

**СЕКЦИЯ II. ГАЗОХИМИЯ,  
УТИЛИЗАЦИЯ ДИОКСИДА  
УГЛЕРОДА, ПОЛУЧЕНИЕ И  
ТРАНСПОРТИРОВКА ВОДОРОДА**

## СОДЕРЖАНИЕ

|             |    |
|-------------|----|
| У-И-1.....  | 4  |
| У-И-2.....  | 9  |
| У-И-3.....  | 13 |
| У-И-4.....  | 18 |
| У-И-5.....  | 20 |
| У-И-6.....  | 23 |
| У-И-7.....  | 26 |
| У-И-8.....  | 30 |
| У-И-9.....  | 34 |
| У-И-10..... | 40 |
| У-И-11..... | 44 |
| У-И-12..... | 49 |
| У-И-13..... | 53 |
| У-И-14..... | 55 |
| У-И-15..... | 57 |
| С-И-1.....  | 60 |
| С-И-2.....  | 65 |
| С-И-3.....  | 68 |
| С-И-4.....  | 74 |
| С-И-5.....  | 79 |
| С-И-6.....  | 82 |

|              |     |
|--------------|-----|
| 3-II-1.....  | 87  |
| 3-II-2.....  | 93  |
| 3-II-3.....  | 99  |
| 3-II-4.....  | 102 |
| 3-II-5.....  | 105 |
| 3-II-6.....  | 108 |
| 3-II-7.....  | 110 |
| 3-II-8.....  | 113 |
| 3-II-9.....  | 118 |
| 3-II-10..... | 123 |
| 3-II-11..... | 128 |
| 3-II-12..... | 132 |
| 3-II-13..... | 135 |
| 3-II-14..... | 139 |

**ПРЯМАЯ МОНЕТИЗАЦИЯ ПОПУТНОГО НЕФТЯНОГО ГАЗА И  
УТИЛИЗАЦИЯ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА НА ПРОМЫСЛЕ**

**Усков С.И.<sup>1</sup>, Потемкин Д.И.<sup>1,2</sup>, Снытников П.В.<sup>1</sup>  
**DIRECT MONETIZATION OF ASSOCIATED PETROLEUM GAS AND  
UTILIZATION OF CARBON DIOXIDE AT THE FIELD****

<sup>1</sup>*Институт катализа СО РАН, Новосибирск*

<sup>2</sup>*Новосибирский государственный университет, Новосибирск*

*E-mail: [pvsnyt@catalysis.ru](mailto:pvsnyt@catalysis.ru)*

Начавшийся в 1980-х годах и продолжающийся до сих пор повсеместный переход от аналоговых технологий к цифровым, названный цифровой революцией, оказал значительное влияние на многие сферы жизни, что, в свою очередь, приводит к изменениям и в таких инерционных областях как электроэнергетика. Так, например, возрастающая цифрофикация банковской сферы будет требовать ввода в эксплуатацию все большего количества центров обработки данных, для функционирования которых будут требоваться дополнительные энергогенерирующие мощности. На примере роста вычислительных мощностей, необходимых для майнинга и функционирования Биткоина [1] - одной из самых известных и энергозатратных криптовалют, функционирующих на принципе proof-of-work, была обозначена серьезная проблема для энергосистемы [2]. Согласно проведенным исследованиям, общемировое потребление энергии Биткоином с ноября 2018 по сентябрь 2019 г. увеличилось почти в два раза: с 46 ТВт-ч в год до 87,1 ТВт-ч, что сопоставимо с ежегодным электропотреблением некоторых стран [3–5].

Проведенный анализ мест расположения майнинговых ферм показал, что достаточно большая доля используемой электроэнергии вырабатывается на угольных электростанциях. Из-за отсутствия точных данных по расположению, количеству устройств, эксплуатируемых сетью Биткоин, проведение оценки этой доли довольно затруднено. Еще более затруднительно учесть влияние на выбросы CO<sub>2</sub> всех известных на данный момент криптовалют. По данным [3] углеродный след мирового майнинга в 2018 г. составил 22 миллиона тонн CO<sub>2</sub>, другие исследования показывают значительно большие объемы: ежегодные выбросы углекислого газа могут составлять 37 [4–6], 43.9 [7] или даже 69 млн. тонн [8].

Для снижения экологического ущерба необходимо, чтобы эта отрасль развивалась преимущественно за счет использования возобновляемых источников энергии: солнца, ветра, воды, использования гидротермальной энергии, переработки отходов. Одним из типов таких отходов являются факельные углеводородные газы. Миллиарды кубометров газа теряются на факельных установках из-за отсутствия необходимой транспортной,

перерабатывающей инфраструктуры или отсутствия экономической эффективности его полезной переработки. Факельному сжиганию до сих пор подвергается и попутный нефтяной газ, и газы сепарации, получаемые на установках кондиционирования газа, и сланцевый газ, и нефтезаводские газы. Так, например, в 2018 г. крупнейшие нефтяные компании совокупно сожгли 145 млрд. м<sup>3</sup> попутного газа, что соответствует выбросам 350 млн. тонн углекислого газа.

Конец 2020 – начало 2021 г. в российской нефтяной индустрии ознаменовались запуском пилотного проекта по полезному использованию попутного нефтяного газа (ПНГ) на месторождении им. Александра Жагрина в Ханты-Мансийском автономном округе, эксплуатируемом ПАО «Газпром нефть» [9]. Проект вписывается в общемировой тренд по совершенствованию способов утилизации ПНГ, но с определенными особенностями. Попутный газ используется для выработки электроэнергии, которая продается компании Vekus, установившей на месторождении мобильную контейнерную майнинговую ферму по добыче криптовалюты – биткоина (BTC).

Сложность прямого использования попутного газа в качестве топлива для энергоустановок с целью выработки электроэнергии – многокомпонентный непостоянный состав. Такие газовые смеси состоят в основном из метана и его гомологов с некоторыми инертными компонентами, такими как CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>. Использование ПНГ без какой-либо подготовки в газопоршневых электростанциях (ГПЭС) или электростанциях на основе газовых турбин (ГТЭС) приводит к быстрому их износу и выходу из строя. Чтобы минимизировать ущерб, приходится прибегать к дерейтингу - значительно снижать мощность энергоустановки (на 10-60% от номинальных характеристик). При этом, чем больше содержание «жирных» C<sub>2+</sub> углеводородов в ПНГ, тем проблематичнее становится его использование в качестве топлива в энергоустановках (именно поэтому такой газ в основном и подвергается факельному сжиганию). Внесение значительных изменений в конструкцию ГПЭС или ГТЭС, спроектированных для работы на природном газе, а также проведение индивидуальной настройки режимов их работы с учетом постоянно изменяющегося состава подаваемого попутного нефтяного газа, зачастую оказывается нецелесообразным, не позволяя решить все возникающие проблемы в процессе длительной эксплуатации.

Поэтому в промысловых условиях в основном используют только газы первых ступеней сепарации нефти и газы выветривания конденсата, а низконапорные "жирные" газы концевой сепарационной установки, газы стабилизации конденсата, содержащие большое количество углеводородов C<sub>2+</sub> подвергаются сжиганию на факелах.

Альтернативным технологическим подходом является предложенный в Институте катализа СО РАН процесс низкотемпературной паровой конверсии легких  $C_{2+}$  углеводородов в  $CH_4$ ,  $CO_2$  и  $H_2$  на никелевых катализаторах при 250-370°C и мольном отношении  $H_2O/C_{C_{2+}}=0.5-1$ , который позволяет привести калорийность, индекс Воббе и метановое число газовой смеси в соответствие с требованиями, предъявляемыми к топливу для энергоустановок [10–19].

Оценки, выполненные на основе типичных значений потребления топлива ГПЭС и ГТЭС для выработки ими электроэнергии, показывают, что в случае переработки в электричество всего ежегодно сжигаемого в России объема попутного нефтяного газа (около 20 млрд  $m^3$ ) можно генерировать ~67 ТВт·ч электроэнергии в год (совокупная мощность газопоршневых и газотурбинных электростанций при этом составляет 7.6 ГВт). Исходя из хэшрейта плат, используемых для майнинга биткойна, их энергопотребления [2, 20], текущих значений «вознаграждения» за участие в майнинге ежегодно может «добываться» 270-729 тыс. BTC (при актуальном курсе USD/BTC это соответствует нескольким десяткам млрд. USD). В общемировом масштабе такой подход позволяет дополнительно получать из факельных газов электроэнергию в количестве около 500 ТВт\*ч в год (сопоставимо с общемировым энергопотреблением всей совокупной банковской системы), которая может быть напрямую монетизирована за счет майнинга криптовалюты с получением, например, около 4.8 млн биткоинов ежегодно (согласно текущим значениям хэшрейта).

Описанный выше комплексный подход по прямой монетизации переработки факельных газов является тем единственным решением, который позволяет дополнительно развивать другие направления полезного (более эффективного) использования попутного нефтяного газа непосредственно на месторождении. По отдельности эти направления не могут давать достаточную экономическую привлекательность, но в случае использования в качестве дополнительной опции могут оказывать синергетический эффект и приносить дополнительную прибыль. Основные направления по возможной монетизации факельного газа на промысле приведены на рис.1.

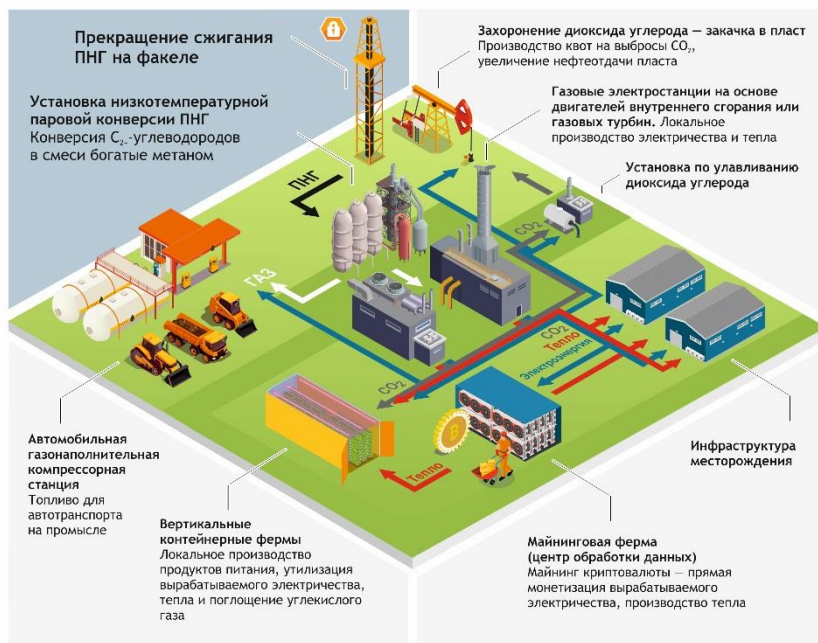


Рис. 1 Схема монетизации факельного газа.

Углекислый газ, выделяющийся в процессе работы энергоустановки можно поглощать и производить его захоронение непосредственно в местах нефтедобычи. Хорошо известно, что закачка углекислого газа позволяет увеличивать нефтеотдачу пласта, особенно эффект проявляется в случае трудноизвлекаемой нефти. Большая доля попутного нефтяного газа сжигается в факелах в северных районах США, Канады, России. Так как на выходе из энергоустановки и майнинговой фермы выделяется вода, углекислый газ и тепло, то этот ресурс можно использовать для отопления тепличных хозяйств и дополнительной утилизации CO<sub>2</sub>, решая проблему снабжения продовольствием (свежими овощами и зеленью) труднодоступных северных регионов.

Применение подобного комплексного подхода может помочь в формировании рынка квот по утилизации CO<sub>2</sub>, сделав его экономически привлекательным. В этом случае квоты на выбросы углекислого газа формируются в местах добычи углеводородов, а реализуются, например, на заводах по производству водорода по реакции паровой конверсии природного газа, там, где прямое улавливание, транспортировка и захоронение углекислого газа экономически неоправданно. Это позволит «дистанционно» переводить получаемый водород из «серого» (полученного из природного газа в процессе паровой конверсии без организации улавливания CO<sub>2</sub>) в «голубой» (получаемый с обеспечением процесса утилизации углекислого газа).

На базе энергохимического комплекса можно организовать производство газомоторного топлива с последующим их использованием местным автотранспортом (после его адаптации для работы на газе). Это позволит снизить объем сезонного завоза дорогого дизельного топлива.

*Работа частично выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 18-29-24015\_мк, а также при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011390009-1).*

### Литература

1. Extance A. Nature. 2015. Vol. 526. P. 21.
2. De Vries. Joule. 2018. Vol. 2. P. 801.
3. Stoll C., Klaaßen L., Gallersdörfer U. Joule. 2019. Vol. 3. P. 1647.
4. Digiconomist [Электронный ресурс] 2019. <http://bitcoinenergyconsumption.com>.
5. De Vries. A. Joule. 2019. Vol. 3. P. 893.
6. De Vries A. Energy Res. Soc. Sci. 2020. Vol. 70. P. 101721.
7. Foteinis S. Nature. 2018. Vol. 554. P. 169.
8. Mora C., Rollins R. L., Taladay K., Kantar M. B. et. al. Nat. Clim. Chang. 2018. Vol. 8. P. 931.
9. Нефть, газ и биткойны: как в Ханты-Мансийске добывают криптовалюту у нефтяных скважин [Электронный ресурс] 2020. [https://forklog.com/sp/oil-gas-bitcoin/?utm\\_source=site&utm\\_medium=content](https://forklog.com/sp/oil-gas-bitcoin/?utm_source=site&utm_medium=content).
10. Zyryanova M.M., Snytnikov P.V., Amosov Y.I. et.al. Fuel. 2013. Vol. 108. P. 282.
11. Zyryanova M.M., Snytnikov P.V., Shigarov A.B. et.al. Fuel. 2014. Vol. 135. P. 76.
12. Uskov S.I., Enikeeva L.V., Potemkin D.I. et.al. Catal. Ind. 2017. Vol. 9. P. 104.
13. Potemkin D.I., Uskov S.I., Brayko A.S. et.al. Catal. Today. 2020.
14. Uskov S.I., Potemkin D.I., Pakharukova V.P. et.al., Catal. Today. 2020.
15. Shigarov A. Chem. Eng. J. 2020. Vol. 397. P. 125313.
16. Snytnikov P.V., Potemkin D.I., Uskov S.I. et.al., Catal. Ind. 2018. Vol. 10. P. 202.
17. Uskov S.I., Potemkin D.I., Shigarov A.B. et.al. Chem. Eng. J. 2019. Vol. 368. P. 533.
18. Uskov S.I., Shigarov A.B., Potemkin D.I. et.al. Int. J. Chem. Kinet. 2019. Vol. 51. P. 731.
19. Zyryanova M.M., Badmaev S.D., Belyaev V.D. et. al. Catal. Ind. 2013. Vol. 5. P. 312.
20. ANTPOOL Web Page [Электронный ресурс] <https://v3.antpool.com/home>.



## КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИНТЕЗЫ ПРОДУКТОВ С ВЫСОКОЙ ДОБАВЛЕННОЙ СТОИМОСТЬЮ ИЗ ПРИРОДНОГО ГАЗА

**Колесниченко Н.В., Ежова Н.Н.**

### CATALYTIC SYNTHESSES OF PRODUCTS WITH HIGH ADDED VALUE FROM NATURAL GAS

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

*E-mail: [nvk@ips.ac.ru](mailto:nvk@ips.ac.ru)*

В связи с большим профицитом природного газа на российском рынке углеводородов и наметившимся переходом от нефтяного к газовому сырью в нефтехимической отрасли [1, 2], в настоящее время существует высокая востребованность в освоении новых технологий синтеза промышленно важных органических продуктов ( $C_{2+}$  углеводородов и оксигенатов) на основе глубокой комплексной переработки метана (основного компонента природного газа). В частности, необходима разработка новых способов получения из метана низших олефинов, уксусной кислоты и ее метилового эфира - базовых мономеров и полупродуктов для современной полимерной индустрии, стоимость которых многократно превосходит себестоимость исходного углеводородного сырья [1, 3].

Прямое превращение метана в эти продукты может осуществляться либо через окислительную конверсию метана (ОКМ), либо через его неокислительную конденсацию (НОКМ) [4-7]. Тем не менее существует ряд проблем, сдерживающих промышленное применение этих процессов: конверсия за один проход ограничивается термодинамикой, катализатор быстро деактивируется, необходимы высокие температуры (600-850°C) вследствие стабильности молекулы метана, в окислительных реакциях низкая селективность из-за лабильности продуктов реакции (окисление до оксидов углерода -  $CO_2$  и  $CO$ ). Решение перечисленных проблем остается актуальным и требует инноваций в области термодинамики, технологии и разработки катализаторов.

В докладе обобщены и проанализированы известные способы превращения метана в низшие олефины, уксусную кислоту и метилацетат, реализуемые через активацию  $CH_4$  разными способами. Систематизированы и описаны новые катализаторы, применяемые в разных процессах, и выявлены общие тенденции в их разработке (состав, дизайн, использование приемов нанотехнологий). Отмечается, что с открытием способности родийсодержащих цеолитных катализаторов при низкой температуре (ниже 200°C) в присутствии кислорода активировать C-H связь в метане с образованием промежуточных комплексов, являющихся предшественниками  $C_{2+}$  оксигенатов [8-10], появились предпосылки организации эффективного процесса

низкотемпературной конверсии природного газа в важнейшие кислородсодержащие субстраты и другие ценные органические продукты. Значительная часть исследований направлена на изучение наноразмерных катализаторов, имеющих большую площадь внешней поверхности, улучшенную диффузию, повышенную доступность молекулам реагентов активных центров и высокую дисперсность металла по всему объему катализатора. Одним из наиболее важных факторов, определяющих каталитические характеристики, является размер частиц активных металлов (Pt, Pd, Ru, Rh, Ir) [11, 12]. Уменьшение размеров благородных металлов с нанокластеров до отдельных одиночных атомов является наиболее эффективным методом повышения эффективности катализаторов. «Одноатомные» катализаторы, в которых каталитически активные изолированные атомы металла закреплены на поверхности носителя, демонстрируют оптимальное использование активного металла, при этом все его атомы подвергаются воздействию реагентов и доступны для каталитических реакций [13]. Сообщается о первых примерах эффективного использования «одноатомных» катализаторов в реакциях прямой конверсии метана в окислительных условиях с получением одноуглеродных продуктов ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{CO}$ ). В частности, продемонстрирована 86-100%-ная селективность «одноатомных» родиевых катализаторов в реакциях окисления метана кислородом воздуха [14,15], в то время как на нанокластерах родия преимущественно получают продукты глубокого окисления ( $\text{CO}_2$ ).

В настоящее время в ИНХС РАН разрабатываются принципиально новые подходы к созданию «одноатомных» родиевых центров на различных матрицах, являющихся основой высокоэффективных катализаторов низкотемпературной окислительной конверсии метана, исключаящих глубокое окисление метана до  $\text{CO}_2$  по трем разным реакциям: окислительное карбонилирование метана ( $\text{CH}_4 + \text{CO} + \text{O}_2$ ) в метанол и уксусную кислоту, мягкое окисление метана диоксидом углерода ( $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$ ) в метанол и уксусную кислоту и окислительная конденсация метана ( $\text{CH}_4 + \text{CO}_2/\text{O}$ ) с получением  $\text{C}_{2+}$  углеводов, преимущественно, этана/этилена.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 21-73-20042).*

#### Литература

1. Яруллин, Р.С. Газохимия- будущее России. X Московский международный химический саммит, 7-8 окт. 2014; <http://chemsummit.ru>>WP-content...2014/10/8...chemsummit.pdf (Дата обращения: 22.04.2021).

2. Приказ Минпромторга России № 651, Минэнерго России № 172 от 08.04.2014 «Об утверждении Стратегии развития химического и нефтехимического комплекса на период до 2030».
3. Уксусная кислота: обзор мирового рынка 2021 г. и прогноз до 2030 г.; <https://marketpublishers.ru/r/A2EBOAB9158RU.html> (Дата обращения: 22.04.2021).
4. Колесниченко Н.В., Ежова Н.Н., Снатенкова Ю.М.: Низшие олефины на основе метана: последние достижения. *Успехи химии* 89 (2), 191-224 (2020).
5. Sinev M., Ponomareva E., Sinev I., Lomonosov V., Gordienko Y., Fattakhova Z., Shashkin D. Oxygen pathways in oxidative coupling of methane and related processes. Case study: NaWMn/SiO<sub>2</sub> catalyst. *Catal. Today*. 2019. Vol. 333. P. 36-46.
6. Cai X., Hu Y.H. Advances in catalytic conversion of methane and carbon dioxide to highly valuable products. *Energy Sci. Eng.* 2019. Vol. 7 (1). P. 4–29.
7. Guo X., Fang G., Li G., Ma H., Fan H., Yu L., Ma C., Wu X., Deng D., Wei M., Tan D., Si R., Zhang S., Li J., Sun L., Tang Z., Pan X., Bao X. Direct, Nonoxydative Conversion of Methane to Ethylene, Aromatics, and Hydrogen. *Science*. 2014. Vol. 344. P. 616-619.
8. Shan J., Li M., Allard L.F., Lee S., Flytzani-Stephanopoulos M.: Mild oxidation of methane to methanol or acetic acid on supported isolated rhodium catalysts. *Nature*. 2017. Vol. 551 (7682) P. 605-608.
9. Tang Y., Li Y., Fung V., Jiang D., Huang W., Zhang Sh., Iwasawa Y., Sakata T., Nguyen L., Zhang X., Frenkel A.I., Tao F. Single rhodium atoms anchored in micropores for efficient transformation of methane under mild conditions. *Nat. Commun.* 2018. Vol. 9. P. 1231.
10. Moteki T., Tominaga N., Ogura M. CO-Assisted Direct Methane Conversion into C<sub>1</sub> and C<sub>2</sub> Oxygenates over ZSM-5 Supported Transition and Platinum Group Metal Catalysts Using Oxygen as an Oxidant. *ChemCatChem*. 2020. Vol. 12(11). P. 2957-2961.
11. Cheng N., Zhang L., Doyle-Davis K., Sun X. Single-Atom Catalysts: From Design to Application. *Electrochem. Energy Rev.* 2019. Vol. 2. P. 539–573.
12. Samantaray M.K., D'Elia V., Pump E., Falivene L., Harb M., Chikh S.O., Cavallo L., Basset J.-M. The Comparison between Single Atom Catalysis and Surface Organometallic Catalysis. *Chem Rev.* 2020. Vol. 120. P. 734-813.
13. Yang X., Wang A., Qiao B., Li J., Liu J., Zhang T. Single-atom catalysts: a new frontier in heterogeneous catalysis. *Acc. Chem. Res.* 2013. Vol. 46. P. 1740–1748.

14. Bai Sh., Liu F., Huang B., Li F., Lin H., Wu T., Sun M., Wu J., Shao Q., Xu Y., Huang X. High-efficiency direct methane conversion to oxygenates on a cerium dioxide nanowires supported rhodium single-atom catalyst. *Nat. Commun.* 2020. Vol. 11. P. 954.
15. Kwon Y., Kim T.Y., Kwon G., Yi J., Lee H. Selective activation of methane on single-atom catalyst of rhodium dispersed on zirconia for direct conversion. *J. Am. Chem. Soc.* 2017. Vol. 139. P. 17694–17699.

**ГРАНУЛИРОВАННЫЕ КОБАЛЬТОВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ СИНТЕЗА  
ФИШЕРА–ТРОПША НА ОСНОВЕ ТЕРМОРАСШИРЕННОГО ГРАФИТА:  
ВЛИЯНИЕ ЦЕОЛИТА**

**Асалиева Е.Ю., Синева Л.В., Грязнов К.О., Горохова Е.О., Мордкович В.З.  
PELLETIZED COBALT FISCHER–TROPSCH CATALYSTS BASED ON  
EXFOLIATED GRAPHITE: ZEOLITE EFFECT**

*Технологический Институт Сверхтвердых и Новых Углеродных Материалов, Москва,  
Троицк*

*E-mail: [e.asalieva@tisnum.ru](mailto:e.asalieva@tisnum.ru)*

Разработка синтетических методов производства углеводородов из ненефтяного сырья с каждым годом становится все более актуальной в связи с постоянным повышением цен на нефть, а также с ограниченностью ее запасов [1, 2]. Одним из таких методов является технология, получившая в англоязычной литературе название ХТЛ, которая предполагает получение синтетического жидкого топлива высокого качества из различного сырья [3–5].

Реализованные в промышленности технологии ХТЛ состоят из трех стадий: получения синтез-газа (конверсия исходного углеродсодержащего сырья в смесь монооксида углерода и водорода); получения углеводородов из СО и Н<sub>2</sub> (синтез Фишера–Тропша) и переработки (гидрокрекинга и/или гидроизомеризации) продуктов, полученных на стадии синтеза Фишера–Тропша.

Синтез Фишера–Тропша (СФТ) — известный каталитический процесс получения смеси углеводородов из СО и Н<sub>2</sub> в присутствии кобальтсодержащих катализаторов, осложненный выделением большого количества тепла (146–176 кДж на 1 моль СО) [6]. Контроль температуры синтеза не представляется возможным без организации эффективного отвода тепла реакции. Отвод выделяющегося тепла осуществляется не только по теплопроводящему скелету носителя, но также за счет уноса продуктами реакции при формировании благоприятных условий для массопереноса, важную роль в котором играет пористая система (особенно мезо- и макропоры) [7, 8].

Основные причины использования углеродных материалов в качестве носителя катализатора СФТ — слабое взаимодействие между металлической фазой и углеродным носителем и высокая теплопроводность. В отличие от других углеродных материалов, терморасширенный графит обеспечивает одновременно развитую поверхность, высокую теплопроводность и химическую стойкость в условиях синтеза. Его слоистая природа способствует созданию сквозной пористой системы, образованной преимущественно порами щелевого типа, что является оптимальным для транспорта продуктов синтеза.

Молекулярно-массовое распределение продуктов СФТ подчиняется полимеризационной модели Шульца–Флори–Андерсона, которая накладывает ограничения на селективность образования индивидуальных углеводородов. Совмещение катализатора СФТ и цеолита в единой системе привело к созданию так называемых бифункциональных катализаторов [9], позволяющих в одну стадию селективно получать из СО и Н<sub>2</sub> синтетическую нефть, не содержащую тяжелых углеводородов (восков), что избавляет от необходимости применения последующей стадии гидропереработки. В присутствии таких катализаторов углеводороды, образовавшиеся из синтез-газа на металлических центрах, или их интермедиаты могут подвергаться вторичным превращениям на кислотных центрах цеолита [10, 11], что приводит к отклонениям от распределения Шульца–Флори–Андерсона. Соотношение продуктов синтеза определяется относительными скоростями реакций на кислотных и металлических центрах.

Цель работы — исследование гранулированного кобальтового цеолитсодержащего катализатора СФТ на основе терморасширенного графита и его сравнение с катализатором, не содержащим цеолит.

Катализаторы, исследованные в работе, были приготовлены в соответствии с техническими приемами, описанными в патенте [12]. Носитель представляет собой гранулы пористого структурированного композитного материала. Носитель S2 состоит из 20 мас.% теплопроводящей добавки (ТРГ), 30 мас.% цеолита (НВета) и 50 мас.% связующего (бемита), в расчете на сухие исходные вещества, а также из жидкой фазы. Носитель D1 не содержит цеолит (20 мас.% ТРГ и 80 мас.% связующего). В качестве активного компонента СФТ использовали кобальт. Все катализаторы готовили методом двухстадийной пропитки соответствующего носителя водным раствором нитрата кобальта. Содержание кобальта в катализаторах составляет 20 мас.%.

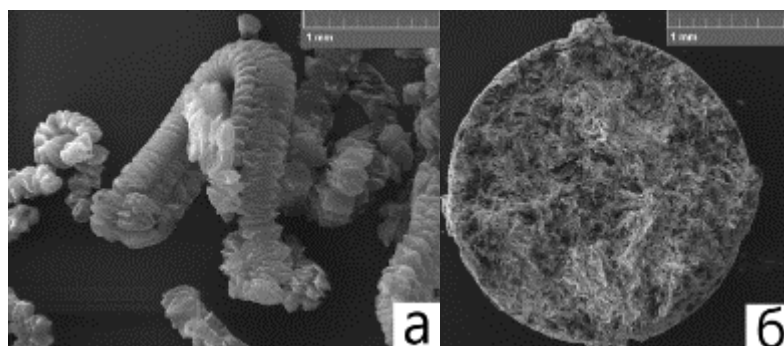


Рис. 1. Электронные микрофотографии ТРГ (а) и скола торца гранулы носителя (б)

На рис. 1а хорошо заметна объемная складчатая структура, присущая частицам ТРГ. Поверхность носителя на основе ТРГ (рис. 1б) характеризуется рыхлой

крупнопористой структурой, в которой заметны транспортные макропоры. Введение теплопроводящего компонента позволяет создать эффективную теплопроводящую сеть, о чем свидетельствуют данные по теплопроводности катализаторов, которая составляет 8–9 Вт/м·К в присутствии S2 и D1 и 0,25 Вт/м·К в присутствии катализатора, не содержащего теплопроводящей добавки (20% бемита, 80% цеолита).

Каталитические испытания проводили в проточном стальном реакторе с внутренним диаметром 10 мм, согласно методикам, подробно описанным в работе [8]. Все испытанные катализаторы были активны в синтезе углеводородов C<sub>5+</sub> из СО и Н<sub>2</sub>. Основные показатели СФТ и состав получаемых углеводородов C<sub>5+</sub> приведены в табл. 1.

Таблица 1. Основные показатели СФТ и состав углеводородов C<sub>5+</sub> при 3000 л/ч

| Образец | Конверсия СО, % | Селективность C <sub>5+</sub> , % | Производительность C <sub>5+</sub> , г/кг·ч | Состав углеводородов C <sub>5+</sub> , мас. % |            |             | α    |
|---------|-----------------|-----------------------------------|---|---|------------|-------------|------|
|         |                 |                                   |   | Олефины                                       | Н-парафины | Изопарафины |      |
| S2      | 85              | 59                                | 397   | 26  | 61         | 13          | 0.76 |
| D1      | 68              | 54                                | 250   | 5   | 85         | 10          | 0.83 |

Как видно из данных, приведенных в табл. 1, введение цеолита в состав катализатора на основе ТРГ позволяет повысить конверсию СО и производительность, а также влияет на состав синтетической нефти, существенно увеличивая содержание олефинов за счет вторичных превращений образующихся углеводородов на кислотных центрах цеолита. Для более глубокого понимания роли цеолита в формировании состава продуктов СФТ было проведено дополнительное исследование превращения жидких углеводородов на поверхности катализаторов S2 и D1 в диапазоне температур 170–260°C в присутствии воды (одного из основных побочных продуктов синтеза) и сравнительный анализ продуктов такого превращения.

Оба катализатора были активированы в токе водорода при 400°C в течение 1 часа при скорости подачи водорода 3000 ч<sup>-1</sup>. Синтез проводили, повышая температуру со 170 до 260°C с шагом 10–20°C, выдерживая при каждой температуре 1 ч. Синтетические жидкие углеводороды (СЖУ) и дистиллированную воду подавали одновременно со скоростью 1 мл/ч каждого. Подробная методика проведения экспериментов описана в [13].

Из данных, представленных на рис. 2, заметно, что конверсия СЖУ в газообразные продукты протекала с существенно отличающейся интенсивностью в присутствии цеолитсодержащего и бесцеолитного катализаторов. Так, катализатор S1 отличался более высокой конверсией СЖУ, которая была в 2–3 раза выше показателя в

присутствии D1 при температурах 210–260°C. Доля метана в отходящем газе в присутствии D1 равномерно возрастала при повышении температуры, достигая 45 мол.% при 260°C, а в присутствии цеолитсодержащего катализатора S2 доля метана изменялась нелинейно, повышаясь до 20 мол.% при 190–210°C и затем снижаясь до 8–10 мол.% при 220–260°C. Таким образом, можно предположить, что кобальт, расположенный на цеолите (катализатор S2), более активен в образовании метана, чем кобальт, расположенный на связующем (катализатор D1), при температурах 170–210°C. Однако выше 210°C увеличивается активность кислотных центров цеолита, катализируя образование более тяжелых газообразных углеводородов, способствуя снижению концентрации метана. В отсутствие цеолита в составе катализатора содержание метана в образовавшемся газе продолжает возрастать при повышении температуры.

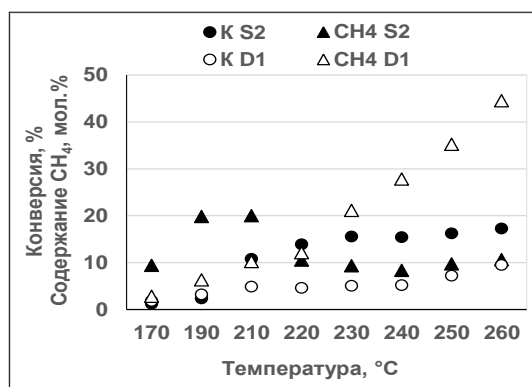


Рис. 2. Зависимость конверсии СЖУ в газообразные продукты и доли метана в образовавшемся газе от температуры реакции

Групповой состав исходной смеси при контакте с бесцеолитным катализатором D1 изменялся в небольшой степени (рис. 3а), при этом расходовались в каких-либо реакциях только олефины. В присутствии цеолитсодержащего катализатора S2 изменения в групповом составе СЖУ были более значительными и в большей степени зависели от температуры реакции (рис. 3а). Так, при 170–190°C эти изменения были близки к полученным в присутствии D1, однако при температурах выше 210°C расход олефинов снижался, а основными участниками превращений становились n-парафины. Из олефинов и парафинов C<sub>5+</sub> образовывались изопарафины, содержание которых увеличивалось.

Фракционный состав исходной смеси при контакте с D1 изменялся в зависимости от температуры реакции (рис. 3б). Так, при 170°C расходовались в каких-либо реакциях только высокомолекулярные углеводороды. В присутствии катализатора S2 изменения во фракционном составе СЖУ были более значительными, чем в присутствии D1, и в большей степени зависели от температуры реакции (рис. 3б). Так, углеводороды C<sub>19+</sub>



оставались участниками превращений во всем диапазоне температур, а с 220°C вступали в превращения углеводороды C<sub>11</sub>–C<sub>18</sub>.

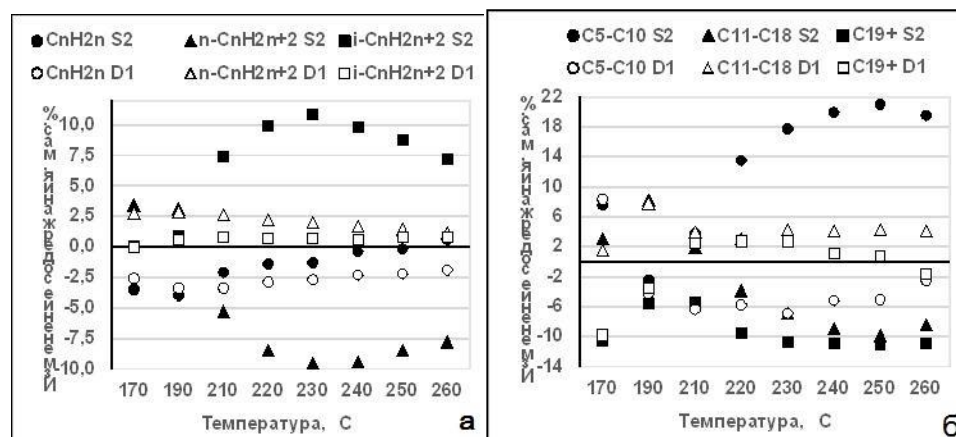


Рис. 3. Зависимость изменений в групповом(а) и фракционном (б) составе СЖУ от температуры реакции

Таким образом, выявлена роль цеолита и показано, что его введение в состав катализатора на основе ТРГ позволяет повысить производительность и влияет на состав образующейся синтетической нефти, увеличивая содержание олефинов за счет вторичных превращений образующихся углеводородов на кислотных центрах цеолита.

