные технологии синтеза катализаторов и развитие теории катализа позволяют рассматривать синтез Фишера-Тропша в качестве метода получения олефинов [1].

Ранее нами был разработан бифункциональный кобальтовый катализатор $Co-Al_2O_3/SiO_2/ZSM-5/Al_2O_3$ [2], позволяющий получать смесь, преимущественно состоящую из углеводородов C_5-C_{18} , с содержанием олефинов $\sim 40—50$ мас.%. Цель работы: исследование влияния кратности циркуляции газа, соотношения H_2/CO , давления на синтез олефинов C_{5+} на катализаторе $Co-SiO_2/ZSM-5/Al_2O_3$.

Исследование влияния технологических параметров на показатели процесса образования продуктов осуществляли в проточном и проточно-циркуляционном режимах работы в изотермическом реакторе со стационарным слоем катализатора при давлении 1—2 МПа, температуре 250°C, соотношении $H_2/CO = 1.7—2.0$, ОСГ 1000 ч⁻¹, кратности циркуляции ($K_{ц}$) 4—16. Объем загрузки катализатора составлял 10 см³, размер гранул — 1-2 мм. Предварительное восстановление катализатора вели при атмосферном давлении в течение 1 ч в токе H_2 при температуре 400°C, ОСГ 3000 ч⁻¹. Анализ состава синтез-газа и газообразных продуктов синтеза осуществляли методом газо-адсорбционной хроматографии, состав углеводородов C_{5+} — методом капиллярной газожидкостной хромато-масс-спектрометрии.

Результаты сравнительных испытаний катализатора при разных технологических режимах представлены в табл. 1 и 2. Уменьшение соотношения H_2/CO от 2.0 до 1.70 в исходном синтез-газе в проточном режиме при давлении 2.0 МПа работы ведет к снижению степени превращения CO с 85.9 до 69.3 % (табл. 1). При этом

изменение селективности по продуктам C_{5+} и углеводородам C_1-C_4 выражено в меньшей степени. Установлено, что в проточно-циркуляционном режиме работы во всем интервале величин H_2/CO при давлении 2.0 МПа в исходном синтез-газе определено, что по мере увеличения $K_{ц}$ от 4 до 16 селективность образования углеводородов C_{5+} проходит через максимум, а по газообразным продуктам C_1-C_4 — через минимум. Максимальные селективность и производительность процесса по углеводородам C_{5+} для всего интервала соотношений H_2/CO в исходном синтез-газе достигаются при $K_{ц} = 8$. По мере уменьшения давления в проточно-циркуляционном режиме работы наблюдается снижение основных показателей процесса (степени превращения CO , селективности и производительности по продуктам C_{5+}).

Таблица 1. Показатели процесса синтеза углеводородов C_{5+} в проточном и проточно-циркуляционном режимах работы при разных давлениях, H_2/CO в исходном газе при ОСГ 1000 $ч^{-1}$, температуре 250°C.

Давление, МПа	H_2/CO в исходном газе	$K_{ц}$	Степень превращения CO , %	Селективность, %				Производительность по продуктам C_{5+} , $кг/(м^3_{кат} \cdot ч)$
				CH_4	C_2-C_4	C_{5+}	CO_2	
2.0	2.0	0	85.9	15.8	8.2	72.8	3.2	132.0
		4	89.0	17.8	8.0	72.7	1.5	138.8
		8	89.4	17.4	8.3	73.4	0.9	139.9
		16	84.2	19.9	7.7	71.1	1.3	132.0
	1.85	0	76.0	17.6	8.6	71.5	2.3	123.1
		4	74.5	16.5	6.9	75.0	1.6	127.4
		8	76.5	15.6	5.7	77.4	1.3	134.3
		16	65.9	18.4	7.2	73.0	1.4	106.8
	1.70	0	69.3	17.4	8.1	71.4	3.1	117.6
		4	65.1	16.5	6.8	75.2	1.5	118.4
		8	68.1	14.4	6.1	78.3	1.2	127.9
		16	67.4	15.2	6.9	76.6	1.3	121.1
1.5		8	63.0	16.6	9.2	72.7	1.5	110.0
1.0			56.8	18.2	10.6	69.7	1.5	97.9

Косвенно оценить содержание олефинов можно по параметру o/n —отношению массовой доли олефинов к массовой доли парафинов в продуктах синтеза. Также важным критерием оценки эффективности технологии получения олефинов является не только их содержание, но и производительность катализатора по этим продуктам — масса олефинов, образовавшихся на единице объема катализатора за единицу времени (табл. 2). Определено, что при всех H_2/CO в исходном газе при давлении 2.0 МПа параметр максимальное содержание олефинов C_5-C_{20} достигается при $K_{ц} = 8-16$. Аналогичная тенденция наблюдается для производительности по олефинам C_5-C_{20} . Понижения давления до 1.5 и 1.0 МПа при $K_{ц} = 8$ и $H_2/CO = 1.70$ не приводит к существенным улучшениям показателей процесса в отношении образования олефинов.

Таблица 2. Показатели процесса получения олефинов C_{5+} в проточном и проточно-циркуляционном режимах работы при разных давлениях, H_2/CO в исходном газе при ОСГ 1000 ч^{-1} , температуре 250°C .

Давление, МПа	H_2/CO в свежем газе	К _ц	Соотношение о/п			Содержание олефинов, мас. %				Производительность фракциям олефинов, $\text{кг}/(\text{м}^3_{\text{кат}} \cdot \text{ч})$			
			C_5-C_{10}	$C_{11}-C_{18}$	Σ	C_5-C_{10}	$C_{11}-C_{18}$	C_{19+}	Σ	C_5-C_{10}	$C_{11}-C_{18}$	C_{19+}	Σ
2.0	2.0	0	1.98	0.36	0.99	41.28	8.44	0.00	49.72	54.49	11.14	0.00	65.63
		4	2.06	0.68	1.03	49.20	15.80	0.20	50.80	68.29	21.93	0.28	70.51
		8	2.33	0.87	1.22	35.70	19.20	0.10	55.00	49.94	26.86	0.14	76.95
		16	3.91	1.05	1.72	42.60	20.60	0.00	63.20	56.23	27.19	0.00	83.42
	1.85	0	1.06	0.45	0.66	27.30	12.10	0.50	39.90	33.61	14.90	0.62	49.12
		4	1.83	0.83	1.10	34.20	18.00	0.30	52.50	43.57	22.93	0.38	66.89
		8	2.81	2.36	2.25	36.50	31.10	1.70	69.30	49.02	41.77	2.28	93.07
		16	2.91	1.97	1.88	27.10	36.20	2.00	65.30	28.94	38.66	2.14	69.74
	1.70	0	2.49	0.76	1.07	35.40	16.00	0.20	51.60	41.63	18.82	0.24	60.68
		4	2.18	1.01	1.17	33.10	20.70	0.10	53.90	39.19	24.51	0.12	63.82
		8	5.59	1.38	1.81	42.50	21.30	0.60	64.40	54.36	27.24	0.77	82.37
		16	4.79	1.63	1.92	39.30	26.10	0.30	65.70	47.59	31.61	0.36	79.56
1.5	1.0	8	2.70	1.06	1.70	45.40	17.60	0.00	63.00	49.94	19.36	0.00	69.30
1.0			4.18	1.47	2.32	48.90	21.00	0.00	69.90	47.87	20.56	0.00	68.43

Установлена возможность регулирования фракционного и группового состава продуктов синтеза за счет изменения организации потоков в реакторе, состава исходного синтез-газа и давления процесса. Определены значения технологических параметров синтеза углеводородов по методу Фишера–Тропша, способствующих интенсификации процесса образования олефинов при давлении 2.0 МПа и объемной скорости газа 1000 ч^{-1} — соотношение H_2/CO в исходном газе равное 1.85, кратность циркуляции 8 — производительность по олефинам C_5-C_{20} в сравнении с проточным режимом работы при давлении 2.0 МПа, объемной скорости 1000 ч^{-1} и соотношении $H_2/CO = 2.0$ возрастает от $65.63 \text{ кг}/(\text{м}^3_{\text{кат}} \cdot \text{ч})$ до $93.07 \text{ кг}/(\text{м}^3_{\text{кат}} \cdot \text{ч})$, соответственно.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 23-23-00466 с использованием оборудования ЦКП «Нанотехнологии» ЮРГПУ (НПИ) имени М. И. Платова.

Литература

1. Wang D., Gu Y., Chen Q., Tang Z. // Energy. 2023. V. 263. P. 113.
2. Яковенко Р.Е., Зубков И.Н., Савостьянов А.П., Соромотин В.Н., Краснякова Т.В., Папета О. П., Митченко С.А. // Кинетика и катализ. 2021. Т. 62. № 1. С. 109.

**ОСОБЕННОСТИ ПРОТЕКАНИЯ ГИДРИРОВАНИЯ МОНООКСИДА
УГЛЕРОДА В ПРИСУТСТВИИ $GdFe_{1-x}Co_xO_3$ КАТАЛИЗАТОРОВ**
**Ахмина П.В., Квантришвили М.Г., Скворцова Л.Г., Крючкова Т.А., Шешко Т.Ф.,
Чередниченко А.Г.**

FEATURES OF HYDROGENATION OF CARBON MONOXIDE IN THE $GdFe_{1-x}Co_xO_3$ CATALYSTS

Российский университет дружбы народов имени Патриса Лумумбы, Москва

E-mail: poli.akhmina@yandex.ru

Реакция гидрирования угарного газа в процессе Фишера-Тропша является многообещающим способом преобразования газового сырья в продукты нефтехимической и топливной промышленности. Однако остается вопрос контроля селективности путем изменения конструкции катализатора и подбора оптимальных условий процесса.

Сложные оксиды со структурой перовскита $GdFe_{1-x}Co_xO_3$ ($x = 0; 0,5; 1$), которым посвящена данная работа, представляют собой перспективные катализаторы в синтезе Фишера-Тропша вследствие, главным образом, наличия электронной и ионной проводимости и каталитической активности при возможности регулирования состава и структуры соединения, а также экономической выгодой в сравнении с соединениями из благородных металлов. Из ряда работ [1-3] известно, что под действием атмосферы водорода или синтез-газа происходит активация железных катализаторов вследствие восстановления железа и создания активных центров. В случае с кобальтовыми катализаторами действие водорода приводит к росту селективности по метану [3].

Синтез перовскитов осуществлялся золь-гель методом. Контроль за результатами протекания процесса получения образцов осуществлялся с помощью РФА, ИК-спектроскопии и ТГА/ДСК. Полученные соединения имеют орторомбическую структуру с размерами кристаллитов 14-29 нм. С ростом доли кобальта увеличивается степень ромбического искажения кристаллической решетки и происходит «сжатие» элементарной ячейки.

Изучение активности и селективности синтезированных катализаторов проводили при атмосферном давлении и соотношении $CO:H_2 = 1:2$ в интервале температур 523–723К в проточной каталитической установке с U-образным кварцевым реактором. Анализ состава реакционной среды осуществлялся хроматографически на приборе «Кристалл 5000». При исследовании особенностей протекания гидрирования монооксида углерода в присутствии $GdFe_{1-x}Co_xO_3$ установлены корреляция между составом оксида и его каталитическими свойствами. Основными продуктами реакции являлись углеводороды C_1 - C_6 , количественное соотношение парафинов и олефинов

варьировалось в зависимости от состава катализатора. Полное замещение железа на кобальт приводило к увеличению скорости образования метана и диоксида углерода, а также способствовало получению коротких углеводородов. Установлено, что эквимольное замещение железа на кобальт (образец $\text{GdCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$) приводило к возникновению сильного синергического эффекта в отношении как селективностей, так и скоростей образования этилена и пропилена (табл. 1) как на свежих образцах, так и на образцах после восстановительной обработки. Восстановительная обработка катализаторов способствовала подавлению побочного процесса образования CO_2 , приводила к росту как селективностей по легким олефинам, так и скоростей их образования (табл. 1), а также к снижению зауглероживаемости поверхности для всех образцов $\text{GdFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$.

Таблица 1. Скорости образования метана, этилена и пропилена (573–623K).

	$R(\text{CH}_4) \cdot 10^2$, ммоль/ (г*ч)	$R(\text{C}_2\text{H}_4) \cdot 10^3$, ммоль/ (г*ч)	$R(\text{C}_3\text{H}_6) \cdot 10^3$, ммоль/ (г*ч)
Каталитические характеристики свежих образцов			
GdFeO_3	1.82	1.09	0.45
$\text{GdFe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$	59.62	78.63	33.25
GdCoO_3	70.73	2.96	0.41
Каталитические характеристики образцов, обработанных в H_2 после катализа			
GdFeO_3	1.50	1.39	0.80
$\text{GdFe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$	4.91	14.02	7.10
GdCoO_3	3.01	1.67	0.47
Каталитические испытания образцов, предварительно обработанных в H_2			
GdFeO_3	0.09	0.23	0.12
$\text{GdFe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$	46.53	74.56	29.47
GdCoO_3	24.08	3.63	0.52

Показано, что в ходе каталитических испытаний образец GdFeO_3 не претерпевает структурных изменений, тогда как с увеличением доли кобальта в $\text{GdFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ происходит рост степени разрушения катализаторов под действием реакционной среды и температуры.

Сравнительный анализ физико–химических и каталитических свойств $\text{GdFe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$ в реакции гидрирования монооксида углерода позволил установить, что наличие сильного синергического эффекта в отношении селективности по легким олефинам связан с частичным разрушением перовскитной структуры с образованием

фазы феррита гадолиния и соединений распада кобальтита: металлического кобальта, оксида гадолиния и карбонатных комплексов гадолиния, что хорошо согласуется с литературными данными [4], согласно которым образование легких олефинов в основном связано с протеканием реакций на границе Co/Co₃C.

Публикация выполнена в рамках проекта № 021521-2-000 Системы грантовой поддержки научных проектов РУДН. Работа выполнена при поддержке стипендии Президента Российской Федерации (№ СП-686.2021.1). Физико-химические методы исследования проведены с использованием оборудования ЦКП ФХИ РУДН.

Литература

1. Gholami Z., Gholami F., Tišler Z., Hubáček J., Tomas M., Bačiak M., Vakili M. Production of Light Olefins via Fischer-Tropsch Process Using Iron-Based Catalysts: A Review. // Catalysts. 2022. V. 12(2). P. 174. <https://doi.org/10.3390/catal12020174>
2. Lin Q., Cheng M., Zhang K., Li W., Wu P., Chang H., Lv Y., Men Z. Development of an Iron-Based Fischer–Tropsch Catalyst with High Attrition Resistance and Stability for Industrial Application. // Catalysts. 2021. V. 11. P. 908. <https://www.mdpi.com/2073-4344/11/8/908>
3. Ali S., Zabidi N.A.M., Subbarao D. Correlation between Fischer-Tropsch catalytic activity and composition of catalysts. // Chemistry Central Journal. 2011. V. 5. P. 68. <http://journal.chemistrycentral.com/content/5/1/68>
4. Yahyazadeh A., Dalai A.K., Ma W., Zhang L. Fischer–Tropsch Synthesis for Light Olefins from Syngas: A Review of Catalyst Development. // Reactions. 2021. V. 2. P. 227–257. DOI:[10.3390/reactions2030015](https://doi.org/10.3390/reactions2030015)

**КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛУЧЕНИЯ
НЕПРЕДЕЛЬНЫХ АДАМАНТАНОВ ИОННЫМ АЛКИЛИРОВАНИЕМ
ОЛЕФИНАМИ**

**Баранов Н.И.¹, Багрий Е.И.², Сафир Р.Е.¹, Чередниченко А.Г.¹, Боженко К. В.¹
ACTIVITY OF MOLYBDENUM DISULFIDE NANOPARTICLES IN SLURRY
PHASE HYDROCRACKING**

¹ *Российский университет дружбы народов, Москва*

E-mail: 1042182094@rudn.ru

² *Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева РАН, Москва*

Адамантаны, содержащие двойную связь в боковой цепи, а также полученные на их основе полимеры представляют интерес в качестве биологически активных соединений, оптических материалов, топлив, полупроводниковых люминофоров и составных элементов биополимеров [1]. Вместе с тем остро стоит проблема получения олефиновых производных адамантана с высокими значениями селективности и процента выхода. Наряду с предельными углеводородами, продуктами реакции ионного алкилирования адамантана алкенами также являются и алкениладамантаны. При использовании алюминиевых катализаторов доля непредельных производных адамантана может достигать до трети от общего числа в смеси продуктов. При этом преимущественно образуются олефины нормального строения. Ранее в научной литературе не рассматривался механизм образования подобным образом адамантанов, содержащих олефиновый фрагмент.

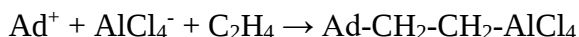
Расчёты электронного строения структур с оптимизацией геометрии и анализом колебаний выполнены в программе Gamess US в приближении B3LYP-D3(BJ)/6-311++G**. Термические поправки рассчитаны при температуре 298.15 К и давлении 101325 Па.

Энергия Гиббса суммарной реакции образования 1-этениладамантана



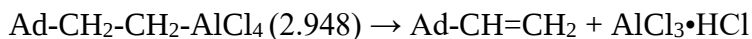
$$\Delta G = -65.7 \text{ ккал/моль.}$$

Первоначально образуется интермедиат из третичного адамантилкатиона, этилена и аниона тетрахлорида алюминия



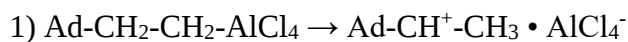
$$\Delta G = -76.1 \text{ ккал/моль.}$$

Из Ad-CH₂-CH₂-AlCl₄ виниладамантан может быть получен в одну стадию:

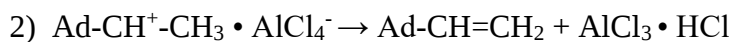


$$\Delta G = 10.5 \text{ ккал/моль. } \Delta G_{\text{акт}} = 18.7 \text{ ккал/моль.}$$

Существует альтернативный двухстадийный способ получения 1-виниладамантана из интермедиата через образование и распад комплекса $\text{Ad-CH}^+\text{-CH}_3 \cdot \text{AlCl}_4^-$:

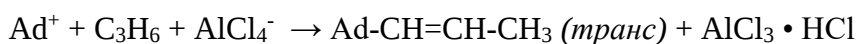


$\Delta G = 9.6$ ккал/моль.



$\Delta G = 0.7$ ккал/моль. Без энергии активации.

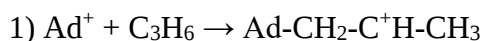
Энергия Гиббса суммарной реакции образования 1-*транс*-пропениладамантана



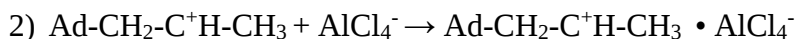
$\Delta G = -64.2$ ккал/моль.