#### Литература

1. Maitlis P.M., de Klerk A. Greener Fischer–Tropsch Processes. Weinheim, Wiley-VCH, 2013, 372 p.
2. Farrell A.E., Plevin R.J., Turner B.T. et al. Science. 2006. Vol. 311. P. 506.
3. Baliban R.C., Elia J.A., Floudas Ch.A. AIChE J. 2013. Vol. 59. P. 505
4. Bartis J.T., Camm F., Ortiz D.S.. Producing Liquid Fuels from Coal: Prospects and Policy Issues. RAND Corporation, 2008, 167 p.
5. Deshmukh S.R., Tonkovich A.L.Y., McDaniel J.S. et al. Biofuels. 2011. Vol. 2. P. 315.
6. Steynberg A.P., Dry M.E. Fischer–Tropsch Technology. Elsevier Science & Technology, 2004, 722 p.
7. Lacroix M., Dreibine L., de Tymowski B. et al. Appl. Catal., A. 2011. Vol. 397. P. 62.
8. Asalieva E., Sineva L., Sinichkina S. et al. Appl. Catal., A. 2020. Vol. 601. P. 117639.
9. Синева Л.В., Асалиева Е.Ю., Мордкович В.З. Успехи химии. 2015. Том 84. № 11. С. 1176.
10. Cejka J., Corma A., Zones S. Zeolites and Catalysis. Weinheim, Wiley–VCH, 2010, 881 p.
11. Botes F.G., Böhringer W. Appl. Catal., A. 2004. Vol. 267. P. 217.
12. Патент 2685437 (РФ).
13. Sineva L.V., Gorokhova E.O., Pushina E.A. et al. Mend. Commun. 2020. Vol. 30. P. 362.

## ГИДРИРОВАНИЕ ОКСИДОВ УГЛЕРОДА В ПРИСУТСТВИИ КОМПОЗИТНЫХ НИКЕЛЬСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ

**Иванцов М.И., Губанов М.А., Куликова М.В.**

### HYDROGENATION OF CARBON OXIDES IN THE PRESENCE OF COMPOSITE NICKEL-CONTAINING CATALYSTS

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

*E-mail: [ivantsov@ips.ac.ru](mailto:ivantsov@ips.ac.ru)*

В новом тысячелетии научное сообщество столкнулось с глобальным вызовом – уменьшением антропогенного влияния на экологию, в частности снижением выбросов оксидов углерода. Углеродсодержащее сырье является основой мировой экономики, и поэтому полный отказ от его использования в ближайшей перспективе невозможен, что делает разработку способов утилизации газообразных отходов (в частности СО и СО<sub>2</sub>) актуальной и перспективной задачей.

Одним из направлений решения поставленной задачи является синтез новых каталитических систем, в частности металлуглеродных композитных материалов, проявляющих каталитическую активность в синтезе Фишера-Тропша.

В ИНХС РАН разработаны способы формирования композитных материалов на основе метода матричной изоляции. Применение данного подхода позволяет получать равномерно распределенные в термолизованной полимерной матрице наночастицы металлсодержащей фазы, а выделяющиеся в процессе продукты деструкции макромолекулы способствуют протеканию восстановления ионов металла, что позволяет синтезировать материалы с активной в катализе фазой.

Представленные в работе никельсодержащие каталитические системы на основе поливинилового спирта, получали по трехстадийной схеме: на первой стадии формировали совместный раствор поливинилового спирта (ПВС) и нитрата никеля; на второй – удаляли растворитель при нагревании с получением прекурсора композитного материала; на третьей стадии обрабатывали полученный прекурсор в проточной по газу установке с фиксированным слоем вещества в инертной атмосфере при температурах от 250 до 700°С.

Методом ИК-Фурье спектроскопии показано, что на стадии формирования прекурсора композита осуществляется взаимодействие ионов никеля с боковыми группами полимера, что свидетельствует об иммобилизации никеля на молекуле ПВС, и приводит к формированию монодисперсных частиц металла, равномерно распределенных в углеродной матрице. Во время синтеза материала происходит разрушение молекул поливинилового спирта с образованием полисопряженной

структуры на основе молекул полимера, которые могут взаимодействовать с наночастицами никеля и участвовать в каталитическом процессе. Выявлено, что с увеличением температуры процесса увеличивается глубина разложения полимерной молекулы.

Методом просвечивающей микроскопии установлено, что в процессе приготовления композита происходит образование наночастиц размером до 13 нм, а средний размер зависит от температуры синтеза материала и увеличивается при росте температуры формирования композитного материала. Методом рентгенофазового анализа зафиксированы рефлексы металлического никеля, что подтверждает факт восстановления ионов металла в процессе синтеза композита. Углеродная матрица, формирующаяся на основе полимера, препятствует окислению частиц кислородом воздуха при хранении и транспортировке, что позволяет использовать композиты без стадии предварительной активации, которая необходима при эксплуатации практически любого промышленного катализатора.

Методом низкотемпературной сорбции азота, установлено, что при увеличении температуры происходит формирование пористой структуры композита, и увеличение удельной поверхности от 21 до 204 м<sup>2</sup>/г. Методом сканирующей электронной микроскопии установлено, что независимо от температуры формирования композитов поверхность представляет собой слоистые структуры.

Синтезированные композиты проявили активность в процессе гидрирования диоксида углерода. Конверсия CO<sub>2</sub> достигала 38.5%. Основным продуктом при восстановлении CO<sub>2</sub> являлся метан, селективность в образовании которого достигала 44.3% при атмосферном давлении и нагрузке по сырью 5000 ч<sup>-1</sup> (CO/H<sub>2</sub>=1/3). Производительность по образованию метана достигала значений 1228 г СН<sub>4</sub>/кгКат\*час. При испытаниях в условиях давления 20 атм, показатель конверсии диоксида углерода достигал 70.8% при селективности по образованию метана – 76.0% и производительности равной 3845 г СН<sub>4</sub>/кгКат\*час. При гидрировании монооксида углерода (CO/H<sub>2</sub>=1/3, 5000 ч<sup>-1</sup>, атм. давление) достигалась конверсия СО равная 29% и селективности по образованию метана – 60%. Сделано предположение, что процесс гидрирование диоксида углерода происходит через стадию образования монооксида углерода.

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

## ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ВОДОРОДА НА САМОВОСПЛАМЕНЕНИЕ И БЕЗОПАСНОСТЬ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МЕТАН-ВОДОРОД-ВОЗДУШНЫХ СМЕСЕЙ

Арутюнов А.В.<sup>1,2</sup>, Беляев А.А.<sup>1</sup>, Трошин К.Я.<sup>1</sup>, Иновенков И.Н.<sup>2</sup>

### IMPACT OF HYDROGEN CONCENTRATION ON SELF-IGNITION AND SAFETY OF USING METHANE-HYDROGEN-AIR MIXTURES

<sup>1</sup> *Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва*

<sup>2</sup> *Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова, Москва*  
E-mail: [aarutyunovv@gmail.com](mailto:aarutyunovv@gmail.com)

Последнее время интенсивно обсуждается возможность использования водорода и его смесей с метаном в качестве экологически чистого энергоносителя, позволяющего снизить выброс парниковых газов. Однако водород, имеющий значительно более широкие пределы воспламенения и более высокую скорость горения, чем метан, является крайне взрывоопасным газом, работа с которым требует специальных мер безопасности. Для выяснения условий безопасного использования метан-водородных смесей необходимо тщательное исследование влияния концентрации водорода на их воспламенение и горение, по крайней мере в том же объеме, какой был проведен ранее для воспламенения в воздухе смесей метана с алканами [1].

В работе представлены результаты исследования влияния концентрации водорода на задержку самовоспламенения стехиометрических смесей метан-водород-воздух. Экспериментальные исследования и кинетическое моделирование самовоспламенения таких смесей проводили в интервале начальных температур  $T_0 = 700\text{--}1000$  К и начальных давлений  $P_0 = 1\text{--}15$  атм. Задержка самовоспламенения определялась экспериментально в замкнутом объеме на статической установке перепускного типа (метод бомбы высокого давления), что позволяло охватить указанный диапазон параметров [2]. Было установлено, что при концентрации водорода в смеси менее 40% он слабо влияет на задержку самовоспламенения, скорость горения и пределы распространения пламени, что позволяет использовать такие смеси для работы на существующем оборудовании без дополнительных мер безопасности.

На рис. 1. представлены экспериментально полученные температурные зависимости задержки самовоспламенения стехиометрических метан-водород-воздушных смесей при давлениях 1 и 3 атм.

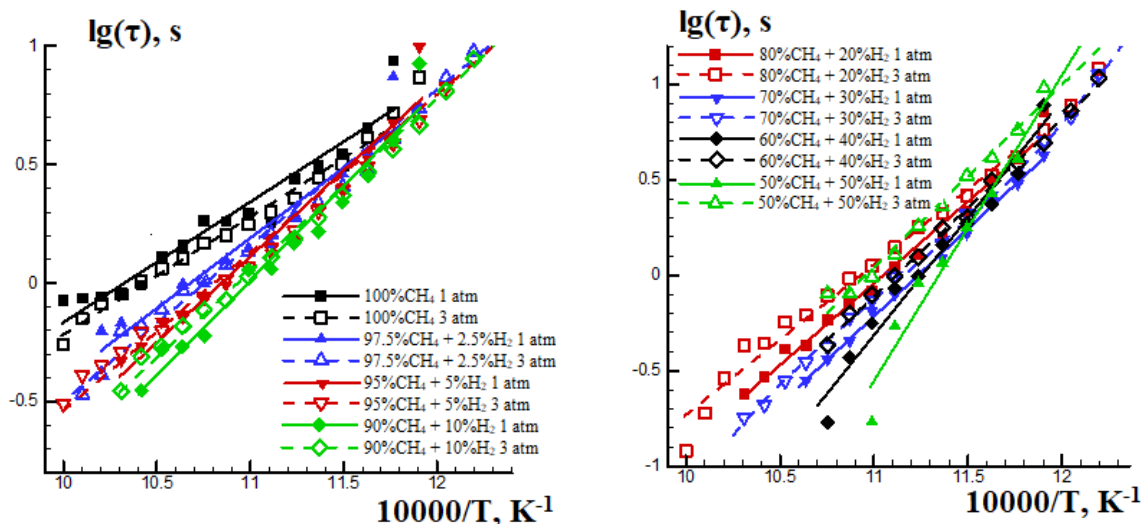


Рис. 1. Экспериментальная температурная зависимость задержки самовоспламенения  $\tau$  стехиометрических метан-водород-воздушных смесей при  $P_0 = 1$  атм (а) и  $P_0 = 3$  атм (б).

Кинетическое моделирование самовоспламенения стехиометрических смесей  $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{-воздух}$  с различным содержанием водорода в смеси проводили с использованием кинетического механизма NUI Galway [3], показавшего себя наиболее адекватным для описания таких процессов [4]. Показано существенное различие в температурной зависимости задержек самовоспламенения метана и водорода, связанное с принципиальными отличиями в механизмах их окисления. На рис. 2 показаны характерные изменения в аррениуссовской зависимости задержки самовоспламенения метан-водородных смесей по мере изменения в них концентрации водорода, отражающие изменения в механизмах окисления метана и водорода. Наиболее серьезные изменения и в механизме окисления метана, и в механизме окисления водорода происходят вблизи температуры 900К, что существенным образом влияет на процессы самовоспламенения их смесей. Показана возможность как промотирования, так и ингибирования самовоспламенения метана добавками водорода. Предложена кинетическая интерпретация этих явлений.

Основной результат работы – демонстрация того, что при концентрации водорода в метан-водородной смеси до 40% его присутствие незначительно влияет на задержку самовоспламенения и скорость горения метана. Поэтому при работе с такими смесями можно применять то же оборудование и те же меры безопасности, которые были давно и хорошо отработаны для работы с природным газом.

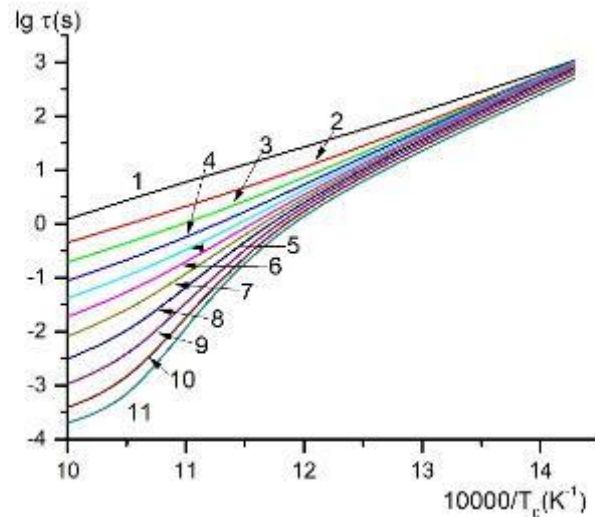


Рис. 2. Расчетная температурная зависимость задержки самовоспламенения стехиометрических смесей  $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{-воздух}$  при различных концентрациях водорода в смеси (%): (1) – 0; (2) – 10; (3) – 20; (4) – 30; (5) – 40; (6) – 50; (7) – 60; (8) – 70; (9) – 80; (10) – 90; (11) – 100.  $P_0 = 1$  атм.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-31-90022.*

#### Литература

1. Arutyunov V., Troshin K., Nikitin A., Belyaev A., Arutyunov A., Kiryushin A., Strekova L. Selective oxycracking of associated petroleum gas into energy fuel in the light of new data on self-ignition delays of methane-alkane compositions. *Chemical Engineering Journal*. 2019. Vol. 381. 122706.
2. Arutyunov V.S., Belyaev A.A., Troshin K.YA., Arutyunov A.V., Tsarenko A.A., Nikitin A.V. On the use of methane-hydrogen mixtures in internal combustion engines. *Oil & Gas Chemistry*. 2018. № 3-4. P. 5–17.
3. Healy D., Kalitan D.M., Aul C.J., Petersen E.L., Bourque G., Curran H.J. Oxidation of  $\text{C}_1\text{-C}_5$  alkane quinary natural gas mixtures at high pressures. *Energy Fuels*. 2010. Vol. 24. №3. P. 1521 – 1528.
4. Беляев А.А., Никитин А.В., Токталиев П.Д., Власов П.А., Дмитрук А.С., Арутюнов А.В., Арутюнов В.С. Анализ литературных моделей окисления метана в области умеренных температур. *Горение и взрыв*. 2018. Том 11. №1. С. 19-26.

**АКТИВНОСТЬ Fe-Co-СОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ  
КАРБОНИЗИРОВАННОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В КОНВЕРСИИ СМЕСИ CO<sub>2</sub> И H<sub>2</sub>**

**Чудакова М.В., Дементьева О.С., Крысанова К.О., Куликова М.В.  
ACTIVITY OF FE-CO-CONTAINING CATALYSTS BASED ON CARBONIZED  
CELLULOSE IN CONVERSION OF A CO<sub>2</sub> AND H<sub>2</sub> MIXTURE**

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

*E-mail: [chudakova@ips.ac.ru](mailto:chudakova@ips.ac.ru)*

В настоящее время рассматриваются различные пути снижения выброса в атмосферу парниковых газов, а вклад CO<sub>2</sub> в общий парниковый эффект по разным оценкам, составляет около 60%. Выбросы CO<sub>2</sub> можно уменьшить путем его химической переработки в ценные химические соединения. Процесс Фишера – Тропша, один из способов вовлечения молекул CO<sub>2</sub> в химическую переработку, путем гидрирования молекул до СО, с последующим получением углеводородов.

Применение гидротермальной карбонизации для синтеза носителей катализаторов позволяет, с одной стороны, решить проблему утилизации древесных отходов, которые в настоящее время утилизируют преимущественно путём сжигания и захоронения. С другой стороны, дает возможность получить перспективный углеродсодержащий носитель для катализаторов различных нефтехимических процессов.

В качестве прекурсора углеродных носителей использовали целлюлозу. Углеродные носители были приготовлены методом гидротермальной карбонизации в автоклаве с мешалкой при температуре 190°C в течение 24 часов при соотношении сырье:вода=1:4.

Поскольку активность и селективность катализаторов зависит от условий их предварительной термической предобработки, было проведено сравнение активности систем, сформированных пропиткой продукта гидротермальной карбонизации целлюлозы, предварительно прокаленных в воздушной среде при 700°C в течение 1 часа (Ц-700) и прокаленных в токе инерта (аргон) при 400°C в течение 1 часа (Ц-400). Во всех случаях после прокалики убыль массы носителя составила 47%.

Далее на полученные углеродные носители были нанесены активные металлы (Co-Fe-K) методом пропитки по влагоемкости совместным раствором солей (10%Co-10%Fe-0.2%K/Ц-700(с) и 10%Co-10%Fe-0.2%K/Ц-400(с)), а также последовательной пропиткой с промежуточной прокалкой (10%Co-10%Fe-0.2%K/Ц-400(п)).

Все полученные системы были изучены в синтезе Фишера-Тропша в температурном диапазоне 230 – 330°C в токе синтез-газа состава  $\text{CO}:\text{H}_2:\text{CO}_2:\text{N}_2 = 43:51:0.5:5.5$  % об.

Установлено, что для всех систем увеличение температуры осуществления процесса приводило к повышению степени превращения диоксида углерода. Наибольшая конверсия  $\text{CO}_2$  была достигнута на системе  $\text{Co-Fe-0.2\%K/C}$ -700(с) и составила 60-75% с выходом на плато при 260°C. Системы, сформированные в более мягких условиях (при 400°C) характеризовались меньшей активностью в конверсии смеси  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2$ : конверсия  $\text{CO}_2$  не превышала 20-50%. Стоит отметить, что, высокая активность  $\text{Fe/Co/C}$ -700(с) в превращении диоксида углерода осуществлялась в основном за счет выхода таких побочных продуктов реакции как метан и легкие углеводороды  $\text{C}_2\text{-C}_4$ . Значение производительности системы по целевым продуктам синтеза (углеводороды  $\text{C}_{5+}$ ) практически не изменялась с увеличением температуры и составляла 40 –44 г  $\text{C}_{5+}/\text{кгMe}\times\text{ч}$  (рис. 1).

Для систем  $\text{Fe-Co-C}$ -400 наблюдалась более высокая производительность, причем последовательное введение активных металлов в состав катализатора позволило сформировать систему, характеризующуюся большей стабильностью. Для образца  $\text{Fe/Co/C}$ -400(п) производительность по целевым продуктам синтеза возрастала во всем температурном диапазоне, достигая 173 г  $\text{C}_{5+}/\text{кгMe}\times\text{ч}$  при 320°C, что является самым высоким показателем в изученной серии образцов.

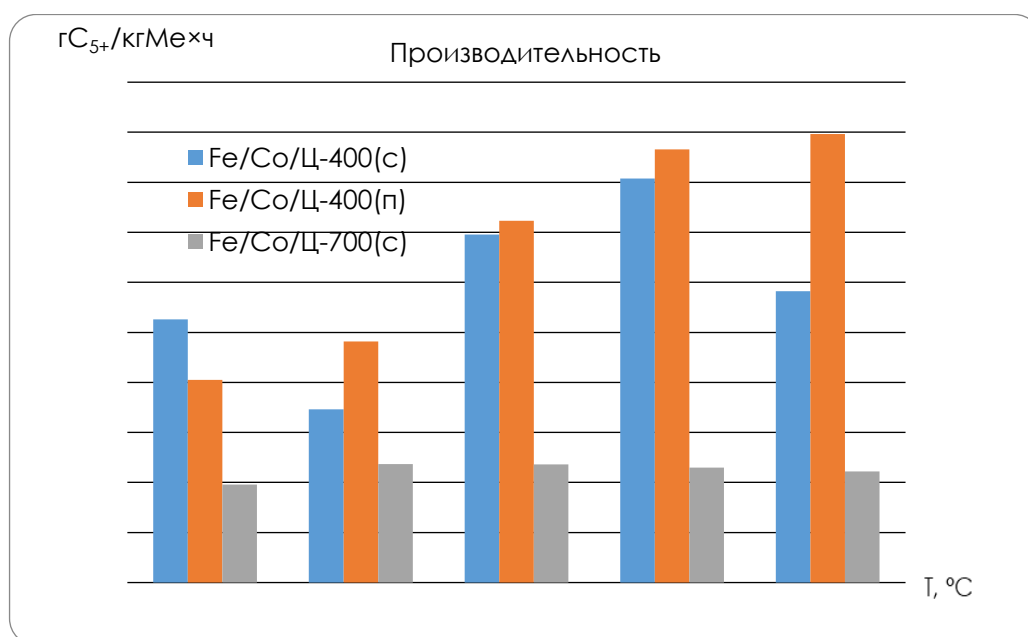


Рис.1. Влияние температуры синтеза на производительность катализаторов Fe-Co-C по целевым продуктам синтеза



Интересной особенностью изученных систем является их селективность по непредельным углеводородам газовой фракции: образец Fe/Co/Ц-700(с) не проявил активности в образовании олефинов C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>. Тогда как в присутствии систем Fe/Co/Ц-400 соотношение этилен/этан достигало 2, а соотношение пропилен/пропан и бутилен/бутан – 3-4.

Методом РФА установлено, что условия предварительной обработки карбонизата значительно влияют на морфологию поверхности полученных катализаторов. Более мягкие условия термообработки карбонизата позволяют при нанесении активных металлов получить, помимо оксидных фаз железа и кобальта, сплавы Fe-Co, которые представляют собой активные центры, на которых идет активное образование олефинов. Кроме того, система, полученная на основе носителя, термически обработанного при 700°C, характеризуется более мелкими частицами (уширенные пики на дифрактограмме), которые также склонны к повышенному метанированию

*Работа выполнена за счет средств Российского Научного Фонда (Соглашение 17-73-30046).*

**МЕТОДЫ УТИЛИЗАЦИИ ФАКЕЛЬНЫХ И ПОПУТНЫХ НЕФТЯНЫХ ГАЗОВ**

**Потемкин Д.И.<sup>1,2,3</sup>, Усков С.И.<sup>1,2</sup>, Снытников П.В.<sup>1,2</sup>, Шигаров А.Б.<sup>1,2</sup>,  
Кириллов В.А.<sup>1,2</sup>, Собынин В.А.<sup>1,2</sup>.**

**METHODS FOR FLARE AND ASSOCIATED PETROLEUM GAS UTILIZATION**

<sup>1</sup> *Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск*

*E-mail: [potema@catalysis.ru](mailto:potema@catalysis.ru)*

<sup>2</sup> *Новосибирский государственный университет, Новосибирск*

<sup>3</sup> *Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск*

В настоящее время во многих странах мира наблюдается проблема сжигания факельных газов (ФГ), к которым относят в первую очередь попутный нефтяной газ (ПНГ), а также сланцевый газ, жирный природный газ, газы концевой сепарационной установки, газы стабилизации конденсата и некоторые другие виды газа. Такие факторы как непостоянный состав газа, высокое содержание  $C_{2+}$ -углеводородов, переменность расхода газа, низкое давление, низкое метановое число, высокая теплотворная способность и многие другие, приводят к тому, что эти виды газа трудно утилизировать. В результате этого, имеется тенденция к сжиганию больших объемов газа на факельных установках, что наносит ущерб экологической обстановке. Анализ, проведенный Всемирным Банком, показал, что с 2007 по 2012 гг. в мире ежегодно сжигалось порядка 150 млрд.  $m^3$  газа, что привело к выбросам  $CO_2$  в атмосферу в размере около 400 млн. тонн/год. Эта проблема характерна для таких стран как Нигерия, Ирак, Иран, США и многих других. Однако наибольшее количество газа (более 35 млрд.  $m^3$ /год) сжигалось в России, причем значительная часть сжигаемого газа представляла собой ПНГ. До сих пор, по разным оценкам, в России сжигается от 15 до 30 млрд.  $m^3$  газа ежегодно [1].

Попутный нефтяной газ – это газ, состоящий преимущественно из предельных углеводородов иногда с некоторым содержанием азота и диоксида углерода. Состав ПНГ может варьироваться в широких пределах (об.%): 40-80 метана, 5-30 этана, 5-40  $C_{3+}$ -углеводородов, 0-10 азота, 0-5 диоксида углерода.

Основные методы переработки ПНГ сводятся к следующим процессам [1]:

1. Транспорт газа до газоперерабатывающих заводов (ГПЗ) с последующим фракционным разделением;
2. Использование GTL-технологий (gas-to-liquid) для производства жидких топлив по реакции Фишера-Тропша и/или жидких химических продуктов, таких как метанол, диметиловый эфир и т.п.;
3. Технологии получения сжиженного газа методом охлаждения;

4. Использование газа в качестве топлива для получения электроэнергии либо для местных нужд, либо с последующей поставкой электроэнергии в местную энергосистему;

5. Обратная закачка газа в нефтяной пласт для поддержания пластового давления.

Целесообразность применения каждого из этих методов зависит от географии месторождения, объемов добычи газа и состава газа. Состав попутного газа очень сильно меняется в зависимости от месторождения. Состав определяет важные характеристики газа, такие как теплота сгорания, метановое число, температура точки росы и др. Поэтому методы утилизации «жирного» газа (т.е. газа с низким содержанием метана и высоким содержанием  $C_{2+}$ -углеводородов) должны отличаться от методов утилизации легкого ПНГ, который состоит преимущественно из метана. Эта трудность еще больше усугубляется тем фактом, что состав ПНГ может меняться со временем, по мере разработки и истощения месторождения.

Помимо состава газа, важным фактором, влияющим на выбор предпочтительного метода утилизации ПНГ, является объем добычи газа на месторождении [1]. Для маленьких месторождений с объемом добычи ПНГ менее 0.1 млрд  $m^3$ /год наиболее рациональным вариантом утилизации ПНГ является получение электроэнергии на станциях малой мощности, который можно использовать в том числе на нужды промысла. Отметим, что доля таких месторождений с малым объемом добычи составляет около 80% от всех месторождений, на которых происходит сжигание ПНГ. Если объем добычи составляет от 0.1 до 0.5 млрд  $m^3$ /год, то наиболее выгодный вариант – это транспорт газа на крупный ГПЗ, фракционирование и получение отдельно сухого газа и жидких углеводородов. При добыче газа свыше 0.5 млрд  $m^3$ /год предпочтительнее использовать газ для получения электроэнергии на газотурбинных станциях, но в отличие от малых месторождений, дальше следует поставлять эту электроэнергию в местную энергосистему.

Методы утилизации, связанные с получением жидких химических продуктов, оказываются выгодными только в случае очень крупных месторождений с объемами добычи ПНГ выше 2 млрд  $m^3$ /год, поскольку для этого необходимо строить на месторождении специализированный завод, оснащенный всем необходимым оборудованием для переработки газа. При этом рентабельность такого подхода уступает вышеописанным методам (переработка на ГПЗ или получение электроэнергии), поэтому

методы получения жидких продуктов рекомендуется использовать только в качестве сопутствующей технологии.

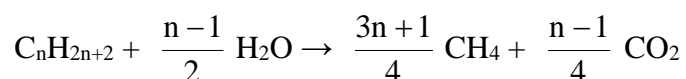
Таким образом, помимо закачки газа в пласт, методы утилизации ПНГ сводятся либо к транспортировке газа по трубопроводам до ближайших ГПЗ, либо к использованию газа в качестве топлива с получением электроэнергии. В последнем варианте предлагается использовать традиционные двигатели внутреннего сгорания. Однако непостоянный состав ПНГ и высокое содержание тяжелых углеводородов могут осложнять утилизацию газа.

Отметим, что предварительная подготовка газа до подачи в реактор НТПК должна включать стадии осушки (отбензинивания) и фильтрации для удаления капельных и механических примесей. Эта процедура достаточно отработана в газодобывающей промышленности. Более сложным этапом подготовки газа является очистка от кислых компонентов, в частности от соединений серы, таких как  $H_2S$ ,  $CS_2$ ,  $COS$ , меркаптаны, органические сульфиды и пр. Соединения серы являются каталитическим ядом для никелевых систем, могут вызывать коррозию труб и металлических деталей двигателей, а выбросы газообразных соединений серы в атмосферу (например, в результате сжигания ПНГ, содержащего серу) представляют опасность для экологической обстановки. Наиболее предпочтительными способами очистки газа от соединений серы являются абсорбционные и адсорбционные методы, а также мембранная очистка. Существует большое количество хорошо разработанных методов очистки газа от серы, каждый из которых занимает свою экономическую и технологическую нишу. Отметим лишь, что содержание серы, которое свойственно попутному газу на месторождениях Восточной и Западной Сибири (именно эти регионы вносят наибольший вклад в ежегодный объем сжигаемого ПНГ), невелико и редко превышает сотни или десятки ppm. В данном случае целесообразным вариантом очистки является использование адсорбентов, таких как оксиды цинка или железа, при температурах 200-500°C.

Наличие  $C_{4+}$ -компонентов в ПНГ приводит к тому, что газ обладает высокой температурой точки росы. Это может вызывать конденсацию газа внутри газопровода и осложнения в ходе транспортировки газа от месторождения до ГПЗ. Данная проблема особенно актуальна для месторождений Крайнего Севера. Использование ПНГ в качестве топлива в двигателях внутреннего сгорания также сопряжено с трудностями, как указано выше. Поскольку состав ПНГ может зависеть от времени и, в некоторых случаях, меняться даже в пределах суток, то подобрать режимные параметры работы

двигателя становится очень трудно, или вовсе невозможно. Перемены в составе газа, теплоте сгорания, метанового числа приводят к ряду проблем: снижению номинальных характеристик работы двигателя, низкому КПД, преждевременным детонациям, неполному сгоранию топлива и, как следствие, образованию сажи и большого количества дыма. В итоге это вызывает повреждения в двигателях внутреннего сгорания и их выход из строя. Таким образом, для эффективной утилизации ПНГ необходима стадия подготовки газа, в ходе которой можно контролировать состав получаемого газа и его физико-химические характеристики.

В последние годы в качестве метода подготовки ПНГ к утилизации предлагается процесс мягкого парового риформинга или низкотемпературной паровой конверсии (НТПК)  $C_{2+}$ -углеводородов [2,3]. Суть процесса состоит в превращении  $C_{2+}$ -углеводородов в метан и диоксид углерода в результате реакции с парами воды:



Соотношение метана, водяного пара,  $CO_2$  и водорода в продуктах определяется равновесием обратимой реакции метанирования  $CO_2$ . Образование  $CO$  становится значительным лишь при температурах выше  $350\text{ }^\circ\text{C}$ . Таким образом, стадия НТПК  $C_{2+}$ -углеводородов приводит к снижению температуры точки росы газа, после чего такой газ можно безопасно транспортировать по газопроводам до ГПЗ. Также улучшаются топливные характеристики газа, такие как теплота сгорания и метановое число. В итоге, использование обогащенной метаном смеси позволяет достигать номинальных характеристик работы для газопоршневых двигателей. В данном докладе будут рассмотрены термодинамика процесса НТПК, а также проблемы и перспективы данного метода в отношении переработки ПНГ.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-24015*

#### Литература

1. Снытников П.В. и др. Подходы к утилизации факельных газов на газо- и нефтепромыслах: обзор. Катализ в промышленности. 2018. Том 18. № 2. С. 16-32.
2. Усков С.И. и др. Кинетика мягкого парового риформинга пропана в избытке метана на Ni-содержащем катализаторе. Катализ в промышленности. 2017. Т. 17. № 1. С. 11-17.
3. Uskov S.I. et al. Low-temperature steam conversion of flare gases for various applications. Chemical Engineering Journal. 2019. Vol. 368. P. 533-540.

**ИССЛЕДОВАНИЕ НИКЕЛЬ - И КОБАЛЬТОКСИДНЫХ ПЕРЕНОСЧИКОВ  
КИСЛОРОДА ДЛЯ ХИМИЧЕСКОГО ЦИКЛА РИФОРМИНГА МЕТАНА**

**Салиев А.Н., Ильин В.Б., Яковенко Р.Е., Земляков Н.Д., Савостьянов А.П.  
ANALYSIS OF NICKEL AND COBALTOXIDE OXYGEN CARRIERS FOR THE  
CHEMICAL CYCLE OF METHANE REFORMING**

*Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ)*

*имени М.И. Платова*

*E-mail: [saliev.aleksei@yandex.ru](mailto:saliev.aleksei@yandex.ru)*

В производстве водорода, синтез-газа или метан-водородных смесей предложено использовать химические циклы с твердофазными переносчиками кислорода («Oxygen Carrier solid» - OCs) [1,2]. Для разработки эффективных OCs в процессе химического цикла риформинга метана («The chemical looping reforming of methane» (CLRM)) теоретический и практический интерес представляет определение влияния условий проведения риформинга на равновесный состав продуктов, в том числе определение граничных условий, при которых происходит образование углерода, и их сопоставление с термохимическими превращениями OCs в атмосфере метана и воздуха.

Большое внимание уделяется исследованию свойств OCs на основе оксидов никеля и кобальта [3,4]. Моделирование и расчёт равновесных концентраций реагентов выполнено в программе Aspen Plus для процессов:



Условия и результаты исследований обобщены в табл. 1. На рис. 1 приведён пример зависимостей равновесного состава продуктов в системе «NiO<sub>(T)</sub>-CH<sub>4</sub>» от давления.

В отсутствие окислителя метан подвергается термолизу на 93–98% при температурах 800–1000°C с образованием водорода и углерода. Технологии, основанные на термоллизе метана, представляют интерес для производства водорода, метан-водородных смесей, углерода, но не позволяют получить синтез-газ для производства метанола, синтетических углеводородов.

Равновесная степень риформинга метана в присутствии NiO (Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) увеличивается от 76% (66%) до 98% (99.9%) с ростом температуры от 600 до 1000°C. Соотношение H<sub>2</sub>/CO = 2.01–2.16 достигается при 800–900°C. Выход продуктов полного окисления углерода и водорода (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O) при температурах более 900°C не превышает

0.02 моль/моль  $\text{CH}_4$ . Образование углерода уменьшается при увеличении температуры – при  $900^\circ\text{C}$  только 1% метана преобразуется в углерод.

Таблица 1. Равновесный состав систем  $\text{NiO}_{(т)}-\text{CH}_4$  и  $\text{Co}_3\text{O}_{4(т)}-\text{CH}_4$  при  $P=0,1$  МПа

| Исходные реагенты, моль                             | $\text{CH}_4 - 1; \text{NiO}_{(т)} - 1$<br>Реакция (1) |      |      | $\text{CH}_4 - 4; \text{Co}_3\text{O}_{4(т)} - 1$<br>Реакция (2) |       |       | $\text{CH}_4 - 1$<br>Реакция (3) |      |      |
|---|--|------|------|--|-------|-------|----------------------------------|------|------|
|   | 800  | 900  | 1000 | 800  | 900   | 1000  | 800                              | 1000 |      |
| Температура $^\circ\text{C}$ :                      | 800  | 900  | 1000 | 800  | 900   | 1000  | 800                              | 1000 |      |
| Равновесное содержание компоненто в в системе, моль | $\text{CH}_4$  | 0.06 | 0.03 | 0.02   | 0.30  | 0.01  | 0.01                             | 0.07 | 0,02 |
|   | $\text{H}_2$   | 1.82 | 1.93 | 1.97   | 7.30  | 7.75  | 7.85                             | 1.85 | 1,97 |
|   | $\text{CO}$  | 0.84 | 0.96 | 0.99   | 3.40  | 3.80  | 3.95                             | 0    | 0    |
|   | $\text{CO}_2$  | 0.06 | 0.02 | 0.01   | 0.25  | 0.16  | 0.05                             | 0    | 0    |
|   | $\text{H}_2\text{O}$                                   | 0.08 | 0.02 | 0.01   | 0.30  | 0.15  | 0.05                             | 0    | 0    |
|   | $\text{C}$   | 0.08 | 0.01 | 0.00   | 0.30  | 0.01  | 0.00                             | 0.92 | 0,98 |
|   | $\Sigma$   | 2.94 | 2.97 | 3.0  | 11.85 | 11.88 | 11.91                            | 2.84 | 2,97 |
| $\text{H}_2/\text{CO}$                              | 2,16   | 2.01 | 1.99 | 2.15   | 2.04  | 1.99  | -                                | -    |      |

Увеличение давления приводит к уменьшению выхода водорода и оксида углерода (II) при одновременном увеличении выхода воды и диоксида углерода (рис. 1). Существенное изменение состава продуктов риформинга наблюдается при давлениях 0.1–1.0 МПа. Выход углерода достигает 0.2 моль/моль  $\text{CH}_4$  при  $800^\circ\text{C}$  и давлениях более 1.5 МПа.

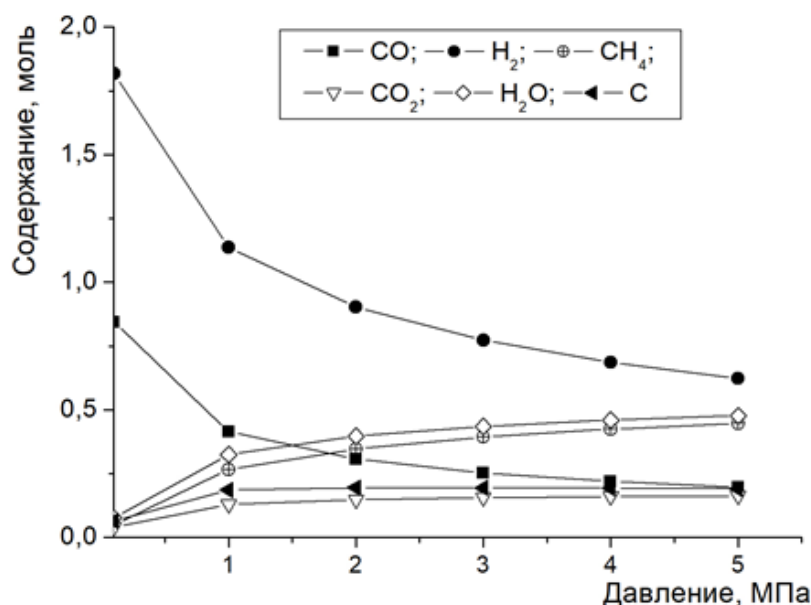


Рис. 1. Равновесный состав в системе « $\text{NiO}_{(т)}-\text{CH}_4$ » в зависимости от давления при температуре  $800^\circ\text{C}$

В качестве ОС в термохимических исследованиях использованы  $\text{NiO}$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  и промышленные катализаторы: предриформинга НИАП-07-01, содержащий 36%  $\text{NiO}$  и носитель  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [5];  $\text{Co}-\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  для синтеза углеводородов из  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$ , содержащий

25%  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ; 1%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  – остальное [6]. Исследования выполнены методом термогравиметрии с использованием комплекса NETZSCH STA 449F5. Условия эксперимента: защитный газ – He, скорость подачи  $20 \text{ см}^3/\text{мин.}$ ; реакционный газ – смесь He с  $\text{H}_2$  (5%) или  $\text{CH}_4$  (2%) или  $\text{O}_2$  (20%), скорость подачи  $50 \text{ см}^3/\text{мин.}$ ; навеска образца 4–10 мг; скорость нагрева  $20^\circ\text{C}/\text{мин.}$ ; интервал температур  $50\text{--}1000^\circ\text{C}$ . Результаты представлены в табл. 2 и на рис. 2.

Таблица 2. Характеристики термограмм  $\text{NiO}$  и  $\text{Co}_3\text{O}_4$  в различных газовых средах

| № п/п | Система  | Стадия 1                         |                                   |                  | Стадия 2                         |                                   |                  | Стадия 3                         |                  | Стадия 4                         |                  |
|-------|--|----------------------------------|-----------------------------------|------------------|----------------------------------|-----------------------------------|------------------|----------------------------------|------------------|----------------------------------|------------------|
|       |  | $T_{\text{нач}}, ^\circ\text{C}$ | $T_{\text{макс}}, ^\circ\text{C}$ | $\Delta G_1, \%$ | $T_{\text{нач}}, ^\circ\text{C}$ | $T_{\text{макс}}, ^\circ\text{C}$ | $\Delta G_2, \%$ | $T_{\text{нач}}, ^\circ\text{C}$ | $\Delta G_3, \%$ | $T_{\text{нач}}, ^\circ\text{C}$ | $\Delta G_4, \%$ |
| 1     | $\text{CH}_4\text{--NiO}$                              | 689                              | 765                               | -16.0            | 789                              | 792                               | -4.8             | -                                | -                | -                                | -                |
| 2     | $\text{O}_2\text{--Ni}$                                | 670                              | 788                               | +19.8            | -                                | -                                 | -                | -                                | -                | -                                | -                |
| 3     | $\text{H}_2\text{--Co}_3\text{O}_4$                    | 311                              | 354                               | -6,7             | 387                              | 413                               | -19.2            | -                                | -                | -                                | -                |
| 4     | $\text{CH}_4\text{--Co}_3\text{O}_4$                   | 487                              | 549                               | -6.8             | 737                              | 814                               | -16.6            | 1004                             | -2.0             | 1045                             | +1.6             |
| 5     | $\text{CH}_4$  | -                                | -                                 | -                | -                                | -                                 | -                | -                                | -                | 1055                             | +4.8             |
| 6     | $\text{O}_2\text{--Co}_3\text{O}_4$<br>после опыта № 4 | 50                               | 200                               | +3               | 380                              | 504                               | +16,5            | 900                              | -7,0             | -                                | -                |

Обозначения:  $T_{\text{нач}}$ ,  $T_{\text{макс}}$  – начальная и максимальная температуры изменения массы образца,  $^\circ\text{C}$ ;  $\Delta G_{(i)}$  – изменение массы образца на соответствующем этапе измерений, %.

Взаимодействие метана с оксидами протекает с высокой скоростью при температурах  $750\text{--}800^\circ\text{C}$ . Скорость риформинга метана на  $\text{NiO}$  достигает  $0.06 \text{ ммоль/с}$  на грамм оксида, что на порядок больше чем на  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Однако никель обладает повышенной селективностью по углероду. В присутствии оксида кобальта и катализатора  $\text{Co--Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  углерод практически не образуется при температурах до  $1000^\circ\text{C}$ .

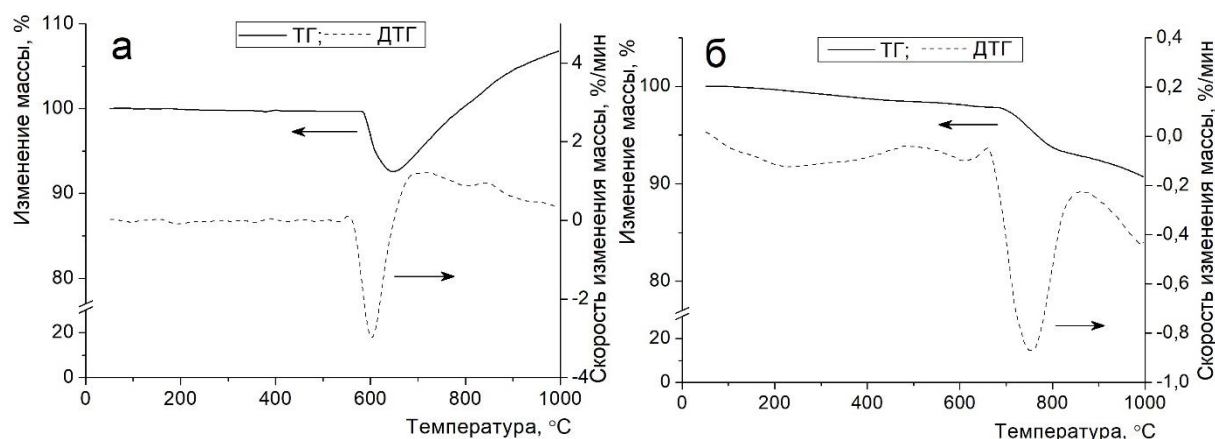


Рис. 2. Термограммы катализаторов: а)  $\text{CH}_4$  – НИАП; б)  $\text{CH}_4$  -  $\text{Co--Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$

Регенерация твёрдофазных переносчиков кислорода после стадии риформинга метана происходит при обработке их смесью кислорода (20%  $\text{O}_2$ ) и гелия в области



температур 500–600°C; катализаторы регенерируются при 660–710°C. Ёмкость ОСs по кислороду после цикла «риформинг метана – окисление» не изменяется.

Результаты термодинамических и термохимических исследований подтверждают возможность использования оксидов никеля и кобальта, в том числе на носителях, в качестве твёрдофазных переносчиков кислорода для получения водородсодержащих газов частичным окислением метана.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках государственного задания по заявке №2019-0990.*

#### Список литературы

1. Li D., Xu R., Li X. et al. Energy Fuels. 2020. Vol 34. P. 5381.
2. Gerzeliev I.M., Usachev N.Y., Popov A.Yu. et al. Petroleum Chemistry. 2011. Vol. 51. P. 411.
3. Герзелиев И.М., Подопригра Е.В., Пименов А.А. Журнал прикладной химии. 2020. Том 93. С. 1642.
4. Усачев Н.Я., Харламов В.В., Казаков А.В. и др. Молекулярные технологии. 2010. Том 4. С. 27.
5. Golosman E.Z., Efremov V.N., Kashinskaya A.V. Fine Chemical Technologies. 2020. Vol. 15. P. 21.
6. Sulima S.I., Bakun V.G., Yakovenko R.E. et al. Kinetics and Catalysis. 2018. Vol. 59. P. 218.

## ИЗУЧЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ СМЕШАННЫХ КЛАТРАТНЫХ ГИДРАТОВ В СИСТЕМАХ МЕТАН–ДИОКСИД УГЛЕРОДА–ВОДА–ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЙ КОМПОНЕНТ

**Ярахмедов М.Б.<sup>1</sup>, Мендгазиев Р.И.<sup>1</sup>, Семенов А.П.<sup>1</sup>, Манаков А.Ю.<sup>2</sup>, Стопорев А.С.<sup>1,2,3</sup>**

### STUDY OF THE FORMATION OF MIXED CLATHRATE HYDRATES IN THE METHANE – CARBON DIOXIDE – WATER AUXILIARY COMPONENT SYSTEMS

<sup>1</sup> РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина, Москва

E-mail: [murtazali99@bk.ru](mailto:murtazali99@bk.ru)

<sup>2</sup> Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск

<sup>3</sup> Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань

В настоящее время процессы добычи и транспорта нефти и газа осложнены проблемой образования газовых гидратов. Это связано с наличием в потоке водной фазы и свободного либо растворенного в нефти газа, способных при определенных температурах и давлениях образовывать соединения включения [1,2]. Формирование газовых гидратов приводит к серьезным осложнениям при эксплуатации месторождений в суровых климатических условиях и даже может вызвать крупные аварии. Предупреждение таких осложнений является актуальной научно-технической и производственной проблемой.

Фундаментальное понимание процессов образования и разложения газовых гидратов имеет решающее значение во многих областях энергетики и окружающей среды, в том числе для обеспечения стабильного потока в нефтегазовой промышленности, хранения и транспортировки газа. Эти области представляют собой ядро применения газовых гидратов, которые, несмотря на общемировой интерес исследователей, остаются недостаточно изученными и квалифицируются как области потенциальных прорывных технологий. Открытие молекулярных путей и физико-химических концепций, лежащих в основе образования газогидратов, потенциально может вывести нас за рамки стратегий предотвращения блокирования проточных линий к разработке новых технологических решений для хранения и транспортировки топлива, а также безопасной разработки нового энергетического ресурса – природных залежей газогидратов в океанических отложениях и многолетнемерзлых породах. Разработка способа транспортировки газа в гидратном состоянии позволит отказаться от затратного строительства газопроводов на небольших месторождениях и в районах вечной мерзлоты.

Практически любые гидратные технологии предполагают привлечение определенных реагентов: например, для предотвращения образования гидратов –

ингибиторы гидратообразования, утилизация попутного газа – промоторы гидратообразования, разделение газовых смесей – добавки, обеспечивающие селективное связывание определенных компонентов газовой смеси в гидратное состояние. [1,2].

Примерный вариант реализации способа транспортировки газа в гидратном состоянии можно представить следующим образом: получение газовых гидратов, их перемещение потребителю, разложение газовых гидратов с получением газа. Процесс получения газовых гидратов осуществляют при термодинамических параметрах, соответствующих области стабильности газовых гидратов, границы которой могут широко варьироваться в зависимости от типа газа и наличия термодинамических промоторов/ингибиторов гидратообразования. Перевозку газовых гидратов осуществляют в герметичных, теплоизолированных контейнерах при термобарических параметрах, исключающих разложение газовых гидратов (в том числе в метастабильном состоянии за счет эффекта самоконсервации [2]). Разложение газовых гидратов с отбором газа осуществляется снижением давления в контейнере или, в случае «законсервированного» гидрата, нагревом гидрата выше 0°C. Используемые реагенты в виде водного раствора, после разложения газового гидрата могут быть использованы повторно. Если же говорить о газогидратном разделении газовых смесей, содержащих углекислый газ, то данный метод имеет потенциальное преимущество перед сорбционными методами ввиду использования более дешевого и безопасного разделяющего агента — воды.

В рамках данной работы проводилось изучение физико-химического поведения систем с такими вспомогательными компонентами (гидратообразователями) как ацетонитрил (АЦН) и диэтиламин (ДЭА). В ходе проведения литературного обзора было выявлено, что при низких давлениях эти соединения образуют со вспомогательными газами двойные гидраты, причем разных структур [3,4]: кубической структуры II в случае АЦН (смешанный гидрат с ксеноном) и гексагональной структуры III в случае ДЭА (смешанный гидрат с метаном). Кроме того, было показано, что двойной гидрат ДЭА с метаном – это единственный случай двухкратного заполнения большой *E*-полости гидрата гексагональной структуры III [4]. Информации по их влиянию на равновесные условия формирования гидратов и селективность связывания газов не встречается, что в свою очередь вызывает еще больший интерес в их изучении.

В данной работе мы изучили равновесные условия образования двойного гидрата АЦН и метана в широком диапазоне концентраций (рис.1). При температурах

выше 0°C АЦН выступает в роли термодинамического ингибитора. При температурах ниже 0°C обратный эффект. При этом между гидратом метана и двойным гидратом проявляются значительные различия в равновесных условиях. При этих температурах (ниже 0°C) процессы, связанные с образованием и разложением двойного гидрата природного газа с высоким содержанием метана, могут проходить в более мягких условиях по сравнению с чистым гидратом метана.

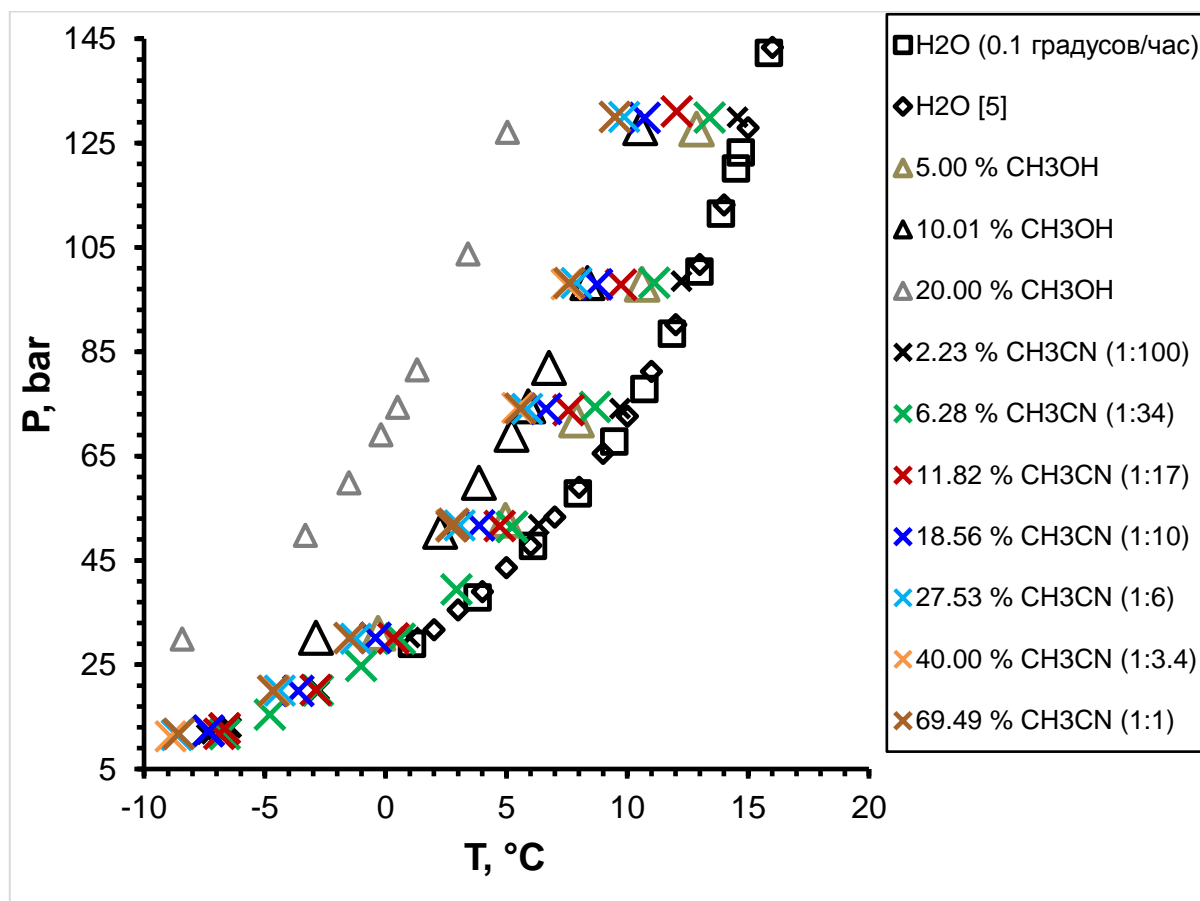


Рис. 1. Равновесные условия гидратообразования в системе АЦН-метан-вода в сравнении с системой метанол-метан-вода

Что касается гидрата CO<sub>2</sub>, то АЦН ингибирует его образование во всем изученном температурном диапазоне (рис.2). Тем не менее, расширения области существования жидкой фазы при температурах ниже 0°C (до температуры синтектики в бинарной системе ацетонитрил – вода) может способствовать ускорению наработки гидрата.

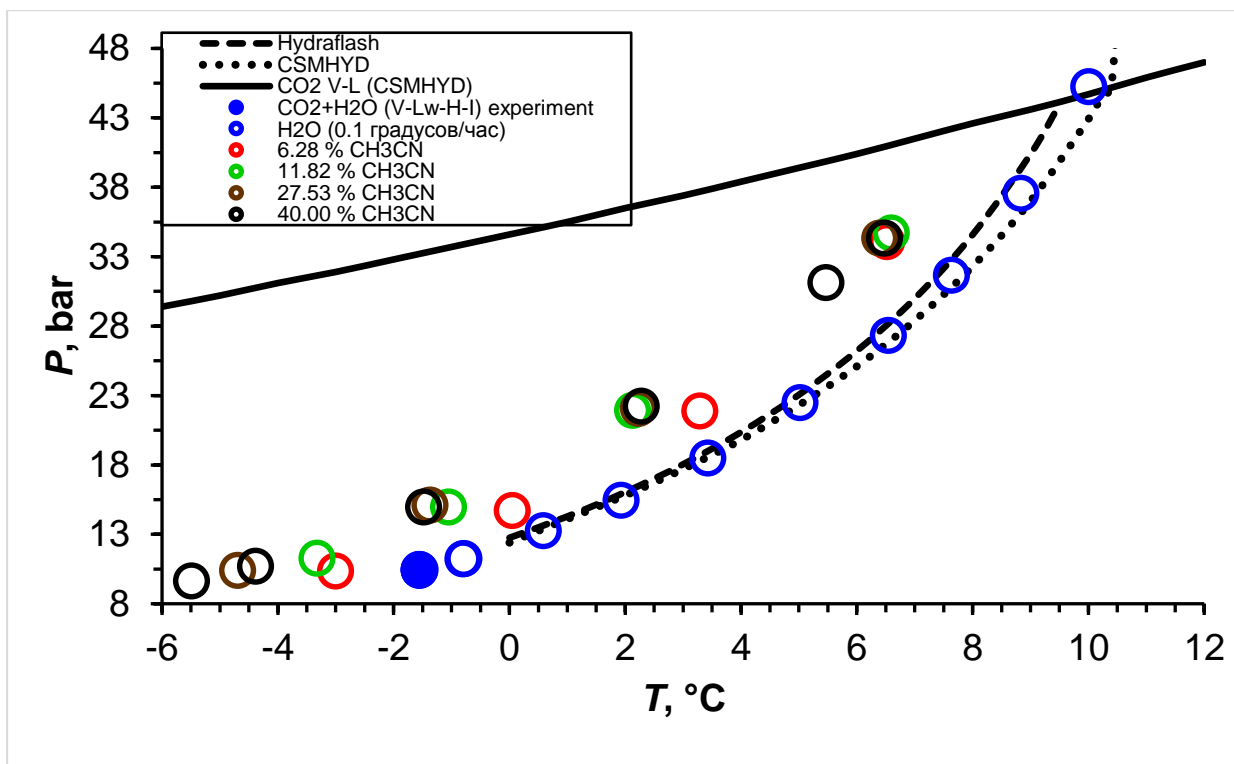


Рис. 2. Равновесные условия гидратообразования в системе АЦН-СО<sub>2</sub>-вода

Исходя из этого мы решили проверить раствор АЦН на селективность связывания компонентов газовой смеси: 83.64 % С<sub>1</sub>, 9.10 % С<sub>2</sub>, 2.65 % С<sub>3</sub>, 4.15 % N<sub>2</sub> и 0.46 % СО<sub>2</sub> (рис.3).

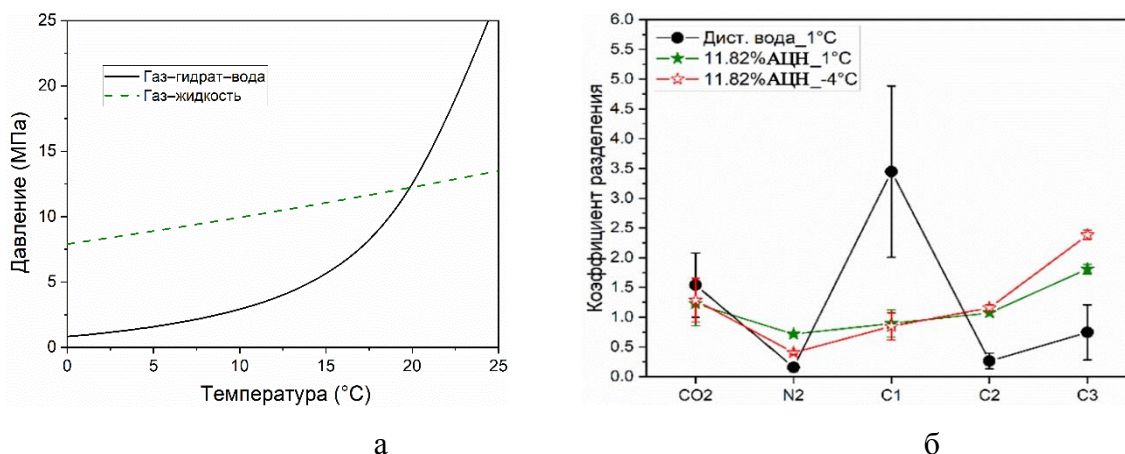


Рис. 3. Равновесные кривые газ-жидкость (конденсация) и газ-гидрат-вода для изучаемой смеси (а) и результаты по разделению газовой смеси водным раствором АЦН (б)

В результате проведения эксперимента были получены статистически значимые различия по концентрациям азота и пропана. Показано, что при температуре ниже 0°C АЦН способствует концентрированию пропана в гидрате при одновременном

обеднении азотом что может позволить отделить от газовой смеси ценные компоненты  $C_3$  и, возможно,  $C_4$ .

Что касается ДЭА, нас интересует способность газа частично замещать ДЭА в большой полости и влияние концентрации ДЭА на процессы разделения газовых смесей. В результате проведения исследования нами было выявлено, что раствор ДЭА поглощает  $CO_2$ , что подтверждается изменением компонентного состава газовой смеси (а), а также приведенной хроматограммой (б) (рис.4).

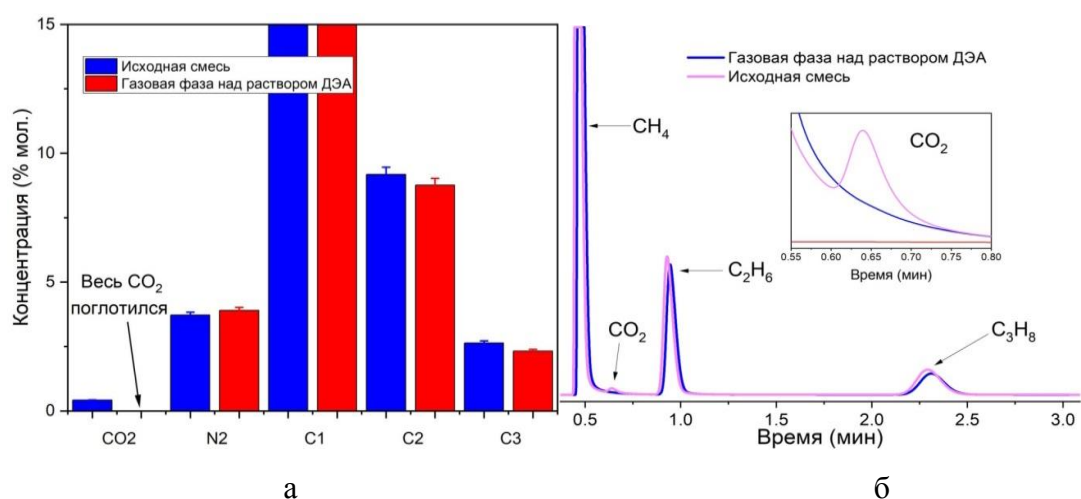


Рис. 4. Сравнение компонентного состава исходной газовой смеси с газовой смесью над раствором ДЭА (а), а также сравнение их хроматограмм(б)

Результаты данного исследования будут использованы при дальнейшей разработке рецептур ингибиторов гидратообразования и реагентов для поглощения и разделения газовых смесей.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-79-00178)*

#### Литература

1. Истомин В.А. Предупреждение и ликвидация газовых гидратов в системах сбора и промышленной обработки газа и нефти. М.: ВНИИЭгазпром, 1990. - 214 с.
2. Манаков А.Ю., Стопорев А.С. Актуальные аспекты физической химии газовых гидратов и их технологического применения. Успехи химии. 2021. Т. 90. № 5. С. 566-600.
3. Ripmeester J.A., Ratcliffe C.I. Xenon-129 NMR studies of clathrate hydrates: new guests for structure II and structure H. Journal of Physical Chemistry. 1990. Т. 94. № 25. С. 8773-8776.

4. Chashchin D.D., Manakov A.Y., Yunoshev A.S. Double occupancy of large cavity of diethylamin+ methane sH hydrate at low pressures. *Structural Chemistry*. 2020. C. 1-6.
5. Gayet P. et al. Experimental determination of methane hydrate dissociation curve up to 55 MPa by using a small amount of surfactant as hydrate promoter // *Chemical Engineering Science*. 2005. T. 60. №. 21. C. 5751-5758.

**ПОЛУЧЕНИЕ ТОВАРНОГО И ТОПЛИВНОГО ГАЗА МЕТОДОМ  
НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПАРОВОЙ КОНВЕРСИИ C<sub>2+</sub>-УГЛЕВОДОРОДОВ**

**Усков С.И.<sup>1,2</sup>, Потемкин Д.И.<sup>1,2,3</sup>, Снытников П.В.<sup>1,2</sup>, Кириллов В.А.<sup>1,2</sup>,  
Собянин В.А.<sup>1,2</sup>.**

**PRODUCTION OF COMMERCIAL AND FUEL GAS BY LOW-TEMPERATURE  
STEAM CONVERSION OF C<sub>2+</sub>-HYDROCARBONS**

<sup>1</sup> *Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск*

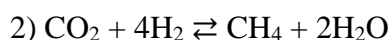
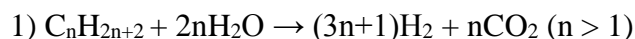
*E-mail: [uskov@catalysis.ru](mailto:uskov@catalysis.ru)*

<sup>2</sup> *Новосибирский государственный университет, Новосибирск*

<sup>3</sup> *Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск*

Проблема переработки попутных нефтяных газов (ПНГ) стоит в нашей стране достаточно остро уже долгие годы. В основном, ПНГ состоит из метана, C<sub>2+</sub>-алканов, а также небольших примесей CO<sub>2</sub> и N<sub>2</sub>. Состав ПНГ может меняться со временем и в зависимости от месторождения и способа добычи газа. Квалифицированная переработка ПНГ возможна только на крупных газоперерабатывающих заводах, однако в ходе транспорта газа до ГПЗ может происходить конденсация газа, связанная с высоким содержанием C<sub>2+</sub>-алканов. Кроме этого, использование ПНГ в качестве топлива для получения электроэнергии также затруднено, поскольку непостоянный состав газа и высокая калорийность ведет к снижению номинальной мощности, низкому КПД, детонациям и в итоге к разрушению двигателей внутреннего сгорания.

В качестве одного из методов подготовки ПНГ был предложен процесс низкотемпературной паровой конверсии C<sub>2+</sub>-углеводородов (НТПК) или мягкого парового реформинга (МПР). В ходе данного процесса протекают реакции паровой конверсии C<sub>2+</sub>-углеводородов в углекислый газ и водород, которые далее реагируют с образованием метана:



Процесс проводят на никельсодержащих катализаторах при температуре 250-350°C. В результате, происходит снижение концентраций C<sub>2+</sub>-углеводородов и увеличение содержания метана, что позволяет беспрепятственно транспортировать газ по трубопроводам, а также эффективно использовать его в двигателях внутреннего сгорания для получения электроэнергии.

В данной работе были определены кинетические параметры процесса НТПК, сформулирована макрокинетическая модель и на основании математического моделирования были найдены области рабочих условий проведения процесса (температура и скорость потока), необходимые для получения газа с заданными физико-



химическими свойствами. Работа проводилась на модельном промышленном катализаторе НИАП-07-05 (мас. %: 42.4 NiO, 12.1 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 41.5 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 4.0 графита).

В рамках работы получены следующие данные о кинетике НТПК [1]:

1. Показано, что скорость процесса лимитируется реакциями паровой конверсии (1). Реакция метанирования CO<sub>2</sub> (2) квазиравновесна при T выше 250°C.
2. Наблюдаемые порядки реакции по C<sub>n</sub>H<sub>2n+2</sub> (n = 2-5) близки к 1.
3. Наблюдаемые порядки реакции по CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O близки к 0.
4. Наблюдаемые энергии активации НТПК углеводородов C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>-C<sub>5</sub>H<sub>12</sub> в избытке метана составляют 115, 120, 135 и 150 кДж/моль, соответственно.

На основании полученных данных была сформулирована макрокинетическая модель процесса и проведено математическое моделирование. При моделировании сложных углеводородных составов использовались кинетические параметры конверсии индивидуальных углеводородов, а также модель квазигомогенного изотермического реактора идеального вытеснения [1]. Рис. 1 показывает, что результаты расчетов корректно описывают экспериментальные данные для конверсии сложной углеводородной смеси CH<sub>4</sub>+C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>-C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>.

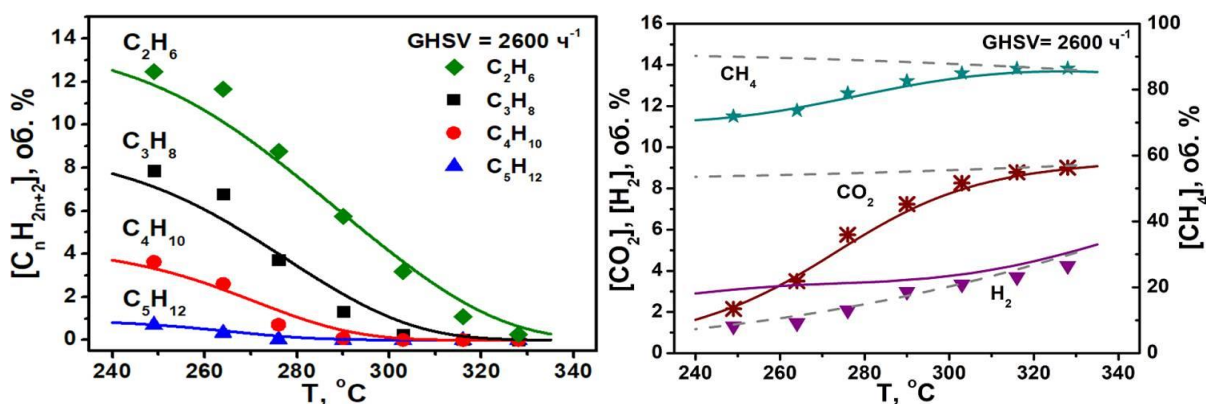


Рис. 1 Сравнение экспериментальных данных (точки) и результатов моделирования (сплошные линии) для НТПК углеводородов C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> в избытке метана. Состав исходной углеводородной смеси (об. %): 70.8 CH<sub>4</sub>, 14.4 C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, 9.1 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, 4.5 C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, 1.1 C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>. Отношение H<sub>2</sub>O/C<sub>C2+</sub> равно 0.7. Давление 1 атм, скорость потока 2600 ч<sup>-1</sup>. Прерывистые серые линии – равновесные концентрации.

Используя данную макрокинетическую модель, были предсказаны условия проведения процесса (температура и скорость потока газа), при которых возможно получение нормализованного газа из ПНГ. В качестве нормативных документов были взяты СТО Газпром 089-2010 и ГОСТ 5542-2014. Требования к топливному газу: Низшая теплота сгорания газа выше 31.8 МДж/Нм<sup>3</sup>, число Воббе в пределах от 41.2 до 54.5

МДж/Нм<sup>3</sup>, метановое число выше 65. Требования к составу газа для трубопроводного транспорта: Низшая теплота сгорания газа выше 31.8 МДж/Нм<sup>3</sup>, число Воббе в пределах от 41.2 до 54.5 МДж/Нм<sup>3</sup>, температура точки росы не ниже -2°С при входном давлении газа в трубопровод 55 бар. Данные физико-химические свойства рассчитывались в модели исходя из состава газа, который образуется в зависимости от условий реакции. Рис. 2 демонстрирует результаты расчетов для ПНГ Крапивинского месторождения (состав, об.‰: 71.7 CH<sub>4</sub>, 7.8 C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, 7.4 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, 3.9 C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, 2.0 C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>, 4.6 CO<sub>2</sub>, 2.5 N<sub>2</sub>).

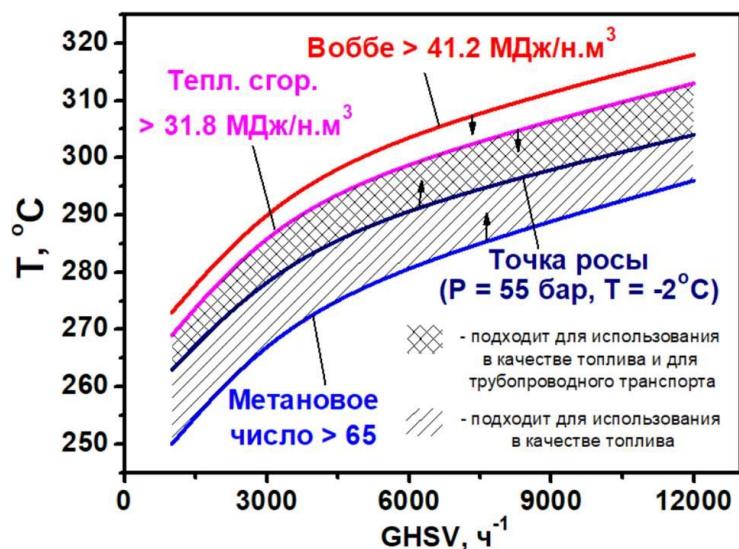


Рис. 2 Рассчитанные области условий реакции, которые позволяют получать из ПНГ Крапивинского месторождения газ, пригодный к использованию в качестве топлива и/или к транспортировке по газопроводам. P=1 атм, отношение H<sub>2</sub>O/C<sub>C2+</sub> = 0.7.

Область между кривыми «метановое число» и «теплота сгорания» соответствует условиям получения газа, который удовлетворяет требованиям на топливный газ для двигателей внутреннего сгорания. Кривая «точка росы» обозначает нижний предел по температуре, и ограничивает область получения газа, который можно транспортировать по газопроводам без риска образования конденсата. Важно отметить, что представленные на рис. 2 результаты являются лишь примером использования данной макрокинетической модели. В действительности, применение этой модели может быть гораздо шире.

В данной работе также были экспериментально определены условия проведения процесса, при которых не происходит образования углерода (рис. 3). Пунктирная линия служит схематичной границей двух областей – области стабильной работы и области условий выделения углерода. Видно, что увеличение температуры слабо влияет на

стабильность работы катализатора. Мольное отношение  $H_2O/C_{C2+}$ , при котором наблюдается стабильная работа без выделения углерода должно быть  $\geq 0.6$ .