В отличие от взаимодействия с винилом, при взаимодействии третичного адамантилкатиона и пропилена образуется соответствующий катион $\text{Ad-CH}_2\text{-C}^+\text{H-CH}_3$.

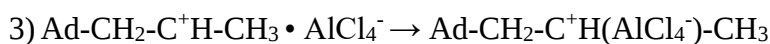
Получение 1-*н*-пропениладамантана можно представить в виде следующих стадий:



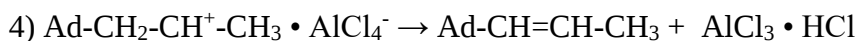
$\Delta G = 2.6$ ккал/моль. $\Delta G_{\text{акт}} = 2.8$ ккал/моль.



$\Delta G = -77.0$ ккал/моль.



$\Delta G = 7.8$ ккал/моль. $\Delta G_{\text{акт}} = 11.2$ ккал/моль.



$\Delta G = 18.4$ ккал/моль. Без энергии активации.

Литература

1. Багрий Е.И. Адамантаны: получение, свойства, применение. Москва, Наука, 1989. 264с.
2. Ishizone T., Goseki R. // Polym. J. 2018. V. 50. P. 805.
3. Борисов Ю.А., Багрий Е.И., Колбановский Ю.А. // Нефтехимия. 2019. Т. 59. № 1. С. 64.
4. Борисов Ю.А., Багрий, Е.И. // Доклады Академии наук. 2015. Т. 463. №1. С.54.

ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ СИНТЕТИЧЕСКОЙ ДИЗЕЛЬНОЙ ФРАКЦИИ В КАЧЕСТВЕ КОМПОНЕНТА ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА

Береснева О.В., Колобков Б.И., Чернышева А.В.

ASSESSMENT OF THE POSSIBILITY OF USING SYNTHETIC DIESEL FRACTION AS A COMPONENT OF A DIESEL FUEL

ФАУ «25 ГосНИИ химмотологии Минобороны России», Москва

E-mail: 25nii_tehreg@mil.ru

Интерес к GT-технологии (Gas-to-liquids — газ в жидкость) увеличивается в связи с ужесточением экологических требований к добыче и переработке нефтяного сырья. Применение GTL-технологии может стать альтернативой сжиганию попутного газа. Углеводородный состав получаемой синтетической нефти может варьироваться в зависимости от применяемого катализатора и других технологических параметров [1].

Однако особенностью всех синтетических топлив, полученных по методу Фишера-Тропша, является отсутствие серы и очень низкое содержание ароматических углеводородов, высокое содержание парафинов нормального строения.

Учитывая тот факт, что стадия удаления серы из дизельного топлива является экономически дорогостоящей, дизельное топливо по технологии GTL можно использовать для компаундирования с обычным нефтяным дизельным топливом, снижая затраты и обеспечивая экологические характеристики топлива [2].

Поскольку синтетические топлива, полученные по методу Фишера-Тропша, содержат большое количество парафинов нормального строения, они обладают более высоким цетановым числом по сравнению с нефтяными дизельными фракциями.

В данной работе было исследовано влияние добавки 20% дизельной фракции синтетической нефти (ДФСН), произведенной в ООО «ИНФРА Технологии», на ряд физико-химических и эксплуатационных свойств нефтяного дизельного топлива. Основная цель введения добавки ДФСН заключалась в увеличении цетанового числа нефтяной дизельной фракции.

Объекты исследования:

- **образец № 1** — арктическая дизельная фракция;
- **образец № 2** — ДФСН;
- **образец № 3** — арктическая дизельная фракция с добавкой 20% масс. ДФСН, 0.045% Байкат, 0.1 % Агидол-1;
- **образец № 4** — арктическая дизельная фракция с присадками 0.083% 2-этилгексилнитрата (2-ЭГН), 0.045% Байкат.

Поскольку противоизносные свойства нефтяной дизельной фракции и ДФСН не соответствуют требованиям ГОСТ по показателю «Смазывающая способность: скорректированный диаметр пятна износа», в исследуемые образцы № 3 и № 4 была введена противоизносная присадка Байкат в количестве 450 ppm. Так как в составе ДФСН содержится порядка 35% олефинов [3], более склонных к окислению по сравнению с другими углеводородами, в состав образца № 3 была добавлена антиокислительная присадка Агидол-1.

Также для сравнения был подготовлен образец, цетановое число которого увеличили добавлением наиболее распространённого промотора воспламенения на основе 2-ЭГН в количестве 830 ppm (образец № 4).

Поскольку образец №2 (ДФСН) обладает плохими низкотемпературными свойствами, его введение в дизельное топливо приводит к повышению предельной температуры фильтруемости, поэтому в результате компаундирования можно получать летние сорта ДТ.

Физико-химические и эксплуатационные показатели образцов №№ 1-4 представлены в табл. 1.

Таблица 1. Физико-химические и эксплуатационные показатели образцов №№ 1-4.

Показатели (Метод определения)	Норма для ДТ-Л-К5 сорта С	Образец № 1	Образец № 2	Образец № 3	Образец № 4
1	2	3	4	5	6
Плотность при 15°C, кг/м ³ (ГОСТ 3900)	820.0-845.0	813.4	770.2	808.1	813.4
Массовая доля воды (EN ISO 12937:2000)	Не более 200	66	23	60	66
Цетановое число (ГОСТ 3122)	Не менее 51	45	Более 60	52	47
Кинематическая вязкость, мм ² /с при 40 °C (ГОСТ 33)	2.00-4.50	1.54	1.80	1.79	1.54
Предельная температура фильтруемости, °C (ГОСТ 22254)	Не менее минус 5	Минус 68	13	Минус 7	Минус 68

Продолжение таблицы № 1

1	2	3	4	5	6
Смазывающая способность: скорректированный диаметр пятна износа (wsd 1,4) при 60 °С, мкм (ГОСТ ИСО 12156-1-2012)	Не более 460	543	512	427	381
Окислительная стабильность, г/м ³ ГОСТ Р ЕН ИСО 12205	Не более 25	4	-	5	18

Введение добавки ДФСН позволило увеличить цетановое число с 44.8 до 52.0.

Однако, следует отметить, что образец №2 (ДФСН) обладает плохими низкотемпературными свойствами, что может ограничивать максимально допустимое количество добавки ДФСН в топливо. Так предельная температура фильтруемости образца № 3, содержащего 20% ДФСН на 61°С выше, чем предельная температура фильтруемости образца № 1, однако численное значение данного показателя не вышло за пределы кондиции для летних дизельных топлив на сорт А, В и С.

Для оценки стабильности численных значений показателей: «Цетановое число» и «Смазывающая способность: скорректированный диаметр пятна износа» проводили ускоренное окисление в течение 16 часов при температуре 110°С в присутствии катализатора – медной пластинки (таблица 2).

Таблица 2. Изменение показателей «Цетановое число», «Смазывающая способность» и «Окислительная стабильность» исследуемых образцов.

Состав образца	Цетановое число		Смазывающая способность: скорректированный диаметр пятна износа		Окислительная стабильность, г/м ³
	исходный образец	16 ч окисления	исходный образец	16 ч окисления	исходный образец
Образец № 1	45	47	543	516	4
Образец № 3	52	51	427	273	5
Образец № 4	47	48	381	437	18

В процессе ускоренного окисления отмечены несущественные колебания численных значений показателя «Цетановое число» и для образца с присадкой на основе 2-ЭГН, и для образца с добавкойДФСН.

Однако в образце с присадкой на основе 2-ЭГН наблюдается ухудшение показателя «Смазывающая способность: скорректированный диаметр пятна износа», в то время как в образце с добавкойДФСН отмечено улучшение данного показателя.

Исследование дизельного топлива, содержащего добавку 20% синтетической дизельной фракции показало, что данная добавка увеличивает цетановое число без ухудшения смазывающей способности, в отличие от присадок на основе 2-ЭГН, в том числе в условиях ускоренного окисления.

Поскольку ДФСН обладает низкой плотностью из-за отсутствия в ней ароматических соединений, при дальнейших исследованиях целесообразно проводить ее компаундирование с нефтяными дизельными фракциями с высоким содержанием ароматических соединений.

Литература

1. Яковенко Р.Е., Бакун В.Г., Зуюков И.Н. и др. // Катализ в промышленности. 2020. Т. 20. №4. С. 275.
2. Брагинский О.Б. // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2008. Т. LII. № 6. С. 137.
3. Колобков Б.И., Лунева В.В., Ощенко А.П. и др. // Нефтепереработка и нефтехимия. 2020. № 6. С. 6.

**НОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ И ПОЛИМЕРЫ, СОДЕРЖАЩИЕ ТИОФЕН И
ФУЛЛЕРЕН-60, КАК СПЕЦИАЛЬНЫЕ СТРУКТУРЫ,
ДЛЯ СОВРЕМЕННОЙ СЕНСОРНОЙ ТЕХНОЛОГИИ**
Коста Л.Н.¹, Лисовская Л.Н.², Лебедев В.Г.³
**NOVEL COMPLEXES AND POLYMERS CONTAINING THIOPHENE AND
FULLERENE-60, AS SPECIAL STRUCTURES,
FOR THE MODERN SENSOR TECHNOLOGY**

¹ *Институт Высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург*

E-mail: larbelkosta@yandex.ru

² *Петербургский Институт ядерной физики им. Б.П.Константинова,
НИЦ КИ, г. Гатчина, Ленинградская обл.*

В настоящее время газ и нефть остаются одними из главных источников энергетической безопасности народного хозяйства в Российской Федерации и сохраняют первостепенное значение, как сырье для развития нефтегазовой промышленности. С древних времен человечество использует природный газ для своих нужд, при этом метан является главным компонентом природного газа (95—99%), выделяющегося из недр земли, в том числе, при бурении нефтяных скважин. Считается, что это самый чистый энергетический ресурс на современном этапе для развития мировой промышленности. В 30-х г. XX века основоположник нефтяной геологии академик И.М. Губкин отмечал, что Советский Союз является богатейшим государством в мире. Ни в одном государстве мира нет таких природных богатств, как в Российской Федерации. Запасы углеводородов на территории России составили 30 226.9 млрд м³ природного газа, 1 369.3 млн т газового конденсата и 1 874.1 млн т нефти (по состоянию на 31 декабря 2021 г., «Газпром»). 91.2% добычи газа в РФ расположено в Западносибирском регионе. Например, суммарные прогнозные запасы газа только пяти крупных структурных элементов северо-западной части Тюменской области оцениваются в 8-9 трлн м³ [1]. Эксплуатация «Шебелинского газового месторождения» (общие запасы газа 390 млрд м³), расположенного в зоне Днепровско-Донецкой впадины, началась с 1956 г. Добываемый газ в основном метановый (93%) с небольшим содержанием этана (3.8—4.2%), пропана (0.8%) [2].

В настоящее время интенсивные исследования в горнодобывающей промышленности Донецкой Народной Республики (ДНР) показали, что прогнозные ресурсы метана в угольной толще Донбасса составляет 790.5 млрд м³. За последние годы были достигнуты важные результаты по промышленной экологически безопасной добыче метана с использованием вертикальных скважин, пробуренных с поверхности без применения технологии гидроразрыва на примере шахты им. В.М. Баженова. Достигнут реальный прорыв, так как себестоимость полученного метана составила 1535 рублей за 1000 м³, что более чем в 3 раза ниже рыночной цены за природный газ для

потребителей РФ [3]. Однако, смесь метана, как главного компонента «рудничного газа», с воздухом взрывоопасна и является причиной взрывов в шахтах (метан всегда содержится в количестве 3.5—7.5% в воздухе каменноугольных шахт) [4]. Требуется пристальное внимание к решению проблемы по обеспечению безопасности при использовании газоносных угольных месторождений и разработка современных детекторных технологий с использованием новых материалов.

Огромный интерес вызывают новые синтетические органические сопряженные полимеры на основе тиафена и его производных, особенно в комплексах с фуллеренами. Поли-3-алкил-тиофены и тиафен содержащие олигомеры широко применяются в современной органической электронике в качестве проводящих и донорных материалов в «электронных носках», фотовольтаических ячейках для солнечных батарей, фотодиодах, фото и газовых детекторах, транзисторах, дисплеях и т.д. Фуллерен-содержащие полимеры (ФСП) зарекомендовали себя как уникальные объекты для фундаментальных научных исследований и для практического применения, например, в качестве газоразделительных мембран, электропроводящих покрытий, биологически активных препаратов, сенсорной технологии. Особый интерес вызывает разработка новых «функциональных» материалов, содержащих тиафен и фуллерен, для прикладных целей в сфере безопасности (газовые детекторы на определение метана и сероводорода в окружающей среде), в нефтегазовой отрасли, а также в области нанотехнологий, биосенсорике, медицине. Полимерные пленки из 3-метокситиафена, полученные в плазме и допированные иодом, показали существенное увеличение проводимости — до $10^{-3} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$; полупроводник полимера из 3-метокситиафена имеет проводимость при 20°C $\sigma \sim 10^{-8} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ [5-8].

Впервые, в 2023 г. исследователями ПИЯФ им. Б.П. Константинова совместно с к.х.н. Коста Л.Н. (ИВС РАН) были синтезированы комплексы фуллерена C₆₀ с трибромтиафеном, стабилизированные поли-N-винилпирролидоном (ММ = 9500), с целью последующих фундаментальных и прикладных исследований. Введение в комплекс трибромтиафена позволило увеличить концентрацию фуллеренов в конечном продукте втрое в сравнении с известными бинарными комплексами C₆₀-поли-N-винилпирролидон, где она обычно не превышает 1 мас.%. Тройной комплекс является водорастворимым, и в спектре оптического поглощения раствора детектируется характерная полоса фуллерена (~340 нм). Разработан двухстадийный метод синтеза нового комплекса, включая получение бинарного комплекса C₆₀-трибромтиафен в среде межфазного катализатора с последующим добавлением поли-N-винилпирролидона,

полным удалением растворителя и растворением сухого остатка в воде. В данном случае нерастворимый в воде фуллерен переводился в водный раствор путем модификации поверхности фуллерена более полярным трибромотиофеном с присоединением комплекса С60-трибромотиофен к поли-N-винилпирролидону в результате донорно-акцепторного взаимодействия [9].

Синтез и применение новых синтетических полимерных, олигомерных материалов и комплексов, содержащих тиофен и его производные, фуллерены и другие специальные структуры тщательно охарактеризованы известными физико-химическими методами, и результаты представлены для обсуждения.

Литература

1. Эрвье Ю.Г. // «Газовая промышленность». 1966. № 3. С. 12—15.
2. Варенцов М.И., Рябухин Г.Е., Юдин Г.Т. // «Месторождения-гиганты» 1966. «Знание» Москва. С. 43—45.
3. Алабьев В.Р., Ашихмин В. Д., Плаксиенко О.В., Тишин Р.А. // «Записки Горного Института». 2020. Т. 241. СПб. С.3—9.
4. Каррер П. Курс органической химии // Karrer P. Lehrbuch der Organische Chemie. 1960. Химическая Литература. Ленинград. С. 38—39.
5. Meile S.V., Romita V., Caronna T., Lovinger Adrews J., Catellani M., Belobrzeckaja L. // *Macromolecules*. 1997. V. 30. P. 7898—7905.
6. Драчев А.И., Гильман А.Б., Belobrzeckaja-Costa L. МИРЭА. «Пленки-2005». Т. 2. 2005. Москва. С. 34—37.
7. Belobrzeckaja-Costa [Kosta] L.N. Patent “Method of Polymerization of 3-Methoxythiophene in a Direct Current Discharge. 2010. Italy.
8. Коста-Белобржецкая Л.Н., Дел Борги А. Сборник трудов «Нанозифика и наноматериалы». 2018. СПб Горный университет. С. 101—104.
9. Lebedev V., Torok Gy., Cser L., Len A., Orlova D., Zgonnik V., Melenevskaya E., Vinogradova L., Treimer W. // *J. Appl. Cryst.* 2003. 36. С. 646—648.

**ВЛИЯНИЕ МОДИФИКАЦИИ БЕНЗИНОВОЙ ФРАКЦИИ НА СОДЕРЖАНИЕ
ЭТИЛЕНА И ПРОПИЛЕНА В ГАЗЕ ПИРОЛИЗА**

Алхамеди М.Х.И., Королев А.Н., Николаев А.И., Пешнев Б.В., Никишин Д.В.

**INFLUENCE OF THE MODIFICATION OF THE GASOLINE FRACTION
ON THE CONTENT OF ETHYLENE AND PROPYLENE IN THE PYROLYSIS GAS**

ФГБОУ ВО МИРЭА - Российский технологический университет

E-mail: nikolaev_a@mirea.ru

Этилен и пропилен являются одними из востребованных мономеров в химической промышленности. Мировое производство этилена оценивается на уровне 150 млн т/год, а пропилена — 70-80 млн т/год, при этом среднегодовые темпы роста спроса на эти низшие олефины оценивают в 4—5%. Увеличение спроса на низшие олефины способствует расширению сырьевой базы процесса пиролиза, доля продуктов газоперерабатывающей отрасли в сырьевой базе процесса составляет уже 48%, однако это не решает проблему дефицита сырья. Нужны новые, альтернативные решения. Примером такого решения может быть предварительная модификация жидкого углеводородного сырья, в основе которой лежит явление кавитации, возникшее в результате акустических, ультразвуковых, гидродинамических и др. воздействий.

Модификацию сырья проводили в гомогенизаторе высокого давления марки Донор-2¹. Сырье поступало в камеру высокого давления гомогенизатора, где происходило его сжатие, а далее, через диффузор, оно вытеснялось в камеру низкого давления. В процессе прохождения через диффузор, скорость потока сырья возрастала, давление в потоке снижалось, что приводило к выделению в газовую фазу низкокипящих компонентов сырья (возникновению разрывов сплошности потока). При поступлении сырья в камеру низкого давления скорость потока снижалась, давление в объеме потока возрастало, что приводило к схлопыванию образовавшихся пузырьков и возникало явление кавитации. Пиролиз углеводородов проводили в проточной лабораторной установке. В качестве исходного сырья использовалась прямогонная бензиновая фракция, предоставленная АО «Газпромнефть-МНПЗ» и ее модификация, полученная при кавитационной обработке исходной фракции. Следует отметить, что модификация сырья привела к снижению плотности, изменению фракционного состава (температур выкипания фракции) и снижению среднеобъемной температуры кипения.

¹ Авторы благодарны д.б.н., проф. Воробьеву Сергею Ивановичу за предоставленное для исследований оборудование

Влияние температуры, времени контакта и модификации сырья на выход газа пиролиза и содержание в нем низших олефинов показано на рис. 1 и рис. 2.

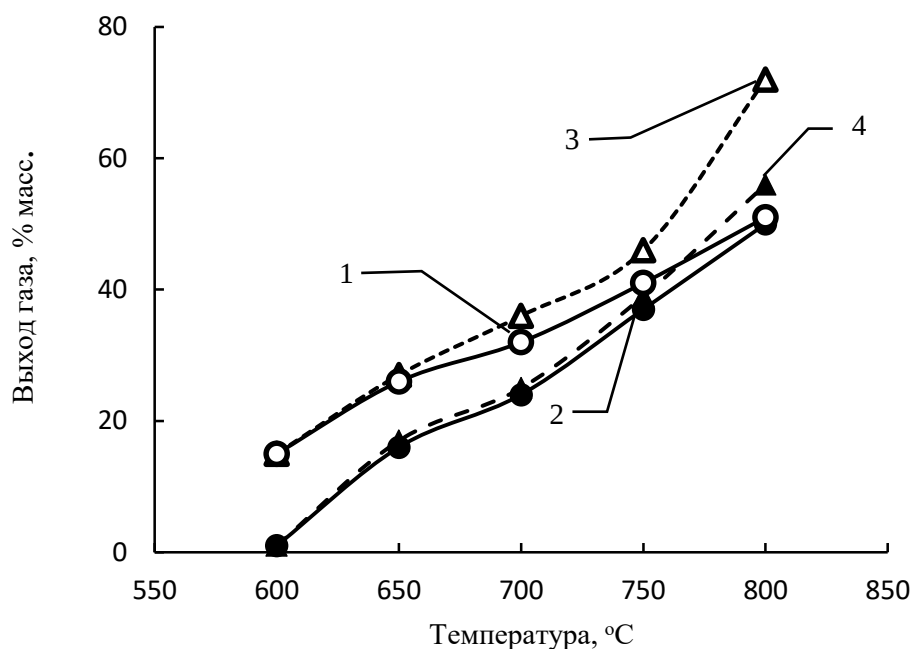


Рис. 1. Влияние температуры, времени контакта и активации на выход газа пиролиза. 1 — исходное сырье, время контакта 2.5 сек.; 2 — исходное сырье, время контакта 0.5 сек.; 3 — активированное сырье, время контакта 2.5 сек.; 4 — активированное сырье, время контакта 0.5 сек.

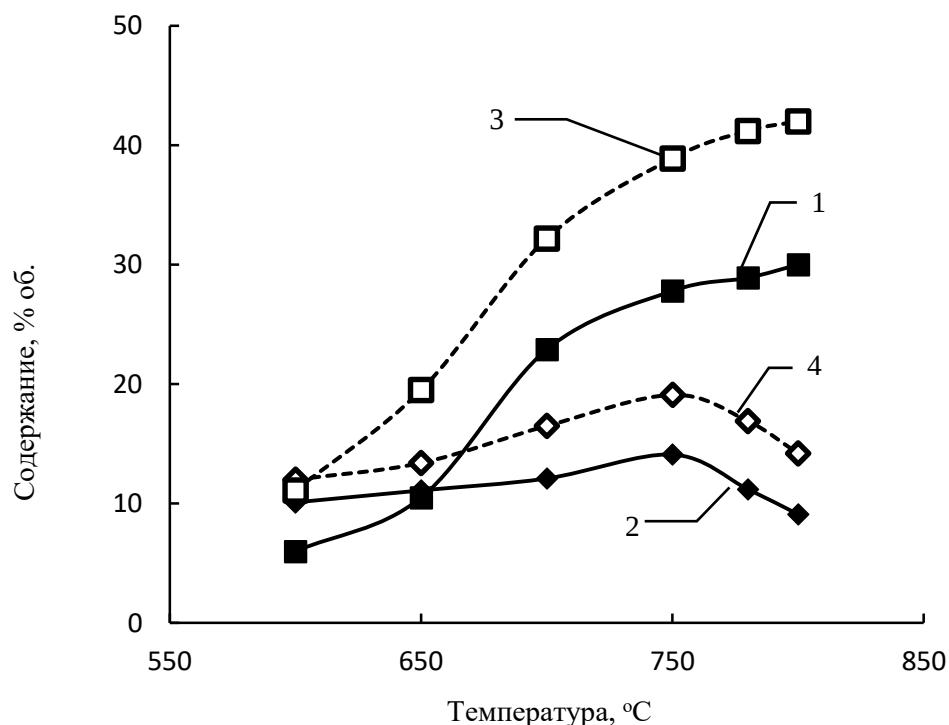


Рис. 2. Влияние активации сырья на содержание в газах пиролиза низших олефинов. Время контакта — 0.5 сек. 1 — исходное сырье, содержание этилена, 2 — исходное сырье, содержание пропилена, 3 — активированное сырье, содержание этилена, 4 — активированное сырье, содержание пропилена.

Из данных рис. 1 видно, что повышение температуры и времени контакта сопровождалось увеличением выхода газа. Модификация сырья также привела к увеличению выхода газа. Наиболее выражено повышение выхода при модификации сырья при высоких температурах и больших временах контакта.

Модификация сырья влияет не только на выход газов пиролиза, но и на их состав. В газах увеличилось содержание низших олефинов (рис. 2). Как и в случае с выходом газа, повышение температуры процесса способствовало более выраженному эффекту изменения состава газа при модификации сырья.

Повлиять на результаты кавитационной обработки бензиновой фракции можно, варьируя условия модификации сырья или насытив жидкую фазу парообразующим компонентом или газом. Последнее, с точки зрения дальнейшего получения низших олефинов, может представлять интерес если использовать в качестве парообразующего компонента — воду, а в качестве газа — пропан-бутановую фракцию (ПБФ).

Модификация смеси бензина и воды (соотношении 1/1) и насыщенной ПБФ бензиновой фракции показало, что снижение плотности, изменение фракционного состава и снижение среднеобъемной температуры кипения для этих объектов более значимо, чем при модификации исходной фракции. Наибольшие изменения отмечались при обработки насыщенной ПБФ бензиновой фракции.

Модифицированное сырье подвергалось пиролизу. Следует отметить, что после модификации бензиновая фракция с водой сразу направлялась на пиролиз, а насыщенная ПБФ перед пиролизом подвергалась дегазации.

Тенденции изменения выхода газа пиролиза при использовании модифицированных смеси бензиновой фракции и воды, насыщенного ПБФ бензина аналогичны установленным зависимостям при использовании модифицированного бензина. Отличия заключаются в получаемых абсолютных значениях. Так, модификация сырья в присутствии воды позволило увеличить выход газа пиролиза до 10 мас.%, а при насыщении ПБФ до 15 мас.% по сравнению с выходом газа при пиролизе просто модифицированного сырья.

Состав газа пиролиза для этиленового (800°C, 1 сек.) и пропиленового (750°C, 0.5 сек.) режима работы установки представлен в табл. 1 и табл. 2.

Из данных представленных в таблицах видно, что модификация сырья в присутствии воды и ПБФ способствует увеличению содержания в составе газа пиролиза этилена и пропилена. Наилучший результат был зафиксирован при пиролизе модифицированного сырья, насыщенного ПБФ.

Таблица 1. Состав газа пиролиза в этиленовом режиме работы установки

Вещество	Сырье	
	Бензин / Вода	Бензин / ПБФ
Водород	13.89	6.42
Метан	22.90	30.80
Этан	5.31	6.91
Этилен	41.00	42.5
Пропан	0.78	0.46
Пропилен	11.02	10.20
Бутан	0.25	0.01
Бутилены	4.10	2.70

Таблица 2. Состав газа пиролиза в пропиленовом режиме работы установки

Вещество	Сырье	
	Бензин / Вода	Бензин / ПБФ
Водород	9.49	4.26
Метан	17.20	23.66
Этан	7.88	9.19
Этилен	38.70	39.10
Пропан	1.28	0.89
Пропилен	18.80	19.30
Бутан	0.65	0.39
Бутилены	6.00	3.21

Таким образом, по результатам проведенных исследований можно говорить о том, что термическая обработка модифицированного сырья (пиролиз) позволяет повысить выход газообразных продуктов и увеличить содержание в них низших олефинов.

ГИДРИРОВАНИЕ ЭТИЛЕНКАРБОНАТА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ПОРИСТЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ КАРКАСОВ**Оськина Е.Д., Макеева Д.А.****HYDROGENATION OF ETHYLENE CARBONATE USING COPPER CATALYSTS BASED ON POROUS AROMATIC FRAMEWORKS***Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,**химический факультет, Москва**E-mail: oskina_ed@mail.ru*

Промышленное использование каталитических систем прямого гидрирования CO_2 ($\text{Cu-ZnO-Al}_2\text{O}_3$, Cu-ZnO/ZrO_2 , Cu-La/SBA-15 , Pd/SiO_2 и т.д.) ограничено жесткими условиями проведения реакции (220—300°C, 50—100 атм), требующихся ввиду высокой энергии активации разрыва связи C=O в CO_2 [1]. Альтернативный подход представляет собой гидрирование органических карбонатов, карбаматов и формиатов, осуществляемое в более мягких условиях. Особый интерес представляет гидрирование этиленкарбоната (ЭК), для которого возможно промышленное получение из оксида этилена и CO_2 [2].

Среди гетерогенных катализаторов гидрирования сложных эфиров внимание исследователей привлекли каталитические системы на основе меди, характеризующиеся высокой селективностью к разрыву связей C—O и низкой способностью к разрыву связей C—C , что способствует снижению доли побочных процессов [3]. Каталитическая активность обусловлена синергетическим эффектом Cu^0 и Cu^+ : Cu^0 активирует H_2 , а Cu^+ способствует поляризации связи C=O , таким образом улучшая реакционную способность сложноэфирной группы [4]. Активность медных катализаторов зависит также от выбора носителя, определяющего морфологию частиц активной фазы, электронные и геометрические параметры активных центров.

В последние годы перспективными носителями для наночастиц переходных металлов показали себя пористые ароматические каркасы (PAF) — углеродные материалы, структура которых образована ароматическими кольцами, связанными друг с другом ковалентными C—C связями. Для них характерны высокие значения удельной площади поверхности, регулируемая пористая структура, высокая термическая и химическая стабильность [5].

Целью данной работы являлся синтез медных катализаторов на основе PAF и дальнейшее исследование их каталитической активности в реакции гидрирования этиленкарбоната. Для ее осуществления был получен ряд пористых ароматических каркасов различного строения (рис. 1). Для синтеза каркасов PAF-20 и PAF-30 тетракис-(4-бромфенил)метан вводили в реакцию кросс-сочетания Сузуки-Мияуры с

1,4-фенилендиборной кислотой либо с 4,4'-бифенилдиборной кислотой, соответственно. В случае материалов PAF-20-NH₂ и PAF-30-NH₂ в реакции кросс-сочетания использовали *тетракис*-(4-бром-3-нитрофенил)метан, в дальнейшем проводили восстановление нитрогрупп хлоридом олова (II). Использование линкеров различной длины в синтезе пористых ароматических каркасов позволяет регулировать пористые характеристики материалов.

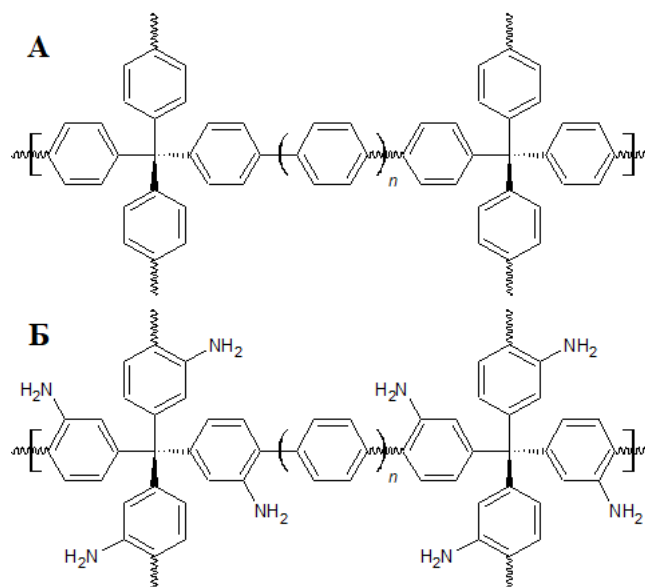


Рис. 1. Структура PAF, где $n=1$ для PAF-20, $n=2$ для PAF-30: (А) немодифицированных, (Б) азотсодержащих.

На основе полученных материалов были синтезированы медные катализаторы с теоретическим содержанием меди 10%. Имобилизацию наночастиц в структуру пористых ароматических каркасов осуществляли путем их пропитки раствором ацетата меди (II) с дальнейшим восстановлением металла водородом при 200°C в течение 2 ч. Полученные катализаторы испытывали в гидрировании этиленкарбоната при 50 атм H₂ и различных температурах проведения реакции (200°C и 250°C). Основными продуктами реакции во всех случаях были этанол и этиленгликоль (ЭГ). Наибольшую активность полученные катализаторы проявили при 250°C, причем для аминомодифицированных систем Cu-PAF-20-NH₂ и Cu-PAF-30-NH₂ удалось добиться полной конверсии субстрата. Между тем, при 200°C конверсия этиленкарбоната для всех катализаторов не превышала 50%.

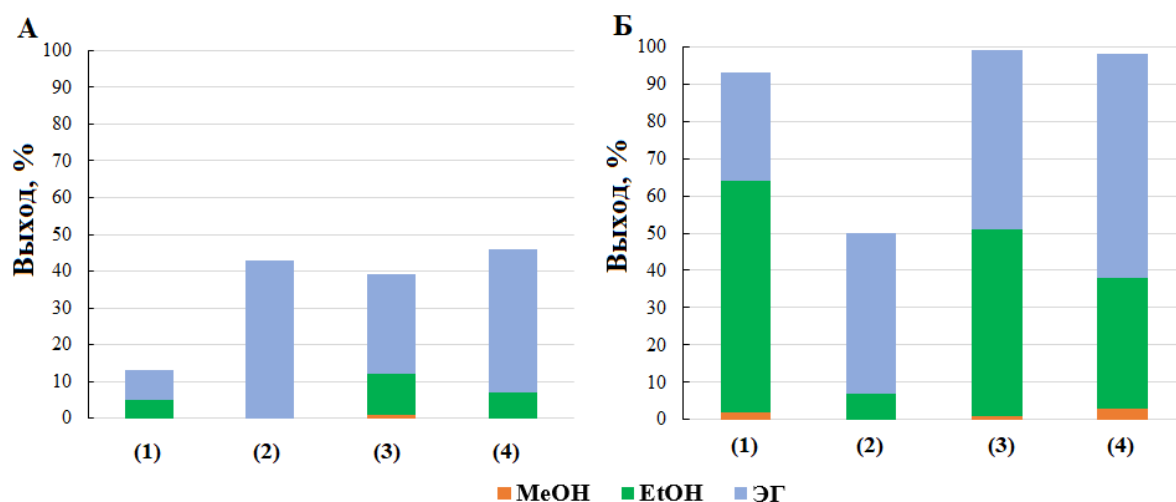


Рис. 2. Гидрирование этиленкарбоната с использованием Cu-катализаторов на основе PAF: (1) Cu-PAF-20, (2) Cu-PAF-30, (3) Cu-PAF-20-NH₂ и (4) Cu-PAF-30-NH₂ при температурах: (А) 200°C, (Б) 250°C. Условия реакций: 10 мг кат-ра, n(Cu):n(ЭК)=1:200, 50 атм H₂, 5 ч.

Работа выполнена в рамках государственного задания, тема №121031300092-

6.

Литература

1. Lian C., Ren F., Liu Y. et al. // Chemical Communications. 2015. V. 51. P. 1252—1254.
2. Fayisa B.A., Yang Y., Zhen Z. et al. // Industrial and Engineering Chemistry Research. 2022. V. 61. P. 10319—10335.
3. Song T., Chen W., Qi Y. et al. // Catalysis Science and Technology. 2020. V. 10. P. 5149—5162.
4. Yang Y., Yao D., Zhang M. et al. // Catalysis Today. 2021. V. 371. P. 113—119.
5. Makeeva D., Kulikov L., Zolotukhina A. et al. // Molecular Catalysis. 2022. V. 517. P. 1—12.

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МЕТОДЫ ДЕГАЗАЦИИ СЕРЫ**Поняков А.Ю., Каратун О.Н.****PROMISING METHODS FOR SULFUR DEGASSATION***ФГБОУ ВО «Астраханский Государственный Технический Университет»**E-mail: a.ponyakov88@gmail.com*

В последнее время мировая структура получения серы из различного серосодержащего сырья существенно изменилась. Основные направления получения серы развиваются и расширяются в области утилизации серосодержащих отходящих газов химических, металлургических и энергетических производств.

Основным потребителем серы в настоящее время является сернокислотная промышленность. Наиболее благоприятными технико-экономическими показателями обладают установки производства серной кислоты на основе газовой серы, которая получается из сероводорода по методу Клауса. Однако на этих установках есть свои недостатки, например, сера, получаемая на них, содержит растворенный сероводород. Следовательно, необходимо проводить дегазацию серы и причем одним из способов снижения себестоимости серы является уменьшение затрат на её дегазацию.

Многочисленные исследования зарубежных и отечественных ученых в данной области позволили оптимизировать технологию дегазации, повысить безопасность процесса, качество серы и снижения её себестоимости, фирмами-разработчиками предложены различные варианты модернизации методов дегазации жидкой серы: на установках непрерывного или периодического действия, предусматривающие снижение расхода аммиака как катализатора или исключаяющие его подачу, с различными видами и методами подачи продувочных газов, требующие серьёзной реконструкции действующих установок или основанные на имеющемся оборудовании.

Опыт эксплуатации промышленных установок дегазации показывает, что аммиак негативно влияет на работу технологического оборудования процессов дегазации и грануляции серы из-за образования и отложения твёрдых солей аммония внутри трубопроводов, аппаратов и узлов. В результате снижается производительность перекачивающих насосов, увеличивается время простоя установок дегазации и грануляции жидкой серы из-за необходимости очистки аппаратов и трубопроводов и поломки оборудования. Недостатки и проблемы при эксплуатации используемой технологии стали основанием для поиска возможных вариантов безаммиачной технологии дегазации серы.

Установка получения элементарной жидкой серы методом Клауса состоит из:

— отделения Клаус, где прямым окислением в реакционных печах сероводорода до элементарной серы и диоксида серы (термическая часть) и дальнейшими реакциями сероводорода и диоксида серы на слое катализатора (каталитическая часть) получается основной объём серы;

— отделения Сульфрин, где доочисткой хвостовых газов отделения Клаус на катализаторе достигается 99.6%-я степень извлечения серы из газа;

— печи дожигания остаточных газов на выходе отделения Сульфрин, где все сернистые соединения превращаются в диоксид серы перед сбросом в атмосферу через дымовую трубу;

— узла дегазации жидкой серы, предназначенного для извлечения сероводорода, растворённого в сере, полученной в отделениях Клаус и Сульфрин.