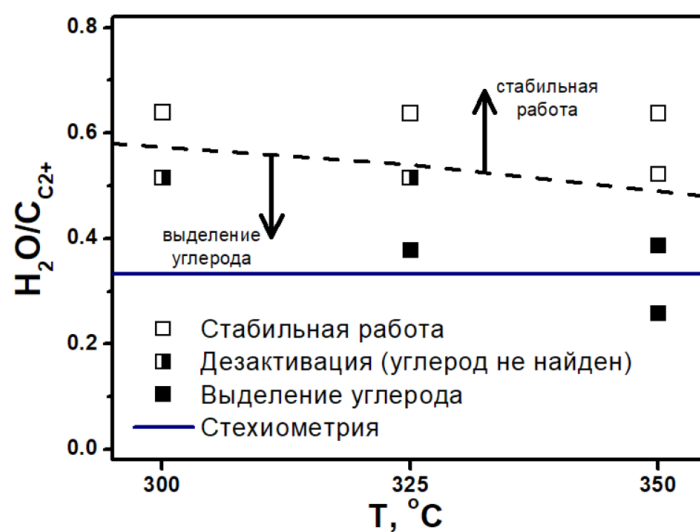


Рис. 3 Температура и мольное отношение  $H_2O/C_{C2+}$ , характеризующие условия стабильной работы и условия зауглероживания катализатора НИАП-07-05 в ходе НТПК пропан-метановой смеси. Условия экспериментов: давление 1 атм, скорость потока GHSV 3500 ч<sup>-1</sup>, состав исходной (сухой) углеводородной смеси 65 об.%  $CH_4$ , 35 об.%  $C_3H_8$ . Длительность экспериментов составляла от 5 до 15 часов.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-24015*

#### Литература

1. Uskov S.I. et al. Low-temperature steam conversion of flare gases for various applications. Chemical Engineering Journal. 2019. Vol. 368. P. 533-540.

**СИНТЕЗ МЕТИЛАЦЕТАТА КАРБОНИЛИРОВАНИЕМ ДИМЕТИЛОВОГО  
ЭФИРА НА МОРДЕНИТЕ И ФЕРРЬЕРИТЕ**

**Галкин Р.С., Белостоцкий И.А., Волнина Э.А., Кипнис М.А.  
SYNTHESIS OF METHYL ACETATE BY DIMETHYL ETHER  
CARBONYLATION OVER MORDENITE AND FERRIERITE**

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

*E-mail: [galkinrs@yandex.ru](mailto:galkinrs@yandex.ru)*

Внедрение карбонильных групп в органические вещества для получения карбонилсодержащих соединений - важная стадия ряда химических процессов. Более 50% всей производимой уксусной кислоты в промышленности получают карбонилированием метанола в присутствии растворимых карбонильных комплексов родия или иридия с йодидными промоторами (процесс Монсанто). Недостатками этой технологии являются высокая стоимость и коррозионная активность системы комплексов Rh/И. В последние десятилетия в качестве кислотных катализаторов ввиду уникальной структуры и регулируемой кислотности широко используются цеолиты. Пионерские работы Iglesia и др. показали, что кислотные цеолиты, такие как MOR, FER, и ZSM-35 показывают высокую селективность в карбонилировании ДМЭ в метилацетат при относительно низкой температуре (423–513 К) [1,2].

В настоящей работе карбонилирование диметилового эфира (ДМЭ) в метилацетат (МА) было исследовано на мордените (MOR) и феррьерите (FER) как на наиболее перспективных катализаторах. Коммерческие цеолиты фирмы Zeolyst (табл. 1) были переведены из аммонийной в H-форму прокаливанием при 550°C в течение 3 часов. На основе коммерческого морденита с помощью ионного обмена был синтезирован образец, содержащий по 1 мас.% Со и Си. В табл. 1 приведены характеристики коммерческих цеолитов.

Таблица 1. Характеристика исходных цеолитов

| Цеолит (марка)      | Мольное соотношение<br>SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Na <sub>2</sub> O<br>Масс. | Площадь<br>поверхности (ВЕТ) |
|---------------------|---|----------------------------|------------------------------|
| Феррьерит (CP-914С) | 20  | 0.04%                      | 395 м <sup>2</sup> /г        |
| Морденит (CBV-21А)  | 20,87   | 0.014%                     | 572 м <sup>2</sup> /г        |

Катализ проводился в проточном реакторе на установке, схема которой представлена на рис. 1.

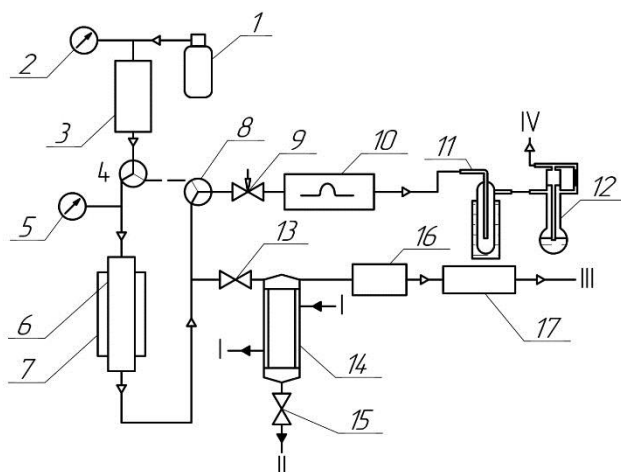


Рис.1. Схема установки для исследования прямого синтеза МА.

1 – баллон с синтез-газом; 2, 5 – датчики давления; 3 – регулятор расхода; 4, 8 – трехходовые краны; 6 – реактор; 7 – печь; 9 – вентиль тонкой регулировки; 10 – хроматограф; 11 – ловушка со льдом; 12 – реометр; 13,15 – запорные вентили; 14 – холодильник-сепаратор; 16 – регулятор давления; 17 – измеритель расхода. Потoki: I – проточная вода; II – конденсат; III, IV – конвертированный газ.

Анализ проводили в режиме онлайн на хроматографе «Хроматэк-Кристалл 5000», оборудованной обогреваемой линией. Хроматограф состоит из 3 детекторов по теплопроводности (ДТП) и пламенно-ионизационного детектора (ПИД). В качестве газ-носителя используются гелий и аргон. Количественный анализ проводился автоматически с использованием поправочных коэффициентов, полученных методом абсолютной калибровки.

Перед проведением эксперимента образцы H-MOR и H-FER были прогреты непосредственно в реакторе в токе азота при температуре 300°C до полного отсутствия воды при анализе выходящего газа на хроматографе. Цеолит CuCoH-MOR был предварительно восстановлен в реакторе при 200°C смесью состава об. %: N<sub>2</sub> – 98, H<sub>2</sub> – 2. Синтез МА был изучен при давлении 3 МПа и температуре 200°C. Синтез-газ состава об. %: CO – 96, ДМЭ – 2, N<sub>2</sub> – ост. подавали с расходом 8 л/ч.

На рис. 2 представлена зависимость производительности ДМЭ в МА во времени. Для H-MOR и CuCoH-MOR конверсия ДМЭ в МА достигает 55%, в то время как на H-FER – 11%, а селективность по МА на всех цеолитах находится в пределах 98%, что хорошо согласуется с литературными данными [1,3] и говорит об оптимальных условиях проведения катализа. Из полученных данных следует, что несмотря на довольно высокую активность, H-MOR довольно быстро дезактивируется.

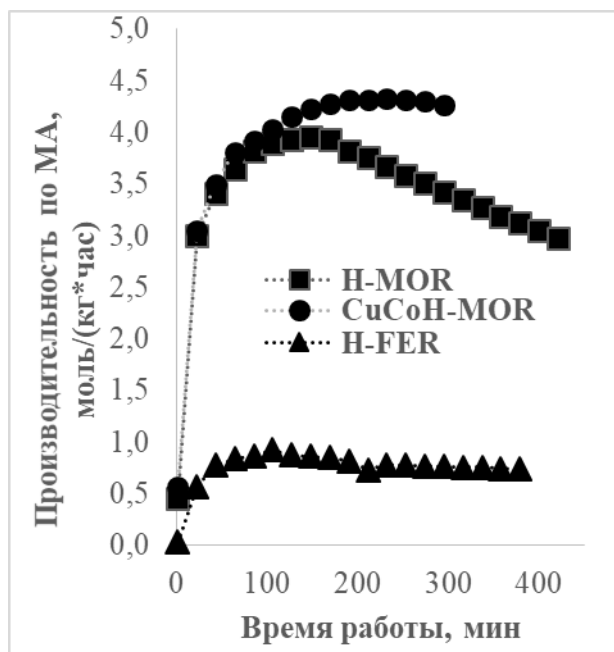
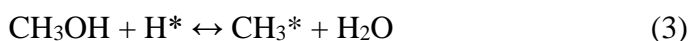


Рис. 2. Зависимость производительности МА во времени для H-MOR, CuCoH-MOR и H-FER

Также обнаружено, что в работе катализатора можно выделить 3 переходных периода – индукционный, стационарное состояние и дезактивация.

Наличие индукционного периода (рис. 2.) обусловлено взаимодействием ДМЭ с Бренстедовскими кислотными центрами (БКЦ) с образованием поверхностного диметилноксоний катиона, распад которого приводит к образованию промежуточных метильных частиц, связанных с кислородом каркаса цеолита, и метанола. Это подтверждается образованием и последующим уменьшением количества метанола в выходящем газе (рис. 3) во время индукционного периода для всех исследуемых образцов. Индукционный период завершается, когда поверхность цеолита насыщается поверхностными промежуточными метильными частицами (1,2,3), а метанол практически не образуется. Следует отметить, что время индукционного периода для исследуемых соединений определяется количеством БКЦ в каналах цеолитов.



Образовавшиеся поверхностные промежуточные метильные частицы при взаимодействии с СО образуют высоко реакционноспособный ацилий катион, дальнейшее взаимодействие которого с ДМЭ дает МА и регенерирует активный центр.

Период стационарного состояния для каждого цеолита различен. Так, для H-MOR он наблюдается в течение 60 мин, (рис. 2), в то время как для H-FER и CuCoH-MOR - в течение всего времени после индукционного периода.

Стационарное состояние для H-MOR переходит в период дезактивации в ходе которого происходит сильное снижение активности катализатора.

На рис.3 приведены зависимости содержания метанола от времени для всех образцов. Как видно из графика только в случае H-MOR наблюдается повышение содержания метанола после стационарного состояния. Рост метанола для H-MOR, по-видимому, связан с превращениями промежуточных метильных частиц с образованием метана и карбена. Последующие внедрения карбенов в метильные частицы приводит к образованию радикалов, в которых миграция протона на цеолит дает БКЦ и алкен. Взаимодействие БКЦ с ДМЭ образует метанол. При этом на H-MOR наблюдается образование в небольших количествах углеводородов: метан, этилен, пропилен, при том их количество со временем увеличивается (рис. 4), что соответствует повышению содержания метанола. В случае с CuCoH-MOR и H-FER наличие углеводородов и рост метанола практически не наблюдается (рис. 3 и 4).

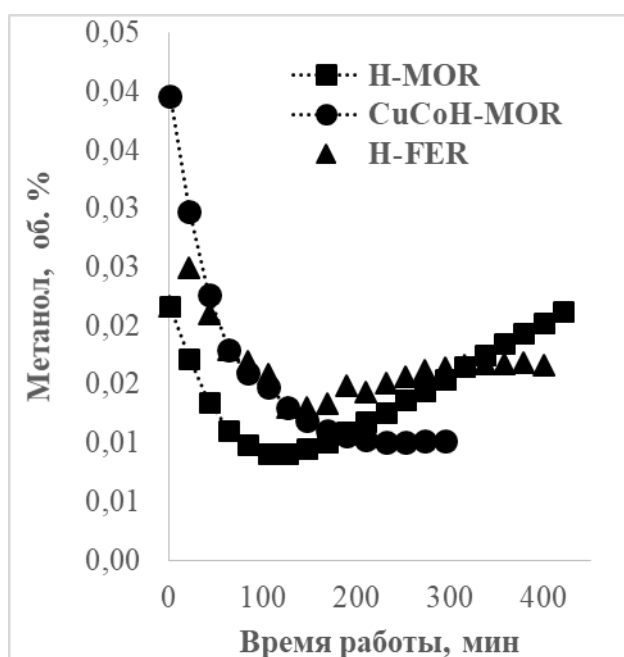


Рис. 3. Зависимость содержания метанола (% об.) от времени работы в выходящем газе

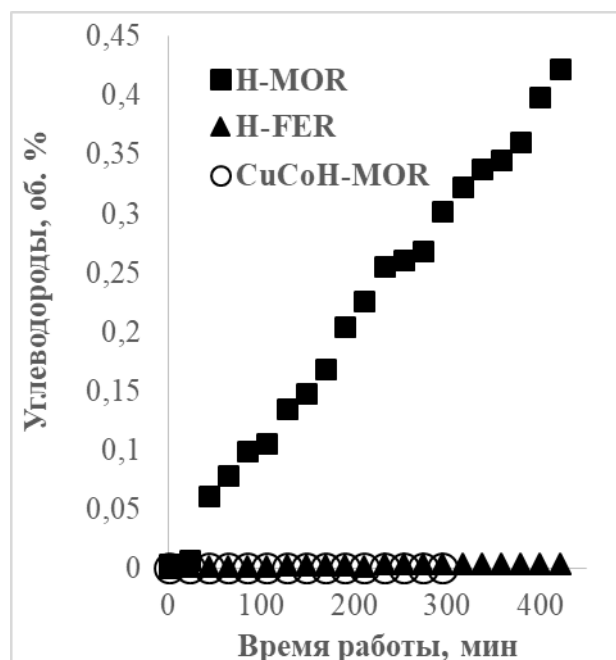


Рис. 4. Зависимость выхода углеводородов (об. %) от времени работы в выходящем газе

Как видно из полученных результатов добавление металлов Cu и Co к мордениту положительно сказалось на активности и стабильности катализатора.

Показано, что рост метанола и углеводородов при получении МА карбонилированием ДМЭ наблюдался только в случае H-MOR.

*Работа выполнена в рамках Государственного задания ИХХС РАН.*

#### Список литературы

1. Wu X.F., Neumann H., Beller M. Palladium-catalyzed carbonylative coupling reactions between Ar-X and carbon nucleophiles *Chemical Society Reviews*. 2011. Vol. 40. №. 10. P. 4986-5009.
2. Cheung P. et al. Selective carbonylation of dimethyl ether to methyl acetate catalyzed by acidic zeolites. *Angewandte Chemie International Edition*. 2006. Vol. 45. №. 10. P. 1617-1620.
3. Reule A.A.C., Semagina N. Zinc hinders deactivation of copper-mordenite: dimethyl ether carbonylation. *ACS Catalysis*. 2016. Vol 6. №. 8. C. 4972-4975.



## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ ОБРАЗОВАНИЯ ГАЗОВЫХ ГИДРАТОВ В ПРОЦЕССАХ ДОБЫЧИ, ТРАНСПОРТИРОВКИ И РАЗДЕЛЕНИЯ ГАЗА

**Стопорев А.С.<sup>1,2,3</sup>, Семенов А.П.<sup>1</sup>, Мендгазиев Р.И.<sup>1</sup>, Тулегенов Т.Б.<sup>1</sup>, Ярахмедов М.Б.<sup>1</sup>, Сергеева Д.В.<sup>1,4</sup>, Истомин В.А.<sup>1,4</sup>, Манаков А.Ю.<sup>2</sup>**

### ТHERMODYNAMIC MANAGEMENT OF GAS HYDRATE FORMATION DURING GAS PRODUCTION, TRANSPORTATION AND SEPARATION

<sup>1</sup> РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина, Москва

E-mail: [stopor89@bk.ru](mailto:stopor89@bk.ru)

<sup>2</sup> Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск

<sup>3</sup> Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань

<sup>4</sup> Сколковский институт науки и технологий, Москва

Гидраты природного газа представляют собой кристаллические соединения-включения, в которых каркас, построенный из водородносвязанных молекул воды, заключает в себе один или несколько типов гостевых молекул (обычно газы с низкой молекулярной массой) [1]. Зона термодинамической стабильности таких соединений ограничивается высоким давлением и низкой температурой. Принято считать, что газовые гидраты являются серьезным осложнением при добыче нефти и газа. Однако, в последнее время всё чаще предлагается использовать гидраты для решения различных технологических проблем: утилизации попутного нефтяного газа, хранения и транспортировки газа, разделения газовых смесей, опреснения воды, захоронения углекислого газа и даже хранения холода. Для повышения эффективности этих процессов применяются различные реагенты, такие как ингибиторы и промоторы образования гидратов. Наиболее полную и актуальную информацию по свойствам газовых гидратов и их комплексным исследованиям можно найти в обзорах [2, 3].

Поиск новых, более эффективных реагентов для контроля процесса гидратообразования – одна из актуальных задач нефтегазовой отрасли. В целом, обозначенные реагенты (ингибиторы и промоторы) можно разделить на два больших класса по механизму действия: термодинамические и кинетические. Термодинамические ингибиторы снижают активность воды в растворе, что приводит к смещению равновесных условий образования гидратов в область более высоких давлений и низких температур (например, метанол, гликоли, солевые растворы), тогда как термодинамические промоторы (например, тетрагидрофуран, циклопентан) встраиваются в полости гидратного каркаса, что приводит к его стабилизации и смещению равновесных условий соответственно в область более низких давлений и высоких температур (зачастую наличие промотора приводит к формированию смешанного гидрата другой структуры). Реагенты кинетического действия не влияют на

равновесные условия гидратообразования, а, как следует из названия класса этих соединений, замедляют (ингибиторы) или ускоряют (промоторы) нуклеацию и рост гидрата. В данной работе нами изучались реагенты первого типа – термодинамического действия.

На начальном этапе работы проводился скрининг потенциальных вспомогательных веществ как для ингибирования гидратов, так и для получения двойных клатратных гидратов данных компонентов с метаном или углекислым газом. В качестве таких реагентов использовались диметилсульфоксид, смеси метанола с солевыми растворами (хлоридом магния), мочевины, изопропанол, изоамиловый спирт, неопентиловый спирт, пропаргиловый спирт, бензиловый спирт, ацетонитрил, этиленкарбонат, диэтиламин и триэтиламин. Методом порошковой рентгеновской дифрактометрии показано, что практически все вспомогательные компоненты не образуют двойных гидратов с  $\text{CO}_2$ . В некоторых случаях было выявлено формирование гидратных фаз (двойные гидраты метана и вспомогательного компонента), которые ранее не наблюдались: ацетонитрил (гидрат кубической структуры II с метаном), в случае изоамилового и пропаргилового спиртов выявлены неидентифицированные рефлексы, близкие также к гидрату кубической структуры II.

Далее проводилось изучение равновесных условий образования гидратов в зависимости от концентрации реагента в широком диапазоне температур и давлений. Было выявлено, что диметилсульфоксид (ДМСО) можно рассматривать как перспективный антигидратный реагент [4]. Для количественного описания антигидратной активности ДМСО были предложены корреляция термодинамической депрессии как с массовой долей ДМСО в растворе и давлением газа, так и с температурой замерзания льда в растворах ингибитора (на примере гидратов метана и диоксида углерода). Было обнаружено, что при концентрациях выше 33 и 53 % мас. ДМСО становится более эффективным ингибитором образования гидрата метана, чем широко используемые моноэтиленгликоль и метанол соответственно.

Аналогичные данные для ацетонитрила и изопропанола показали, что в случае гидрата  $\text{CO}_2$  они также являются термодинамическими ингибиторами (значительно менее эффективными, по сравнению с метанолом, моноэтиленгликолем и ДМСО). В случае гидрата метана влияние этих веществ зависит от условий: при температурах выше  $0^\circ\text{C}$  наблюдается некоторое ингибирование гидратообразования (несмотря на формирование двойного гидрата кубической структуры II с метаном), тогда как ниже  $0^\circ\text{C}$  наблюдается значительный промотирующий эффект за счет расширения области

существования жидкой фазы (равновесная кривая двойной гидрат – водный раствор реагента – газ лежит выше (по температуре) кривой лёд – гидрат – газ для чистого гидрата метана).

Варьирование термобарических условий и содержания вспомогательных компонентов в растворе может позволить селективно связывать один из компонентов газовой смеси в гидрат, что делает гидратную технологию перспективной для разделения газовых смесей. Тем не менее, при получении гидрата из газовой смеси неизбежно возникают смешанные гидраты сложного состава. В данной работе мы подробно рассмотрели этот вопрос на примере смеси  $\text{CO}_2 - \text{H}_2$ ; был проведен анализ состава всех равновесных фаз (газ, жидкость и гидрат) при образовании гидратов в системах вода – диоксид углерода – водород и вода – изопропанол – диоксид углерода – водород в широком диапазоне содержания водорода; изучена растворимость водорода в гидрате диоксида углерода в интервале минус 3.5 – плюс 2.5 °С и при парциальном давлении  $\text{H}_2$  до 4.5 МПа; выявлен состав гидрата в зависимости от парциального давления водорода:  $\text{CO}_2 \cdot (0.01X)\text{H}_2 \cdot 6.5\text{H}_2\text{O}$ , где  $X$  – парциальное давление водорода в МПа. Показано, что использование растворов изопропанола при прочих равных условиях позволяет проводить процесс разделения при большей движущей силе процесса гидратообразования (большем переохлаждении) при температурах до минус 20 °С (плавление эвтектики).

Таким образом, в данной работе были выявлены новые термодинамические ингибиторы и промоторы гидратообразования. Показано, что ДМСО перспективен в качестве ингибитора гидратов, сочетая высокую антигидратную активность, низкую летучесть (по сравнению с метанолом) и приемлемые вязкостные свойства водных растворов. Дополнительным преимуществом ДМСО перед метанолом и гликолями является его более низкая токсичность и лучшая совместимость с солями в водном растворе, что актуально для газовых и нефтяных месторождений с минерализованной пластовой водой. Большой интерес представляет дальнейшее изучение составов на основе ДМСО с целью поиска более эффективных антигидратных реагентов. Ряд реагентов продемонстрировал двойственную природу (промотор или ингибитор) в зависимости от температуры и типа газа, что позволяет использовать их в процессах разделения газовых смесей.

*Исследование выполнено за счет грантов Российского научного фонда (проекты № 20-79-10377 и № 20-79-00178)*

## Литература

1. Sloan E.D., Koh C.A. Clathrate hydrates of natural gases, third edition. Boca Rator, London, New-York, CRC Press, 2008, 721 p.
2. Hassanpouryouzband A., Joonaki E., Farahani M.V., et al. Chemical Society Reviews. 2020. Vol. 49. P. 5225.
3. Манаков А.Ю., Стопорев А.С. Успехи химии. 2021. Том 90. № 5. С. 566.
4. Semenov A.P., Mendgaziev R.I., Stoporev A.S., et al. Chemical Engineering Journal. 2021. Vol. 423. P. 130227.

**ПОЛУЧЕНИЕ ЖИДКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ РЕГУЛИРУЕМОГО СОСТАВА ИЗ ПОПУТНОГО НЕФТЯНОГО ГАЗА ЧЕРЕЗ СИНТЕЗ-ГАЗ И ОКСИГЕНАТЫ****Матиева З.М., Снатенкова Ю.М., Колесниченко Н.В., Хаджиев С.Н.****PRODUCTION OF CONTROLLED COMPOSITION LIQUID HYDROCARBONS FROM ASSOCIATED PETROLEUM GAS THROUGH SYNTHESIS-GAS AND OXYGENATES***Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва**E-mail: [mzm@ips.ac.ru](mailto:mzm@ips.ac.ru)*

Представлен обзор результатов работ по изучению конверсии оксидов углерода и водорода в продукты с высокой добавленной стоимостью, проведенных в ИНХС РАН под руководством С.Н. Хаджиева. Разработана гибкая технология получения жидких углеводородов (УВ) различного состава из природного или попутного нефтяного газа через синтез-газ. Состав и технические характеристики продукта, получаемого в интегрированной установке из синтез-газа любого состава через стадию получения оксигенатов (метанол (MeOH) и диметиловый эфир (ДМЭ)), в значительной степени определяются свойствами катализаторов, разработанных на основе цеолита структурного типа ZSM-5 (отечественного производства) и условиями проведения процесса. В присутствии синтез-газа с  $H_2/CO \leq 2$  (получают в промышленности парциальным окислением метана) получают высокооктановый бензин с содержанием ароматических соединений (АС) не более 27 мас.% (вариант 1) [1]. При использовании синтез-газа с высоким содержанием водорода ( $H_2/CO \geq 3.5$ , получают паровым риформингом метана) получается смесь  $C_{5+}$ -УВ с низким содержанием АС не более 10 мас.%, легкая бессернистая синтетическая нефть (вариант 2), которая пригодна для транспортировки вместе с сырой нефтью по трубопроводу [2]. Для отработки и демонстрации описанных вариантов технологии получения жидких УВ из синтез-газа и проведения ресурсных испытаний катализаторов с участием ИНХС РАН на базе Электрогорского института нефтепереработки (ЭЛИНП) создана опытная пилотная установка мощностью по бензину 5-6.5 тонн/год и опытная линия производства катализаторов. По результатам пилотных испытаний (в течение более 1000 ч) такие показатели, как селективность и производительность катализаторов по целевому продукту, групповой углеводородный состав продукта и материальный баланс, воспроизводятся при переходе от микропилотных к пилотным испытаниям.

Добавление углеводородных соединений изо-строения к продукту, полученному по варианту 2 технологии ИНХС РАН, позволяет перевести его в разряд экологически чистого топлива. Особенно эффективен в этом отношении 2,2,3-

триметилбутан (триптан). Благодаря своей сильноразветвленной структуре и высокому октановому числу (112) триптан эффективен для замещения ароматических компонентов в топливном резерве [3]. В настоящий момент не существует приемлемого способа его получения, который можно было бы рекомендовать для промышленной реализации вследствие невысоких значений выхода триптана в предлагаемых способах. Известные работы по синтезу триптана из оксигенатов проведены, в основном, в условиях гомогенного катализа в присутствии галогенидов металлов при температуре 175-200°C. В условиях гетерогенного катализа наилучшая селективность по C<sub>7</sub>-УВ 21-26 мас.% с содержанием триптилов (триптан и триптен) 60-72 мас.% достигается при температуре 200°C на цеолитах H-BEA и H-FAU. Однако конверсия ДМЭ на этих катализаторах не превышает 7%. В предложенном способе получения триптана из СО и Н<sub>2</sub> при температуре 275°C и давлении 5 МПа на MCM-22 получен продукт с содержанием триптилов в C<sub>7</sub>-фракции не более 0.5 мас.% [4].

Для синтеза обогащенной триптаном смеси жидких УВ из СО и Н<sub>2</sub> для стадии получения УВ разработан комбинированный катализатор Mg-ZSM-5/Pd-La-HY, который показал в автономной установке конверсии ДМЭ высокую активность и селективность по продукту с содержанием триптана 8.5 мас.% и АС не более 0.5 мас.% [5]. В интегрированной установке в довольно жестких для синтеза триптана условиях (температура 340°C и давление 10 МПа) получен продукт с содержанием триптана 2,5 мас.%. Показано, что присутствие паров воды в повышенных концентрациях в сырьевом потоке, который поступает на стадию получения УВ из реактора синтеза оксигенатов из СО и Н<sub>2</sub>, является причиной невысокой селективности по жидким УВ и низкого содержания триптана в их составе. Полученные в данной работе результаты показали принципиальную возможность синтеза из СО и Н<sub>2</sub> обогащенной триптаном смеси жидких УВ с низким содержанием ароматических соединений, которая по своему составу является базовым компонентом экологически чистого топлива.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект № 17-73-30046.*

#### Литература

1. Патент 2442767 (РФ). 2010.
2. Патент 2442650 (РФ). 2012.
3. Патент 2674769 (РФ). 2018.
4. Patent 240938 (USA). 2010.
5. Патент 2674769 (РФ). 2018.

**КВАНТОВЫЕ ТОЧКИ CdS, СТАБИЛИЗИРОВАННЫЕ НА ИЕРАРХИЧЕСКОМ АЛЮМОСИЛИКАТЕ КАК ФОТОКАТАЛИЗАТОРЫ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА**

**Ситмуханова Э.А., Пуресмаил Ф., Хуснетденова Э.Е., Ставицкая А.В.**  
**CDS QUANTUM DOTS STABILIZED ON HIERARCHICAL ALUMINOSILICATE AS PHOTOCATALYSTS FOR HYDROGEN EVOLUTION**

<sup>1</sup> *Российский государственный университет нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, факультет химической технологии и экологии, Москва, Россия*  
*E-mail: [eliza.sit@mail.ru](mailto:eliza.sit@mail.ru)*

Одна из развивающихся и перспективных областей применения квантовых точек (КТ) – их использование в качестве фотокатализаторов. Известно, что различные системы на основе CdS являются эффективным фотокатализатором, работающим в видимой области [1]. Выявлено, что использование мезопористых носителей для стабилизации квантовых точек CdS повышает их эффективность в фотокаталитических процессах [2].

В данной работе нами предложена методика получения КТ CdS на иерархическом мезопористом алюмосиликате типа MCM-41/HNT, состоящем из мезопористого оксида кремния, образующего композитный материал с природными алюмосиликатными нанотрубками. Данный фотокатализатор был испытан в реакции выделения водорода из раствора электролитов под действием видимого света. Для ускорения реакции восстановления в процессе выделения водорода нами был использован сокатализатор Ru [3].

Было показано, что содержание CdS, а также содержание сокатализатора играют значительную роль в активности и стабильности фотокатализаторов на основе квантовых точек CdS. После осаждения Ru на поверхность 15CdS/MCM-41/HNT не наблюдалось значительного влияния на морфологию или распределение частиц по размерам.

Как видно из рис. 1 (а, в) все исследованные образцы имеют широкую область поглощения в области 550-450 нм, что связано с переносом заряда из валентной зоны в зону проводимости CdS. Добавление Ru увеличивает адсорбцию видимого света, что важно для преобразования солнечной энергии и повышения каталитической активности образцов (рис.1 в). Ширина запрещенной зоны для композитов CdS/MCM-41/HNTs и Ru/CdS/MCM-41/HNTs уменьшается с увеличением концентрации CdS и Ru (рис.1 б, г), что указывает на увеличение эффективности генерации электронно-дырочных пар, поглощая более широкую длину волны света [4]. Было показано, что наибольшей

активностью в реакции выделения водорода и стабильностью среди представленных материалов обладает 0.2Ru/15CdS/MCM-41/HNT.

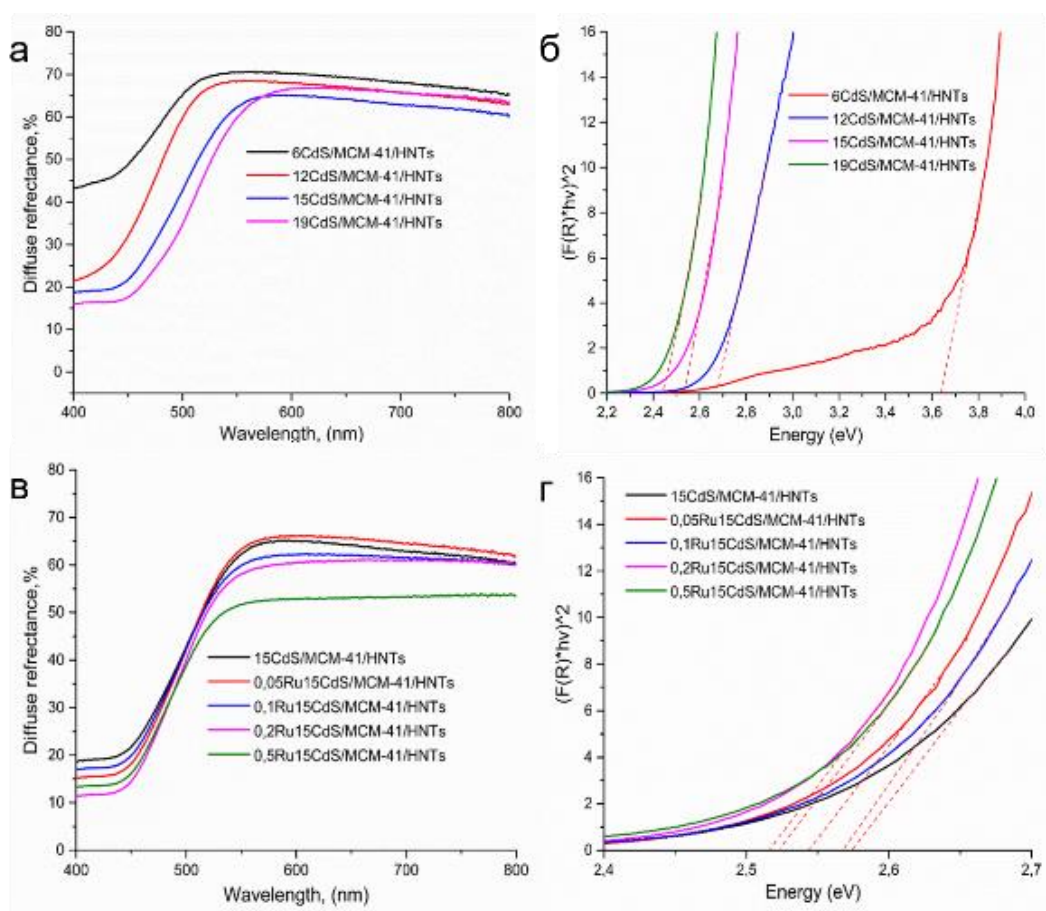


Рис. 1.

Спектры диффузного отражения UV-Vis (а, в) и графики Таука (б,г) для CdS/MCM-41/HNT и Ru/CdS/MCM-41/HNT с различными концентрациями CdS и Ru

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания в сфере научной деятельности, номер темы FSZE-2020-0007.

#### Литература

1. Djurišić A.B., He Y., Ng A.M.C. Visible-light photocatalysts: Prospects and challenges. *APL Mater.* 2020. Vol. 8. № 3.
2. Zhao D., Wu Q., Yang C., Koodali R.T. Visible light driven photocatalytic hydrogen evolution over CdS incorporated mesoporous silica derived from MCM-48. *Appl. Surf. Sci.* Vol. 356. P. 308–316.
3. Zhang L. et al. Ultra-low content of Pt modified CdS nanorods: one-pot synthesis and high photocatalytic activity for H<sub>2</sub> production under visible light. *Journal of Materials Chemistry A.* 2015. Vol 3. №. 47. C. 23732-23742.
4. Zhu C. et al. Carbon dots enhance the stability of CdS for visible-light-driven overall water splitting. *Applied Catalysis B: Environmental.* 2017. Vol. 216. C. 114-121.



## ПОЛУЧЕНИЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ ЖИДКИХ ТОПЛИВ ПО МЕТОДУ ФИШЕРА-ТРОПША НА ОСНОВЕ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ НАНОТРУБОК

**Мазурова К.М., Ставицкая А.В.**

### **PREPARATION OF SYNTHETIC LIQUID FUELS BY THE FISCHER-TROPSCH METHOD BASED ON ALUMINOSILICATE NANOTUBES**

*РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина, Москва, Россия*

*E-mail: [mazurovachris55@mail.ru](mailto:mazurovachris55@mail.ru)*

Из-за истощения нефтяных запасов и экологических соображений на сегодняшний день процесс Фишера-Тропша является альтернативным способом получения топлив, восков и масел из природного газа, угля и биомассы [1]. Выход фракций регулируют с использованием гетерогенного катализатора, в качестве которого в основном применяют рутениевые, кобальтовые и железные системы на основе носителя – кремнезема, глинозема, оксида титана, цеолитов и углеродных материалов [2].

Важнейшее направление совершенствования технологических процессов – создание каталитических систем, обладающих высокой активностью и селективностью по целевым продуктам, а также стабильностью. В настоящее время основные усилия в области разработки каталитических систем направлены на упрощение технологии производства, снижение удельных капиталовложений, операционных затрат, увеличение срока службы катализатора.

Высокая скорость дезактивации катализатора, вызванная окислением и спеканием, и увеличение выхода метана во время прохождения процесса являются основными проблемами получения синтетических компонентов по методу Фишера-Тропша [3,4]. Данная проблема наряду с регулированием условий прохождения процесса (температура, давление, соотношение  $\text{CO}/\text{H}_2$ , тип реактора) может быть решена подбором оптимального катализатора с соответствующим носителем и введением промотирующего агента. Поэтому разработка новых каталитических систем с учетом фундаментальных основ нанотехнологий, процессов самоорганизации и использование современных упорядоченных материалов и методов синтеза активных частиц могут внести вклад в решение указанных проблем. Для улучшения каталитических свойств в последние годы активно изучаются нанокатализаторы, сообщается, что ограничение активной фазы изменяет диффузионное поведение и приводит к более эффективному прохождению процесса [5].

В качестве носителя нами предлагается использовать галлуазит – уникальный мезопористый материал природного происхождения. Минерал представляет собой

многослойные нанотрубки длиной 700 нм, внутренним диаметром 10-20 нм. Внешняя отрицательно заряженная поверхность галлуазита образована оксидом кремния, внутренняя положительно заряженная полость состоит из глинозема. Такое различие в химическом составе и электрохимическом заряде открывает возможность для селективной модификации алюмосиликатных нанотрубок и придания им необходимых свойств [6].