Следует отметить, что выделение и переработка сероводорода преследуют две цели — охрану окружающей среды от токсичного соединения и производство ценного продукта серы.

Установки для отпарки серы по методу фирмы Shell — непрерывный процесс, в зависимости от проектного задания его проводят без катализатора или в присутствии небольшого количества катализатора, например, аммиака или диизопропаноламина (ДИПА). Избыточное давление воздуха, подаваемого в отпарную колонну, составляет примерно 0.05 МПа, чтобы преодолеть статический напор серы в колонне. Во многих случаях для этого можно использовать избыток воздуха, отводимый из воздуходувок установок Клауса. Этот барботажный воздух, а также дополнительно подаваемый воздух служат продувочными газами; вместе с выделенным сероводородом газы отсасывают эжектором и подают на сжигание. Дегазированную серу откачивают насосом в ёмкость для хранения в соответствии с уровнем серы в дегазаторе. Поскольку низ и верх отпарной колонны открыты, обеспечивается многократная рециркуляция серы в отпарной колонне (подъём серы). В процессе дегазации жидкая сера непрерывно поступает в заглублённую ёмкость (яму) дегазации. Процесс может быть осуществлён также в наземной стальной ёмкости, разделённой на две секции. В первой секции располагаются барботажные колонны, через которые осуществляется циркуляция серы продувкой воздуха. Количество барботажных колонн в секции зависит от производительности установки и размера ёмкости дегазации.

Воздух предварительно подогревается в теплообменнике. После теплообменника подогретый воздух подаётся на распределительное устройство, расположенное в основании колонн. Отходящие газы дегазации удаляются через эжектор и

направляются в печь дожига. Через перелив дегазированная сера поступает во вторую секцию, откуда насосом отправляется на склад или отгрузку.

Преимущество процесса — отсутствие движущихся частей и катализатора.

В мире эксплуатируется свыше 200 установок дегазации, работающих по данной технологии. Процесс дегазации жидкой серы фирмы Shell интегрируется с существующими процессами дегазации.

В настоящее время на Астраханском ГПЗ филиале ООО «Газпром переработка» для дегазации серы применяется процесс Сульфрин. С целью снижения выбросов сернистых соединений в окружающую среду было бы целесообразно рассмотреть возможность модернизации действующих установок получения элементарной газовой серы с учетом технологии фирмы Shell, что позволило бы повысить конверсию сероводорода и других сернистых соединений, улучшить экономику процесса и снизить нагрузку на окружающую среду.

Литература

1. Голубева И.А. Газовая сера: Ресурсы, производство, мировой рынок серы, проблемы и пути развития. Учебное пособие. Российский государственный университет нефти и газа имени И.М. Губкина, 2015.
2. Тараканов Г.В., Мановян А.К. Основы технологии переработки природного газа и конденсата: Учебное пособие для студентов высших учебных заведений, обучающихся по специальности «Химическая технология природных энергоносителей и углеродных материалов» 2000.
3. Грунвальд В.Р. Технология газовой серы. — М.: Химия, 1992.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФРАКЦИОННОГО СОСТАВА МЕСТНОЙ НЕФТИ И ГАЗОВОГО КОНДЕНСАТА

Балтабаева М.Ж., Юсупов Р.А.

DETERMINATION OF THE FRACTIONAL COMPOSITION OF LOCAL OIL AND GAS CONDENSATE

Институт общей и неорганической химии АНПУз, г.Ташкент

E-mail: mavludabaltabayeva26@gmail.com

Нефть — это сложная многокомпонентная взаиморастворимая смесь газообразных, жидких и твердых углеводородов различного химического строения с числом углеродных атомов до 100 и более, с примесью гетероорганических соединений серы, азота, кислорода и некоторых металлов [1].

По химическому составу нефти различных месторождений весьма разнообразны. Поэтому обсуждение можно вести лишь о составе, молекулярном строении и свойствах «среднестатистической» нефти. Менее всего колеблется элементный состав нефти: 82.5—87% углерода; 12.5—14.5% водорода; 0.05—0.35, редко до 0.7% кислорода; до 1.8% азота и до 5.3% (в редких случаях до 10%) серы. Кроме названных, в нефти обнаружены в незначительных количествах очень многие элементы, в т.ч. металлы (Ca, Mg, Fe, Al, Si, V, Ni, Na и др.) [2].

Как известно, при перегонке углеводородного сырья (рис. 1) имеют значения тепло- и массообменные процессы между паровой и жидкой фазами. Поэтому анализ распределения фракционного состава и температуры топливных потоков в рабочих зонах ректификационной колонны позволит найти пути интенсификации, протекающих в ней тепло и массообменных процессов, выявлять рациональные температурные режимов нефти перегонки.

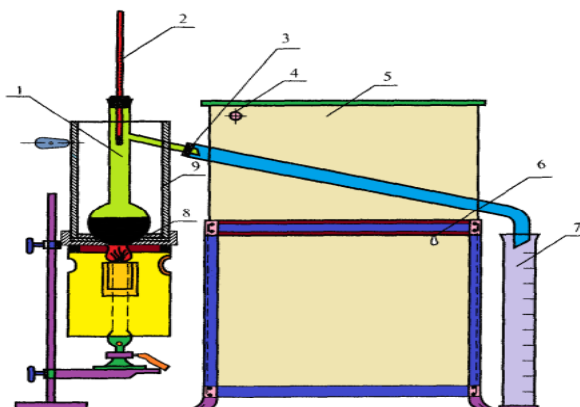


Рис. 1. Лабораторная установка Энглера для определения фракционного состава нефти: 1 — колба Вюрца; 2 — термометр; 3 — холодильник; 4,6 — патрубка для входа и выхода воды; 5 — ёмкость для воды; 7 — мерная ёмкость; 8 — асбестовая прокладка; 9 — кожух.

В условиях лабораторной перегонки нефти или нефтепродуктов при постепенно повышающейся температуре отдельные компоненты отгоняются в порядке возрастания их температур кипения, или то же самое, в порядке уменьшения давления их насыщенных паров. Следовательно, нефть и ее продукты характеризуется не по температурам кипения, а по пределам температуры начала и конца кипения и выходом отдельных фракций, перегоняющихся в определенных температурных интервалах. По результатам перегонки и судят о фракционном составе.

Фракционный состав нефтепродукта показывает различное фракционное содержание (в объемных или весовых процентах), выкипающих в определенных температурных пределах от потенциала (отношение массы фракций, выделенных на установке, к их массе, содержащейся в сырье) и выход отдельных фракций. Знание фракционного состава нефтепродукта позволяет рассчитать их важнейшие эксплуатационные характеристики.

Учитывая вышеизложенное, нами были проведены опыты по определению фракционного состава нефти и газового конденсата на стандартном перегонном аппарате для нефти и нефтепродуктов по ГОСТ 2177-48 [2].

Сущность приведенного выше метода заключается в следующем. В колбу перегонного аппарата наливается 100 см³ исследуемого сырья и начинают процесс перегонки, а полученные данные представляются в виде таблицы "температура кипения - % отгона"[3].

Таблица 1. Определение фракционного состава нефти, газового конденсата и их смесей

Наименование показателей	Нефть	Газовый конденсат
Температура в начале кипения, °С	70	60
10%	100	90
20%	120	100
30%	130	105
40%	150	110
50%	180	115
60%	200	130
70%	220	140
80%	250	170
90%	280	200
95%	310	240
Температура в конце кипения, °С	350	270
Выход, %	49.5	71
Остаток, %	49.5	28
Потери, %	1.0	1.0

Видно то, что по результатам указанной в табл. 1 температуры определения фракционного состава нефти его кипение начинается от 70°C и заканчивается при температуре 350°C, выход фракции составляет 49.5% от общего объема, при этом, не перегоняемый остаток фракции в колбе составляет 49.5%, потеря фракции в течение процесса составляет 1%. В процессе перегонке газового конденсата начало кипения также начинается от 60°C и заканчивается при температуре 270°C, выход фракции составляет 71% от общего объема, при этом, остаток в кубе составляет 28%. По результатам фракционного состава можно сделать вывод, что в нефти содержится около 50% бензин, а в газовой конденсате более 80% бензин.

Литература

1. Мановян А.К. Технология первичной переработки нефти и природного газа. Учебное пособие для вузов. 2-е изд. – М.: Химия, – 2001. – 568 с.
2. Глаголева О.Ф., Капустин В.М., Гюльмисарян Т.Г. и др. Технология переработки нефти. В 2-х частях. Часть первая. Первичная переработка нефти /Под ред. О.Ф. Глаголевой и В.М. Капустина. – М.: Химия, КолосС, 2006. – 400 с.
3. Раджибаев Д.П., Худайбердиев А.А., Исмоилов О.Ю., Онофрейчук А.О. Анализ плотностей паров светлых фракций местной нефти/Республика миқёсидаги ИАА материаллари тўплами: “Озиқ-овқат ва кимё саноатида чиқиндисиз ва экологик тоза самарадор технологияларни қўллаш”. - Наманган: НамМПИ, 14 март 2017 й. - С. 176-178.

СЕКЦИЯ IV.
НОВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ И
ПРОЦЕССЫ
ПЕРЕРАБОТКИ МЕТАНА

СОДЕРЖАНИЕ

У-IV-1.....	244
У-IV-2.....	247
У-IV-3.....	252
У-IV-4.....	256
У-IV-5.....	260
У-IV-6.....	263
У-IV-7.....	267
С-IV-1.....	268
С-IV-2.....	270
С-IV-3.....	273
3-IV-1.....	277

**САМООРГАНИЗАЦИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ МОЛИБДЕН-
ВОЛЬФРАМОВЫХ СИНЕЙ И ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ВОЛЬФРАМА НА
КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КАРБИДОВ МОЛИБДЕНА И ВОЛЬФРАМА
В РЕАКЦИИ УГЛЕКИСЛОТНОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА**

Антонова Н.И., Мячина М.А., Гаврилова Н.Н.

**SELF-ASSEMBLY OF MOLYBDENUM-TUNGSTEN BLUES
NANOCLUSTERS AND INFLUENCE OF TUNGSTEN CONTENT ON CATALYTIC
PROPERTIES OF MOLYBDENUM AND TUNGSTEN CARBIDES FOR DRY
REFORMING OF METHANE**

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Москва

E-mail: shaltnata@mail.ru

Молибден и вольфрам могут образовывать карбиды двух видов, которые характеризуются высокой твердостью и тугоплавкостью. Помимо традиционных областей использования карбиды молибдена и вольфрама рассматриваются как перспективные катализаторы широкого круга реакций: конверсия водяного газа, окислительное дегидрирование, крекинг тяжелого углеводородного сырья, реакция дегидратации, углекислотная конверсия метана и т. д. [1-4]. Они характеризуются износостойкостью, устойчивостью к серосодержащим каталитическим ядам и спеканию [5]. В данной работе для их синтеза был выбран золь-гель метод, который обладает некоторыми преимуществами: позволяет получать карбиды при более низких температурах, отличается простотой аппаратного оформления и низкими энергетическими затратами.

Исходными соединениями для синтеза карбидов золь-гель методом являлись молибден-вольфрамовые сини различного состава, которые синтезировались с использованием аскорбиновой кислоты в качестве восстановителя. На данном этапе для подбора оптимальных условий синтеза Mo/W-синей был проведен анализ спектров поглощения во времени, так как форма кривой зависимости оптической плотности от времени является одним из основных источников информации о механизме процесса. Для построения данной кривой были сняты спектры дисперсий Mo и Mo/W ($[Mo]/[W] = 90$) синей. Полученные зависимости (рис. 1) имели вид сигмоидной кривой, на которой можно было выделить несколько характерных участков: область первичных изменений, индукционный период, период ускорения реакции, достижение максимальной скорости процесса и этап замедления процесса. На кривой зависимости степени превращения Mo-сини от времени индукционный период более заметен, что возможно связано с тем, что процесс образования Mo/W-синей протекает с большей скоростью.

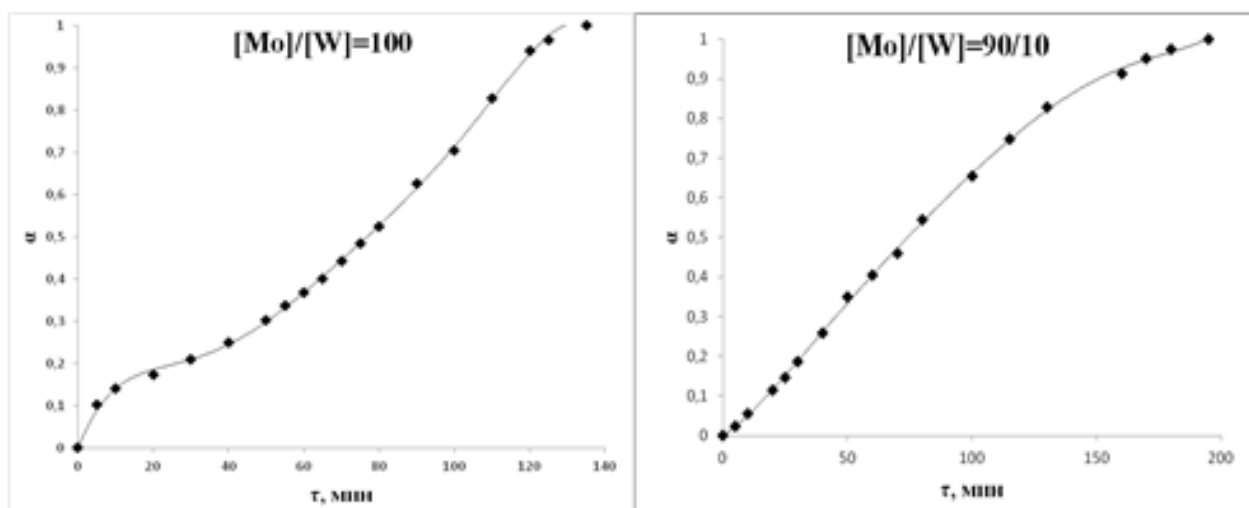


Рис. 1 Зависимость степени превращения Мо и Мо/W-синей от времени ($[R]/[Me] = 1$, $[H]/[Me] = 0.8$, $C(Me) = 0.024 M$)

Дисперсии Мо-сини представляют собой полиоксомолибдатные структуры, которые формируются при соединении между собой исходных строительных блоков $\{Mo_8\}$. В дальнейшем из них в результате самоорганизации образуются кластеры в виде торообразных структур $\{Mo_{154}\}$. Было определено, что в начальный момент времени длина волны максимума поглощения Мо-синей соответствует 815 нм и затем становится равной 750 нм. Время данного перехода уменьшается практически в 2 раза при получении Мо/W-синей: от 100 мин ($[Mo]/[W] = 100$) до 40 мин ($[Mo]/[W] = 90$).

Также было рассмотрено влияние мольных соотношений $[H]/[Mo]$ и $[R]/[Me]$ и $C(Me)$ на формирование исходных строительных блоков на первой стадии. Полученные данные показали, что большее влияние на концентрацию исходных структур, а соответственно и на концентрацию образующейся сини оказывают концентрация Me и мольное соотношение $[H]/[Me]$.

Синтезированные Мо и Мо/W-сини различного состава подвергались сушке и термической обработке. Данные термического анализа позволили выделить несколько стадий формирования карбидов. На первой стадии происходило испарение свободной воды из межчастичного пространства и удаление связанной воды, представленной в Мо/W-сини в виде гидратационной оболочки. На второй стадии происходило разложение дегидроаскорбиновой кислоты, хлорида аммония и образование оксидов молибдена и вольфрама. Суммарный эффект этой стадии был экзотермический. На третьей стадии при температуре выше $700^\circ C$ начиналось формирование карбидов молибдена и твердых растворов карбидов.

Для каталитических испытаний в реакции углекислотной конверсии метана были выбраны образцы с мольными соотношениями $[Mo]/[W] = 90/10$ и $35/65$ при мольном соотношении восстановителя к металлам $[R]/[Me] = 1$. Данные образцы содержали твердый раствор карбидов молибдена и вольфрама, не содержали аморфного углерода и обладали развитой удельной поверхностью (141 и 52 м²/г, соответственно). Анализ полученных данных каталитической активности показал, что увеличение содержания вольфрама в твердых растворах карбидов приводит к увеличению степеней превращения метана и углекислого газа (при прочих равных условиях), а также удельной константы скорости, приведенной к единице массы катализатора.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (FSSM-2023-0004).

Литература

1. Patt J., Moon D.J., Phillips C. Molybdenum carbide catalysts for water–gas shift. *Catalysis Letters*. 2000. V. 65. P. 193-195.
2. Solymosi F., Nemeth R., Oszko A. The oxidative dehydrogenation of propane with CO₂ over supported Mo₂C catalyst. *Studies in Surface Science and Catalysis*. 2001. V. 6. P. 339-344.
3. Морозов М.А., Акимов А.С., Журавков С.П. Каталитические свойства порошков карбида вольфрама в процессе крекинга тяжелого углеводородного сырья. *Инжиниринг георесурсов*. 2017. Т. 328. № 8. С. 16-24.
4. Зурначян А. Р., Манукян Х.В., Харатян С.Л. Новый катализатор дегидратации изопропилового спирта на основе карбида вольфрама, полученного модифицированным методом СВС. *Кинетика и катализ*. 2011. Т. 52. № 6. С. 873-876.
5. Осадчева А.А., Кузнецов А. Катализаторы углекислотной конверсии метана. *Приоритетные направления инновационной деятельности в промышленности: сборник научных статей третьей международной научной конференции. 16 марта 2020 г. Часть 1*. Казань: ООО «Конверт», 2020. С. 111-113. ISBN 978-5-6044442-5-2.

**МОНЕТИЗАЦИЯ МЕТАНА В УСЛОВИЯХ ТЕКУЩЕГО УРОВНЯ
РАЗВИТИЯ ОТЕЧЕСТВЕННОЙ ГАЗОХИМИИ: ПРОБЛЕМЫ И ИХ ПУТИ
РЕШЕНИЯ**

Аршинов И.С.

**MONETIZATION OF METHANE UNDER THE CURRENT LEVEL OF
DEVELOPMENT RUSSIAN GAS CHEMISTRY: PROBLEMS AND SOLUTIONS**

ООО «Газпром ВНИИГАЗ», п. Развилка, Московская область.

E-mail: I.Arshinov@vniigaz.gazprom.ru

Высокая степень развития газохимической переработки углеводородного сырья не только позволяет существенно диверсифицировать деятельность нефтегазовых компаний, но и обеспечивает стабильность планового роста экономики России.

Несмотря на хорошую обеспеченность страны сырьевыми, материальными и энергетическими ресурсами, доля газохимической переработки газа в общих объемах его добычи не превышает 5-6%.

Эксплуатация процессов, разработанных западными лицензиарами, привело к возникновению комплексных проблем, приведших к отставанию уровня отечественного нефтегазового машиностроения, зависимости производств от импорта катализаторов, а также утрате компетенций в части разработки и внедрения российских технологий. Вышеуказанное определяет актуальность проведения фундаментально-прикладных работ, направленных на улучшение состояния крупнотоннажной газохимии в долгосрочной перспективе.

По оценкам аналитических отечественных и зарубежных организаций объем свободного метанового сырья, который в перспективе может добываться на действующих и планируемых к разработке газовых месторождениях, но не востребованный рынком, к 2050 году составит порядка 155 млрд. м³ [1]. Вышеуказанный прогноз определяет наличие потенциальной ресурсной базы для переработки метана в высоколиквидную продукцию высоких переделов с целью его монетизации по схеме, отличной от экспортно-сырьевой, которая существует в российской экономике на сегодняшний день.

Таким образом, в долгосрочной перспективе будет наблюдаться профицит сырья для развития газохимии, который целесообразно диверсифицировать путем наращивания производств по выпуску экспортоориентированной продукции с высокой добавленной стоимостью.

Наиболее крупнотоннажными газохимическими процессами, позволяющими монетизировать метановое сырье в относительно больших объемах, являются процессы получения продукции на основе синтез-газа (водород, метанол, аммиак).

Наличие технологий, готовых к промышленной реализации, является значимым фактором при реализации строительства новых производств. Санкционное давление на российскую экономику, осуществляемое рядом недружественных стран, привело к отказу большинства иностранных компаний-лицензиаров и производителей оборудования от участия в российских проектах. В связи с чем был проведен мониторинг технологических установок на ряде существующих отечественных производств, который позволил определить основные критические элементы и выработать предложения по их доработке с целью доведения имеющихся отечественных технологий до крупномасштабной реализации (таблица 1) [1].

Таблица 1. Состояние рынка отечественных крупнотоннажных технологий получения продуктов из синтез-газа

Наименование критерия	Водород (H ₂)	Метанол (CH ₃ OH)	Аммиак (NH ₃)
Мощность предприятий РФ, тыс. т/год	В составе нефтегазохимических производств	5 460	19 840
Доля продукции, выпускаемой по отечественной технологии, %	-	10.5	37.4
Состояние производства отечественных катализаторов и сорбентов	Отечественный рынок обеспечен катализаторами паровой конверсии, средне- и низкотемпературной конверсии монооксида углерода, а также динитридным адсорбентом стадии очистки природного газа от серосодержащих примесей. Отсутствует производство сорбентов стадии концентрирования водорода КЦА (короткоцикловая адсорбция)	Отечественный рынок располагает мощностями и технологиями производства катализатора стадии получения и подготовки синтез-газа. Отечественные катализаторы промышленного синтеза метанола не производятся предприятиями РФ. Наличие научных и промышленных наработок в части получения катализатора (ООО «НИАП-катализатор»)	Отечественный рынок обеспечен катализаторами стадий получения и подготовки синтез-газа. Полностью отсутствует производство промотированного железного катализатора синтеза аммиака на территории РФ.
Критические элементы отечественной технологии	Относительно высокие энергозатраты стадии получения конвертированного газа на печах/конверторах отечественной конструкции	Относительно высокие энергозатраты стадии получения конвертированного газа на печах/конверторах отечественной конструкции	Отсутствие компетенций отечественных организаций в части конструирования центробежного многоступенчатого компрессора синтез-газа высокого давления (до 33 МПа) с высокой производительностью
Предложения по доведению технологии до уровня промышленной реализации	1. Организация НИОКР в части разработки эффективного адсорбента КЦА; 2. Организация ОКР по разработке	1. Адаптация к современным требованиям производства и промышленное освоение советской внедренной технологии «Тандем»,	1. Инициирование НИОКР российским НИИ катализа, посвященным разработке катализатора синтеза аммиака;

	энергоэффективных конструкций конверторов метана 3. Организация НИОКР по созданию и развитию технологий хранения и транспортировки H_2 с целью создания базы будущих прикладных промышленных технологий	обладающей низкими показателями энергозатрат относительно других известных способов получения синтез-газа.	2. Инициирование НИОКР инжиниринговым организациям, направленных на разработку компрессора синтез-газа с заданными техническими характеристиками
Достижимый долгосрочный эффект от реализации мощностей	Развитие водородной энергетики страны	Получение сырья, обеспечивающего путь к осуществлению	Поддержание стабильных объемов экспорта высококвливной продукции

Проведенный комплексный анализ показывает, что на настоящее время ни одна отечественная технология не может быть реализована с использованием исключительно отечественных компетенций, оборудования и материалов.

В среднесрочной перспективе (после 2030 года) на использование отечественных разработок можно опираться при реализации проектов метановой химии. При этом необходимо решение вопросов по производству катализаторов синтеза аммиака и метанола (либо их закупке за рубежом). Также для соответствия новых проектов мировому уровню потребуются решение вопросов с разработкой и внедрением высокопроизводительного оборудования (трубчатых печей, реакторов, компрессоров), позволяющего повысить мощность агрегатов.

Общей проблемой всех химических технологий является отсутствие необходимого ассортимента средств управления, автоматизации и контроля, а также программного обеспечения для реализации таких систем. Данный факт определяет необходимость привлечения инвестиций со стороны нефтегазовых компаний в этот наукоемкий сегмент промышленности.

В ряде секторов нефтегазохимического машиностроения имевшиеся отечественные компетенции утрачены вследствие изначально низкой конкурентоспособности или отказа от отечественных материалов (переход на импортные катализаторы) [2].

Пути решения существующих проблем российского нефтегазового машиностроения могут быть представлены проведением следующих мер:

- совместных с машиностроительными предприятиями НИОКР, направленных на доработку существующих образцов оборудования до параметров, обеспечивающих их конкурентоспособность по цене и эксплуатационным характеристикам,

- инвестиций в разработку, изготовление и испытание опытных образцов с конкурентоспособными экономическими и эксплуатационными характеристиками, и передачу их в серийное производство,
- обеспечением контрактного гарантированного сбыта серийной аппаратной продукции.

Базовой проблемой газохимической промышленности России является состояние мощностей для производства мономеров. Для достижения целевых показателей государственных стратегических и программных документов необходимо увеличивать производство полимерной продукции, а вместе с тем обновлять и наращивать производство этилена и пропилена [3].

Кратное увеличение производительности по выпуску низших олефинов представляется не только масштабированием традиционной технологии их получения — пиролиза, но и осуществлением ввода мощностей ГТО-процессов, сырьем в которых является природный газ. Перспективы создания производств на базе современных технологий «газ в олефины» в долгосрочной перспективе определяются широким спектром факторов: технологическими, экономическими, экологическими, организационными.

Строительство подобных проектов позволит открыть газовой отрасли новый крупномасштабный канал монетизации метанового сырья, путем получения из него высоколиквидной продукции на основе низших олефинов.

Таким образом, в условиях сложившегося научно-технического дефицита компетенций в области крупнотоннажной газохимии, необходимо проведение широкого комплекса мер (инициирование НИОКР по критическим элементам технологий, совершенствование законодательного регулирования и применение инструментов государственной поддержки развития отрасли, формирование долгосрочного отраслевого заказа нефтегазовым машиностроительным предприятиям и пр.).

Развитие монетизации природного газа по модели отличной от экспортно-сырьевой — развитие газохимии — должно стать приоритетным направлением научно-технической политики России на ближайший период. Это позволит оптимальным образом диверсифицировать природный потенциал страны и обеспечить устойчивое развитие экономики в XXI веке.

Литература

1. Аршинов И.С., Жагфаров Ф.Г., Мамаев А.В., Мирошниченко Д.А. Выбор наиболее эффективного пути переработки метана в условиях отечественного рынка // НефтеГазоХимия. 2023. № 1. С. 5–10.
2. Дмитриевский А.Н., Комков Н.И., Кротова М.В., Романцов В.С. Стратегические альтернативы импортозамещения оборудования ТЭК для нефтегазового комплекса // Проблемы прогнозирования. 2016. № 1, С. 18–35.
3. Энергетическая стратегия Российской Федерации на период до 2035 года. URL: <http://publication.pravo.gov.ru/Document/View/0001202006110003> (дата обращения: 20.08.2023)

**ВОЗДУШНАЯ КОНВЕРСИЯ ПРИРОДНОГО ГАЗА В СИНТЕЗ-ГАЗ НА
СТРУКТУРИРОВАННЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ НА ОСНОВЕ ПОРИСТОГО
НИКЕЛЯ С НАНЕСЕННЫМ ОКСИДОМ МАГНИЯ: ВЛИЯНИЕ
ПРЕДВАРИТЕЛЬНОГО ОКИСЛЕНИЯ НА ТЕМПЕРАТУРУ ПЕРЕГРЕВА**

Брайко А.С., Потёмкин Д.И., Супрун Е.А.,

Шигаров А.Б., Киреев В.В., Снытников П.В.

**PARTIAL OXIDATION OF NATURAL GAS TO SYNTHESIS GAS OVER
STRUCTURED CATALYSTS BASED ON POROUS NICKEL WITH
IMPREGNATED MAGNESIUM OXIDE: THE EFFECT OF PRELIMINARY
OXIDATION ON HOT-SPOT TEMPERATURE**

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

E-mail: brayko@catalysis.ru

Воздушная конверсия природного газа (ПГ) — высокоэффективный процесс получения синтез-газа, отличающийся компактностью реактора, отсутствием необходимости подачи воды и тепла [1]. Он перспективен для использования в технологиях добавок синтез-газа к ПГ в двигатели для снижения эмиссии сажи, NO_x и CO [2] и для питания твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) [3], а также для маломасштабных производств синтез-газа и водорода [1]. Однако, осуществление воздушной конверсии CH_4 может сопровождаться перегревом начала блока катализатора выше 1000°C , что приводит к спеканию и дезактивации катализатора [3—6]. В связи с этим, возникает задача разработки термостабильного, теплопроводного катализатора без добавки драгоценных металлов с пониженной склонностью к коксообразованию. Оксид магния MgO является одним из наиболее перспективных промоторов для данной реакции из-за своей стабильности (тугоплавкости) [7, 8], высокой основности, способствующей снижению сажеобразования [7—9], а также образующий с NiO при прокалке твердый раствор $\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$, в результате восстановления которого образуются мелкодисперсные частицы Ni [9] высокоактивные в реакции. В нашей работе [10] показано влияние количества нанесенных $\text{NiO}+\text{MgO}$ на пористый никель (п- Ni) на температуру перегрева (T_{max}) структурированного катализатора. Путем восстановления оксидной пленки на массивном Ni возможно развитие удельной поверхности массивного Ni [11, 12]. В данной работе изучено влияние длительности окисления п- Ni в процессе приготовления (с нанесением MgO , но без нанесения Ni) на температурный режим и характеристики работы структурированного катализатора на основе п- Ni .

Серия структурированных каталитических блоков на основе пористой никелевой ленты с различными количествами окисленного пористого никеля ($\text{NiO}/(\text{Ni}+\text{NiO}) = 14.5\text{—}36.3\text{ \%ат.})$ и постоянным количеством нанесенного MgO равного $4.3\pm 0.1\text{ мас.\%}$. были приготовлены путём варьирования длительности окислительной

прокалки в воздушной среде при 600°C (для блока №1 — 450°C, 30 мин.) с последующим нанесением MgO методом многократной пропитки в водном растворе ацетата магния с термообработками (500°C, 20 мин.) и финальной прокалкой (600°C, 30 мин.) в воздушной среде. Толщина абсолютно непористой пленки NiO (т.е. кристаллов NiO) была рассчитана используя значения привесов от окисления образцов, поверхности p-Ni равной 0.13 м²/г, толщины абсолютно непористой оксидной пленки NiO соответствующей привесу 1 мкг/(см² Ni) при окислении Ni равной 62.9 Å [13].

Каталитические блоки были испытаны в воздушной конверсии природного газа в синтез-газ в адиабатических условиях при атмосферном давлении, коэффициенте избытка воздуха $\alpha = \text{O}_2/(2 \cdot \text{CH}_4) = 0.29$, температуре смеси реагентов 20°C, скорости подачи реагентов: линейной $u = 0.73$ м/с, объемной GHSV = 97 500 ч⁻¹ с измерением температурных профилей (в герметизированных каналах) по длине каталитических блоков. Останавливался реактор мгновенным переключением смеси реагентов на поток аргона высокой чистоты для охлаждения катализатора до комнатной температуры, что сохраняло фазовый состав катализатора, имеющийся в реакции. Образцы были изучены методами ртутной порометрии, СЭМ, СЭМ+EDS, дериватографического анализа.

Обнаружено, что температура перегрева в зависимости от длительности окисления p-Ni при приготовлении катализаторов, проходит через минимум при количестве NiO/(Ni+NiO)=24,1%ат. (толщина абсолютно непористой пленки NiO равна 318 нм), позволяя в нем снизить температуру перегрева (T_{max}) на 35 градусов. (до 946°C, но со снижением концентрации H₂ на 4.3% до 21.9% и ростом концентрации CH₄ на 1.5% на выходе при 27 мм длине блока), при дальнейшем увеличении NiO/(Ni+NiO) свыше 28.1% (NiO=370 нм) наблюдается рост T_{max} (рис.1). Наблюдаются зависимости: чем выше T_{max} , тем выше температура выхода и выше концентрации H₂ и CO и ниже концентрация CH₄ на выходе. Сканы поверхности каналов блоков после реакции демонстрируют наличие зон различных цветов по длине каталитических блоков (рис. 2), что связано с различной толщиной окисной пленки NiO на поверхности Ni в этих зонах [14], значения NiO/(Ni+NiO) были вычислены по данным исследования этих зон методом СЭМ с локальным элементным анализом EDS. С увеличением толщины слоя NiO удлиняется зона 2 с низкой долей окисленного никеля ($\approx 4\%$ ат.) (рис. 2), достигнув у блока №6 наибольшей длины среди испытанных образцов (зона 2 на 6-7 мм длиннее, чем у блоков №1,2). Это частично коррелирует с изменением вида температурного профиля блоков №5,6 (рис. 1), у которых длина горячего пятна увеличилась на 1-3 мм (до 5-6 мм и при этом температурные профили стали более пологими из-за увеличения температуры

выхода) по сравнению с блоками №1-4 (в которых длина горячего пятна неизменна $\approx 3-4$ мм).

По данным ртутной порометрии и СЭМ, исходный пористый Ni имеет только поры в диапазоне транспортных пор радиусом 0.3-5.0 мкм, а образование оксидной пленки в результате окисления п-Ni сужает транспортные поры и снижает их объем. Катализаторы после реакции имеют различные объемы транспортных пор и малых пор радиусами 10-150 нм. Малые поры образованы в процессе восстановления оксидной пленки NiO на поверхности п-Ni [11, 12] (что значительно увеличивает удельную поверхность восстановленного п-Ni), а также являются порами нанесенного MgO.

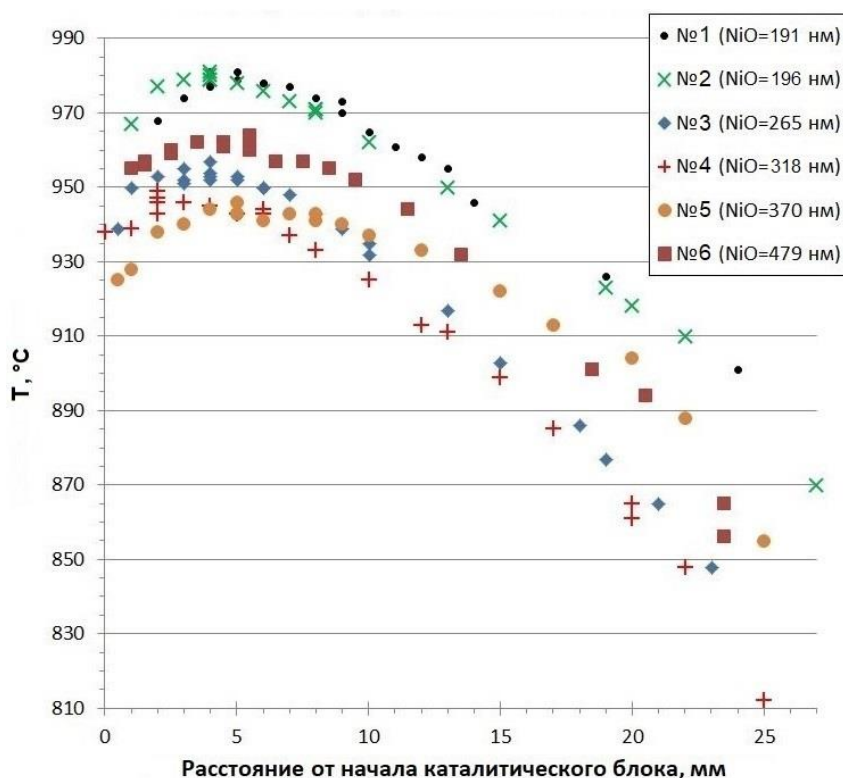


Рис. 1. Профили температуры твердой поверхности каталитических блоков с различным NiO (на рисунке указана толщина абсолютно непористой пленки NiO) полученным окислением п-Ni до испытания и количеством $\text{MgO} = 4.3 \pm 0.1\%$ в процессе реакции.

Продемонстрирована стабильная работа с умеренной $T_{\text{max}} = 990^\circ\text{C}$ катализатора №1 в течение 60 ч при $u = 0.73$ м/с ($\text{GHSV} = 109\,600\text{ ч}^{-1}$), затем 22 ч — при $u = 0.44$ м/с ($\text{GHSV} = 66\,300\text{ ч}^{-1}$), выполнено 12 операций пуска/остановки реактора. По данным СЭМ с EDS-картированием до и после ресурсного испытания, MgO нанесен на поверхности носителя достаточно равномерно и плотно, без избытков в транспортных порах. После ресурсного испытания дериватографический анализ показал очень низкие значения сажеобразования — 0.015 мас.% в начале блока и 0.010 мас.% в конце блока.