В ходе работы нами были синтезированы рутениевые системы с использованием комплексообразующих агентов (этилендиаминтетрауксусной кислоты, мочевины, ацетоназина), а также Co\_Ru катализаторы с помощью микроволнового излучения. Наночастицы металла во всех случаях загружены во внутреннюю полость галлуазита. Ранее о исследовании подобных методов синтеза наночастиц металлов Фишера-Тропша ничего не известно.

Полученные системы охарактеризованы современными физико-химическими методами, такими как просвечивающая и сканирующая электронная микроскопия, температурно-программируемая десорбция аммиака, рентгенофлуоресцентный и рентгеноструктурный анализ, N<sub>2</sub>-адсорбция, температурно-программируемое восстановление H<sub>2</sub>. Оценка каталитической активности проведена на лабораторной установке синтеза Фишера-Тропша с интегральным реактором проточного типа при расходе сырья = 10 нл/ч\*Г<sub>кат</sub>, соотношении CO/H<sub>2</sub> = 1/2, температуре = 210-260°C, давлении = 1-2 МПа.

В результате было изучено влияние способа получения активных наночастиц на каталитические свойства моно- и биметаллических систем в синтезе Фишера-Тропша. Получены катализаторы с высокой активностью и селективностью по отношению к ценным углеводородам C<sub>5+</sub> с показателем роста цепи  $\alpha=0.86-0.87$ . Стабильность полученных систем в ходе процесса Фишера-Тропша сохраняется, что подтверждается результатами просвечивающей электронной микроскопии (рис. 1).

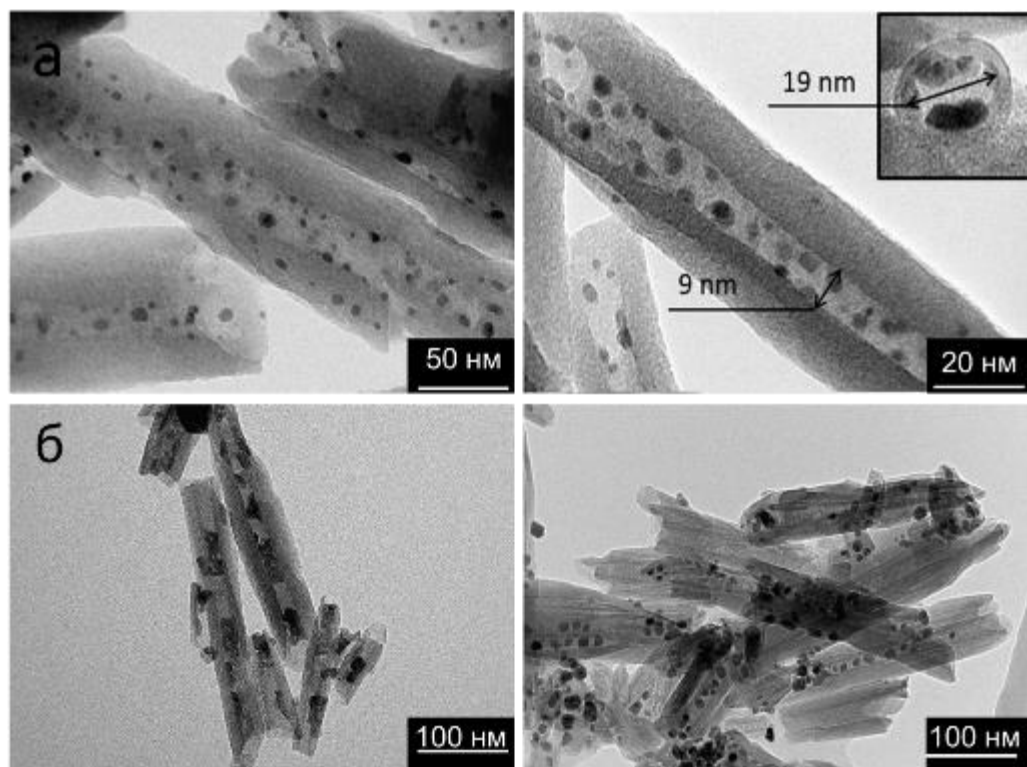


Рис.1. Снимки просвечивающей электронной микроскопии свежеприготовленных (слева) и отработанных (справа) Ru/мочевина@gаллуазит (а) и RuCo@gаллуазит (б) катализаторов

*Работа при финансировании грантом Президента Российской Федерации (номер МК-2358.2020.3).*

#### Литература

1. Krylova A.Yu., Kulikova M.V., Lapidus A.L. Solid Fuel Chemistry. 2014. Vol. 48. P. 230.
2. Mahmoudi H., Mahmoudi M. et al. Biofuels Eng. 2017. Vol. 2. P. 11.
3. Tsakoumis N.E., Rønning M. et al. Catalysis Today. 2010. Vol. 154. P. 162.
4. Fischer N., Claeys M. Journal of Physics D: Applied Physics. 2020. Vol. 53 P. 3001.
5. Chen W., Lin T. et al. Catalysis Today. 2018. Vol. 311. P. 8.
6. Lvov Y., Wang W. et al. Advanced Materials. 2016. Vol. 28. P. 1227.

**ГАЗОФАЗНОЕ ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ КАРБОНИЛИРОВАНИЕ МЕТАНА В  
УКСУСНУЮ КИСЛОТУ В ПРИСУТСТВИИ ИЕРАРХИЧЕСКИХ  
РОДИЙСОДЕРЖАЩИХ ЦЕОЛИТОВ**

**Голубев К.Б., Снатенкова Ю.М., Колесниченко Н.В.**

**GAS-PHASE METHANE OXIDATIVE CARBONYLATION TO ACETIC ACID  
OVER HIERARCHICAL RHODIUM-MODIFIED ZEOLITES**

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

*E-mail: [konstantin.golubev@ips.ac.ru](mailto:konstantin.golubev@ips.ac.ru)*

Являясь одним из самых экологически чистых и распространенных ископаемых видов сырья, природный газ представляется весьма перспективным источником с точки зрения создания на его основе новых технологий получения различных классов органических соединений, в том числе и промышленно важных оксигенатов [1]. Превращение метана в ценные функционализированные продукты представляет собой одну из главных проблем современной химии, и в частности, в настоящее время большой интерес вызывает каталитический синтез уксусной кислоты (УК) из природного газа. Наиболее известный промышленный способ получения УК основан на реакции карбонилирования метанола, который в свою очередь синтезируют из СО и Н<sub>2</sub> путем паровой конверсии метана или угля. Основным недостатком процесса получения УК через карбонилирование метанола является его многостадийность, а также наличие значительных капитальных и энергетических затрат на стадии образования синтез-газа. В последнее время научное сообщество пытается упростить эту сложную схему синтеза УК, разрабатывая различные способы прямой окислительной конверсии метана в этот ценный продукт с использованием недорогих окислителей (СО + О<sub>2</sub>) (1) [2,3].



Известно, что повышенную избирательность в отношении образования С<sub>2+</sub> оксигенатов (УК и метилацетат) посредством реакции окислительного карбонилирования метана проявляют родийсодержащие каталитические системы. Именно к таким системам в настоящее время приковано основное внимание исследователей. Совсем недавно группой зарубежных ученых была открыта уникальная способность частиц родия, распределенных в цеолите ZSM-5, в мягких условиях активировать С-Н связь в метане, тем самым позволяя катализировать его превращение в УК в присутствии О<sub>2</sub> и СО [4,5].

Важным подходом повышения эффективности катализатора может быть создание микро-мезопористых иерархических цеолитов, поскольку основным

недостатком микропористых цеолитных систем является их легкая дезактивация, связанная с ограничениями внутренней диффузии. Создание иерархических пор в кристалле цеолита снижает диффузионное сопротивление и замедляет дезактивацию катализатора. В качестве традиционного метода получения цеолита с иерархической системой микро- и мезопор обычно используется десилилирование (обработка щелочью) [6,7]. Десилилирование – недорогой и простой метод модификации текстурных свойств промышленных цеолитов по сравнению с синтезами с применением дорогих темплатов. В предыдущих наших исследованиях было показано, что на цеолитах серии CBV с разным мольным соотношением ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) реакция протекает с образованием метанола и уксусной кислоты, причем выход оксигенатов зависит от  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Введение родия в цеолит в количестве 0.1–0.5 мас.% значительно увеличивает выход уксусной кислоты. Было установлено, что реакция окисления метана протекает при одновременном каталитическом участии кислотных центров исходного цеолита и центров, образованных активными частицами родия [8].

Исследование окислительного превращения метана в УК проводили в проточном реакторе со стационарным слоем катализатора в газофазном режиме при температуре 450°C, давлении 6.5 МПа и скорости подачи исходной смеси (GHSV) 40000 ч<sup>-1</sup>. Исходная смесь газов состояла из 57 %об. метана, 3 %об. кислорода, 10 %об. монооксида углерода и 30 %об. паров воды. В качестве исходной каталитической системы использовали H-форму промышленного ZSM-5 цеолита (CBV-80, Zeolyst). Исходный цеолит подвергали постсинтетической обработке 0.5 М раствором NaOH с получением материала, обладающего иерархической системой микро- и мезопор. Степень кристалличности и текстурные свойства исходного и десилилированного образцов представлены в табл. 1.

Таблица 1. Степень кристалличности и текстурные свойства исходного и обработанного 0.5 М раствором NaOH образца цеолита.

| Образец цеолита                   | Степень кристалл. <sup>а</sup> , % | $S_{\text{БЭТ}}^{\text{б}}$ , м <sup>2</sup> /г | $S_{\text{мезо}}$ , м <sup>2</sup> /г | $V_{\text{общ.}}^{\text{г}}$ , см <sup>3</sup> /г | $V_{\text{микро}}^{\text{в}}$ , см <sup>3</sup> /г | $V_{\text{мезо}}^{\text{д}}$ , см <sup>3</sup> /г |
|-----------------------------------|------------------------------------|---|---------------------------------------|---|--|---|
| Исходный                          | 100                                | 399   | 131                                   | 0.220   | 0.112  | 0.108   |
| Обработанный 0.5 М раствором NaOH | 82                                 | 406   | 174                                   | 0.318   | 0.100  | 0.218   |

а) определено РФА; б) определено методом БЭТ при  $p/p_0 = 0.02$ ; в) определено методом Хорвата-Кавазоэ при  $p/p_0 = 0.02$ ; г) определено методом ВЖН при  $p/p_0 = 0.99$ ; д) определено как разность  $V_{\text{общ.}} - V_{\text{микро}}$ .

Исходный и десилилированный образцы модифицировали комплексом родий-хитозан путем ионного обмена. Концентрация родия в готовом катализаторе составляла

0.5 мас.%. Ранее [9], нами было показано, что использование хитозана в качестве полимерной матрицы с применением ультразвуковой обработки (УЗО) при модифицировании цеолитного катализатора родиевой солью с последующим прокаливанием при 500°C способствует формированию наночастиц родия размером 1,8–3.3 ± 0.4 нм и их тонкодисперсному распределению по поверхности цеолита. Используемые в работе образцы цеолита HCBV-80 и способ их модифицирования приведены ниже:

- образец (#1): подвергнут УЗО и модифицирован родием;
- образец (#2): подвергнут УЗО, десилилирован 0.5М раствором NaOH и модифицирован родием;
- образец (#3): десилилирован 0.5М раствором NaOH и модифицирован родием.

На основании анализа текстурных свойств исходного и десилилированного образца показано, что обработка цеолита раствором NaOH приводит к уменьшению объема микропор с одновременным увеличением объема мезопор. При этом наблюдается снижение степени кристалличности после десилилирования.

По данным EXAFS (рис. 1а), на всех образцах при 1.5 Å наблюдается пик, характеризующий связь Rh-O и указывающий на одноатомное распределение родия. При этом наибольшая площадь пика Rh-O соответствует образцу (#2). Следует отметить, что при 2.4 Å на образце (#3) обнаружен пик, отвечающий за двухатомное состояние родия (Rh-Rh), причем доля центров Rh-Rh значительно превышает долю Rh-O.

Каталитические эксперименты показали, что природа атомного состояния родия оказывает существенное влияние на катализ, а десилилирование цеолита раствором NaOH с образованием иерархической системы пор в свою очередь способствует увеличению выхода УК в исследуемой реакции (рис. 1б).

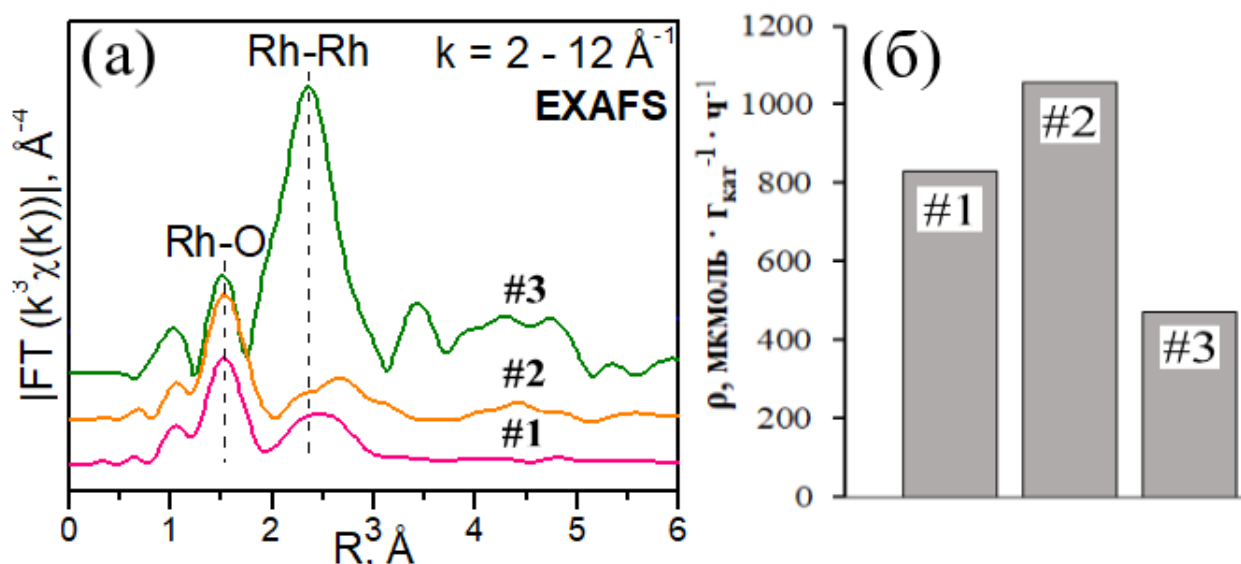


Рис. 1. EXAFS спектры (а) и удельная производительность по уксусной кислоте ( $\rho$ ) (температура 450°C, давление 6.5 МПа, GHSV = 40000 ч<sup>-1</sup>) (б) родийсодержащих цеолитов.

Использование образца #2 приводит к росту удельной производительности по УК до 1055 мкмоль·г<sub>кат</sub><sup>-1</sup>·ч<sup>-1</sup>, в то время как на образце (#1) удельная производительность составляет 830 мкмоль·г<sub>кат</sub><sup>-1</sup>·ч<sup>-1</sup>. По всей видимости, увеличение активности образца (#2) в окислительном карбонилировании метана связано с повышенной доступностью центров Rh-O, ответственных за образование УК, для молекул реагентов в развитой системе пор иерархического цеолита. Однако на образце (#3) выход УК понижается до 471 мкмоль·г<sub>кат</sub><sup>-1</sup>·ч<sup>-1</sup>. Вероятно, это объясняется тем, что в отсутствие УЗО на поверхности цеолита формируются преимущественно двухатомные родиевые центры, не активные в реакции окислительного карбонилирования метана и приводящие к образованию метанола [10].

Таким образом, десилилирование раствором NaOH с предварительной ультразвуковой обработкой цеолита ZSM-5 способствует формированию микро-мезопористых иерархических каталитических систем, отличающихся повышенной активностью в окислительном карбонилировании метана в УК. Природа и распределение активных центров родия в цеолите играет важную роль в селективной активации и прямой конверсии метана в УК.

*Работа выполнена за счет средств Российского Научного Фонда (Соглашение № 21-73-20042).*

## Литература

1. Schwach P., Pan X., Bao X. Chem. Rev. 2017. Vol. 117. P. 8497.
2. Moteki T., Tominaga N., Ogura M. ChemCatChem 2020. Vol. 12. P. 2957.
3. Tang Y., Li Y., Fung V., Jiang D., Huang W., Zhang Sh., Iwasawa Y., Sakata T., Nguyen L., X. Zhang, Frenkel A.I., Tao F. Nat. Comm. 2018. Vol. 9. N 1231. P. 1.
4. Zhao Y.-X., He S.-G. Sci. China Mat. 2018. Vol. 61. N 7. P. 1012.
5. Shan J., Li M., Allard L.F., Lee S., Flytzani-Stephanopoulos M. Nature. 2017. Vol. 551. N 7682. P. 605.
6. Tarach K.A., Góra-Marek K., Martinez-Triguero J., Melián-Cabrer I. Cat. Sci. Tech. 2017. Vol. 7. P. 858.
7. Mitchell S., Pinar A.B., Kenvin J., Crivelli P., Kärger J., Pérez-Ramírez J. Nat. Comm. 2015. Vol. 6. N 8633. P. 1.
8. Golubev K.B., Yashina O.V., Batova T.I., Kolesnichenko N.V., Ezhova N.N. Petr. Chem. 2021. Vol. 61. In press.
9. Batova T.I., Obukhova T.K., Kolesnichenko N.V., Nikolaev S.A. Petr. Chem. 2019. Vol. 59, N 9. P. 1017.
10. Kwon Y., Kim T.Y., Kwon G., Yi J., Lee H. J. Am. Chem. Soc. 2017. Vol. 139. P. 17694.



**КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ГИДРИРОВАНИЕ ОКСИДОВ УГЛЕРОДА НА  
КОМПОЗИТНЫХ СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ И ПОЛИВИНИЛОВОГО  
СПИРТА (ПВС)**

**Попандопуло М.В.<sup>1,2</sup>, Иванцов М.И.<sup>1</sup>, Куликова М.В.<sup>1</sup>**  
**CATALYTIC HYDROGENATION OF CARBON OXIDES ON COMPOSITE  
SYSTEMS BASED ON NICKEL AND POLYVINYL ALCOHOL (PVA)**

<sup>1</sup> *Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва*

*E-mail: [popandopulo.m@ips.ac.ru](mailto:popandopulo.m@ips.ac.ru)*

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

В настоящее время экологизация промышленности и уменьшение выбросов парниковых газов, в особенности оксидов углерода, имеет глобальный характер. Концепция улавливания и конвертации CO и CO<sub>2</sub>, базирующаяся на реакции каталитического гидрирования, дает возможность сократить газообразные выбросы производств, а также получить ценные с точки зрения энергетики и газохимии продукты, такие как метан и углеводороды [1].

Разработка вопроса о каталитическом связывании CO из смеси CO и CO<sub>2</sub> является крайне актуальным не только для промышленности – как утилизация балластированных газов, но и для фундаментальной науки. Очевидно, что сорбционная активность на поверхности каталитической системы монооксида углерода может быть изменена присутствием в реакционной зоне диоксида углерода. Однако, природа такого явления - синергетическая или конкурирующая – на данный момент не изучена.

Развитие данного каталитического процесса может быть обеспечено за счет разработки новых эффективных и стабильных каталитических систем, к которым, например, относятся, композитные материалы типа «активная частица – стабилизирующая матрица» [2].

Интенсивные исследования композитных материалов связаны с их уникальными свойствами – они могут не только проявлять характеристики отдельных компонентов, входящих в состав композита, но и демонстрировать синергию свойств. Поэтому потенциал практического использования композитов широк – от использования в качестве конструкционных материалов до катализаторов различных процессов. Разработаны различные методы синтеза композитных материалов, одним из которых является метод органических матриц, позволяющий получать системы наночастиц стабилизированных в полимерной матрице [3].

В ИНХС РАН разработан метод синтеза каталитически активных композитных материалов, являющихся твердыми дисперсными системами с равномерно распределенными наночастицами в углеродсодержащей матрице. Было обнаружено, что

системы на основе ИК-пиролизованного поливинилового спирта активны в синтезе Фишера-Тропша [2]. К тому же, поливиниловый спирт обладает неоспоримыми преимуществами – водорастворимостью и наличием кислородсодержащих боковых групп, способных вступать в взаимодействие с металлами. Протекающее в процессе термообработки разрушение полимера происходит с выделением газообразных продуктов, способных восстанавливать металлосодержащий компонент [3]. Формирующиеся композиты представляют дисперсные системы «твердое в твердом», где образующиеся металлосодержащие наночастицы распределены в углеродсодержащей матрице.

Методом рентгенофазового анализа (РФА) показано, что в процессе синтеза композита происходит восстановление никеля до металлического состояния, и размер кристаллитов образующейся фазы составляет 2,5-4 нм и укрупняется с ростом температуры формирования материала, что подтверждается данными просвечивающей электронной микроскопии.

Методом ИК-Фурье-спектроскопии установлено, что в процессе синтеза материала, осуществляется разрушение полимерной матрицы с образованием полисопряженной структуры на основе молекул полимера. Выявлено, что с увеличением температуры синтеза увеличивается глубина разложения поливинилового спирта.

Установлено, что при варьировании температуры формирования материалов от 250 до 500 °С наиболее эффективный катализатор для процесса гидрирования СО ( $\text{CO}/\text{H}_2=1/3$ , 5000 ч<sup>-1</sup>, атм. давление) – композитный материал, синтезированный при 500 °С, на котором достигнуты следующие показатели синтеза:  $K_{\text{CO}} = 29\%$ , выход  $\text{CH}_4 = 28 \text{ г/м}^3$ , а селективность по метану  $S_{\text{CH}_4} = 60\%$ . В присутствии катализатора, полученного классическим методом пропитки активированного угля нитратом никеля, были достигнуты следующие показатели:  $K_{\text{CO}} = 5.2\%$ , выход  $\text{CH}_4 = 5 \text{ г/м}^3$ , а селективность по метану  $S_{\text{CH}_4} = 56\%$ . В процессе гидрирования  $\text{CO}_2$  ( $\text{CO}_2/\text{H}_2=1/3$ , 5000 ч<sup>-1</sup>, атм. давление) композит, синтезированный при 500 °С, также демонстрирует высокие показатели процесса  $K_{\text{CO}_2} = 39\%$ , выход  $\text{CH}_4 = 30 \text{ г/м}^3$ , селективность по метану  $S_{\text{CH}_4} = 44\%$ .

Отличительной особенностью разработанных систем является отсутствие стадии предварительной активации необходимой для промышленных катализаторов.

## Литература

1. Козюков Е.А., Крылова А.Ю. Искусственные горючие газы и жидкие топлива. М: Изд-во МАИ. 2008. С. 224.
2. Vasilev A.A., Ivantsov M.I., Kulikova M.V et al. Fe-Co alloy nanoparticles supported on IR pyrolyzed chitosan as catalyst for Fischer-Tropsch synthesis. *Chemical Physics Letters*. 2019. Vol. 730. P. 8-13.
3. Михайлов Ю.М., Алешин А.В., Жемчугова Л.В., Куликова М.В. и др. Синтез Фишера–Тропша в присутствии композиционных материалов, содержащих наночастицы железа и кобальта. *Химия и технология топлив и масел*. 2012. Том 572. №4. С. 3-8.

**КИСЛОТНОСТЬ ПО АММИАКУ ЦЕОЛИТНЫХ КОМПОНЕНТОВ  
КАТАЛИЗАТОРОВ СИНТЕЗА ФИШЕРА-ТРОПША**

**Соломоник И.Г., Мордкович В.З.**

**AMMONIA ACID OF ZEOLITE COMPONENTS OF FISCHER-TROPSCH  
SYNTHESIS CATALYSTS**

*ФГБНУ "Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных  
материалов"*

*E-mail: [solomonik@tisnum.ru](mailto:solomonik@tisnum.ru)*

Для процесса Фишера-Тропша устоявшейся точкой зрения является влияние кислотности поверхности на синтез длинноцепочечных углеводородов или продуктов с меньшей длиной цепи, их изомеризацию и получение олефинов. Однако, использование литературных данных по полученным для других условий индивидуальным свойствам компонентов при рассмотрении поведения образцов в изучаемых обстоятельствах для подтверждения излагаемой точки зрения является не всегда корректным.

Сложность и комплексность проблемы вызывают противоречия в публикациях. Например, в [1] утверждается, что с ростом модуля цеолита, пропорциональному содержанию брэнстедовских центров, увеличивается количество изоалканов. Вместе с тем, для цеолита H<sub>Y</sub> с меньшим модулем указывается в два раза большая кислотность, чем для цеолита с меньшим модулем. При этом катализаторы с данными компонентами дают практически одинаковый состав продуктов. Если, по мнению авторов [2], концентрация кобальта Ренея в составе цеолитсодержащего катализатора не влияет на образование изопарафинов (хотя по приводимым экспериментальным данным с ростом содержания кобальта Ренея снижается относительное количество изо соединений), то в [3] уже сообщается, что соотношение кобальта Ренея и цеолита в композитном катализаторе влияет на состав получаемых углеводородов.

Исследование кислотных свойств [4,5] носителей катализаторов спектральными методами с помощью молекул-зондов позволяет идентифицировать брэнстедовские и льюисовские центры различной природы и силы как на внешней поверхности частиц, так и внутри пор. Однако, при этом затруднено количественное соотнесение систем в связи со сложностью определения коэффициентов экстинкции. Использование более простых термодесорбционных методов позволяет определить общую кислотность образцов (например, по аммиаку). Данные ТПД NH<sub>3</sub> получены на приборе Autosorb-1C.

Исходные товарные цеолиты, закупленные у производителей, подвергались предварительной ступенчатой термообработке в печи при доступе воздуха с максимальной температурой 400°C. Общее время прокаливания составляло 19.5 часов.

Подготовленные таким образом и остывшие до комнатной температуры цеолиты далее хранились в герметичных условиях. Следует отметить, что за время остывания в негерметичном муфеле образцы практически полностью восстанавливали гидратно-гидроксильный покров и компенсировали потери массы за счёт сорбируемой из атмосферы влаги. Таким образом, предварительная прокалка в негерметичных условиях фактически сводится к частичному удалению остатков темплата при 400°C в тех образцах, где он присутствовал. Происходящие одновременно неконтролируемая деструкция цеолитов и образование внерешёточного алюминия (аналогично процессам при синтезе катализатора), безусловно, могут оказывать впоследствии влияние на каталитические параметры систем. Для каждого индивидуального цеолита (даже в одинаковых условиях) они протекают по-разному и несопоставимо.

В данной работе исследованы кислотные свойства цеолитов, используемых в качестве одного из компонентов при приготовлении катализаторов синтеза Фишера-Тропша на базе композитов, содержащих в качестве теплопроводящих добавок металлический алюминий или терморасширенный графит и отличающихся между собой лишь типом входящего в их состав цеолита. Каждый цеолит (H $\beta$  38; NH $_4$ - $\beta$  25; NaY-5.1; NH $_4$ Y-5.1; CaA; HZSM-5, модуль 38; HY-30; HY-60; NH $_4$ -mordenit, модуль 20) изучен после проведения одинаковых предобработок в двух вариантах – в токе инертного газа или в токе водорода. Для получения количественных характеристик кислотности была произведена калибровка сигнала методом импульсного титрования. Экспериментальные данные ТПД аммиака и термопрограммированного разложения систем обработаны с помощью программы Origin Pro8. Полученные значения температурных эффектов и количество центров отнесены именно к десорбции NH $_3$ , т.к. из экспериментальных кривых ТПД произведено вычитание фона (ТПР собственно цеолита как твёрдого тела) и дрейфа нулевой линии. Деконволюция спектра ТПД аммиака на ряд гауссовских пиков произведена в рамках программы Origin Pro8 до наилучшего совпадения с экспериментальной кривой. Количественные данные учитывали вносимое деконволюцией искажение за счёт разложения непрерывной бесконечной гауссианы и корректировались, исходя из этого. Для двух вариантов (А,Б) корректировки по фиксируемым визуально характеристическим точкам кривой ТПД (максимумы, плечи, точки перегиба) получены сходящиеся с высокой точностью значения суммарной площади под кривой. В качестве примера представлены результаты для цеолита H $\beta$  38 (табл. 1,2) и суммарные данные (табл. 3). Однако, реализуемые при этом расчётные значения максимумов пиков (при полной воспроизводимости отличающихся по

интенсивности эффектов в характеристических точках для сопоставимых кривых ТПД) значительно отличаются. Это является вполне обоснованным, т.к. процесс ТПД является строго детерминированным по совокупности параметров и должен описываться более сложными функциями, чем определённые для случайных величин гауссианы.

Таблица 1. Эффекты десорбции аммиака на кривой ТПД, °С

| № | Нβ 38                   |                |       |                        |                |       |
|---|-------------------------|----------------|-------|------------------------|----------------|-------|
|   | Без обработки водородом |                |       | С обработкой водородом |                |       |
|   | максимум                | точка перегиба | плечо | максимум               | точка перегиба | плечо |
| 1 |                         |                | 334   |                        | 283            |       |
| 2 |                         | 383            |       |                        | 307            |       |
| 3 |                         | 430            |       |                        |                | 351   |
| 4 | 457                     |                |       |                        | 430            |       |
| 5 | 486                     |                |       | 457                    |                |       |
| 6 |                         | 641            |       |                        | 480            |       |
| 7 |                         | 690            |       |                        | 620            |       |
|   |                         |                |       |                        | 676            |       |

Таблица 2. Количество кислотных центров по ТПД аммиака (цеолит Н-бета38)

| № п/п    | А             |                          |              |                          | Б             |                          |              |                          |
|----------|---------------|--------------------------|--------------|--------------------------|---------------|--------------------------|--------------|--------------------------|
|          | Предобработка |                          |              |                          | Предобработка |                          |              |                          |
|          | Без водорода  |                          | С водородом  |                          | Без водорода  |                          | С водородом  |                          |
|          | °С            | 10 <sup>-3</sup> ммоль/г | °С           | 10 <sup>-3</sup> ммоль/г | °С            | 10 <sup>-3</sup> ммоль/г | °С           | 10 <sup>-3</sup> ммоль/г |
| 1        | 308           | 18                       | 250          | 17                       | 292           | 11.4                     | 246          | 9                        |
| 2        | 382           | 42.4                     | 330          | 91.6                     | 387           | 23.5                     | 323          | 35.5                     |
| 3        | 416           | 33.9                     | 348          | 2                        | 440           | 134.8                    | 436          | 355.5                    |
| 4        | 446           | 41.5                     | 386          | 34.5                     | 527           | 212                      | 485          | 3.1                      |
| 5        | 462           | 5.8                      | 419          | 1.3                      | 700           | 26.1                     | 610          | 131.7                    |
| 6        | 486           | 21.7                     | 435          | 135                      |               |                          |              |                          |
| 7        | 514           | 12.4                     | 505          | 117                      |               |                          |              |                          |
| 8        | 530           | 204.2                    | 585          | 5.6                      |               |                          |              |                          |
| 9        | 697           | 28.2                     | 618          | 127.5                    |               |                          |              |                          |
| 10       |               |                          | 622          | 2                        |               |                          |              |                          |
| суммарно | <b>408.1</b>  |                          | <b>533.5</b> |                          | <b>407.8</b>  |                          | <b>534.8</b> |                          |

Таблица 3. Суммарное количество кислотных центров ( $10^{-3}$  ммоль/г) при предобработке без водорода и в  $H_2$ .

| Цеолит                          | H $\beta$<br>38 | NH $_4$ - $\beta$<br>25 | NaY<br>-5.1 | NH $_4$ Y<br>-5.1 | CaA   | HZSM-<br>5,<br>модуль<br>38 | HY-<br>30 | HY-<br>60 | NH $_4$ -<br>mordenit,<br>модуль<br>20 |
|---------------------------------|-----------------|-------------------------|-------------|-------------------|-------|-----------------------------|-----------|-----------|--|
| количество центров (без $H_2$ ) | 407.8           | 698.2                   | 1457.9      | 1710              | 1181  | 799.4                       | 961.5     | 634.1     | 503.7                                  |
| количество центров (с $H_2$ )   | 534.8           | 673.9                   | 799.4       | 639               | 425.2 | 703.6                       | 936.2     | 830.8     | 483.3                                  |

Поэтому, строго говоря, использование полученных для отдельных деконволюционных максимумов величин (без подтверждения их индивидуальности данными ИКС) для характеристики поверхности цеолитов является малообоснованным, хотя и может служить (при обнаружении корреляций с каталитическими данными) основанием для предположений о роли данного типа центров в протекании реакций.

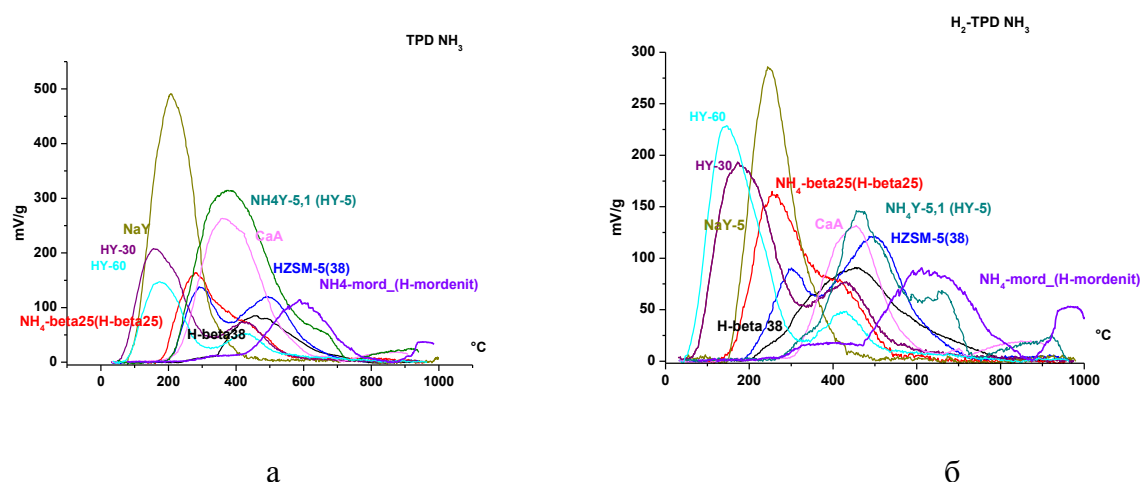


Рис. 1. Сводка кривых ТПД  $NH_3$  с образцов цеолитов (табл. 1), не подвергавшихся восстановительной обработке (а) и после обработки в атмосфере водорода (б)

Известно, что аммиак может сорбироваться на поверхности носителя на брэнстедовских центрах различной степени кислотности с образованием иона аммония  $NH_4^+$ , а также на льюисовских центрах. При этом в условиях протекания процесса Фишера-Тропша собственно льюисовские центры отсутствуют, они трансформируются при сорбции реакционной воды в поверхностные гидроксилы кислотного или нейтрального характера.

Например, для HY-30, HY-60 в виде максимума или плеча наблюдается эффект около 156-158°C (так называемая I –полоса [4]), отвечающий нейтральным или очень слабым брэнстедовским центрам; плечи и точки перегиба до 300°C, дающие суммарный максимум, которые в соответствии со спектральными данными [5,6] можно отнести к водородно-связанным и терминальным ОН-группам. В зависимости от предобработки (без водорода или с водородом) их вклад различается, что приводит к смещению регистрируемого максимума от 158 до 174°C для HY-30 и от 174 до 145°C для HY- 60 соответственно. Высокотемпературные эффекты на кривой ТПД в области 400°C и выше 550°C относятся, по-видимому, к сильным брэнстедовским центрам реальной поверхности цеолита. Регистрируемые катарометром высокотемпературные эффекты (для морденита, HZSM-5, CaA) обусловлены, вероятно, процессами разрушения решётки цеолита и десорбцией частиц различающейся химической природы или спеканием образца.

Самый низкотемпературный I-пик характерен для H-форм цеолита и не несёт значимой информации [4] о кислотных центрах. Известно, что любой цеолит с точки зрения брэнстедовских центров [5] представляет собой набор из 4-х алюмо-кремниевых кластеров с различным содержанием кремния и алюминия, соединённых мостиковыми ОН-группами. При этом кислотные свойства мостиковых гидроксильных групп практически полностью определяются [5] количеством атомов алюминия во второй координационной сфере атома кремния. Опосредовано это проявляется в разном содержании определённых центров при различных величинах модуля цеолита одного структурного типа. Отметим, что, хотя в общем случае увеличение модуля цеолита (деалюминирование при его синтезе) снижает количество кислотных центров по аммиаку, остающиеся на поверхности по генезису катализатора ионы алюминия могут её увеличивать. В подавляющем большинстве случаев термообработка до 350-400°C приводит к проявлению БКЦ на внешней поверхности кристалла цеолита, и только прокалка в более жёстких условиях (выше 400°C, вакуум) позволяет фиксировать мостиковые каналные и расположенные на поверхности ОН-группы. Одновременно с этим возникают льюисовские кислотные центры. Таким образом, кривые ТПД данных цеолитов в наших условиях предобработки обусловлены в основном исходными БКЦ и процессами разрушения решётки цеолитов. При этом для катализаторов [7] эффекты значительно отличаются от соответствующих в индивидуальных цеолитах. Корректное сопоставление кислотности и каталитического действия композитов принципиально возможно только для подвергнутых одинаковому воздействию систем.