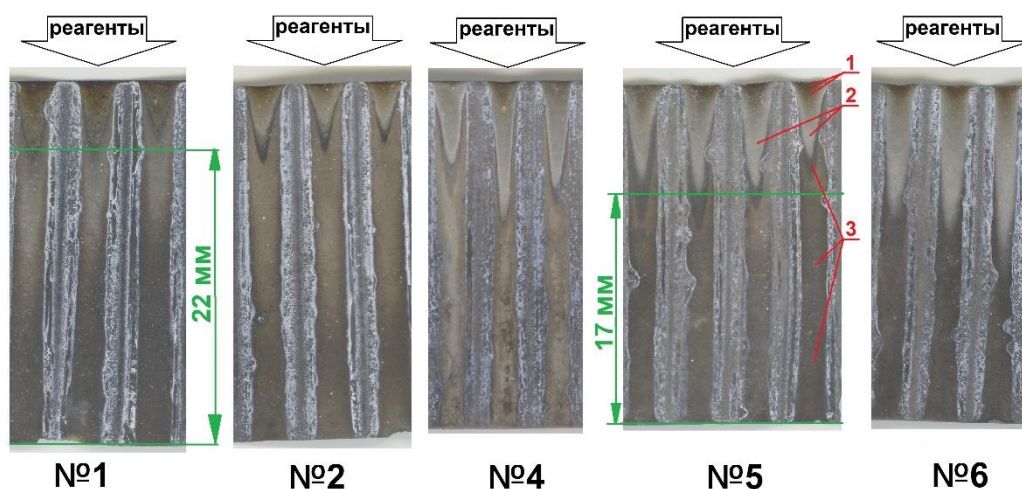


Рис. 2. Сканы разверток лент каналов разных каталитических блоков после испытаний с различными длинами окисных зон 1,2. По данным СЭМ+EDS значение $\text{NiO}/(\text{Ni}+\text{NiO})$: зона 1 — 22-41 ат.%, (в разных точках зоны), зона 2 — 4 ат.%, зона 3 — 0 ат.%

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011390009-1). Исследования физическими методами анализа выполнены с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Национальный центр исследования катализаторов»

Литература

1. Dybkjær I., Aasberg-Petersen K. Can. // J. Chem. Eng. 2016. V. 94. P.607.
2. Kirillov V.A. et al. // International Journal of Hydrogen energy. 2012. V. 37. P. 16359.
3. Beretta A., Donazzi A., Groppi G., Maestri M. et al. // Catalysis. 2013. V. 25. P.1.
4. Enger B.C., Lodeng R., Holmen A. // Applied Catalysis A: General. 2008. V. 346. P.1.
5. Urasaki K. et al. // Catalysis Today. 2018. V. 299. P. 219.
6. Lee T.H. et al. // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 2022. V. 110. P. 178.
7. Choudhary V.R., Uphade B.S., Mamman A.S. // Journal of Catalysis. 1997. V. 172. P.281.
8. S. Tang, J. Lin, K.L. Tan. // Catal. Lett. 1998. V. 51. P.169.
9. Hu Y.H., Ruckenstein E. // Appl. Catal. A.: General. 1999. V. 183. P.85.
10. Brayko A.S. et al. // Materials Letters. 2019. V. 236. P. 264.
11. Kharchenko Ye. et al. // Applied Nanoscience. 2020. V. 10. P.4535.
12. Manukyan K. V. et al. // J. Phys. Chem. C. 2015. V. 119. P.16131.
13. Gulbransen E. A., Andrew K. F. // Journal of Electrochemical Society. 1954. V. 101. P.128.
14. Рябухин А.Г., Новоселова Е.Г., Самарин И.М. // Вестник ЮУрГУ. 2005. № 10. С. 34.

РЕЖИМ ДИСТРИБЬЮТОРА НА МЕМБРАННЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Макаров А.С., Филимонов М.Е., Скудин В.В.

DISTRIBUTOR MODE ON MEMBRANE CATALYSTS

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва

Кафедра химической технологии природных энергоносителей и углеродных материалов

E-mail: 203327@muctr.ru

Мембранные катализаторы обладают возможностью влияния на скорость химических превращений путем воздействия при определенных условиях на процессы транспорта реагентов в поровой структуре. Интенсификация процессов взаимодействия в них достигается благодаря активированному массопереносу, который индуцируется тангенциальным градиентом температуры в поровых каналах каталитического слоя [1-3].

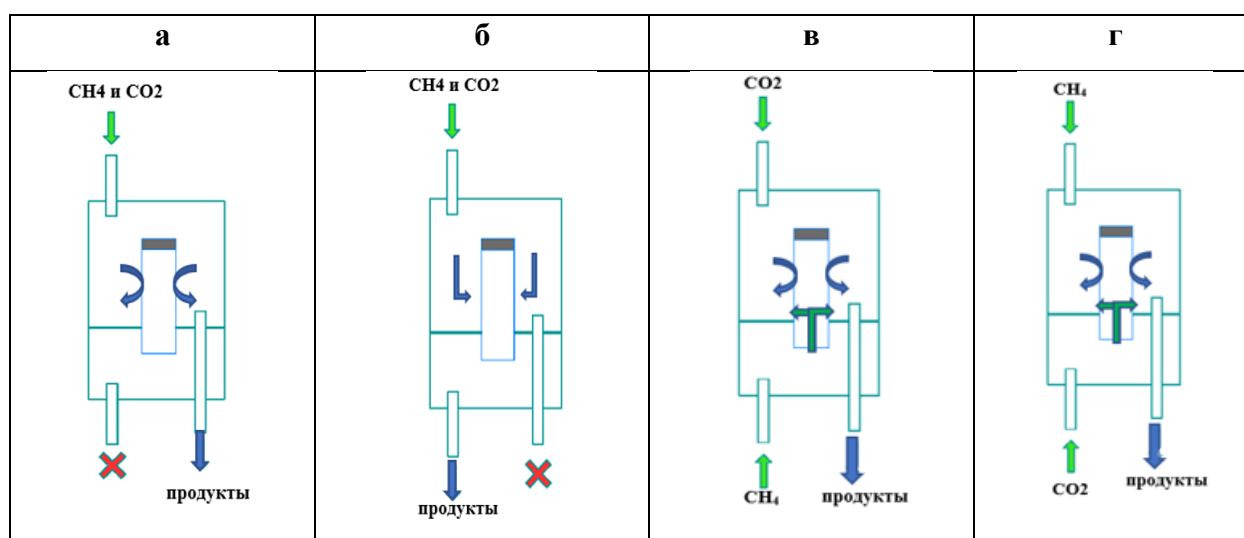


Рис. 1. Режимы работы реактора с мембранным катализатором на примере УКМ: а) диффузионный контактор; б) принудительный контактор; в) дистрибьютор, распределяемый компонент — CH_4 ; г) дистрибьютор, распределяемый компонент — CO_2 .

Возникающая в поровых каналах микроциркуляция существенно расширяет возможности управления и обеспечивает многообразие режимов работы мембранного каталитического реактора. Одним из наименее изученных режимов работы реактора является режим дистрибьютора. Этот режим отличается тем, что в предельном случае реагенты могут поступать в реактор и на каталитическую поверхность отдельно. При этом, распределяемый компонент во всех экспериментах подавали во внутренний объем мембранного катализатора (МК). На рис. 1 в и г представлены варианты полностью отдельной подачи реагентов углекислотной конверсии метана на МК. В данном исследовании проводится кинетическое сравнение режима дистрибьютора с одним из

режимов контактора (рис. 1 а). В этом режиме реакционная смесь попадает на каталитическую поверхность, омывая ее снаружи, в отличие от режима принудительного транспорта реагентов, в котором применяется избыточное давление смеси (рис. 1 б).

Полностью раздельная подача реагентов на мембранный катализатор является граничным режимом, определяющим возможности воздействия на массообменные процессы в мембранном реакторе. Целью данного исследования является определение влияния раздельной подачи реагентов на константы скоростей промежуточных стадий в углекислотной конверсии метана (УКМ).

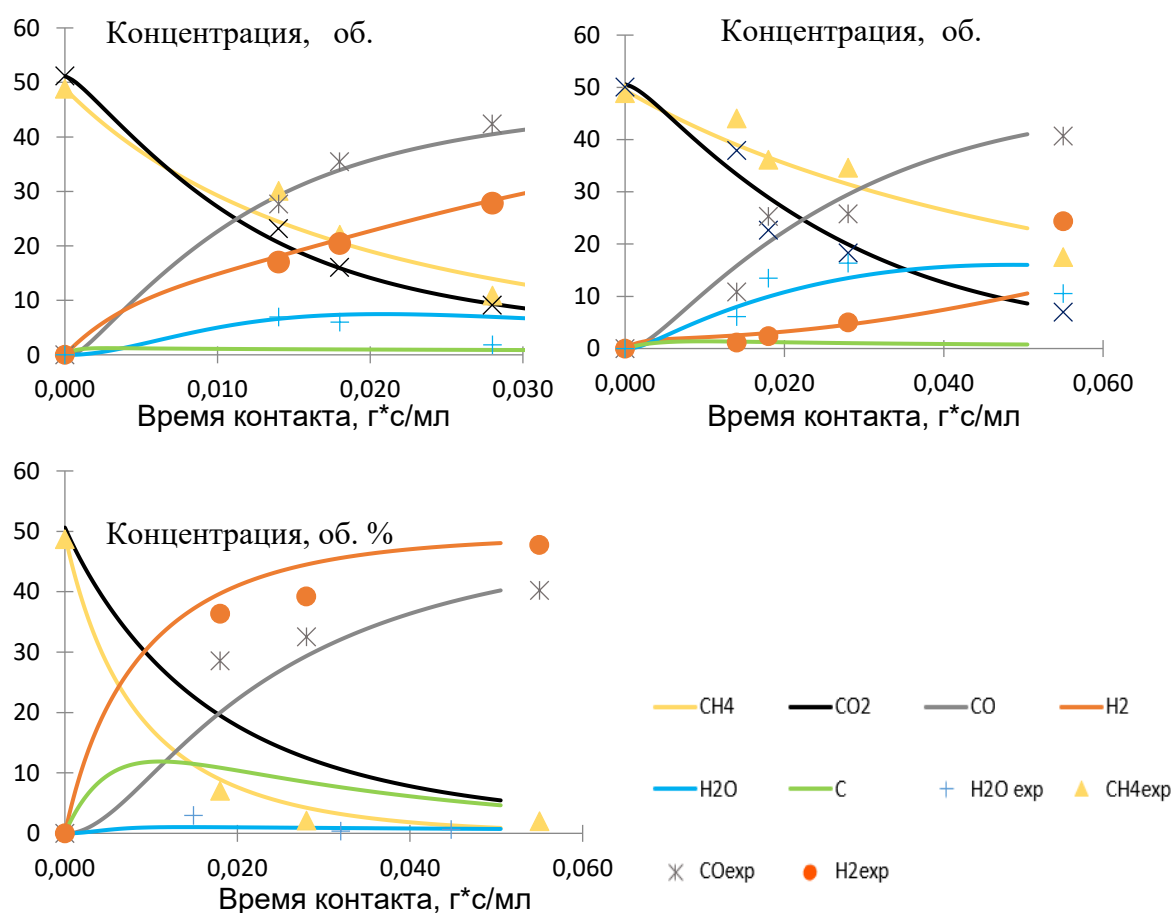
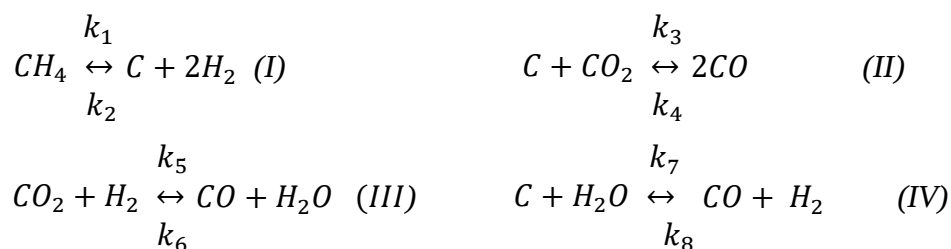


Рис. 2. Зависимость концентрации веществ от времени контакта при 850°C и соотношении реагентов $\text{CH}_4:\text{CO}_2 = 1:1$, активный компонент мембранного катализатора — Mo_2C : а) диффузионный контактор; б) дистрибьютор, распределяемый компонент — CH_4 ; в) дистрибьютор, распределяемый компонент — CO_2 .

Кинетическая схема промежуточных стадий, по которой обрабатывался представленный на рис. 2 эксперимент, включает четыре реакции. К схеме УКМ для традиционных катализаторов добавлена реакция паровой газификации углеродных

отложений (IV), которая конкурирует на мембранных катализаторах с углекислотной газификацией (II).

Кинетическая схема реакций УКМ на мембранных катализаторах:



Используя математическое описание этой кинетической схемы были найдены константы прямых и обратных реакций, которые представлены в табл. 2.

Таблица 2. Константы скоростей промежуточных реакций

Реакция	Константа скорости, $\frac{\text{см}^3 \text{ (ст. усл.)}}{\text{г} \cdot \text{с}}$	Режим в реакторе		
		Диффузионный Контакттор	Дистрибьютор, распределяемый компонент — CH_4	Дистрибьютор, распределяемый компонент — CO_2
$CH_4 \leftrightarrow C_s + 2H_2$	$k_1 \rightarrow$	29	9	65
	$k_2 \leftarrow$	0.0	0.0	0.0
$C_s + CO_2 \leftrightarrow 2CO$	$k_3 \rightarrow$	20	5	0.9
	$k_4 \leftarrow$	0.0	0.0	0.0
$CO_2 + H_2 \leftrightarrow CO + H_2O$	$k_5 \rightarrow$	1.8	9	0.3
	$k_6 \leftarrow$	1.5	1	0.6
$C_s + H_2O \leftrightarrow CO + H_2$	$k_7 \rightarrow$	15	10	20
	$k_8 \leftarrow$	0.0	0.0	0.0

В режиме диффузионного контактора все промежуточные гетерогенные реакции необратимы, а константы обратной реакции водяного газа (III) подтверждают ее обратимость. В этом режиме обратная реакция водяного газа протекает вблизи равновесия. Реакции газификации углеродных отложений диоксидом углерода в обоих режимах дистрибьютора оказались ниже той же константы в режиме контактора и заметно уступают по величине соответствующим константам паровой газификации. При этом последние в режиме дистрибьютора имеют величины того же порядка, что и в контакторе. Таким образом, режимы дистрибьютора снижают вклад продуктов

углекислотной газификации углеродных отложений, сохраняют вклад паровой газификации, способствуя достижению эквимольного соотношения моноксид углерода: водород.

Отличительной особенностью режима дистрибьютора с распределением CO_2 является подавление реакции водяного газа и возможность накопления углерода. Использование мембранного реактора с раздельной подачей реагентов позволяет управлять составом получаемых продуктов, что даёт ему значительные преимущества по сравнению с обычным реактором с традиционным слоем катализатора.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (FSSM-2023-0004).

Литература

1. Gavrilova, N.N.; Sapunov, V.N.; Skudin, V.V. Intensification of dry reforming of methane on membrane catalyst. // Chem. Eng. 2019. V. 374. P. 983—991.
2. Gavrilova, N.N.; Gubin, S.A.; Myachina, M.A.; Skudin, V.V. Transport reagents through the pore structure of a membrane catalyst under isothermal and non-isothermal conditions. // Membranes. 2021. V. 11. P. 497.
3. Gavrilova, N.; Gubin, S.; Myachina, M.; Sapunov, V.; Skudin, V. Intensification of Dry Reforming of Methane on Membrane Catalyst: Confirmation and Development of the Hypothesis. // Membranes. 2022. V. 12. P. 136.

КОНВЕРСИЯ МЕТАНА ПРИ ПЛАЗМЕННОМ ПИРОЛИЗЕ УГЛЕКИСЛЫМ ГАЗОМ

Обрывалин М.В.^{1,2}, Денисов Ю.С.^{1,2}, Субботин Д.И.^{1,2}

METHANE CONVERSION IN A CARBON DIOXIDE PLASMA ASSISTED PYROLYSIS

¹ *Институт Электрофизики и Электроэнергетики РАН, Санкт-Петербург*

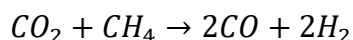
E-mail: maxim.obryvalin2@gmail.com

² *Санкт-Петербургский государственный Технологический Институт
(Технический Университет), Санкт-Петербург*

Водород (H₂) является одним из крупнейших и важнейших продуктов химической промышленности, этот газ используется в промышленности для производства спиртов и других органических соединений, в процессе производства аммиака, а также в качестве источника энергии.

Основными методами производства водорода являются каталитический реформинг природного газа, газификация ископаемого топлива, частичное окисление природного газа, электролиз воды. Самый распространенный и используемый метод — это паровая конверсия метана, продуктом которого является смесь водорода и угарного газа — синтез газ, высокой чистоты. Несмотря на это, метод имеет свои недостатки, так как требует высокую входную температуру водяного пара, высокая температура также приводит к высокому термическому влиянию на катализатор, с его последующим отравлением.

С точки зрения экологии, в процессе паровой конверсии также выделяется побочный продукт — углекислый газ, который является парниковым газом. Однако, сам углекислый газ может быть использован для получения синтез газа:



Важно заметить, что данная реакция является крайне эндотермичной, что вызывает нужду в дополнительной энергии, которая может быть решена плазмохимическим путем. Значительное количество исследований было проведено на эту тему[1, 2]. Однако существует недостаток данных по зависимости электрических параметров плазмотрона и свойств получаемого таким путем синтез-газа. Такие зависимости были измерены экспериментально, для этого был использован плазмотрон переменного тока. При этом учитывалось разделение удельного расхода газа на 2 зоны: приэлектродную и непосредственно в зону дуги.

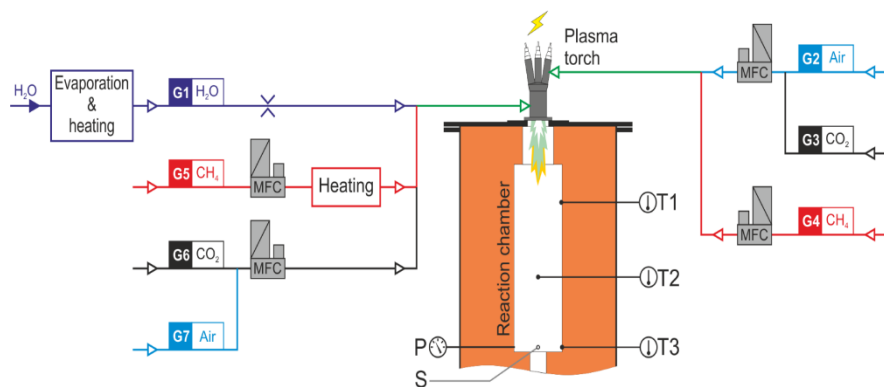


Рис. 1. Общая схема эксперимента

Стоит заметить, что повышение содержания водорода в плазме приводит к возрастанию мощности плазматрона, ввиду значительных значений теплоемкости и теплопроводности водорода. В связи с тем, что в представленном эксперименте мощность источника тока значительно превышает значения мощности плазматрона, любое изменение в энергозатратах плазматрона связано только с изменением электропроводности дуги. В качестве переменных параметров использовался удельный расход углекислого газа. Было замечено, что при увеличении расхода углекислого газа повышается мощность плазматрона в связи с образованием большего количества водорода. Суммарное количество реагентов было взято в стехиометрическом соотношении. Особый интерес представляли энергозатраты при разных значениях удельного расхода газов: при возрастании удельного расхода углекислого газа в приэлектродную зону энергозатраты плазматрона снижаются при суммарном количестве $6.9 \text{ гCO}_2/\text{с}$: для массового расхода в приэлектродной зоне $3.2 \text{ гCO}_2/\text{с}$ значения мощности составляли 123.4 кВт , а для $3.7 \text{ гCO}_2/\text{с}$ — 116.1 кВт . Следует отметить, что при пересчете на тепловую мощность (с учетом теплового КПД плазматрона) равновесный состав плазмы практически не зависит от мощности, однако возрастает среднемассовая температура компонентов системы. Такое повышение температуры свидетельствует о повышении электропроводности плазменной дуги.

Таблица 1. Равновесный состав H_2 и CO , а также значения средней температуры и электропроводности дуги при разной тепловой мощности плазматрона.

№	Равновесный состав H_2	Равновесный состав CO	Тепловая мощность, кВт	Средняя температура, К	Электропроводность дуги, См
1	50.47	48.46	117.2	2970	0.0364
2	50.47	48.47	114.6	2990	0.0365
3	50.47	48.47	113.6	3000	0.0375
4	50.47	48.48	112.7	3010	0.0377

5	50.48	48.48	110.3	3130	0.0383
---	-------	-------	-------	------	--------

Из-за того, что электропроводность дуги может зависеть только от объема и концентрации водорода, но не от доли углекислого газа, подаваемого в приэлектродную зону, то единственный переменный параметр для электропроводности плазмы — это количество водорода в приэлектродной зоне. Однако это количество можно изменить с помощью изменения удельного расхода углекислого газа в приэлектродной зоне плазмотрона. Таким образом электропроводность плазмы позволяет оценивать количество водорода в плазмохимическом процессе, и наоборот.

Литература

1. Ming-wei Li, Gen-hui Xu, Yi-ling Tian *et al.* // J. Phys. Chem. A. 2004. V. 108(10). P. 1687—1693.
2. Se M.Ch., Yong Ch.H., Dae H.Ch. // Journal of CO₂ Utilization. 2017. V. 19. P. 221—229.

**СИНТЕЗ УГЛЕРОДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ-НАНОСТРУКТУР С
ПОЛУЧЕНИЕМ ВОДОРОДСОДЕРЖАЩЕГО ГАЗА ПРИ РАЗЛОЖЕНИИ
КОМПОНЕНТОВ ПОПУТНОГО НЕФТЯНОГО ГАЗА**

Скворцова Ю.М., Егорова Е.В.

**SYNTHESIS OF CARBON NANOSTRUCTURE-CATALYSTS WHEN
OBTAINING HYDROGEN-CONTAINING GAS FROM THE DECOMPOSITION OF
ASSOCIATED PETROLEUM GAS COMPONENTS**

*Российский технологический университет РТУ МИРЭА, Институт тонких
химических технологий имени М.В. Ломоносова, Москва*

E-mail: gla1903@gmail.com

В начале 21 века стала очевидной угроза глобального изменения климата, вызванного массовыми эмиссиями парниковых газов. По мере роста обеспокоенности этой проблемой, растет давление мировых ключевых стейкхолдеров на крупные компании с требованиями обеспечить немедленные действия, адекватные масштабам данной угрозы. Впрочем, мировое сообщество уже сейчас предпринимает меры по декарбонизации (сокращение выбросов диоксида углерода), активно развиваясь в данном направлении. Для нефтегазовой индустрии столь же особенно актуально сокращение выбросов метана, помимо диоксида углерода, который вызывает более сильный парниковый эффект. В таких условиях перспективы дальнейшего роста нефтегазового сектора напрямую зависят от способности к утилизации выбросов и декарбонизации [1].

Эмиссия нефтегазового сектора составляет примерно от 12 до 16% от всех выбросов топливно-энергетического сектора по различным оценкам [2]. Выбросы обусловлены в основном сжиганием ископаемых видов топлива и утечками легких углеводородных газов (метана и попутного нефтяного газа — ПНГ) при добыче и транспортировке углеводородного сырья. Также уровень эмиссии сильно зависит от типа добываемой нефти: очевидно, что легко извлекаемая нефть, добываемая традиционными технологиями, будет иметь уровень выбросов парниковых газов сильно ниже, чем при добыче высоковязкой, сверхтяжелой нефти в пересчете на эквивалент CO₂. Огромный вклад в эмиссию парниковых газов вкладывают утечки метана при добыче, транспортировке и переработке нефти, а так же при сжигании попутного нефтяного газа (ПНГ — побочный продукт добычи), поскольку на факеле не утилизируется весь метан — часть его неизбежно выбрасывается в атмосферу. ПНГ сжигается, в основном, по экономическим причинам: невыгодно строить необходимую инфраструктуру на месторождении, а его транспортировка связана с инженерными затруднениями, высокими капитальными затратами и слабым экономическим эффектом.

Учитывая вышесказанное, очень эффективным и экономически привлекательным способом сокращения уровня эмиссии может стать монетизация метана и ПНГ путём целевого использования вместо их выбросов и непродуктивного сжигания [3].

Самым эффективным способом целевого применения метана и компонентов ПНГ может стать комбинированное применение различных технологий на одной площадке. В рамках экспериментальной работы исследовалось использование компонентов ПНГ (метан и пропан-бутановая фракция — как компоненты попутного нефтяного газа) при получении углеродсодержащих катализаторов, эффективных в процессах облагораживания (апгрейдинга — улучшения физико-химических характеристик) сверхтяжелой битуминозной нефти в легкую синтетическую нефть, с одновременным получением водородсодержащего газа (ВСГ) как побочного продукта синтеза катализатора. ВСГ в данном случае относится к низкоуглеродным энергоносителям, также является необходимой составляющей для любого нефтеперерабатывающего завода (НПЗ) в процессах гидроочистки, гидрокрекинга, гидрогенизационных каталитических процессов на установках производства топлива с высокoэкологическими характеристиками стандарта Евро 5.

Процесс разложения компонентов ПНГ для синтеза углеродных катализаторов проводился на лабораторной установке термoкаталитического разложения газообразных углеводородов на никель- и кобальтсодержащем мелкодисперсном порошке в диапазоне температур 600—750°C и при атмосферном давлении. В процессе при разложении пропускаемого через реактор углеводородного (УВ) газа образуется водородсодержащий отходящий газ, содержание водорода в котором в зависимости от температуры колеблется от 20 до 60 об.%. Хроматографический анализ показывает, что при разложении пропан-бутановой фракции (ПБФ) компонентный состав такого УВ газа состоит из (помимо водорода) метана, этана, пропана, а также небольшого количества олефинов C₂-C₃ и C₄. При разложении чистого метана процентное содержание водорода в отходящем газе повышается, поскольку бoльшая часть метана разлагается в процессе на каталитически активной грани частицы металла, а также в газе изначально отсутствуют C₂+

В результате 8-часового эксперимента получается катализатор в виде черного мелкодисперсного порошка.

Данные катализаторы исследовали при помощи рентгенофазового анализа на дифрактометре (HZG-4, 35kV, 20mA, медное излучение, графитовый плоский

монокроматор, кварцевая кювета). В результате при интерпретации полученных данных можно сказать, что в полученной структуре присутствовали сильные отражения типа 00.2, 0.01 и hk.0, что говорит о смеси графита (аморфного и строго структурированного) и углеродно-волоконистых наноструктур.

В процессе облагораживания (апгрейдинга) тяжелой высоковязкой нефти данные образцы проявляют выраженные каталитические свойства, позволяя получать легкие продукты (облегченную синтетическую нефть) со сниженными в более чем 2 раза плотностью и вязкостью, с пониженным содержанием серы (обессеривание более чем на 70%) и средней молекулярной массой (снижение более чем в 2—3 раза), что свидетельствует о более чем эффективном облагораживании тяжелого нефтяного сырья. Мировой опыт показал [4], что тяжелые битуминозные нефти необходимо облагораживать непосредственно на нефтедобывающем промысле, поскольку вторичные процессы переработки тяжелого сырья не являются экономически привлекательными, а транспортировка тяжелых нефтей сопряжена с большими инженерно-техническими сложностями и весьма высокими капитальными затратами [5]. Но при такой технологии апгрейдинга углеродными катализаторами полученные жидкие продукты (облегченная синтетическая нефть) легко поддаются транспортировке и углубленной переработке традиционными методами на НПЗ, ранее недоступными из-за экстремально непригодных для переработки характеристик тяжелой битуминозной нефти. Также не менее важно отметить, что при отсутствии у углеродного катализатора носителя — в составе получаемых жидких продуктов нет и не может быть побочных примесей, кроме исходного металла и углеродных наноструктур.

Также в процессе каталитического жидкофазного крекинга тяжелой нефти образовывался углеводородный (УВ) газ, состоящий, в основном, из водорода (до 50%), метана (до 17%), олефинов и C_4 . При извлечении из УВ газа ценных для нефтехимического синтеза продуктов, возможно использовать олефины для получения полимеров, а бутаны C_4 в процессе олигомеризации. Теплотворная способность такого газа близка или превышает ($30\text{—}50 \text{ МДж/м}^3$) теплотворную способность природного газа (31.8 МДж/м^3), что позволяет использовать его в качестве топливного на НПЗ, обуславливая долю его автономности.

Таким образом, важно отметить, что при комбинировании утилизации ПНГ, получении эффективных катализаторов и облагораживании тяжелого нефтяного сырья (поскольку проблема исчерпания традиционных легких нефтей и переработки тяжелых стоит столь же остро для нефтедобывающей отрасли) возможно не только

утилизировать, но и получать не менее ценные продукты для дальнейшего использования: водородсодержащий газ, углеродные катализаторы для облагораживания нефти и светлые нефтепродукты, пригодные для транспортировки и дальнейшей углубленной переработки на площадке НПЗ.

Литература

1. Ильинский, А.А. Декарбонизация нефтегазового комплекса: приоритеты и организационные модели развития. // Север и рынок: формирование экономического порядка. 2022. №1. С. 33—46.
2. Gütschow J., Jeffery L., Gieseke R. et al. The PRIMAP-hist national historical emissions time series (1850-2017). GFZ Data Services. 2019. V.2.1.
3. Декарбонизация в нефтегазовой отрасли: международный опыт и приоритеты России / Под ред.: Т. Митрова, И. Гайда // МШУ «Сколково». 2021. 158с.
4. <https://xn--80aaigboe2bzaiqs7i.xn--p1ai/termakat-2019-2/> [электронный ресурс] (дата обращения 13.09.2023)
5. Надиров Н.К., Ширинских А.В. и др. Новое в подготовке тяжелой нефти к переработке. // Вестник Евразийской науки. 2019. №3. С. 9.

**ПЕРЕРАБОТКА МЕТАНА В АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ И
ВОДОРОД**

Рудяк К.Б., Кулик А.В., Михайлов М.Н., Королев Е.В.

METHANE CONVERSION TO AROMATIC HYDROCARBONS AND HYDROGEN

ООО «РН-ЦИР,

Российская Федерация, 119333 Москва, Ленинский проспект, 55/1 стр.2

E-mail: KorolevEV@rdc.rosneft.ru

**ПЕРЕРАБОТКА МЕТАНА И УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА В ЦЕННЫЕ ПРОДУКТЫ
МЕТОДОМ КАТАЛИЗА В ПЛАЗМЕ**

Голубев О.В., Ильчук П.С., Максимов А.Л.

**METHANE AND CARBON DIOXIDE TRANSFORMATIONS INTO VALUABLE
PRODUCTS BY PLASMA CATALYSIS METHOD**

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва

E-mail: golubev@ips.ac.ru

Накопление парниковых газов в атмосфере Земли в последние десятилетия стало одной из важнейших экологических проблем в связи с глубоким влиянием газов на атмосферу и климат планеты. Парниковые газы (CO_2 , CH_4 , N_2O , водяной пар) играют важнейшую роль в регулировании температуры Земли за счет парникового эффекта, однако деятельность человека значительно увеличила концентрацию этих газов, что привело к нарушению равновесия в природной климатической системе. Исходя из этого, снижение вредного воздействия парниковых газов путем их переработки является важной и актуальной задачей для ученых.

Перспективной является совместная переработка углекислого газа и метана с получением ценных продуктов. Одним из основных методов совместной переработки является процесс углекислотного риформинга метана, в результате которого получают синтез газ с соотношением $\text{H}_2:\text{CO} = 1:1$. Из образующегося синтез-газа в дальнейшем получают жидкие углеводороды по методу Фишера-Тропша, а также метанол, аммиак и другие соединения. Термокаталитический углекислотный риформинг метана, однако, имеет ряд ограничений. Реакция является эндотермической и требует повышенных температур для эффективного протекания. Также распространенной проблемой является отложение углерода, который может накапливаться на поверхности катализатора, что приводит к его дезактивации [1]. Поэтому для предотвращения отложения углерода и сохранения каталитической активности в течение длительного времени (стабильности) важны состав катализатора и конструкция реактора.

Одним из способов преодоления указанных ограничений является плазменно-каталитический подход [2]. Этот процесс объединяет преимущества плазменных технологий и катализа для повышения эффективности и селективности реакции риформинга. Плазма активирует молекулы реагентов, повышая их реакционную способность и снижая энергетический барьер для протекания реакций. Присутствие катализатора способствует повышению общей эффективности реакции за счет активных центров адсорбции и активации молекул. Кроме того, плазма способствует регенерации

катализатора путем удаления осажденных углеродных частиц, что продлевает срок его службы.

В данной работе изучался процесс плазменно-каталитического углекислотного риформинга метана в реакторе с барьерным разрядом (рис.1) в присутствии никель- и медьсодержащих катализаторов, нанесенных на цеолитные и мезопористые носители. Показано, что, в присутствии цеолитсодержащих катализаторов, конверсия CH_4 увеличивается до 31%, однако конверсия CO_2 изменяется незначительно. Основными продуктами реакции являлись CO , H_2 , и C_2H_6 , а также оксигенаты: метанол и ацетон.

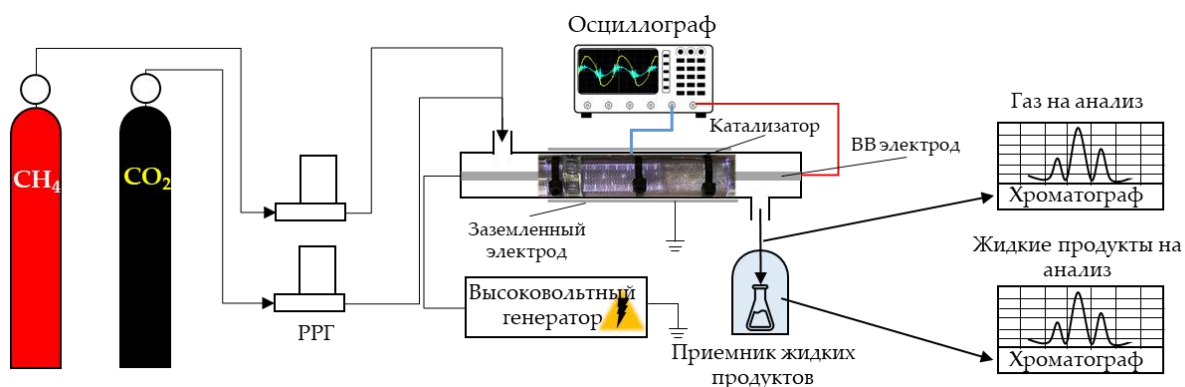


Рис. 1. Схема плазменно-каталитической установки для углекислотного риформинга метана.

Работа выполнена за счет средств Российского Научного Фонда (Соглашение № 22-79-00259).

Литература

1. Hussien A.G.S., Polychronopoulou K.A. // Nanomaterials. 2022. V. 12. P. 3400.
2. Mehta P., Barboun P., Go D.B. et al. // ACS Energy Lett. 2019. V. 4. P. 1115—1133.

КОНВЕРСИЯ CH₄ В СИНТЕЗ-ГАЗ НА ЦЕРИЙСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Либерман Е.Ю., Косарева Е.О., Грунский В.Н., Конькова Т.В.
CONVERSION OF CH₄ TO SYNTHESIS GAS ON CERIUM-CONTAINING
CATALYSTS

*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
Москва*

E-mail:liberman.e.i@muctr.ru

Церийсодержащие композиции являются перспективными каталитическими системами для процесса переработки метана в синтез-газ. В отличие от применяемых в промышленных катализаторов Ni/Al₂O₃ для церийсодержащих материалов характерно устойчивость к сажеобразованию, что позволяет увеличить их срок эксплуатации. Несомненным преимуществом является проявление собственной каталитической активности благодаря наличию редокс-перехода Ce⁺³/Ce⁺⁴ и высокой мобильности кислорода. Одним из путей повышения активности диоксида церия является допирование ионами d- и f- элементов, что приводит к образованию твердых растворов замещения, обладающих более высокой активностью в реакции окисления парциального окисления метана в синтез-газ и дожига сажи.

Твердые растворы замещения Ce_{0.9}Zr_{0.05}Sn_{0.05}O₂, Ce_{0.9}Zr_{0.05}Mn_{0.05}O₂ синтезировали методом соосаждения. Осадки подвергали «старению» в течение 60 мин, затем тщательно промывали на вакуум-фильтре, сушили при 90°C в течение 20 ч, прокаливали при 550°C в течение 2 ч. Нанесение никеля проводили пропиткой по влагоемкости. Затем образцы сушили, прокаливали при температуре 550°C в течение 2 ч и восстанавливали в протоке газовой смеси Ar+H₂, содержание водорода в которой составляло 10 об.%. Содержание никеля составило 20% в пересчете на металл. В качестве образцов сравнения использовали образцы, в которых в качестве носителей использовали CeO₂ и γ-Al₂O₃. Текстульные характеристики синтезированных образцов исследованы методом низкотемпературной адсорбции. Каталитическую активность в реакции кислородной конверсии метана определяли на проточной установке с применением газового хроматографа Chrom-5. Модельная смесь имела следующий состав: CH₄ (3 %), O₂ (1 %), N₂ — баланс.

Согласно результатам рентгено-флуоресцентного анализа (РФЛА), состав синтезированных образцов соответствует заданному.