*Авторы благодарят В.С. Ермолаева за создание модуля программы для корректировки расчёта данных ТПД аммиака по варианту Б.*

#### Литература

1. Хатькова Е.Ю., Синёва Л.В., Мордкович В.З. Химическая технология. 2012. Том 3. С. 406-409.
2. Sineva L.V., Mordkovich V.Z., Khatkova E.Yu. Mendeleev Communications. 2013. Vol. 23. P. 44-45.
3. Khatkova E.Yu., Sineva L.V., Mordkovich V.Z. Proc.17<sup>th</sup> IZC. Moscow. Russia. 2013. P. 165.
4. Damjanovic' L., Auroux A. Zeolite Characterization and Catalysis (Arthur W. Chester I Eric G. Derouane Editors) Springer Science+Business Media B.V. 2009. P.10.
5. Паукштис Е.А. Инфракрасная спектроскопия в гетерогенном кислотном\_основном катализе. Новосибирск, Наука, 1992
6. Токгарев А.В., Малышева Л.В., Паукштис Е.А. Кинетика и катализ. 2010. Том 51. № 2. С. 336–343.
7. Solomonik I.G., Mordkovich V.Z, EuropaCat-XII. Kazan. Russia. 2015. P. 718-719.

**ТЕРМОПЕРВАПОРАЦИОННАЯ ДЕГИДРАТАЦИЯ ТРИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ С  
ПРИМЕНЕНИЕМ КОММЕРЧЕСКИХ МЕМБРАН****Голубев Г.С., Подтынников И.А., Балынин А.В., Новицкий Э.Г., Макаев С.В.  
Борисов И.Л.****THERMOPERVAPORATION DEHYDRATION OF TRIETHYLENE GLYCOL  
USING COMMERCIAL MEMBRANES***Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва**E-mail: [golubevgs@ips.ac.ru](mailto:golubevgs@ips.ac.ru)*

Российская Федерация занимает лидирующее место среди газодобывающих стран мира. В добываемом попутном и природном нефтяных газах присутствует влага в виде паров воды. Поэтому основной стадией подготовки газа к транспортировке является его осушка абсорбцией воды триэтиленгликолем (ТЭГ), регенерация которого является одной из ключевых стадий в этом процессе [1]. В промышленности, регенерацию абсорбента проводят с использованием дистилляции [2], однако высокое энергопотребление и большие размеры дистилляционных колонн способствуют поиску и развитию альтернативных подходов, таких как мембранные разделительные процессы (в основном, первапорация) из-за их компактности, высокой степени модульности и универсальности [3, 4]. Процесс термопервапорации (ТПВ), являющийся одним из способов реализации первапорации, привлекает всё больше внимания исследователей, поскольку в данном методе, в отличие от вакуумной первапорации, разделение происходит при атмосферном давлении с использованием низкопотенциального тепла, и в то же время обладает высокими разделительными характеристиками [5]. Суть ТПВ метода заключается в том, что в разделительном модуле селективная мембрана отделена небольшим воздушным зазором от охлаждаемой поверхности (металлическая пластина), на которой конденсируются пары (пермеат), прошедшие через мембрану.

Данная работа описывает изучение процесса дегидратации модельных растворов ТЭГ-вода методом термопервапорации с использованием коммерческих мембран.

В работе были исследованы сплошные гидрофобные композиционные мембраны на основе поли(диметилсилоксан)а (ПДМС), поли[1-(триметилсилил)-1-пропин]а (ПТМСП), а также сплошная гидрофильная композиционная мембрана МДК-И (ЗАО НТЦ “Владипор”, Россия) с селективным слоем из трехфункционального изоцианатного предполимера. В качестве композиционных ПДМС мембран были выбраны существующие коммерческие образцы: Pervap 4060 (Sulzer Chemtech,

Швейцария), Pervatech PDMS, (Pervatech, Голландия), PolyAn POL\_OR\_M2 (PolyAn GmbH, Германия) и МДК-3 (ЗАО НТЦ “Владипор”, Россия).

При термопервапорационном разделении мембрана находится в непосредственном контакте с исходным раствором, по этой причине важно знать влияние ТЭГ и воды на материал мембраны. Исследование совместимости мембран с компонентами разделяемой смеси (вода, триэтиленгликоль) проводили путем измерения сорбции и степени набухания мембран. В табл. 1 и 2 приведены впервые полученные результаты по измерению сорбции, степени набухания мембран в воде и ТЭГ, соответственно. Для успешного осуществления процесса дегидратации триэтиленгликоля требуются мембранные материалы, обладающие высокой сорбцией по воде и низкой сорбцией по ТЭГ. Как и ожидалось максимальные значения сорбции и степени набухания по воде (19.0% и 4.9%) продемонстрировала гидрофильная мембрана МДК-И (табл. 1). Однако данная мембрана имеет и наибольшую сорбцию, и степень набухания по ТЭГ (97.7% и 11.8%), в сравнении с гидрофобными мембранами (табл. 2). Среди гидрофобных мембран максимальные характеристики по сорбции воды (6.2%) продемонстрировала мембрана PolyAn с селективным слоем на основе ПДМС (табл. 1). Значения сорбции по ТЭГ для гидрофобных мембран варьировались в диапазоне от 51.7% до 67.3% (табл. 2).

Таблица 1. Исследование сорбции и степени набухания мембран в воде

| Мембраны | МДК-3    |       | Pervatech             |      | PolyAn             |      | Pervap 4060        |      | ПТМСП, 45 мкм      |      | МДК-И              |      |
|----------|----------|-------|-----------------------|------|--------------------|------|--------------------|------|--------------------|------|--------------------|------|
|          | Время, ч | S*, % | S <sub>D</sub> ** , % | S, % | S <sub>D</sub> , % | S, % | S <sub>D</sub> , % | S, % | S <sub>D</sub> , % | S, % | S <sub>D</sub> , % | S, % |
| 1        | 0        | 0     | 0.17                  | 0    | 0.41               | 0    | 2.7                | 0    | 0                  | 0    | 6.1                | 0    |
| 2        | 0.11     | 0.76  | 0.38                  | 1.0  | 0.87               | 0.95 | 4.2                | 0.52 | 0.16               | 0.29 | 12.1               | 0.98 |
| 4        | 0.27     | 0.76  | 0.38                  | 1.0  | 0.96               | 0.95 | 4.7                | 0.52 | 0.31               | 0.46 | 12.4               | 0.98 |
| 6        | 0.55     | 0.76  | 1.7                   | 1.0  | 2.6                | 1.4  | 4.8                | 0.52 | 0.49               | 0.46 | 16.1               | 2.0  |
| 24       | 1.3      | 0.76  | 2.4                   | 1.0  | 5.1                | 1.4  | 5.0                | 0.52 | 1.1                | 0.46 | 18.6               | 4.9  |
| 96       | 1.3      | 0.76  | 3.0                   | 1.0  | 6.2                | 1.4  | 5.0                | 0.52 | 1.4                | 0.46 | 19.0               | 4.9  |

Таблица 2. Исследование сорбции и степени набухания мембран в ТЭГ

| Мембраны | МДК-3    |       | Pervatech             |      | PolyAn             |      | Pervap 4060        |      | ПТМСП, 45 мкм      |      | МДК-И              |      |
|----------|----------|-------|-----------------------|------|--------------------|------|--------------------|------|--------------------|------|--------------------|------|
|          | Время, ч | S*, % | S <sub>D</sub> ** , % | S, % | S <sub>D</sub> , % | S, % | S <sub>D</sub> , % | S, % | S <sub>D</sub> , % | S, % | S <sub>D</sub> , % | S, % |
| 1        | 53.0     | 0.7   | 40.5                  | 0.21 | 47.1               | 0    | 63.4               | 0    | 49.2               | 0    | 44.3               | 0.47 |
| 2        | 53.6     | 1.6   | 51.1                  | 0.43 | 58.8               | 0.43 | 64.8               | 0.53 | 55.4               | 0.37 | 59.8               | 1.9  |
| 4        | 55.7     | 2.0   | 51.7                  | 1.6  | 59.7               | 2.2  | 65.6               | 1.2  | 62.7               | 1.7  | 73.5               | 4.2  |
| 6        | 55.7     | 3.0   | 51.7                  | 1.6  | 59.7               | 2.2  | 65.6               | 1.2  | 67.3               | 2.6  | 79.9               | 4.2  |
| 24       | 55.7     | 3.0   | 51.7                  | 1.6  | 59.7               | 2.2  | 65.6               | 1.2  | 67.3               | 3.4  | 97.7               | 9.4  |
| 96       | 55.7     | 3.0   | 51.7                  | 1.6  | 59.7               | 2.2  | 65.6               | 1.2  | 67.3               | 3.4  | 97.7               | 11.8 |

\* $S$  (%) =  $\frac{m_S - m_d}{m_d}$ , где  $S$  – сорбция,  $m_S$  – масса набухшей мембраны,  $m_d$  – масса сухой мембраны.

\*\* $S_D$  =  $\frac{d_1 \cdot d_2 \cdot l - d_{10} \cdot d_{20} \cdot l_0}{d_{10} \cdot d_{20} \cdot l_0}$ , где  $S_D$  – степень набухания,  $d_1$  и  $d_2$  – диаметры образцов мембраны,  $l$  – толщина мембраны, индекс 0 обозначает исходные размеры.

Следующим шагом было определение транспортных характеристик мембран с использованием индивидуальных жидкостей (вода, триэтиленгликоль) в процессе термопервапарации. На рис. 1 представлена впервые полученная зависимость потока воды через исследованные мембраны методом термопервапарации с пористым конденсером при варьировании температуры питающего потока (40-80°C). С ростом температуры воды поток пермеата увеличивался. Максимальные значения потока пермеата во всем исследованном диапазоне температур продемонстрировала коммерческая первапарационная гидрофобная мембрана PolyAn. Так, при температуре 80°C поток воды через PolyAn мембрану составил 3.7 кг/м<sup>2</sup>·ч. Что касается коммерческой гидрофильной мембраны МДК-И, то через неё поток пермеата при 80°C равнялся 2.8 кг/м<sup>2</sup>·ч, что оказалось на уровне гидрофобной мембраны Pervatech. Низкое значение потока пермеата для гидрофильной мембраны МДК-И по сравнению с гидрофобными мембранами скорее всего связано с толщиной селективного слоя мембран, который влияет на диффузионную составляющую. По данным производителя, ЗАО НТЦ “Владипор”, селективный слой МДК-И мембраны составляет 25 мкм, что в 5 раз выше по сравнению с коммерческими гидрофобными мембранами на основе ПДМС (от 3 до 5 мкм). Толщина сплошной ПТМСП мембраны в экспериментах равнялась 45 мкм.

При термопервапарации триэтиленгликоля в исследуемом температурном диапазоне, поток ТЭГ через мембраны не наблюдался, что показывает преимущество данного процесса для дегидратации ТЭГ.

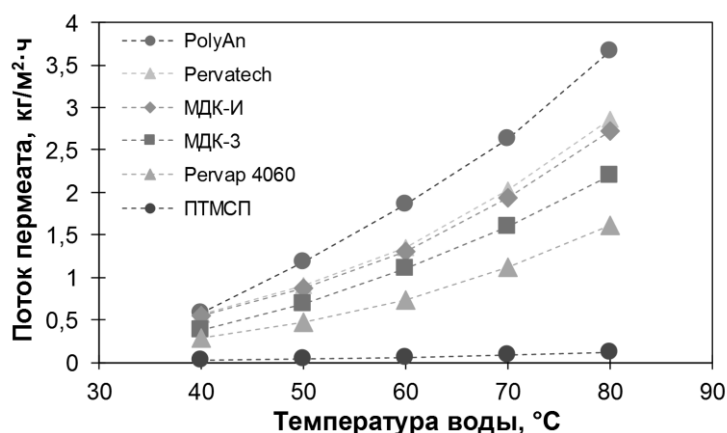


Рис. 1. Зависимость потока пермеата (воды) от температуры питающего потока. Условия процесса:  $T_{H_2O} = 40-80^\circ C$ ,  $T_{хлад} = 10^\circ C$ ,  $l_{возд. зазора} = 2.5$  мм

Впервые с использованием PolyAn мембраны были проведены эксперименты по выделению воды из ТЭГ методом термопервапорации (рис. 2). Концентрацию ТЭГ в разделяемой смеси варьировали от 70 до 90 мас. %. Поток пермеата практически в 2 раза снижается с уменьшением концентрации воды в ТЭГ. Максимальное значение потока пермеата (1.9 кг/м<sup>2</sup>·ч) для PolyAn мембраны при концентрации 70 мас.% ТЭГ в воде оказалось в 2 раза ниже, по сравнению с потоком пермеата при термопервапорационном эксперименте с индивидуальным компонентом (вода) (3.7 кг/м<sup>2</sup>·ч).

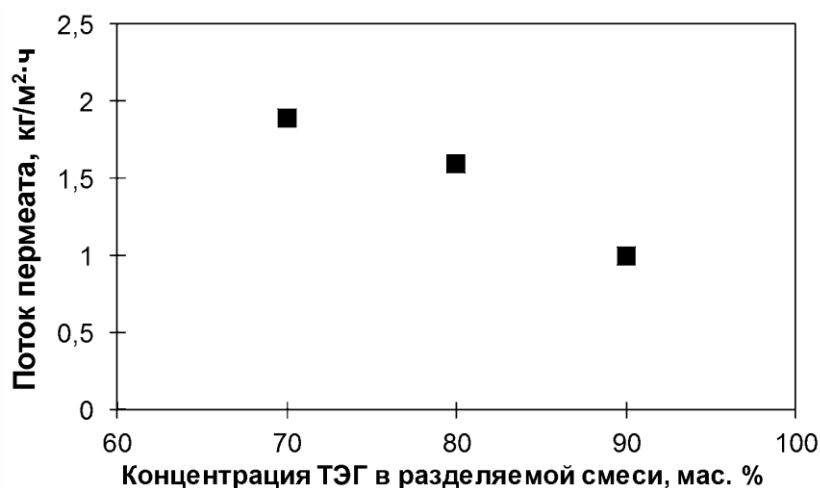


Рис. 2. Зависимость потока пермеата от концентрации ТЭГ в разделяемой смеси. Условия процесса:  $T_{\text{раздел. смеси}} = 80^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{\text{хлад}} = 10^{\circ}\text{C}$ ,  $l_{\text{возд. зазора}} = 2.5 \text{ мм}$

Таким образом, в настоящей работе было проведено исследование совместимости широкого ряда мембран (гидрофобных и гидрофильных) с компонентами разделяемой смеси (вода, триэтиленгликоль). Определены транспортные характеристики мембран с использованием индивидуальных жидкостей (вода, триэтиленгликоль) в процессе термопервапорации при варьировании температуры питающего потока (40-80°C). Впервые с использованием PolyAn мембраны были проведены эксперименты по выделению воды из ТЭГ методом термопервапорации.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-08-01217.*

#### Литература

1. Carroll J.J. Dehydration of natural gas. In: Carroll J.J., editor. Natural Gas Hydrates; Chap. 6. Burlington: Elsevier, 2009. 151 p.
2. Piemonte V., Maschietti M., Gironi F. Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects. 2012. Vol. 34. № 5. P. 456-464.

3. Lin H., Thompson S.M., Serbanescu-Martin A., et al. *Journal of Membrane Science*. 2012. Vol. 413-414. P. 70-81.
4. Dalane K., Dai Z., Mogseth G., et al. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*. 2017. Vol. 39. P. 101-117.
5. Borisov I.L., Volkov V.V. *Separation and Purification Technology*. 2015. Vol. 146. P. 33-41.

**ОДНОАТОМНЫЕ РОДИЕВЫЕ ЦЕОЛИТНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ПРЯМОЙ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА В УКСУСНУЮ КИСЛОТУ**

**Яшина О.В.<sup>1</sup>, Обухова Т.К.<sup>1</sup>, Батова Т.И.<sup>1</sup>, Колесниченко Н.В.<sup>1</sup>  
SINGLE-ATOM RHODIUM ZEOLITIC CATALYSTS FOR DIRECT LAW  
TEMPERATURE OXIDATIVE METHANE CONVERSION TO ACETIC ACID**

<sup>1</sup>*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва*

*E-mail: [yashina@ips.ac.ru](mailto:yashina@ips.ac.ru)*

Появление принципиально нового класса гетерогенных катализаторов, с одноатомными активными металлическими центрами, обладающими уникальными каталитическими свойствами и способными даже при низких температурах активировать прочную молекулу метана и селективно вести ее превращение, свидетельствует о возможности разработки высокоэффективных катализаторов такого типа для реакций прямой конверсии метана. В таких системах отдельные атомы металла изолированы друг от друга за счет образования химической связи с носителем. При этом затрудняется агрегация активных атомов и образование связей металл-металл, но образуются полярные связи активного металла с элементами носителя, и формируются уникальные электронная и геометрическая структуры, обеспечивающие оптимальное использование активных центров. Эти катализаторы по активности, селективности и стабильности значительно превосходят системы на основе наночастиц и нанокластеров, и их рассматривают в качестве потенциальных преемников традиционных гетерогенных катализаторов [1-6].

В настоящей работе использованы различные методы синтеза одноатомных родиевых цеолитсодержащих катализаторов с использованием полимеров в качестве первичной матрицы для закрепления и диспергирования родия с последующим переносом полученных изолированных родиевых центров на поверхность цеолита.

Известно, что аминогруппы могут координироваться с металлами, соответственно, для приготовления композитов родий-полимер нами были использованы различные азотсодержащие полимеры: поли-N-винилпирролидон (ПВП), хитозан и полиэтиленимин (ПЭИ). Кроме того, варьировались условия пропитки путём осуществления её при атмосферном давлении и пониженном давлении (700 мбар). По данным XAS-спектроскопии (рис. 1) на К-крае Rh, все полученные образцы содержат моноатомные родиевые центры (Rh-O) и демонстрируют отсутствие связей между атомами активного металла Rh-Rh

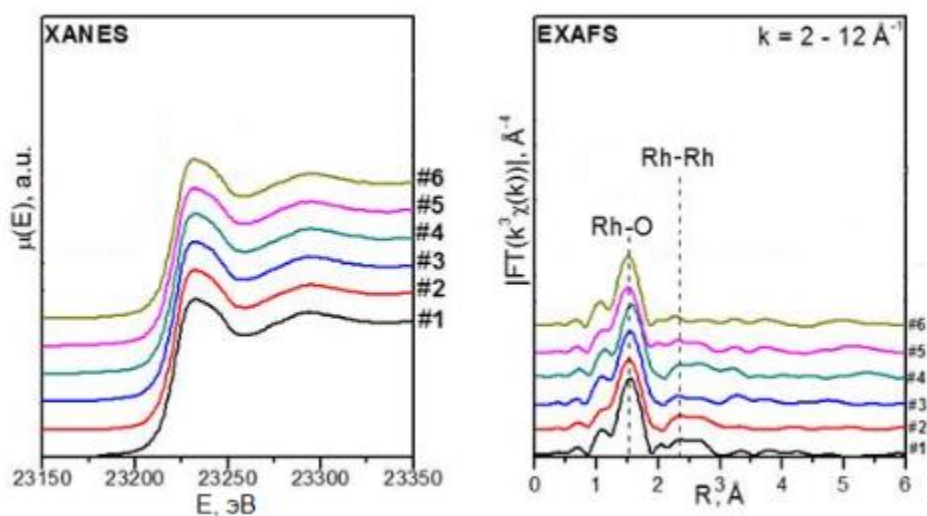


Рис. 1. Спектры XANES и EXAFS образцов 0,5% Rh/ZSM-5, полученных пропиткой цеолита родийполимерными комплексами на основе ПВП (#1 и #2 – пропитка при атмосферном и пониженном давлении, соответственно), хитозана (#3 и #4 - пропитка при атмосферном и пониженном давлении, соответственно) и ПЭИ (#5 и #6 - пропитка при атмосферном и пониженном давлении, соответственно).

Изучено влияние структуры полимера и условий пропитки цеолита соответствующими композитами на эффективность полученных катализаторов 0,5% Rh/ZSM-5 в реакции прямой низкотемпературной окислительной конверсии метана в уксусную кислоту. Показано, что более эффективна пропитка при пониженном давлении, и в зависимости от использованного полимера, выход уксусной кислоты на полученных таким образом катализаторах возрастает в ряду: хитозан > ПВП > ПЭИ. Наблюдаемая закономерность, вероятно, может быть сопряжена с большей стерической доступностью координационного атома азота алифатической цепи.

*Работа выполнена за счет средств Российского Научного Фонда (Соглашение № 21-73-20042).*

#### Литература

1. Pérez-Ramírez J, Verboekend D and Bonilla A et al. Adv Funct Mater 2009; 19: 3972-9.
2. Peng P, Yan ZF and Mintova S et al. Natl Sci Rev 2020; doi: 10.1093/nsr/nwaa184.
3. Zhou J, Fan W and Wang YD et al. Natl Sci Rev 2020; doi: 10.1093/nsr/nwz208.
4. Zheng XF, Shen GF and Wang C et al. Nat Commun 2017; 8: 14921.
5. Shan J., Li M., Allard L.F., Lee S., Flytzani-Stephanopoulos M. Nature. 2017. Vol. 551, N 7682. P. 605.



6. Tang Y., Li Y., Fung V., Jiang D., Huang W., Zhang Sh., Iwasawa Y., Sakata T., Nguyen L., X. Zhang, Frenkel A.I., Tao F. Nat. Comm. 2018. Vol. 9, N 1231. P. 1.

## ГИБРИДНЫЕ МИКРОПОРИСТЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МЕМБРАНЫ С УЛУЧШЕННЫМИ РАЗДЕЛИТЕЛЬНЫМИ И ТРАНСПОРТНЫМИ СВОЙСТВАМИ

**Голубев Г.С.<sup>1</sup>, Стариков Д.М.<sup>2</sup>, Бахтин Д.С.<sup>1</sup>, Борисов И.Л.<sup>1</sup>, Волков А.В.<sup>1</sup>**  
**HYBRID MICROPOROUS POLYMERIC MEMBRANES WITH IMPROVED  
TRANSPORT AND SEPARATION PROPERTIES**

<sup>1</sup>*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва*

*E-mail: [golubevgs@ips.ac.ru](mailto:golubevgs@ips.ac.ru)*

<sup>2</sup>*Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева, Москва*

Мембранные процессы являются одними из наиболее эффективных технологий для разделения газов и жидкостей, благодаря низким капитальным затратам и небольшим размерам установок, по сравнению с другими методами разделения, требующими твердых адсорбентов, жидких абсорбентов или таких процессов, как дистилляция, которая требует энергетически дорогостоящего фазового перехода [1]. Гидрофобные стеклообразные полимеры с большим свободным объемом, такие как дизамещенные полиацетилены (например, поли[1-(триметилсилил)-1-пропин]а (ПТМСП)), полибензодиоксан (PIM-1) и полинорборнены, считаются перспективными мембранными и сорбирующими материалами для разделения газов и жидкостей [2-5]. Повышенный интерес к этим полимерам основан на их выдающихся свойствах, в частности, большое значение доли свободного объема, и как следствие высокая проницаемость [6]. Однако существенным недостатком стеклообразных полимеров является физическое старение во времени, что приводит к значительному снижению коэффициентов проницаемости. Физическое старение является серьезной проблемой для коммерческого применения данных полимеров [7, 8].

Одним из простых и эффективных способов уменьшить старение мембран является введение фазы наполнителя с получением так называемых мембран со смешанной матрицей [9]. В качестве таких добавок используют молекулярные сита [10], металлоорганические каркасы (MOF) [11], пористые ароматические каркасные структуры (PAF) [12], сверхсшитые полистиролы (ССПС) [13], графен и оксид графена (GO) [14]. Хотя такие функциональные добавки, как MOF, PAF, GO, демонстрируют хороший потенциал для создания гибридных мембран с улучшенной селективностью, проницаемостью и стабильностью во времени, производство данных добавок является дорогостоящим и трудно масштабируемым [15]. Наилучшими кандидатами в качестве функциональных добавок являются ССПС, благодаря простому и легко масштабируемому получению. Сверхсшитые полистиролы получают путем простого сшивания ароматических мономеров по реакции Фриделя-Крафтса. Они обладают

пористостью, аналогичной MOF и PAF. В данной работе было проведено исследование физического старения для ПТМСП мембран, наполненных частицами коммерческого ССПС Purolite Ltd. Macronet™ MN-200, с контролем газотранспортных свойств полученных мембран в процессе 300 ч отжига при 100°C. В качестве ПТМСП использовали коммерческий полимер, синтезированный в Gelest, Inc. (США).

Исходный размер сферических зерен MN-200 варьируется в пределах 300–1200 мкм, поэтому для получения наполненных ССПС мембран предварительно провели размол гранул сорбента в набухшем состоянии в вибромельнице. Средний размер частиц ССПС после помола составил 1.2 мкм. Путем смешения растворов ПТМСП и ССПС в хлороформе были получены гибридные мембраны с варьируемым содержанием частиц ССПС от 0.5 до 10 мас. %.

Следующим шагом было исследование газотранспортных свойств полученных мембран. Коэффициенты проницаемости легких газов ( $N_2$ ,  $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$ ) в гибридных мембранах различного состава были определены по методу Дейнеса – Баррера. Показано, что коэффициенты проницаемости по всем пенетрантам возрастают в 1.5–1.6 раза при увеличении концентрации MN-200 в материале мембраны с 0 до 1 мас. %, так по азоту коэффициент проницаемости увеличивается с 3000 до 5300 баррер, а по углекислому газу с 20800 до 37600 баррер. При возрастании концентрации ССПС более 1 мас. % проницаемость по газам постепенно снижается. Стоит отметить, что при этом идеальная селективность разделения практически не изменяется. Полученные значения селективностей по парам газов  $O_2/N_2$ ,  $CO_2/N_2$ ,  $CO_2/CH_4$ ,  $CO_2/O_2$  совпадают с ранее опубликованными значениями в литературе для ПТМСП мембран, так селективность по паре  $O_2/N_2$  составила 1.7 [16]. Увеличение коэффициентов проницаемости ПТМСП по газам при его модификации добавкой ССПС связано с эффектом увеличения свободного объема материала, так как сверхсшитые полистиролы обладают большим свободным объемом (более 30%). Данный факт коррелирует с литературными данными, так включение различных добавок MOF, PAF, ССПС в стеклообразные полимеры (PII-1 и ПТМСП) также приводит к увеличению проницаемости при селективности, аналогичной или близкой к контрольному образцу [12, 17].

Как известно, взаимодействие полимер-добавка может привести не только к увеличенным значениям проницаемости или селективности, но и также к улучшенным механическим свойствам и стабильности мембран во времени за счет снижения физического старения. Поэтому полученные мембраны ПТМСП с различной загрузкой ССПС были отожжены при 100°C для облегчения структурных перестроек макроцепей

и, таким образом, для ускорения физического старения. Образцы охлаждали до температуры окружающей среды после 50, 100 и 300 ч термообработки для измерения газопроницаемости. Ранее эффективное применение температурно-временной суперпозиции было показано на примере изучения физического старения немодифицированных плёнок ПТМСП, так и с внедрёнными частицами наполнителей [12]. В процессе отжига образец не наполненного ПТМСП частицами ССПС разрушился после 400 ч отжига. Кроме исходной ПТМСП мембраны также не выдержали 400 ч отжига и ПТМСП мембраны содержащие 0.5 и 1.0 мас.% ССПС. ПТМСП мембраны, содержащие 2.0 и 5.0 мас.% ССПС, остались целыми, продемонстрировав хорошую гибкость и механическую прочность в процессе простого теста мембраны на изгиб. Данные результаты подтверждают, что добавление пористых наполнителей обеспечивает улучшение механических свойств полимерных мембран.

Изменения коэффициентов относительной газопроницаемости ( $P_{300}/P_0$ ) при отжиге сведены в табл. 1. При отжиге коэффициенты газопроницаемости плёнок ПТМСП/ССПС (0.5 и 1.0 мас.%) снизились на 65–75% от исходных значений. После отжига в течение 300 ч коэффициенты газопроницаемости немодифицированной ПТМСП мембраны снизились на 60-71%. При этом наименьшее снижение коэффициентов газопроницаемости (50–57%) в процессе отжига было обнаружено для ПТМСП/ССПС 5.0 мас.% и данный образец продемонстрировал лучший выход на стабильные значения коэффициентов проницаемости в течение 300 ч отжига. Данный эффект можно связать с тем, что при загрузке ССПС в ПТМСП более 1 мас.% жесткие цепи ССПС лучше сдерживают подвижность макроцепей ПТМСП и проницаемость гибридной мембраны усредняется по полимерной и дисперсной фазам.

Таблица 1. Изменение коэффициентов относительной газопроницаемости после отжига при 100°C в течение 300 часов.

| Мембраны              | Снижение коэффициента газопроницаемости, % |                |                 |
|-----------------------|--|----------------|-----------------|
|                       | N <sub>2</sub>                             | O <sub>2</sub> | CO <sub>2</sub> |
| ПТМСП                 | 71   | 65             | 60              |
| ПТМСП/ССПС 0.5% масс. | 73   | 68             | 65              |
| ПТМСП/ССПС 1.0% масс. | 75   | 72             | 69              |
| ПТМСП/ССПС 2.0% масс. | 69   | 64             | 61              |
| ПТМСП/ССПС 5.0% масс. | 57   | 52             | 50              |

Таким образом, в настоящей работе подробно исследованы и проанализированы причины влияния ССПС MN-200 на газотранспортные свойства и старение

высокопроницаемого стеклообразного полимера ПТМСП. Изучены газотранспортные характеристики ПТМСП мембран, содержащих 0–10.0 мас.% ССПС. Показано, что введение малого количества ССПС (до 1.0 мас.%) в матрицу ПТМСП позволяет увеличить 1.5-1.6 раза коэффициенты проницаемости материала по легким газам и замедляет снижение транспортных свойств полимера во времени. После термического отжига при 100°C в течение 300 часов наименьшее снижение коэффициентов газопроницаемости (50–57%) было обнаружено для ПТМСП, содержащего ССПС 5.0 мас.%.

*«Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-79-00363)».*

#### Литература

1. Baker R.W. Industrial & Engineering Chemistry Research. 2002. Vol. 41. P. 1393-1411.
2. Yampolskii Y.P. Macromolecules. 2012. Vol. 45. P. 3298
3. Karpov G.O., Borisov I.L., Volkov A.V., Finkelshtein E.S., Bermeshev M.V. Polymers. 2020. Vol. 12. P. 1282.
4. McKeown N.B., Budd P.M. Chemical Society Reviews. 2006. Vol. 35. P. 675.
5. Talluri V.S.S.L., Patakova P., Moucha T., Vopicka O. Polymers. 2019. Vol. 11. P. 1943.
6. Sanders D.F., Smith Z.P., Guo R., Robeson L.M., McGrath J.E., Paul D.R., Freeman B.D. Polymer. 2013. Vol. 54. P. 4729-4761.
7. Nagai K., Nakagawa T. Journal of Membrane Science. 1995. Vol. 105. P. 261-272.
8. Tiwari R.R., Smith Z.P., Lin H., Freeman B.D., Paul D.R. Polymer. 2014. Vol. 55. P. 5788-5800.
9. Smith S.J., Hou R., Konstas K., Akram A., Lau C.H., Hill M.R. Accounts of Chemical Research. 2020. Vol. 53. P. 1381-1388.
10. Vu D.Q., Koros W.J., Miller S.J. Journal of Membrane Science. 2003. Vol. 211. P. 311-334.
11. Dai Z., Løining V., Deng J., Ansaloni L., Deng L. Membranes. 2018. Vol. 8. P. 76.
12. Volkov A.V., Bakhtin D.S., Kulikov L.A., Terenina M.V., Golubev G.S., Bondarenko G.N., Legkov S.A., Shandryuk G.A., Volkov V.V., Khotimskiy V.S., Belogorlov A.A., Maksimov A.L., Karakhanov E.A. Journal of Membrane Science. 2016. Vol. 517. P. 80-90.
13. Bhavsar R.S., Mitra T., Adams D.J., Cooper A.I., Budd P.M. Journal of Membrane Science. 2018. Vol. 564. P. 878-886.

14. Olivieri L., Ligi S., De Angelis M.G., Cucca G., Pettinau A. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2015. Vol. 54. P. 11199-11211.
15. Cheng X.Q., Wang Z.X., Jiang X., Li T., Lau C.H., Guo Z., Ma J., Shao L. *Progress in Materials Science*. 2018. Vol. 92. P. 258-283.
16. Masuda T., Isobe E., Higashimura T., Takada K. *Journal of the American Chemical Society*. 1983. Vol. 105. P. 7473-7474.
17. Ghalei B., Sakurai K., Kinoshita Y., Wakimoto K., Isfahani A.P., Song Q., Doitomi K., Furukawa S., Hirao H., Kusuda H., Kitagawa S., Sivaniah E. *Nature Energy*. 2017. Vol. 2. P. 17086.

**СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ НЕФТЕГАЗОХИМИИ В РОССИИ****Голубева И. А., Крючков М. В.****STATE AND PROSPECTS FOR THE DEVELOPMENT OF PETROCHEMICALS IN  
RUSSIA***Российский государственный университет нефти и газа (НИУ)**имени И.М. Губкина, г. Москва**E-mail: [golubevaia@gmail.com](mailto:golubevaia@gmail.com), [mail-mk@mail.ru](mailto:mail-mk@mail.ru)*

Россия обладает крупнейшими в мире запасами природного газа, а также является крупнейшим его экспортером – около трети добываемого газа уходит на внешние рынки. Добыча газа в 2019 г. составила 738.7 млрд м<sup>3</sup>. Россия обладает также большими запасами нефти и занимает одну из лидирующих позиций в мире по её добыче. Около половины добытой нефти идет на экспорт. В то же время следует отметить, что некоторые проблемы нефтегазопереработки в нашей стране, в первую очередь низкий уровень или отсутствие производства целого ряда товаров высоких переделов из нефти и газа, не дают России избавиться от статуса сырьевого придатка развитых стран мира. Это оказывает значительное негативное влияние на развитие экономики страны и её стабильность.

Важным направлением развития РФ может и должна стать нефтегазохимическая отрасль – производство на основе нефтяного и газового сырья ценных химических продуктов. Благодаря развитию нефтегазохимии становится возможным осуществить заметные сдвиги в структуре национальной экономики в сторону высокотехнологичных перерабатывающих отраслей, которые позволяют выпускать продукцию с высокой добавленной стоимостью и в разы увеличить экспортные доходы таким странам, как Россия - с богатыми запасами углеводородного сырья, заменить около 1.3 млн. т в год импортной продукции на отечественном рынке.

Нефтегазохимия (НГХ), основанная на производстве химических продуктов при переработке нефти, газового конденсата, природных газов занимает прочные позиции практически на всех континентах, составляя 5-10%-ю долю в экономике многих стран. Рентабельность производства нефтегазохимической продукции обусловила высокие темпы ее роста. Нефтегазохимия входит составным элементом в структуру крупнейших нефтегазовых компаний мира. В настоящее время объем мирового химического рынка оценивается примерно в 4.5 трлн. долларов США, а к 2030 г. ожидается практически двукратный его рост. Один рубль валового внутреннего продукта в нефтегазохимии создает дополнительно 1.9 рубля валового внутреннего продукта, что оказывает существенное влияние на рост экономики. Суммарная выручка от продажи мировой

нефтегазохимической продукции около 3 трлн. долл., что практически на уровне стоимости продукции мирового рынка нефти. Сегодня доля нефтегазохимического рынка России, несмотря на значительный сырьевой потенциал, составляет порядка 2% от мирового рынка. Таким образом, Россия играет довольно скромную роль на мировом рынке нефтегазохимии. Экспорт российских полимеров составляет менее 1% мирового экспорта. По общему объему выпуска химической и нефтегазохимической продукции Россия занимает 12-е место в мире. Некоторые сдвиги по снижению дефицита нефтегазохимической продукции продуктов наблюдаются в последние годы. В структуре потребляемого сырья для нефтегазохимии в России преобладает прямогонный бензин (нафта) и СУГ, в значительно меньшей степени используются широкая фракция легких углеводородов (ШФЛУ) и этан. Сырьевой базой для развития нефтегазохимии в России являются 30 предприятий, перерабатывающие газы газовых и газоконденсатных месторождений, попутные нефтяные газы. Все ГПЗ России входят в состав нефтяных, нефтегазовых и газовых компаний: Газпрома, Роснефти, Лукойла, Татнефти, Сибура, Сургутнефтегаза и др.

Ассортимент нефтегазохимической продукции, производимой различными нефтяными, газовыми и нефтегазохимическими компаниями России достаточно обширен: производство мономеров, базовых полимеров, синтетических каучуков, оксида этилена, терефталевой кислоты и др. Несомненный лидер в России в области нефтегазохимии – ПАО «СИБУР Холдинг». Компания покупает попутный нефтяной газ или выделяемые из него углеводородные фракции для производства ценных химических продуктов. 8 газоперерабатывающих заводов (ГПЗ) компании в Западной Сибири с суммарной мощностью 25.4 млрд м<sup>3</sup> обеспечивают сырьем нефтегазохимические предприятия Сибура. Предприятия - производители пластиков, эластомеров и продуктов органического синтеза: АО «СИБУР-Нефтехим», АО «Сибур-Химпром», АО «ПОЛИЭФ», АО «Сибур-ПЭТФ», АО «Воронежсинтезкаучук», АО «Красноярский завод СК», ООО «СИБУР Тольятти». Производители базовых полимеров: ООО «СИБУР-Кстово», ООО «Томскнефтехим», ООО «НПП «Нефтехимия», ООО «СИБУР Тобольск», ООО «ПОЛИОМ», ООО «БИАКСПЛЕН».

Кроме обширной сети нефтегазохимических предприятий Сибура, в России имеются и другие крупные производители нефтегазохимической продукции, самые крупные из которых: ОАО «Газпром нефтехим Салават», «Саратоворгсинтез», «Ставролен», Ангарская нефтехимическая компания, Ангарский завод полимеров, АО «Новокуйбышевская нефтехимическая компания», ПАО «Уфаоргсинтез», АО



«Нижекамсктехуглерод», Группа компаний «ТАИФ» (ПАО «Казаньоргсинтез», ПАО «Нижекамскнефтехим»), Группа компаний «ТАУ» (ПАО «Омский каучук», АО «Стерлитамакский нефтехимический завод»), АО «Казанский завод синтетического каучука», АО «Каустик», АО «Саянскхимпласт».

Метанол производится в России на 10 предприятиях, крупнейшие из которых «Метафракс» (27.6%), «Сибметахим» (22.2%) и «Томет» (19.3%). Производственный потенциал в последние годы расширился как за счет ввода новых установок («Аммоний» — 5.3%), так и за счет реконструкции действующих («Метафракс» и «Сибметахим»). Имеются и малотоннажные установки производства метанола, непосредственно на промысле, для предотвращения гидратообразования на установках низкотемпературной сепарации. Почти 60% произведённого в России метанола направляется на экспорт.

24 российских завода – производители аммиака. Внутренний рынок нуждается в увеличении объемов аммиака для производства удобрений. На внешнем рынке аммиак из России занимает лидирующие позиции, составляя 16%. В настоящее время Россия является ведущим производителем аммиака в мире, занимая долю около 9%. Производство аммиака в нашей стране за последнее время существенно увеличилось и достигло в 2019 году 18.2 млн т. Так, ежегодно наращивая объемы производства аммиака, отечественные производители за пять лет увеличили производство почти на 17%.

Однако, несмотря на довольно большое количество нефтегазохимических предприятий нефтегазохимия в России пока не играет значительной роли в экономике страны. Ее доля в российском ВВП всего около 1.5%. При этом в России отсутствует производство ряда товаров высоких переделов. Например, Китай в настоящее время занимает около четверти мирового рынка производства первичных форм пластмасс, Европа - примерно 20%, а Россия - всего 2%. Эффективнее развивается в России производство синтетических каучуков, российская доля которого составляет 8.5%.

В российской нефтегазохимической промышленности имеется ряд проблем, требующих решения. Это проблемы, связанные с дефицитом мощностей на всех этапах: от производства мономеров и до стадий высоких переделов, связанных с выпуском конечной продукции из полимеров.

Серьезная проблема, сдерживающая развитие нефтегазохимии в РФ, - дефицит мощностей для производства мономеров, прежде всего, производственных мощностей пиролиза, что обуславливает существенное её отставание от нефтегазохимических производств других стран. Пиролиз углеводородного сырья - базовый процесс любого

нефтегазохимического производства. Продукты процесса пиролиза: низшие олефины, диеновые углеводороды, бензол – сырье множества установок нефтегазохимического синтеза. Несмотря на наличие в России достаточного объема сырья для пиролиза, необходимо более широкое вовлечение в этот процесс этана – оптимального сырья для пиролиза, для чего необходимо его выделение из природного газа на российских газоперерабатывающих заводах (ГПЗ). А в России даже на некоторых крупных ГПЗ не выделяют из газа этот ценный компонент. Сегодня отечественный спрос на непредельные углеводороды не удовлетворяется внутренним производством. Хотя сейчас проектируются и строятся новые производства непредельных углеводородов, сказывается отсутствие ввода в России новых мощностей по производству базовых мономеров в предыдущий период.

Для российской нефтегазохимической промышленности характерна высокая изношенность основных фондов (по разным оценкам более 50%), наблюдается отставание в технологическом обновлении. Сроки эксплуатации значительной части оборудования составляют 20 и более лет. Используемые технологии отличаются высокой ресурсоемкостью, например, в России в среднем на 1 т аммиака расходуется 1300 м<sup>3</sup> природного газа, а в зарубежных странах - 800 м<sup>3</sup>.

Существующие российские нефтегазохимические производства сохраняют конкурентоспособность главным образом за счет низких затрат на сырье (СУГ и нефтя) в связи с сохранением на них экспортных пошлин. Однако для новых производств из-за высоких капитальных затрат конкурентоспособность значительно ниже. Снижение капитальных затрат при реализации инвестиционных проектов является одним из ключевых факторов конкурентоспособности отечественной нефтегазохимии.

Проблемы развития нефтегазохимии в России будут успешно решены, если реализуется «План развития нефтегазохимической отрасли Российской Федерации до 2030 года», который устанавливает целевые показатели для отечественной нефтегазохимии по производству этилена и его доли в мировом производстве. По плану российские компании должны суммарно производить этилена более 7.5 млн т ежегодно, заняв более 3% доли в мировом рейтинге. Планом развития нефтегазохимии России предусмотрено создание в стране шести региональных нефтегазохимических кластеров, расположенных вблизи источников сырья и рынков сбыта: Северо-Западный, Волжский, Западно-Сибирский, Каспийский, Восточно-Сибирский и Дальневосточный. В каждом кластере предусмотрены крупные пиролизные мощности, создаются производства пластиков и каучуков, а также производства конечных продуктов нефте- и газохимии.

Проект позволит устранить нехватку мощностей пиролиза, увеличив выработку этилена в 4.8 раза. При этом объемы производства нефтегазохимического сырья в стране вырастут более чем в 2 раза.

По основным крупнотоннажным продуктам нефтегазохимии - пластикам, каучукам, продуктам органического синтеза - у России имеются хорошие перспективы развития производства как за счет импортозамещения и роста внутреннего потребления с достижением среднемирового уровня, так и за счет расширения экспортного потенциала в ключевые для России регионы – Европу и Китай.

В числе строящихся и проектируемых нефтегазохимические комплексов в России: *Амурский ГХК* - самый крупный в России по переработке газа (42 млрд м<sup>3</sup>/год) и крупнейший в мире по производству гелия (60 млн м<sup>3</sup>/год); нефтехимический комплекс «*Запсибнефтехим*» - крупнейшее производство полимеров в России и Европе; *ООО «Ставролен»* - один из ведущих российских центров производства полимеров, *Новоуренгойский ГХК* и *Газохимический комплекс в Усть-Луге* – крупные производители полиэтилена. Имеются несколько значительных нефтегазохимических проектов, которые в ближайшие годы планируют реализовать российские компании: *Балтийский ГХК*, *Восточная нефтехимическая компания*, *Этиленовый комплекс ПАО «Нижнекамскнефтехим»*, *Газохимический комплекс ПАО «Татнефть»*, *Завод полимеров в Усть-Куте*.

Таким образом, в соответствии с «Планом развития нефтегазохимической отрасли России на период до 2030 года» получит развитие кластерный подход к формированию центров по глубокой переработке углеводородов с реализацией крупных пиролизных мощностей (от 0/6—1 млн т по этилену и более) и последующим производством пластмасс, каучуков и продуктов органического синтеза, их переработкой в полуфабрикаты и конечные изделия для потребительского рынка.

#### Литература

1. Голубева И.А. Газоперерабатывающие предприятия России: монография / И.А. Голубева, И.В. Мещерин, Е.В. Родина; под редакцией А.Л. Лapidуса. — Санкт-Петербург: Лань, 2018.
2. Мейерс Р.А. Основные процессы нефтехимии: справочник / Р.А. Мейерс; перевод с английского под редакцией И.А. Голубевой. — Санкт-Петербург: Профессия, 2015.

3. Голубева И.А., Худяков Д.С., Родина Е.В. Перспективы развития нефтегазохимии в России. Проектируемые и строящиеся нефтегазохимические комплексы. НефтеГазоХимия. 2019. № 2. С. 5-12.

## НОВЫЕ ТИПЫ ГИБРИДНЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КЛЕТОЧНЫХ КОМПЛЕКСОВ D-МЕТАЛЛОВ ДЛЯ ЭЛЕКТРО- И КАТАЛИТИЧЕСКОГО ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА

**Волошин Я.З.**<sup>1,2,4</sup>, **Бузник В.М.**<sup>1</sup>, **Санджиева Д.А.**<sup>1</sup>, **Локтев А.С.**<sup>1</sup>, **Дедов А.Г.**<sup>1-3</sup>  
**NEW TYPES OF THE HYBRID FUNCTIONAL MATERIALS BASED ON CAGE d-METAL COMPLEXES FOR (ELECTRO)CATALYTIC HYDROGEN PRODUCTION**

<sup>1</sup> *Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина, Москва*

<sup>2</sup> *Институт общей и неорганической химии имени Н. С. Курнакова РАН, Москва*  
*E-mail: [voloshin@igic.ras.ru](mailto:voloshin@igic.ras.ru)*

<sup>3</sup> *Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва*

<sup>4</sup> *Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, Москва*

Значительной технологической задачей для глобального будущего человечества является поиск безопасного, экологически чистого и возобновляемого источника энергии без увеличения выброса CO<sub>2</sub> [1]. Поэтому создание нового поколения каталитических материалов для высокоселективной конверсии углеродсодержащего ископаемого топлива и, прежде всего, метана, как наиболее распространенного компонента природного газа, в водородсодержащие смеси продуктов их превращений (в частности, в синтез-газе) представляется также очень важной задачей водородной энергетики и современной химической промышленности. С другой стороны, водород является потенциальной альтернативой углеродсодержащему ископаемому топливу и выброс углеродсодержащих газов может быть значительно снижен, если вода как сырье и солнечный свет как источник энергии будут использоваться для получения H<sub>2</sub>. Однако широкое распространение различных электрохимических систем (топливных элементов, электролизеров, электрохимических водородных компрессорах/концентраторах в ядерной энергетике) в водородной энергетике, высокотехнологичных отраслях промышленности, гибридном и водородном транспорте и других различных областях современной социальной и экономической жизни вызывает существенное увеличение потребления редких и драгоценных металлов используемых в настоящее время в качестве электрокатализаторов для получения H<sub>2</sub>, что значительно ограничивает широкое распространение таких систем и устройств в водородной энергетике и промышленности. Использование дешевых и распространенных соединений неплатиновых d-металлов делает вышеупомянутые водородные энергетические системы и устройства более доступными. Одной из важнейших задач современной водородной энергетики является поиск высокоэффективных каталитических систем для получения H<sub>2</sub> из водных растворов. Электрокаталитическое восстановление ионов H<sup>+</sup> до

$H_2$  с использованием молекулярных соединений  $3d$ -переходных металлов (прежде всего, комплексов кобальта) в качестве электрокатализаторов описано [2–7]. Квазиароматические клатрохелаты  $d$ -металлов [8] являются дешевыми, синтетически-доступными и экологически-чистыми соединениями, которые химически и термодинамически устойчивы в двух степенях окисления их инкапсулированного иона металла, а также в широком диапазоне редокс-потенциалов, pH и температуры. Они характеризуются высокой скоростью переноса электрона, а их редокс-потенциалы могут быть тонко настроены используя функционализирующие заместители; рациональный химический дизайн этих клатрохелатных электрокатализаторов позволяет достичь минимальное низкое перенапряжение реакции выделения водорода (РВВ)  $2H^+/H_2$ . С другой стороны, использование функционализирующих заместителей с терминальными полиароматическими группами позволяет эффективно иммобилизовать эти комплексы за счет сильной физической адсорбции на поверхность углеродных материалов или рабочих электродов, приводя к эффективным и долгоживущим каталитическим системам, с другой стороны, как клатрохелаты с терминальными полярными группами могут быть эффективно иммобилизованы на керамические (оксидные) подложки, приводя к гибридным клатрохелатсодержащим системам для каталитического получения синтез-газа.

#### *Электрокатализаторы РВВ $2H^+/H_2$ на основе клатрохелатов $d$ -металлов*

Впервые, борсодержащие трис-диоксиматные клатрохелаты кобальта были описаны [9] как эффективные электрокатализаторы получения  $H_2$  из кислых растворов. Установлено [10], что *n*-бутил- и фенилборатные гексахлороклатрохелаты кобальта(II) (схема 1) образуют эффективные электрокаталитические системы с очень низкими величинами перенапряжения РВВ  $2H^+/H_2$ . Электрокаталитические характеристики функционализированных клатрохелатов кобальта(II) с терминальными тиольными группами были изучены [17]; установлено, что эффективность РВВ увеличивается при их иммобилизации на поверхность золотого электрода.

Ряд клатрохелатов железа и кобальта(II) был испытан [11] в качестве катодных электрокатализаторов для получения водорода в электролизерах воды, будучи, либо импрегнированы в их мелкокристаллической форме, либо иммобилизованы на углеродных подложках как катодных материалах. Обнаружено, что иммобилизация клатрохелатов из растворов позволяет получить их сильно физически-адсорбированные самоорганизованные монослои на внешней поверхности и в порах такого материала и относительная поверхностная концентрация каталитически-активных металлоцентров

выше, чем таковая у образцов катодов с импрегнированным клатрохелатным электрокатализатором.

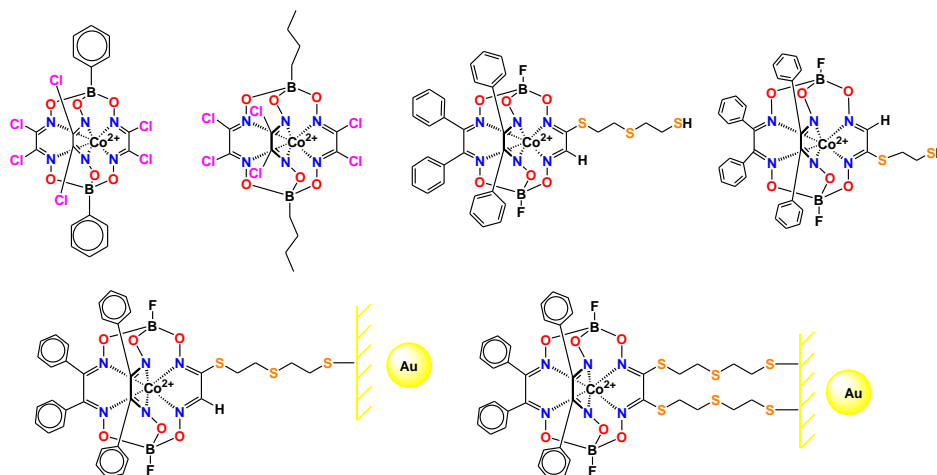


Схема 1

Показанные на схеме 2 клатрохелаты железа(II) были созданы [12] для их сильной физической адсорбции на углеродные материалы; общая схема иммобилизации таких клеточных комплексов с терминальными ароматическими группами на эти материалы показана на схеме 3. Электрохимия моно-, ди- и гексафункционализированных клеточных комплексов железа(II) была изучена [13] методом ЦВА, что позволило выяснить природу и характер металл- и лиганд-центрированных редокс-процессов их катодного восстановления и анодного окисления. Физическая адсорбция этих комплексов на поверхность активированного угля (АУ), восстановленного оксида графена (ВОГ) и углеродной бумаги (УБ) была изучена методом ЭСП и установлено [13], что она является структурно-зависимым процессом, на который в значительной степени влияет число терминальных (поли)ароматических групп на клатрохелатную молекулу.

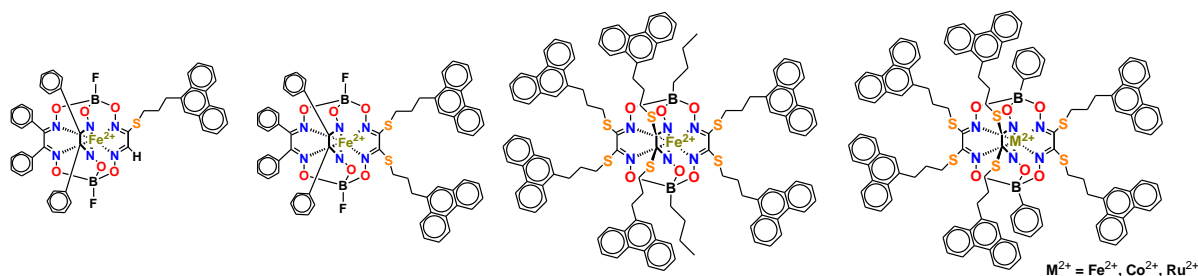


Схема 2

Ряд гексафенантренильных клатрохелатных аналогов с инкапсулированными ионами железа, кобальта и рутения(II) (Схема 2) получен [14]; методами ЦВА и ЭСП проведено детальное изучение их электрохимии и иммобилизации на АУ, ВОГ и УБ.

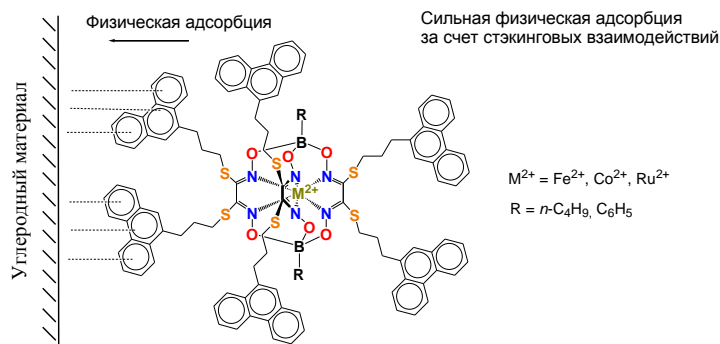


Схема 3

Протекание РВВ  $2H^+/H_2$  электрокатализируемой клатрохелатами железа(II), молекулы которых имеют разное число терминальных фенантренильных групп (Схема 2), в электролизере воды сравнили [15] с таковой в присутствии металлической платины как стандарта. Было установлено, что эти клатрохелаты всё ещё не могут полноценно конкурировать с Pt, но их характеристики уже достаточно приемлемы и эта электрокаталитическая активность зависит от числа терминальных фенантренильных групп в молекуле клатрохелата: гексафенантренильный комплекс является наиболее эффективным катализатором среди них.

Результаты тестирования [16] фенилборатных клатрохелатов железа, кобальта и рутения(II) (Схема 2) в электролизере воды свидетельствуют об эффективном протекании электрокатализируемого этими комплексами *d*-металлов РВВ  $2H^+/H_2$ ; они по своим характеристикам не уступает таковым для наилучших молекулярных и неплатиновых твердотельных электрокатализаторов этой реакции. Использование подходящих углеродных материалов с большой площадью поверхности, таких как АУ и ВОГ, в качестве подложек для их эффективной иммобилизации привело [16] к значительному увеличению их электрокаталитической активности.

*Катализаторы на основе клатрохелатов *d*-металлов для окислительной конверсии метана*

Два современных промышленных способа получения  $H_2$  – кислородная конверсия метана (ККМ) и углекислотная конверсия метана (УКМ) – включают промежуточную стадию образования синтез-газа [15].

Химические структуры клатрохелатных комплексов железа и кобальта(II) с полярными фрагментами или терминальными группами, предназначенными для эффективной адсорбции на керамические материалы, приведены на схеме 4; их иммобилизация на поверхность высокопористых керамических материалов представлена на схеме 5 [15, 17].



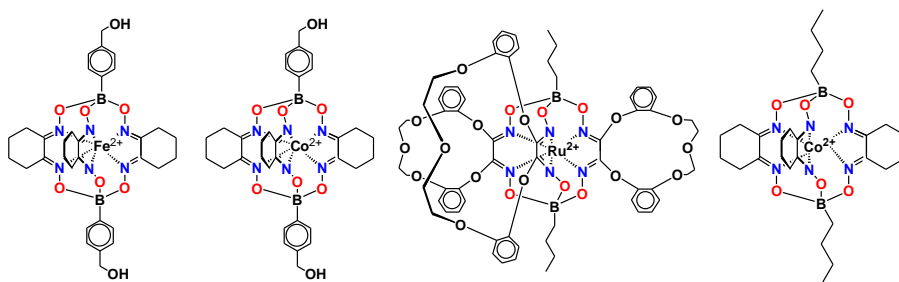


Схема 4

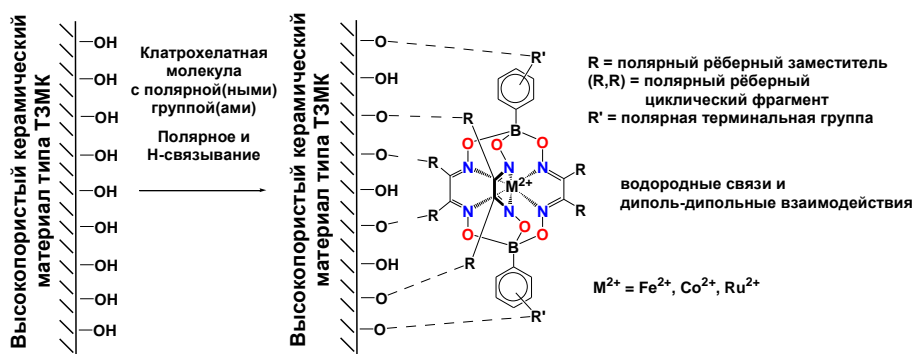


Схема 5

Показанные на схеме 4 клатрохелаты железа, кобальта и рутения, молекулы которых содержат терминальные полярные группы, а также клеточный комплекс кобальта без такой группы (контроль) были иммобилизованы [17, 18] на поверхность высокопористого керамического материала. Полученные гибридные клатрохелатсодержащие материалы были протестированы для получения синтез-газа из  $\text{CH}_4$  путём КKM и УKM. Установлено, они не катализируют КKM, тогда как система на основе иммобилизованного клатрохелата рутения(II) при оптимальных температурах близких к  $900^\circ\text{C}$  является активным и селективным катализатором УKM смеси  $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$  в синтез-газ, содержащий эквимолярные количества  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}$ .

Полученные результаты [17] свидетельствуют о том, что эти клатрохелаты металлов(II) являются только предшественниками одноатомных катализаторов, в случае которых каждый из их каталитически-активных изолированных металлоцентров включен в матрицу своего инкапсулирующего лиганда, который претерпевает термическое разложение в использованных условиях реакции. Химический дизайн макробициклических лигандов, предназначенных для эффективной иммобилизации их клеточных комплексов на поверхности всех волокон заданного высокопористого керамического носителя, позволил увеличить поверхностную концентрацию этих каталитически-активных центров (и, следовательно, каталитическую активность гибридного керамического материала, модифицированного этими клатрохелатами).

В целом, созданные клеточные комплексы металлов и гибридные материалы на их основе работают в соответствии с принципами «зеленой химии» и могут быть рассмотрены как эффективная альтернатива некоторым классическим неорганическим и молекулярным катализаторам этих промышленно-важных процессов.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (проект №17-13-01468). Я.З.В. также благодарит РФФИ (грант №18-29-23007) за поддержку синтетической части этого исследования. Адсорбция комплексов была изучена в рамках госзадания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.*

#### Литература

1. Esswein A.J., Nocera D.G. Chem. Rev. 2007. Vol. 107. P. 4022.
2. Jacques P.A., Artero V. et al. Proc. Natl. Acad. Sci. 2009. Vol. 106. P. 20627.
3. Stubbert B.D., Peters J.C., Gray H.B. J.Am.Chem.Soc. 2011. Vol. 133. P. 18070.
4. Lakadamyali F., Kato M. et al. Angew. Chem. Int. Ed. 2012. Vol. 51. P. 9381.
5. McCrory C.C.L., Uyeda C., Peters J.C. J.Am.Chem.Soc. 2012. Vol. 134. P. 3164.
6. McNamara W.R., Han Z., Yin C.-J. et al. Proc. Natl. Acad. Sci. 2012. Vol. 109. P. 15594.
7. Leung C.-F., Chen Y.-Z., Yu H.-Q. et al. Int. J. Hydrogen Energy. 2011. Vol. 36. P. 11640.
8. Волошин Я.З., Белая И.Г., Кремер Р., Клеточные комплексы металлов: клатрохелаты возвращаются. Граница, Москва, 2019.
9. Pantani O., Naskar S., Guillot R. et al. Angew. Chem. Int. Ed. 2008. Vol. 47. P. 9948.
10. Voloshin Y.Z., Varzatskii O.A. et al. Chem. Commun. 2011. Vol. 47. P. 7737.
11. Grigoriev S.A., Voloshin Y.Z. et al. Int. J. Hydrog. Energy. 2017. Vol. 42. P. 27845.
12. Varzatsky O.A., Voloshin Y.Z., Dedov A.G. et al. Int. J. Hydrog. Energy. 2017. P. 27894.
13. Voloshin Y.Z., Dedov A.G. et al. Electrochim. Acta. 2018. Vol. 269. P. 590.
14. Voloshin Y.Z., Dedov A.G. et al. J.Electrochem.Soc. 2019. Vol. 166. P. H598.
15. Voloshin Y.Z., Buznik V.M., Dedov A.G., Pure Appl.Chem. 2019. DOI: 10.1515/pac-2019-1105
16. Pushkarev A.S., Grigoriev S.A., Voloshin Y.Z. et al. Int.J.Hydr.Eenergy. 2020. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.02.098>.
17. Dedov A.G., Voloshin Y.Z., Belov A.S. et al. Mendeleev Commun. 2019. V. 29. P. 669.
18. Дедов А.Г., Волошин Я.З. и др. Способ получения синтез-газа. Патент РФ № 2719176, 17.04.2020.

**ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ РЕАКТАНТ-КАТАЛИЗАТОР НА АКТИВАЦИЮ И ДЕЗАКТИВАЦИЮ Ni, ReO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> КАТАЛИЗАТОРА В ПРОЦЕССЕ ДЕГИДРОЦИКЛОГЕКСАМЕРИЗАЦИИ МЕТАНА В БЕНЗОЛ**

**Бабаева Ф.А., Абасов С.И., Рустамов М.И.**

**STUDY OF THE INFLUENCE OF REACTANT-CATALYST INTERACTION ON THE ACTIVATION AND DEACTIVATION OF Ni, ReO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> CATALYST IN THE PROCESS OF DEHYDROCYCLOHEXAMERIZATION OF METHANE TO BENZENE**

*Институт нефтехимических процессов им. Ю.Г. Мамедалиева НАН*

*Азербайджана, Баку*

*E-mail: [feridan@rambler.ru](mailto:feridan@rambler.ru)*

В процессе дегидроциклогексамеризации (ДГЦГ) метана в бензол изучено влияние взаимодействия реактант-катализатор (Р-К) на активацию и дезактивацию Ni, ReO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатора. Взаимодействие Р-К протекает частичным восстановлением катализатора и накоплением углеродистых отложений (УО). Найдено, что время активации катализатора снижается с увеличением остатков УО после обработки воздухом. Сделано предположение, что дезактивация катализатора в ходе реакции связана с уменьшением концентрации связанного кислорода.

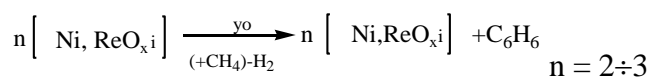
Каталитическая активация метана с целью его вовлечения в процессы получения ценных углеводородов имеет важное практическое значение, успешная реализация которого связана с теоретическими исследованиями в этой области. В отличие от [1], в которой ароматизацию метана проводили в импульсном режиме возможность неокислительного каталитического превращения метана в бензол в условиях реального катализа впервые была осуществлена на моно\_ и биметалломоксидных катализаторах, содержащих 0.3–1.0 мас.% Ni, Co, Pt (М) и Re, условно названных катализаторами дегидроциклогексамеризации метана [2–6], а позже превращение метана в бензол и другие ароматические углеводороды были проведены на MoO<sub>x</sub>/HZSM-5 и других подобных системах [7–10].

Объектом исследования является Ni, ReO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатор, приготовленный по методике [2]. Реакцию проводили в кварцевом реакторе со стационарным слоем катализатора при атмосферном давлении и температуре 923К. Газохроматографический анализ продуктов реакции на газовом хроматографе “AutoSystem XL” Perkin Elmer.

Контактирование метана с невосстановленным Ni, ReO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатором, предварительно подвергнутым стандартной обработке воздухом (923 К, 1 ч), приводит к селективному образованию бензола. Этот процесс сопровождается выделением водорода. Из рис. 1а следует, что стандартная регенерация воздухом приводит с одной

стороны, к полному падению активности катализатора, а с другой – под воздействием реактанта, катализатор после определенного времени, вновь восстанавливает свои реакционные свойства, т.е. наблюдаемая под воздействием воздуха дезактивация обратима. В отличие от стандартной регенерации, последовательное уменьшение времени обработки использованного в реакции катализатора воздухом оказывает влияние на выход бензола при ДГЦГМ.

Полная обратимая дезактивация катализатора ДГЦГ метана в результате обработки воздухом и зависимость увеличения начальной активности катализатора (рис. 2) от количеств остаточного УО являются аргументами, подтверждающими предположение, что в случае ДГЦГМ на Ni, ReO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> дальнейшая олигомеризация фрагментов C<sub>2</sub>H<sub>u</sub>, и их превращение в бензол протекает с участием поверхностных углеродистых отложений:



Таким образом, изменение начальной и максимальной скорости выхода продукта ДГЦГМ (рис. 1б), т.е. времени разработки катализатора, связано с наличием остаточных УО. При этом следует отметить, что причиной изменения скорости максимального выхода бензола, по-видимому, является изменение, происходящее со структурой и составом углеродистых отложений в результате взаимодействия с воздухом в результате которого, возможно, уменьшаются (блокируются) центры, ответственные за формирование УО ответственных за стадию олигомеризацию фрагментов C<sub>2</sub>H<sub>u</sub>.

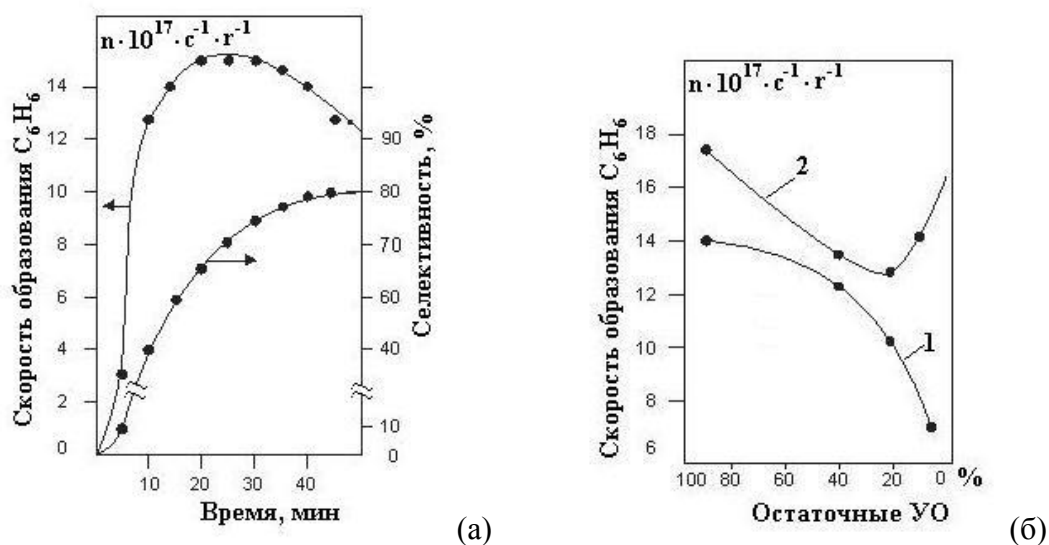


Рис. 1 (а) - зависимость скорости (1) и селективности (2) скоростей образования C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> от продолжительности опыта. (б) зависимость отложений на катализаторе: 1 – начальная

скорость, соответствующая 3 мин опыта; 2 – максимальная скорость, соответствующая 20 мин опыта.

$\text{Ni,ReO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$  катализатор ДГЦГ активируется реактантом благодаря частичному восстановлению и покрытию углеродистыми отложениями. Связанный кислород участвует в образовании интермедиатов  $\text{C}_2\text{H}_y$ , а углеродистые отложения ответственны за их последующую олигомеризацию и дегидроциклизацию.

#### Литература

1. Брагин О.В., Васина Т.В., Исаков Я.Н., Нефедов В.К., Преображенский А.В., Палишкина Н.В., Миначев Х.М. Изв. АН СССР. Сер. хим. 1982. № 4. С.954.
2. Дадашев Б.А., Абасов С.И., Бабаева Ф.А. Пат.1841159 Россия.(1992).
3. Абасов С.И., Бабаева Ф.А., Дадашев Б.А. Кинетика и катализ. 1995. Том 35. С.428.
4. Abasov S.I. Proc. 11th ICC. Baltimore. USA. Po041. 1996.
5. Abasov S.I., Babayeva F.A., Zarbaliyev R.R., Abbasova G.G., Tagiyev D.B., Rustamov M.I. Appl. Catal. A: General 2003. Vol. 251. P. 267.
6. Abasov S.I., Babayeva F.A., Tagiyev D.B., Rustamov M.I. // Proc. 14th IZC. Cape Town, South Africa 25–30th april. (2004). P. 23.
7. Wang L., Huang J., Tao L., Xu Y., Xie M., Xu G. Catal.Lett. 1993. Vol. 21. P. 35.
8. Szoke A., Solymosi F. Appl. Catal. A: Gen. 1996. Vol. 142. P. 361.
9. Weckhaysen B.M., Wang D., Rosynek M.P., Lunsford J.H. J. Catal. 1998. Vol. 175. P. 338.
10. Shu Y., Ishikawa M. Catal. Today. 2001. Vol. 71. P. 55.

## ВЫСОКОСЕЛЕКТИВНЫЕ ПОЛИСИЛОКСАНОВЫЕ МЕМБРАНЫ ДЛЯ ВЫДЕЛЕНИЯ ПАРОВ УГЛЕВОДОРОДОВ ИЗ ГАЗОВЫХ СРЕД

**Борисов И.Л., Грушевенко Е.А., Волков В.В., Волков А.В.**

### **POLYSILOXANE MEMBRANES WITH ENHANCED SELECTIVITY FOR THE SEPARATING HYDROCARBONS FROM GAS**

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

*E-mail: [boril@ips.ac.ru](mailto:boril@ips.ac.ru)*

По данным прогнозов мировое потребление природного газа на промышленных предприятиях увеличивается в среднем на 1.7% в год, а потребление природного газа в электроэнергетике с 2012 по 2040 год увеличивается на 2.2% в год [1]. Следует подчеркнуть, что фракционный состав добываемого природного газа (ПГ) изменяется, в том числе, в связи с переходом мировой газовой промышленности на более глубокие месторождения с увеличенным содержанием «жирного газа». В связи с этим извлечение углеводородов  $C_{3+}$  из ПГ является важной стадией подготовки газового потока к транспортировке. Мембранное газоразделение способно составить конкуренцию традиционным методом кондиционирования ПГ благодаря компактности, модульности и мобильности мембранных установок.

Для задачи выделения углеводородов  $C_{3+}$  из газовых смесей в мембранном газоразделении используются композиционные мембраны с селективным слоем на основе силиконовых каучуков, в частности полидиметилсилоксана (ПДМС). Такие материалы благодаря шитой структуре и эластомерному характеру обладают важными свойствами: устойчивость в среде углеводородов и других органических растворителей, а также стабильностью транспортных характеристик во времени.