Наибольшую активность в реакции кислородной конверсии метана проявили катализаторы Ni/Ce_{0.9}Zr_{0.05}Sn_{0.05}O₂ и Ni/Al₂O₃. Никельалюминиевый катализатор демонстрирует высокую активность: конверсия 94% достигается при температуре 580°C,

но затем снижается вследствие спекания. В то время как $\text{Ni/Ce}_{0.9}\text{Zr}_{0.05}\text{Sn}_{0.05}\text{O}_2$ достигает 100%-ной конверсии при 660°C . Наименее активным является катализатор Ni/CeO_2 , максимальная степень окисления метана 75% при 630°C , что свидетельствует о целесообразности синтеза твердых растворов на основе CeO_2 . Введение марганца в состав каталитической системы практически не влияет на каталитическую активность $\text{Ni/Ce}_{0.9}\text{Zr}_{0.05}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$, а именно, при 610°C была достигнута конверсия только 79%, после чего наблюдается снижение активности, что, по-видимому, обусловлено протекающим процессом спекания.

Удельная поверхность образца $\text{Ni/Ce}_{0.9}\text{Zr}_{0.05}\text{Sn}_{0.05}\text{O}_2$ составляет $20.1 \text{ м}^2/\text{г}$, после проведения каталитического испытания наблюдается снижение до $17.1 \text{ м}^2/\text{г}$. В то время как удельная поверхность $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ — $127.5 \text{ м}^2/\text{г}$ практически в 7.5 раз больше удельной поверхности $\text{Ni/Ce}_{0.9}\text{Zr}_{0.05}\text{Sn}_{0.05}\text{O}_2$, что объясняет высокую активность при относительно низкой температуре. Однако после проведения опыта его пористая структура претерпевает значительные изменения: суммарный объем пор увеличивается с 0.233 до 0.378 мл/г, преобладающий диаметр пор возрастает от 3.6 до 10.9 нм, что является результатом спекания образца. В то время как, показатели $\text{Ni/Ce}_{0.9}\text{Zr}_{0.05}\text{Sn}_{0.05}\text{O}_2$ не претерпевают существенных изменений (табл. 1).

Методом сканирующей электронной микроскопии была исследована морфология самых активных катализаторов: $\text{Ni/Ce}_{0.9}\text{Zr}_{0.05}\text{Sn}_{0.05}\text{O}_2$ и $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ до и после катализа. Размер частиц никеля на поверхности катализатора $\text{Ni/Ce}_{0.9}\text{Zr}_{0.05}\text{Sn}_{0.05}\text{O}_2$ составляет 0.05 мкм, что существенно ниже, чем для образца $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ (0.1 мкм). Наблюдаемый эффект обусловлен кристаллической структурой носителя — церийсодержащего твердого раствора. Для всех образцов наблюдается увеличение размера частиц после катализа, что может быть следствием спекания частиц под воздействием высокой температуры. Для образца $\text{Ni/Ce}_{0.9}\text{Zr}_{0.05}\text{Sn}_{0.05}\text{O}_2$ характерно сохранение более высокой дисперсности никеля. После проведения каталитического теста на поверхности $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ наблюдается укрупнение частиц до 0.25 мкм. В то время как для $\text{Ni/Ce}_{0.9}\text{Zr}_{0.05}\text{Sn}_{0.05}\text{O}_2$ наряду с крупными частицами (0.25 мкм) отмечается присутствие большого количества более мелких сферических частиц размером менее 0.1 мкм.

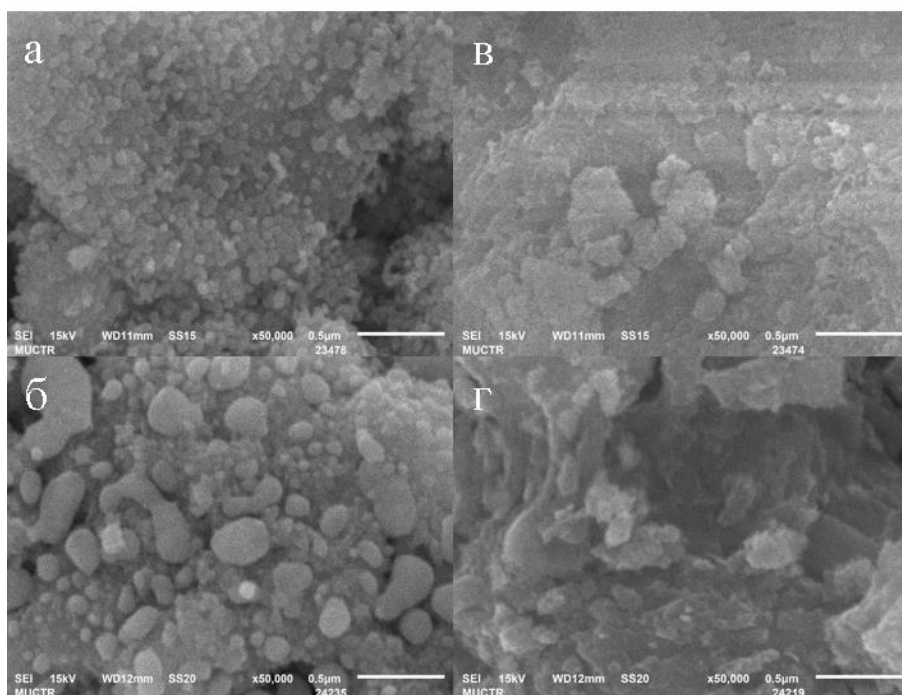


Рис. 1. Микрофотографии СЭМ: а) $\text{Ni/Ce}_{0.9}\text{Zr}_{0.05}\text{Sn}_{0.05}\text{O}_2$ до катализа; б) $\text{Ni/Ce}_{0.9}\text{Zr}_{0.05}\text{Sn}_{0.05}\text{O}_2$ после катализа; в) $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ до катализа; г) $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ после катализа

Таким образом, проведенные исследования показали целесообразность применения церийсодержащих твердых растворов для процесса кислородной конверсии метана.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (FSSM-2023-0004 «Научные основы катализа системами на базе переходных металлов перспективных окислительно-восстановительных реакций селективного превращения углеводородов и кислородсодержащих органических субстратов»).

**КОНВЕРСИЯ МЕТАНА В СМЕСИ С ЭТАНОМ, ПРОПАНОМ И ДИОКСИДОМ
УГЛЕРОДА В СИНТЕЗ-ГАЗ НА ОКСИДНОМЕТАЛЛИЧЕСКОМ
КАТАЛИЗАТОРЕ В СИСТЕМЕ С РАЗДЕЛЬНОЙ ПОДАЧЕЙ СЫРЬЯ И
ОКИСЛИТЕЛЯ**

Герзелиев И.М., Темникова В.А., Максимов А.Л.

**CONVERSION OF METHANE MIXED WITH ETHANE, PROPANE AND CARBON
DIOXIDE INTO SYNTHESIS GAS ON A METAL OXIDE CATALYSTS IN A
SYSTEM WITH SEPARATE SUPPLY OF RAW MATERIALS AND OXIDIZER**

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва

E-mail: mikrukova@ips.ac.ru

Современные способы переработки метана методом парциального окисления в синтез-газ связаны с рядом технологических проблем:

- необходимость дополнительной аппаратуры предреформинга для удаления из попутного нефтяного газа фракций C_2-C_4 ;
- при реализации окислительной конверсии метана с использованием кислорода в качестве окислителя требуются дополнительные капитальные затраты на выделение кислорода из воздуха и организацию взрывобезопасного производства, а при использования воздуха в качестве окислителя в состав продуктов реакции входит балластный азот, который требует дополнительных затрат для его выделения.

Исследования, представленные в настоящем докладе, направлены на реализацию нового принципа окислительной конверсии природного газа в синтез-газ [1]. Предлагаемый подход включает использование решеточного кислорода оксиднометаллической системы для окисления части исходного метана, в результате чего образуются CO_2 и H_2O , и формируется каталитическая система, обеспечивающая превращение смеси CH_4 , CO_2 и H_2O в синтез-газ. Проведение реакции в две параллельные, пространственно разделенные стадии (реакция и регенерация) исключает образование взрывоопасных смесей метан-кислород и позволяет избежать разбавления синтез-газа азотом, который может быть выделен как индивидуальный продукт.

Основное внимание в литературе по окислительной конверсии низших алканов уделено парциальному окислению метана. Количество публикаций с исследованием процесса получения синтез-газа из метана в смеси с этаном, пропаном и диоксидом углерода в синтез-газ значительно меньше.

При окислении этана кислородом при температурах 500—550°C протекает дегидрирование, продукты окисления состоят, в основном, из этилена с примесью продуктов его распада — метана и монооксида углерода [2—5]. При этом конверсия этана составляет 5—10%. При температурах выше 700°C этан конвертируется

полностью. С дальнейшим ростом температуры до 850°C селективность по СО увеличивается, селективность по CH_4 снижается вследствие протекания реакции конверсии метана. Авторы [6] исследовали взаимодействие C_2H_6 с $\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, промотированным Pt, Ru и Rh в интервале температур 250—700°C. В составе продукта наблюдались СО, CO_2 , CH_4 , C_2H_4 и непроконвертированный этан в различных соотношениях в зависимости от температуры и промотора. Парциальное окисление этана также представлено в [7, 8]. Окисление пропана протекает со 100% конверсией уже при 500°C [9]. С ростом температуры селективность по СО и H_2 увеличивается, в то время как селективность по CH_4 и CO_2 снижается. Отношение H_2/CO падает с 2.7 до 1.5. При температурах выше 600°C авторы столкнулись с проблемой закоксовывания кварцевого реактора. Увеличение мольного отношения О/С в сырье приводит к снижению выхода водорода и метана [10]. Схожие результаты при окислении пропана были получены авторами [11, 12]. В [13] представлены результаты совместного парциального окисления метана и этана. С увеличением концентрации C_2H_6 в сырьевой смеси с 8.5% до 25.3% конверсия метана варьируется в пределах 96.8—98.5%, этан конвертируется более, чем на 99.9%, селективность по СО снижается с 94.5% до 91.9%, селективность по CO_2 возрастает с 5.5% до 9.1%, селективность по H_2 незначительно снижается с 99.0% до 98.5%.

В настоящем докладе представлены результаты исследования основных закономерностей превращения метана в смеси с этаном, пропаном и диоксидом углерода в синтез-газ на оксиднометаллическом катализаторе на импульсной лабораторной установке с отдельной подачей сырья и окислителя [14]. Синтезирован ряд микросферических никель-кобальтовых катализаторов с использованием в качестве носителя гамма-оксид алюминия и алюмосиликата. Найдено, что при массовом соотношении катализатор/ CH_4 равным 20 (в диапазоне соотношений катализатор/ CH_4 от 10 до 40) никель-кобальтовый катализатор показывает наилучшие результаты: конверсия метана достигает 92 мас.%, при селективности по водороду 99%, а по монооксиду углерода — 95%. Эксперименты на образце с алюмосиликатном носителе показали, что для него оптимальным соотношением катализатор/ CH_4 является 40. Конверсия по метану составляет 97 мас.%, при селективности по H_2 91%, а по СО — 83%. Исследовано влияние условий проведения реакции конверсии метана с отдельной подачей сырья и окислителя (температура; отношение катализатор/сырье) на концентрацию метана, водорода и оксида углерода в продуктах реакции с применением методов планирования эксперимента. Построена адекватная квадратичная модель зависимости конверсии

метана, концентрации H_2 , CO_x в продуктах реакции от температуры и соотношения катализатор/сырье. На основании полученных моделей определена оптимальная область в поле «соотношения катализатор/сырье - температура», принимая во внимание, что для промышленного применения данного метода получения синтез-газа конверсия и мольное содержания водорода должны быть максимальными. Такая область соответствует температуре 840—850°C и соотношению катализатор/сырье 40. В этих условиях конверсия метана составляет около 95 мас.%, содержание водорода в продуктах реакции 64—65 мол.%, суммарное содержание оксидов углерода в продуктах реакции около 30 мол.%. С учётом полученных данных по выбору оптимального режима работы, проведены эксперименты по конверсии смесей $\text{C}_2\text{H}_6 + \text{CH}_4$, $\text{C}_3\text{H}_8 + \text{CH}_4$, $\text{C}_2\text{H}_6 + \text{CO}_2$ с алюмосиликатным микросферическим носителем, который показал хорошие результаты. Показано, что добавление этана к сырью в пределах до 12 об.% (соответствует усредненному количеству содержания в природном газе месторождений РФ) практически не влияло на его конверсию и выход синтез-газа, этан полностью конвертировался. При дальнейшем росте концентрации этана до 20 об.%, наблюдается некоторое снижение конверсии метана до 89.3 мас.%, однако этан также полностью конвертировался. Мольное отношение H_2/CO с увеличением концентрации C_2H_6 в сырье снижалось с 2.0 до 1.81 в соответствии со стехиометрией реакций парциального окисления метана и этана. Добавление пропана к сырью до 6 об.% несколько снизило конверсию метана и выход синтез-газа, соответственно, до 92.5 мас.% и 84.7 мас.%, дальнейший рост концентрации в смеси этана практически не привел к снижению его конверсии и выхода синтез-газа; наличие пропана в продуктах реакции не наблюдалось. Проведены исследования по конверсии смесей метана и диоксида углерода, аналогичных по составу биогазу, в синтез-газ на оксиднометаллическом катализаторе. С ростом концентрации CO_2 в сырье с 1.5 до 15% конверсия метана находилась на уровне 93—96 мас.%, конверсия диоксида углерода составляла 80—100 мас.%. Концентрация CO в продукте увеличивалась, содержание H_2 снижалось, соответственно, уменьшалось отношение H_2/CO (с 1.9 до 1.2) что говорит о параллельном протекании реакций парциального окисления и углекислотной конверсии метана.

Проведённые исследования показали, что технология окислительной конверсии на оксиднометаллическом катализаторе на установке с отдельной подачей сырья и окислителя позволяет эффективно перерабатывать метансодержащее сырьё различного состава и регулировать мольное отношение H_2/CO в производимом синтез-газе.

Литература

1. Герзелиев И.М., Усачев Н.Я., Попов А.Ю., Хаджиев С.Н. // Нефтехимия. 2012. Т. 52. № 5. С. 339.
2. Colorio G., Vedrine J., Auroux A., Bonnetot B. // Applied Catalysis A: General. 1996. V. 137. P. 55.
3. Liu S., Xiong G., Yang W. et al. // Catalysis Letters. 1999. V.63. P.167.
4. Liu S., Xiong G., Yang W., Xuat L. // Reaction Kinetics and Catalysis Letters. 2000. V.70. P. 311.
5. Vincent R.S., Lindstedt R.P., Malik N.A. et al. // Proceedings of the Combustion Institute. 2011. V. 33. № 2. P. 1809.
6. Fathi M., Bjorguma E., Rokstad O. // Catalysis letters. 2001. V. 72. P.25.
7. Sasaki T., Nakao K., Tomishige K., Kunimori K. // Applied Catalysis A: General. 2007. V. 328. P. 140.
8. Beretta A., Forzatti P. // Chemical Engineering Journal. 2004. V.99. № 3. P. 219.
9. Liu S., Xu L., Xie S. et al. // Applied Catalysis A: General. 2001. V. 211. № 2. P.145.
10. Pennemann H., Hessel V., Kolb G. et al. // Chemical Engineering. 2008. V.135. P. S66.
11. Chueh W., Shao Z., Haile S. // Topics in Catalysis. 2007. V 46. P. 402.
12. Corbo P., Migliardini F. // International Journal of Hydrogen Energy. 2007. V.32. № 1. P. 55.
13. Liu S., Xiong G., Sheng S., Yang W. // Applied Catalysis A: General. 2000. V.198. P. 261.
14. Герзелиев И.М., Подопригора Е.В., Пименов А.А. // Журнал прикладной химии. 2020. Т. 93. Вып. 11. С. 1642.

**АКТИВНОСТЬ НИКЕЛЬСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ
ЦЕОЛИТА ZSM-5, ПОЛУЧЕННОГО МИКРОВОЛНОВЫМ СПОСОБОМ В
РЕАКЦИИ УГЛЕКИСЛОТНОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА**

Крючков М.Д., Куликов Л.А., Дай Сыцзин

**ACTIVITY OF NICKEL-CONTAINING CATALYSTS BASED ON ZSM-5 ZEOLITE
PRODUCED BY THE MICROWAVE METHOD IN THE REACTION OF CARBON
DIOXIDE METHANE CONVERSION**

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

E-mail: mixail.kryuchkov.97@mail.ru

Углекислотная конверсия метана является одним важнейших процессов нефтехимии. Данный процесс позволяет перерабатывать метан и углекислый газ в синтез-газ. Процесс эндотермичен и требует температур 700-1000°C [1]. Из-за высоких энергозатрат и быстрой дезактивации катализаторов процесс распространения на данный момент не получил.

Процесс проводят на катализаторах на основе благородных металлов. Наиболее перспективными с точки зрения внедрения в промышленность являются катализаторы на основе никеля из-за его высокой активности. Однако катализаторы на основе никеля имеют низкую стабильность из-за образования углеродистых отложений и дезактивации активных центров катализаторов [2].

Одной из перспективных подложек для катализаторов для этой реакции является цеолит ZSM-5. Наличие трехмерной структуры и твердой кислотности делает его перспективным материалом для гетерогенного катализа. Использование новых методов получения цеолита ZSM-5 позволяет улучшить текстурные и физико-химические свойства цеолита [3]. Использование микроволнового излучения для получения цеолитной структуры типа ZSM-5 позволяет получать кристаллы цеолита с меньшим количеством дефектов и большей кислотностью.

В данной работе была получена серия катализаторов на основе цеолита ZSM-5 ($\text{Si/Al} = 70$) полученного микроволновым методом с нанесенным никелем (2.5, 5, 10 мас.%). Катализаторы были охарактеризованы методами РФА, РФЛА, низкотемпературной сорбции-десорбции азота и ТПД аммиака. Каталитические испытания были проведены в проточной установке с неподвижным слоем катализатора при 800 и 900°C для каждого из катализаторов.

Наиболее стабильными и активными катализаторами оказались катализаторы с содержанием Ni 10 мас.%. Они сохраняли конверсию метана и CO_2 выше 90% на протяжении 6 ч проведения реакции при обеих температурных. Катализаторы с содержанием никеля 5 и 2.5% показывали конверсию выше 90% только в течение 1 ч при

900°C. Дальнейшее проведение реакции приводило к падению конверсии до 70%. В процессе реакции был получен синтез-газ с избытком СО. Соотношение H_2/CO находилось в диапазоне 0.12-0.74.

Литература

1. Aramouni N.A.K., Touma J.G., Tarboush B.A., Zeaiter J., Ahmad M.N. Catalyst design for dry reforming of methane: Analysis review. // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2018. V. 82. № 3. P. 2570—2585.
2. Rostrup-Nielsen J.R. New aspects of syngas production and use. // Catalyst Today. 2000. V. 63. № 2—4. P. 159—164.
3. Omprakash G., Somani A., Anant L. Choudhari B.S., Rao A., Mirajkar S.P. Enhancement of crystallization rate by microwave radiation: synthesis of ZSM-5. // Materials Chemistry and Physics. 2003. V. 82. № 3. P. 538—545.