В нашей предыдущей работе были синтезированы полигексилметилсилоксан (ПГекМС), полиоктилметилсилоксан (ПОМС) и полидецилметилсилоксан (ПДецМС) по недавно предложенной методике, которая объединяет две реакции гидросилилирования: введение боковой алкильной группы с последующим сшиванием полимерных цепей в одной и той же реакционной смеси [2]. В настоящей работе были получены плоские композиционные газоразделительные мембраны на отечественных подложках МФФК-1 и УФФК, производства ЗАО «НТЦ Владипор», с селективным слоем на основе ПГекМС, ПОМС и ПДецМС. Селективный слой наносили на пористую подложку методом касания. Типичный поперечный скол, полученных композиционных мембран представлен на рис. 1, где рис. 1а – подложка МФФК-1, 1б – подложка УФФК. Толщина селективного слоя для мембран на подложке МФФК-1 составила 9 мкм, на подложке УФФК 4 мкм.

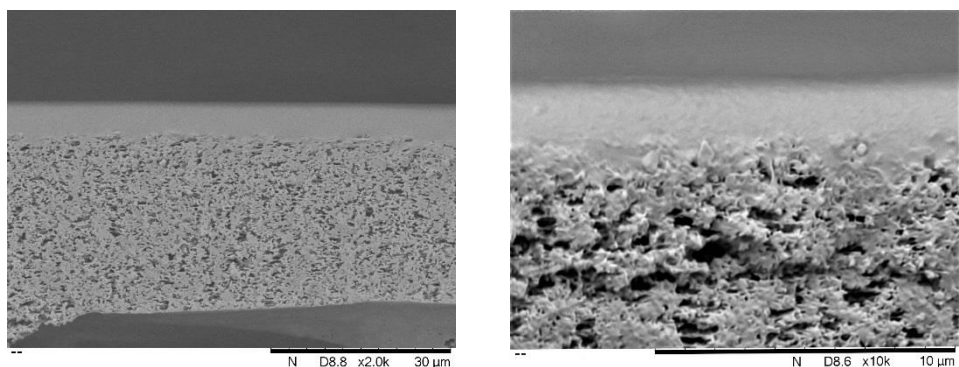


Рис. 1. Поперечный срез композиционных мембран на основе полиалкилметилсилоксанов на подложке МФФК-1 (А) и УФФК (Б).

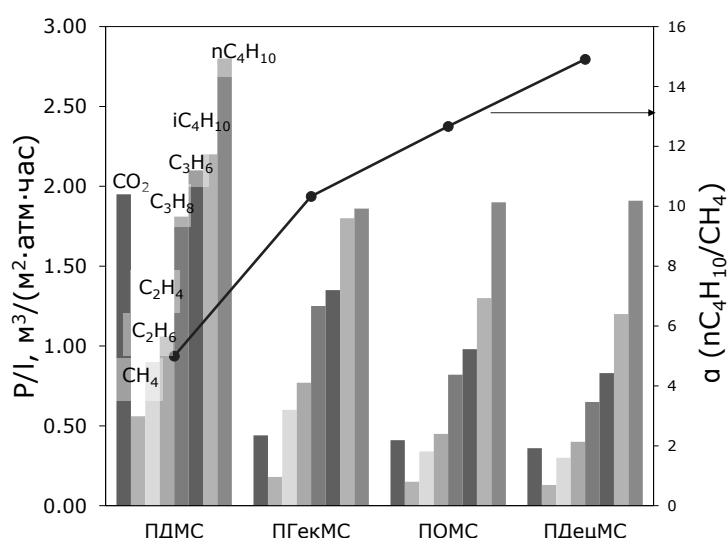


Рис. 2. Газопроницаемость композиционных мембран по компонентам смеси при избыточном давлении 2.8 атм.

Полученные композиционные мембраны были охарактеризованы с использованием модельной углеводородной смеси, которая представляла собой имитацию реального состава природного газа [3]. На рис. 2. представлена газопроницаемость по компонентам газовой смеси для мембран на основе трех синтезированных полиалкилметилсилоксанов на подложке МФФК-1 в сравнении с газопроницаемостью композиционной мембраны ПДМС на подложке МФФК-1 при избыточном давлении разделяемой смеси 2.8 атм. Видно, что с увеличением длины алкильного заместителя наблюдается повышение селективности разделения бутан/метан.

Для сравнения разделительных свойств разработанной в данной работе мембраны с коммерческими аналогами были выбраны мембраны на основе силиконовых

каучков: МДК-3 (ЗАО НТЦ «Владипор», Россия) и POMS – HZG (HZG, Германия). Разделение 8 компонентной модельной газовой смеси проводили при давлении 2 атм, температуре 25°C и доле отбора 1%. Выявлено, что мембрана ПДецМС на подложке МФФК демонстрирует на 40% более высокую селективность по паре газов н-бутан/метан (16.7) по сравнению с МДК-3 (10,1) и на 20% более высокую селективность по сравнению с POMS – HZG (13.9).

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №19-19-00647).*

#### Литература

1. Administration, U.S. Energy Information. International Energy Outlook 2016 With Projections to 2040. Washington : б.н., 2016. DOE/EIA-0484(2016).
2. Grushevenko E.A., Borisov I.L., Bakhtin D.S., Bondarenko G.N., Levin I.S., Volkov A.V. Reactive and Functional Polymers. 2019. Vol. 134. P. 156-165.
3. Grushevenko E.A., Borisov I.L., Knyazeva A.A., Volkov V.V., Volkov A.V.. Separation and Purification Technology. 2020. Vol. 241. P. 116696.



## КИНЕТИКА АДСОРБЦИИ И ДЕСОРБЦИИ ПАРОВ ВОДЫ НА НИЗКОМОДУЛЬНЫХ ЦЕОЛИТАХ

**Борисова Т.Н., Гордина Н.Е., Афанасьева Е.Е., Колобкова А.Е., Цветова Е.В.**  
**KINETICS OF ADSORPTION AND DESORPTION OF WATER VAPORS ON LOW-  
MODULE ZEOLITES**

*ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет»*

*E-mail: [gordinane@mail.ru](mailto:gordinane@mail.ru)*

Низкомодульные цеолиты широко применяются для осушки природного и других технологических газов [1,2]. Основной структурной единицей в каркасе таких низкомодульных цеолитов, как LTA и SOD является  $\beta$ -ячейка [1,3]. В SOD  $\beta$ -ячейки соединены через простые 4-членные кольца, в LTA – через двойные 4-членные кольца, образуя простые 8-членные кольца, которые формируют  $\alpha$ -ячейку с входным размером для натриевой формы цеолита 0.4 нм.  $\alpha$ - и  $\beta$ -ячейки доступны для молекул воды, поэтому эти цеолиты получили широкое применение для осушки природного и других технологических газов [2]. Целью настоящей работы является исследование кинетики адсорбции паров воды в реакторе проточного типа на гранулированных низкомодульных цеолитах, а также получение данных о кинетике десорбции с использованием изоконверсионных безмодельных методов анализа.

Для приготовления цеолитов были использованы: метакаолин, полученный прокаливанием каолина марки П-2; твердый гидроксид натрия квалификации х. ч.; оксид алюминия. Гранулы цеолитов диаметром 3 мм были приготовлены с использованием предварительной ультразвуковой обработки (частота 22 кГц) согласно методикам, описанным в [4,5].

Данные рентгенофазового анализа показывают, образцы представляют собой цеолиты LTA и SOD, а размеры параметров элементарной ячейки соответствуют данным, приведенным в базе данных International Zeolite Association для цеолитов LTA и SOD.

Изотермы адсорбции и десорбции паров воды на гранулах цеолитов имеют гистерезис и относятся к IV-типу, что указывает на наличие капиллярной конденсации в гранулах цеолитов. Максимальная влагоемкость цеолита LTA составляет около 30 мас.%, что в 1.5 раза больше, чем у SOD. Эти результаты хорошо коррелируют с данными, полученными на проточной установке. Так, для гранул цеолита LTA при температуре воздуха точка росы достигает  $-50^{\circ}\text{C}$ , а для SOD лишь  $-9^{\circ}\text{C}$  (табл. 1). Эти факты объясняются наличием в цеолите SOD только как  $\beta$ -полостей, в то время как цеолит LTA имеет еще и  $\alpha$ -полости, обладающие большей адсорбционной емкостью.

Следовательно, критичным для процесса адсорбции является не столько развитая поверхность сорбента, сколько наличие регулярных полостей в цеолитном каркасе.

Таблица 1. Кинетические параметры адсорбции паров воды на гранулированных цеолитах в реакторе проточного типа (объемная скорость 20000 с<sup>-1</sup>)

| Тип цеолита | Температура процесса сушки, °С | Достижимая точка росы, °С | Кажущаяся энергия активации, кДж·моль <sup>-1</sup> | Предэкспоненциальный множитель, мг <sup>n-1</sup> /(м <sup>3</sup> ) <sup>n-1</sup> | Порядок реакции, n |
|-------------|--------------------------------|---------------------------|---|---|--------------------|
| LTA         | 20                             | -50.0                     | 44.4  | 2.74·10 <sup>7</sup>  | 0.9                |
|             | 25                             | -47.0                     |   |   |                    |
|             | 30                             | -36.5                     |   |   |                    |
| SOD         | 20                             | -9.2                      | 48.0  | 5.51·10 <sup>7</sup>  | 0.2                |
|             | 25                             | -4.2                      |   |   |                    |
|             | 30                             | 0.7                       |   |   |                    |

Процесс десорбции был исследован изоконверсионными анализами с использованием данных синхронного термического анализа цеолитов, предварительно насыщенных парами воды. Для цеолита LTA десорбция воды наблюдается до температуры 275.5°С и проходит в два этапа. Из обоих цеолитов на первом этапе удаляется вода, конденсированная в порах и физически адсорбированная на поверхности частиц. При дальнейшем повышении температуры на втором участке десорбируется вода, окклюдируемая в α- и β-ячейках цеолитов. При более высоких температурах происходит дегидратация химически связанной воды в каркасах цеолитов.

Для цеолитов LTA и SOD значения энергии активации при низких степенях дегидратации (LTA ~ 0.2; SOD ~ 0.3) имеют небольшие значения, которые соответствуют десорбции физически связанной воды. Дальнейшее повышение значений энергии активации может быть объяснено десорбцией воды из полостей цеолитов. Для цеолита LTA в диапазоне степеней превращения 0.2–0.85, значения энергии активации имеют значения 50–60 кДж/моль. Это соответствует десорбции молекул воды из α-ячеек. Дальнейшее повышение значений энергии активации процесса десорбции воды до 80 кДж/моль связано с удалением окклюдируемой воды из β-клеток цеолита LTA. Для цеолита SOD в диапазоне степеней превращения 0.3–0.7 значения энергии активации десорбции воды составляют 70–80 кДж/моль. Эти значения могут быть приписаны удалению молекул воды из межъячеечного пространства цеолита SOD. При степенях превращения более 0.7 для цеолита SOD значения энергии активации увеличиваются до

100–110 кДж/моль. Здесь происходит удаление воды, окклюзированной в  $\beta$ -ячейках цеолита SOD.

*Работа поддержана Министерством науки и высшего образования РФ (Проект № FZZW-2020–0010). Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20–33–90075. При выполнении исследований использовалось оборудование ЦКП ИГХТУ.*

#### Литература

1. Breck D.W. Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Uses. New York: John Wiley. 1974.
2. Pfenninger A. Manufacture and Use of Zeolites for Adsorption Processes. In: Karge H.G., Weitkamp J. (eds.). Molecular Sieves – Science and Technology, Vol. 2, Structures and Structure Determination. Berlin: Springer-Verlag. 1999. P. 163.
3. Baerlocher Ch., McCusker L.B., Olson D.H. Atlas of Zeolite Framework Types. Amsterdam: Elsevier. 2007.
4. Gordina N.E., Prokof'ev V.Yu., Kul'pina Yu.N., Petuhova N.V., Gazahova S.I., Hmylova O.E. Ultrason. Sonochem. 2016. Vol. 33. P. 210.
5. Прокофьев В.Ю., Гордина Н.Е. Пат. RU 2586695 C1. 2016.

**СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ АДсорбЦИОННОЙ АКТИВНОСТИ  
РАЗЛИЧНЫХ ПРОМЫШЛЕННЫХ АДсорбЕНТОВ**

**Гафарова Э.Б.**

**COMPARATIVE ANALYSIS OF ADSORPTION ACTIVITY OF DIFFERENT  
INDUSTRIAL ADSORBENTS**

*Российский государственный университет нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина,  
Москва*

*E-mail: [gafarovaeliza@mail.ru](mailto:gafarovaeliza@mail.ru)*

Адсорбционная осушка газа является одним из важных технологических процессов при производстве сжиженного природного газа (СПГ), промышленной переработке природного газа к трубопроводному транспорту, химической переработке газов и нефтехимии. В работе представлены результаты сравнительной оценки динамической адсорбционной активности промышленных микропористого (КСМГ) и крупнопористого силикагелей (КСКГ) в осушке воздуха и метана.

В адсорбционной осушке газа [1-4] были использованы промышленные адсорбенты: силикагель технический гранулированный крупнопористый (КСКГ) и силикагель технический гранулированный мелкопористый (КСМГ). Был проведен ряд экспериментов по осушке воздуха или метана в температурном интервале от 5 до 50°C и трех объемных скоростях движения осушаемого газа: 2000 ч<sup>-1</sup>, 3600 ч<sup>-1</sup> и 5100 ч<sup>-1</sup>. Результаты проведенных исследований, представлены в табл. 1 и на рис. 1.

Таблица 1 Влияние температуры и объемной скорости подачи воздуха на динамическую активность.

| Силикагель КСКГ |   |       |       | Силикагель КСМГ |   |       |       |
|-----------------|---|-------|-------|-----------------|---|-------|-------|
| Температура, °С | Объемная скорость подачи воздуха, ч <sup>-1</sup> |       |       | Температура, °С | Объемная скорость подачи воздуха, ч <sup>-1</sup> |       |       |
|                 | 2000  | 3600  | 5100  |                 | 2000  | 3600  | 5100  |
| 5               | 0.138   | 0.101 | 0.092 | 5               | 0.175   | 0.166 | 0.163 |
| 10              | 0.103   | 0.077 | 0.071 | 10              | 0.12  | 0.111 | 0.106 |
| 15              | 0.076   | 0.061 | 0.057 | 15              | 0.09  | 0.083 | 0.076 |
| 20              | 0.058   | 0.05  | 0.047 | 20              | 0.074   | 0.066 | 0.062 |
| 30              | 0.036   | 0.035 | 0.033 | 30              | 0.049   | 0.043 | 0.038 |
| 40              | 0.026   | 0.023 | 0.021 | 40              | 0.04  | 0.035 | 0.032 |
| 50              | 0.024   | 0.023 | 0.022 | 50              | 0.024   | 0.023 | 0.021 |

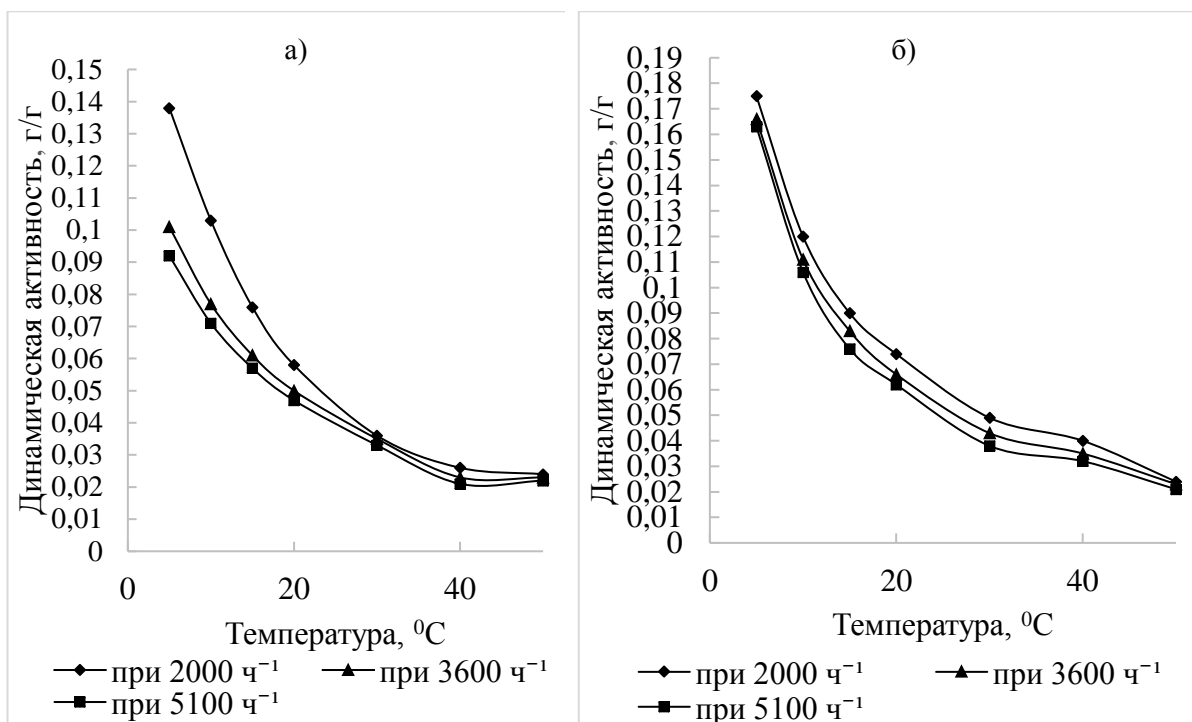


Рис. 1. Влияние температуры и объемной скорости подачи воздуха на динамическую активность силикагелей: а) КСКГ, б) КСМГ.

Анализируя полученные данные, можно сделать вывод, что силикагель КСМГ проявляет большую динамическую адсорбционную активность, чем силикагель КСКГ.

#### Литература

1. Технология переработки природного газа и газоконденсата: Справочник: в 2 ч. М.: ООО «Недра-Бизнесцентр», 2002. Ч. 1. 517 с.
2. Бекиров Т.М., Ланчаков Г.А. Технология обработки газа и конденсата. М.Недра, 1999. 596с.
3. Melnikov V.B., Fedorova E.B., Gafarova E.B. Comparative evaluation of adsorbents for natural gas dehydration at liquefied natural gas plant. Chemistry and Technology of Fuels and Oils. 2020. №1. С.31-35.
4. Гафарова Э.Б., Мельников В.Б., Федорова Е.Б. Роль и значение адсорбции в газовой промышленности. //Наука и бизнес: пути развития №4-2018. – 67-76 с.

## ПОТЕНЦИАЛЬНЫЕ ЖИДКИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ НОСИТЕЛИ ВОДОРОДА НА ОСНОВЕ ГАЗОЙЛЕВЫХ ФРАКЦИЙ ВТОРИЧНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

**Султанова М.У.<sup>1</sup>, Самойлов В.О.<sup>1</sup>, Борисов Р.С.<sup>1</sup>, Максимов А.Л.<sup>1,2</sup>**  
**POTENTIAL LIQUID ORGANIC HYDROGEN CARRIERS BASED ON  
SECONDARY GAS OIL FRACTIONS**

<sup>1</sup>*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, г. Москва*  
*e-mail: [Sultanova@ips.ac.ru](mailto:Sultanova@ips.ac.ru)*

<sup>2</sup>*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, г. Москва*

В связи с постоянным ростом потребления энергии, реализуемым с помощью ископаемого топлива, возникает проблема поиска альтернативных источников энергии. Поскольку водород является экологически чистым и эффективным носителем энергии, в настоящее время разработка технологий его применения является особенно актуальной. Одним из вариантов решения одной из основных проблем применения водорода как энергоносителя – проблемы запасаания и хранения – является использование технологии жидких органических носителей водорода (ЖОНВ). В роли потенциальных носителей водорода могут выступать ароматические соединения (например, системы бензол-циклогексан, толуол-метилциклогексан, нафталин-декалин, алкилнафталин-алкилдекалин) и гетероциклические соединения, в особенности, карбазолы (системы карбазол-додекагидрокарбазол, N-этилкарбазол-додекагидро-N-этилкарбазол), имеющие относительно высокую водородную ёмкость системы, 5.8-6.7 мас.% и 6.2-7.3 мас.%, соответственно. В настоящем исследовании разработан способ получения ЖОНВ на основе высокоароматических нефтяных дистиллятов вторичного происхождения, в частности малоценных и крупнотоннажных лёгких газойлей каталитического крекинга (ЛГКК). Основная цель заключается в определении закономерностей процессов получения ЖОНВ на основе ЛГКК, а также его гидрирования и дегидрирования в циклах запасаания/высвобождения водорода. Показано, что относительно пары толуол-метилциклогексан преимуществами предложенного ЖОНВ является значительное объёмное содержание водорода (52.1 г H<sub>2</sub> на 1 л прототипа ЖОНВ).

Технологический процесс получения прототипов ЖОНВ по двухстадийной технологии с использованием ЛГКК в качестве сырья процесса представлен в виде блок-схемы на рис. 1.



Рис. 1 – Блок-схема получения ЖОНВ на основе ЛГКК

Основные физико-химические свойства прототипа ЖОНВ, полученного по используемой технологии на базе ЛГКК, приведены в табл. 1.

Таблица 1. Основные физико-химические свойства прототипа ЖОНВ

| Показатель  | Значение |
|---|----------|
| Плотность при 20°С, г/см <sup>3</sup>                                       | 0.8650   |
| Содержание общей серы, ppm  | 8.5      |
| Содержание ароматических углеводородов, % (масс.)                           | менее 1  |
| Доля водорода, % (масс.)  | 13.41    |
| Низшая теплота сгорания, кДж/кг   | 42901    |
| Фракционный состав, °С /% об.   |          |
| начало кипения  | 211      |
| 5   | 213      |
| 10  | 214      |
| 20  | 215      |
| 30  | 217      |
| 40  | 218      |
| 50  | 219      |
| 60  | 220      |
| 70  | 221      |
| 80  | 222      |
| 90  | 224      |
| 95  | 228      |
| 98 (конец кипения)  | 231      |
| Теоретическая водородная ёмкость,<br>г Н <sub>2</sub> / 1 кг прототипа ЖОНВ | 60.2     |
| г Н <sub>2</sub> / 1 л прототипа ЖОНВ                                       | 52.1     |

В результате исследования предложена технология получения ЖОНВ на основе ЛГКК, осуществлена характеристика физико-химических свойств полученных максимально насыщенных водородом прототипов ЖОНВ, проведено изучение процесса

дегидрирования данных прототипов ЖОНВ для определения зависимости их водородной ёмкости от рабочих условий процесса, а также зависимости основных физико-химических свойств прототипов ЖОНВ от процентного содержания водорода.

#### Литература

1. Rao P.Ch., Yoon M. Potential Liquid-Organic Hydrogen Carrier (LOHC) Systems: A Review on Recent Progress. *Energies*. 2020. Vol. 13. P. 6040.
2. Aakko-Saksaa P.T., Cookс Ch., Kiviahob J., Repoа T. Liquid organic hydrogen carriers for transportation and storing of renewable energy – Review and discussion. *Journal of Power Sources*. 2018. Vol. 396. P. 803–823.



## АДСОРБЦИЯ ДИМЕТИЛОВОГО ЭФИРА НА ЦЕОЛИТАХ РАЗЛИЧНОЙ СТРУКТУРЫ

**Кубарева А.Р.<sup>1,2</sup>, Волнина Э.А.<sup>1</sup>, Арапова О.В.<sup>1</sup>, Кипнис М.А.<sup>1</sup>**

### **ADSORPTION OF DIMETHYL ETHER ON ZEOLITES WITH DIFFERENT STRUCTURES**

<sup>1</sup>*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва*

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

*E-mail: [kubareva.ar@yandex.ru](mailto:kubareva.ar@yandex.ru)*

Для исследования природы, концентрации и силы активных центров в цеолитах разработаны и используются разные методики, большинство из которых основаны на адсорбции пробных молекул. Адсорбционная калориметрия пробных молекул в сочетании с температурно-программируемой десорбцией (ТПД) позволяют получить информацию о количестве активных центров и их распределении по силе. Еще более информативно сочетание микрокалориметрии и ТПД с ИК спектроскопией.

В данной работе для определения адсорбционных и каталитических характеристик цеолитов в качестве пробной молекулы использовали диметиловый эфир (ДМЭ). Для исследования были выбраны цеолиты: ВЕТА (АО «АЗКиОС»), морденит (MOR, Zeolyst), обладающие 12-членными каналами, а также ZSM-5 и феррьерит (FER) (оба производства Zeolyst), содержащие 10-членные каналы. В MOR и FER имеются также 8-членные каналы. Исходные цеолиты в аммонийной форме были прокалены при 550°C для перевода в H-форму.

Исследования проводили на проточной установке, описанной в [1]. Для адсорбции ДМЭ использовали газовую смесь 1% об. ДМЭ/азот. Навеска цеолита (~0.4 г) помещалась в кварцевый реактор на вставку из пористого кварца и предварительно прокаливалась при 300°C для удаления адсорбированной воды. Соответствующие газы (азот, азот с ДМЭ) пропускали через реактор с расходом 20-25 мл/мин, контролируемым измерителями расхода до и после реактора. В слой цеолита (на выходе) для контроля температуры вводили термопару (диаметр 1.5 мм). Адсорбцию ДМЭ изучали при температуре 48°C. Концентрацию ДМЭ на выходе из реактора контролировали с помощью хроматографического анализа (Хром 5, колонка Porapak T, ПИД). При проведении адсорбционного эксперимента, когда концентрация ДМЭ на выходе приближалась к исходной, реактор перекрывали, и физически адсорбированный ДМЭ десорбировали в токе азота. Далее осуществляли повторные адсорбцию и десорбцию ДМЭ, что позволяло оценить количество прочно адсорбированного ДМЭ.

Цеолит с прочно адсорбированным ДМЭ подвергали ТПД в токе азота с расходом 20 мл/мин, нагревая со скоростью 0.5°C/мин до 250°C и проводя хроматографический анализ продуктов десорбции.

Рассчитанное отношение прочно адсорбированного ДМЭ к содержащимся в цеолите атомам Al (моль/моль) при 48°C составило: 0.45; 0.74; 0.75 и 0.82 для H-BETA, H-MOR, H-FER и H-ZSM-5, соответственно. То, что соотношения меньше единицы, указывает на присутствие в структуре цеолитов кислотных центров, недоступных для молекул ДМЭ. Поглощение ДМЭ сопровождается экзоэффектом (рис. 1).

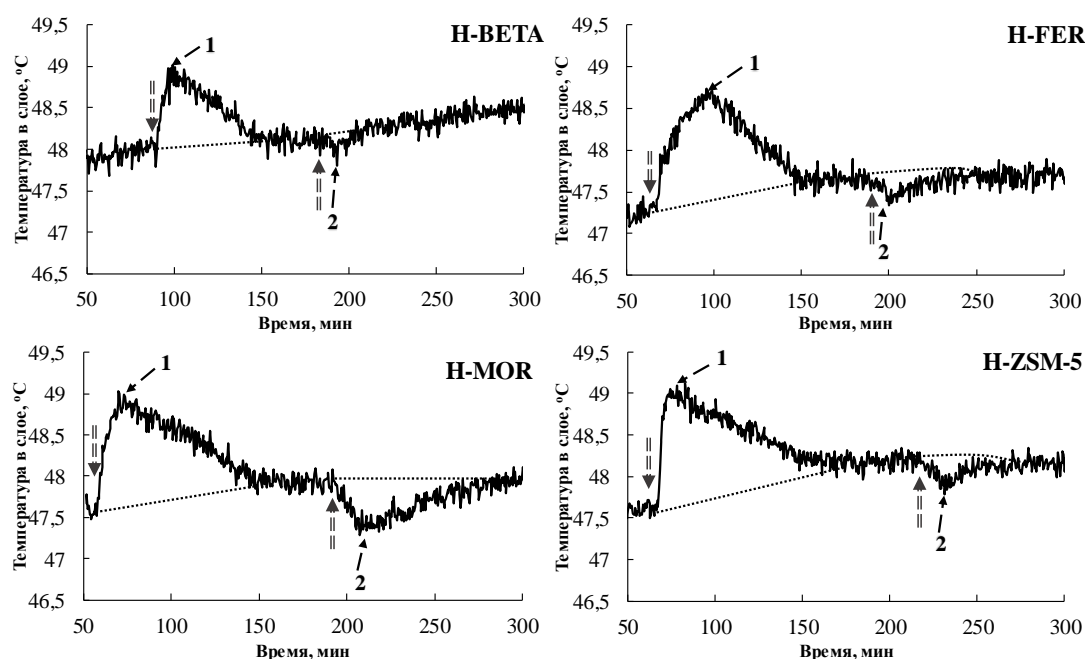


Рис. 1. Термоэффекты адсорбции (1) и десорбции ДМЭ (2) при 48°C.

Стрелками указаны моменты смены состава газа

Экзоэффект адсорбции ДМЭ сменялся, при десорбции физически адсорбированного ДМЭ, эндоэффектом. Минимальный экзоэффект наблюдался на H-BETA, что коррелирует с количеством адсорбированного ДМЭ. По интенсивности эндоэффекта цеолиты располагаются в следующей последовательности H-MOR>H-FER=H-ZSM-5 >H-BETA.

ТПД ДМЭ сопровождался двумя максимумами (рис. 2а), что указывает на наличие, как минимум, двух разных центров адсорбции. Максимуму пиков десорбции слабосвязанного ДМЭ отвечает диапазон температур 65-80°C, а прочно связанного ДМЭ – 210-225°C. Кроме ДМЭ, при ТПД наблюдалось выделение метана, метанола, углеводородов.

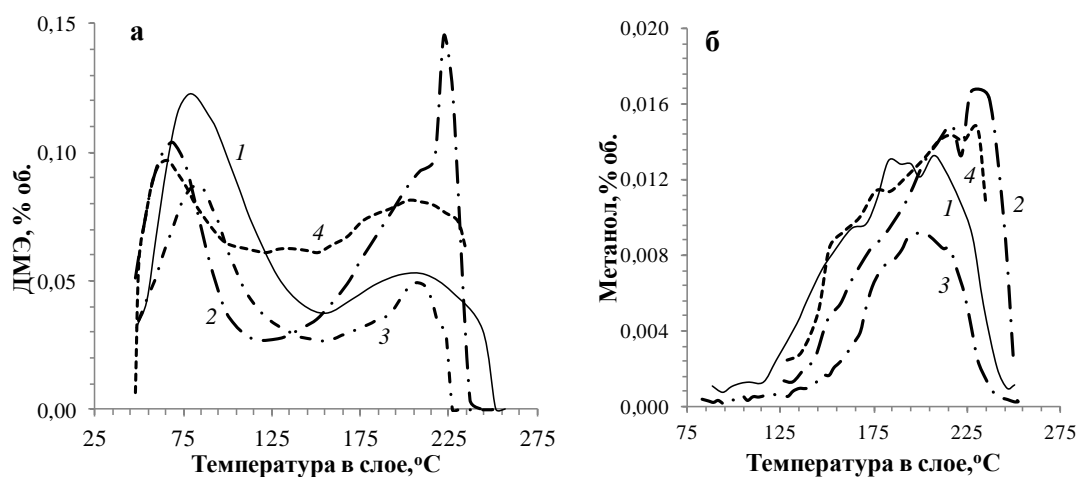


Рис. 2. ТПД адсорбированного ДМЭ. Скорость нагрева  $0,5^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ , а – ДМЭ; б – метанол; 1, 2, 3, 4 – цеолиты H-MOR, H-ZSM-5, H-BETA, H-FER.

Как следует из рис. 2а, до  $150^{\circ}\text{C}$  из цеолитов десорбировался, в основном, только ДМЭ. Следы метанола на H-MOR появились при  $89^{\circ}\text{C}$  (рис. 2б), а на H-BETA, начиная с  $83^{\circ}\text{C}$ . На H-ZSM-5 и H-FER образование метанола начиналось при значительно более высокой температуре  $\sim 130^{\circ}\text{C}$ . Появление метанола при ТПД ДМЭ на вышеуказанных цеолитах подтверждается данными, полученными в высокотемпературной ячейке PIKE Diffus IR, сопряженной с ИК Фурье-спектрометром VERTEX-70 "Bruker" (ИКДО). Эксперименты проводили на H-MOR, предварительно прокаленном в токе аргона до  $450^{\circ}\text{C}$  для удаления воды. После прокалики образец продували смесью азота с ДМЭ, постепенно поднимая температуру, начиная со  $100^{\circ}\text{C}$ . Регистрация спектров ИКДО поверхности предварительно прокаленного при  $450^{\circ}\text{C}$  H-MOR в токе ДМЭ/ $\text{N}_2$  показала появление новых полос в области поглощения связей СН и резкие изменения в области поглощения ОН связей.

Согласно [2], образование метанола связано с взаимодействием ДМЭ с Бренстедовским кислотным центром с образованием диметилкоксоний иона, и дальнейшим его распадом на метанол и метильную частицу. В спектре ИКДО, зарегистрированном при контакте ДМЭ с MOR при  $100^{\circ}\text{C}$ , возникла новая интенсивная полоса  $3669\text{ см}^{-1}$ , которая резко падала по интенсивности при  $200^{\circ}\text{C}$  и практически исчезала в спектре при  $250^{\circ}\text{C}$ . Эта полоса относится к валентным колебаниям связи О-Н в мономерной форме метанола, адсорбированного на поверхности цеолита. Кроме того, наблюдались полосы в области  $1300, 1059\text{ см}^{-1}$ , принадлежащие метанолу. В спектре также присутствуют широкие полосы  $2430$  и  $2175\text{ см}^{-1}$ , которые сопоставимы с полосами метана, связанного с поверхностью цеолита [3]. Образование метана наблюдалось и в

случае ТПД ДМЭ. Появление его возможно связано с реакцией метильной частицы с ДМЭ с образованием 6-членного переходного состояния. Распад последнего приводит к образованию метана и метоксиметильного радикала, последующий  $\beta$ -распад которого дает формальдегид и регенерирует метильную частицу. В спектре ИКДО при 100°C зафиксирована интенсивная широкая полоса 1730  $\text{см}^{-1}$ , которая относится к связи C=O в формальдегиде. Проявляются и другие полосы, принадлежащие формальдегиду (1500, 1260, 1160  $\text{см}^{-1}$ ). По мере повышения температуры интенсивность полос формальдегида падает, что связано с распадом формальдегида на  $\text{H}_2$  и CO.

В дифференциальных спектрах ИКДО при контакте ДМЭ с MOR выявляется ряд новых интенсивных полос в области 1350-1000  $\text{см}^{-1}$ , которые могут относиться только к сильно полярным связям C-O. Эти полосы при нагреве от 100 до 250°C сильно меняются по интенсивности при незначительном смещении, что является признаком того, что они принадлежат интермедиатам, которые возникают и расходятся в ходе процесса превращения ДМЭ.

С учетом характера и температуры выхода продуктов, полученных в ходе ТПД адсорбированного ДМЭ, их можно разбить на три группы. В первой группе находится ДМЭ, десорбирующийся до 150°C и следы метанола. Во второй – ДМЭ и метанол, десорбирующиеся после 150°C. В третьей группе ДМЭ, превратившийся в углеводороды и метильные частицы при температуре выше 200°C. Количество ДМЭ, соответствующего третьей группе, находили по разности общего количества ДМЭ, прочно адсорбированного при 48°C, и ДМЭ в первой и второй группах.

Дифференциация ДМЭ в зависимости от условий десорбции приведена в табл. 1. Как видно из данных таблицы, изученные цеолиты можно разбить на два класса по распределению десорбированного ДМЭ между II и III группами: H-MOR и H-BETA, H-FER и H-ZSM-5, соответственно. Образование углеводородов на H-FER и H-ZSM-5 идет относительно слабее, чем на H-MOR и H-BETA.

Таблица 1. Дифференциация адсорбированного ДМЭ

| Образец | $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ | I*   | II*  | III* |
|---------|--------------------------------------|------|------|------|
| H-MOR   | 20,87                                | 35,2 | 16,2 | 46,6 |
| H-FER   | 20,00                                | 35,1 | 34,9 | 31,4 |
| H-BETA  | 21,50                                | 30,7 | 19,0 | 50,3 |
| H-ZSM-5 | 23,00                                | 28,3 | 38,9 | 32,8 |

\*I, II, III (% от общего количества прочно адсорбированного ДМЭ) – ДМЭ, десорбирующийся до 150°C в виде ДМЭ и метанола; ДМЭ и метанол, десорбирующиеся после 150°C; ДМЭ, превратившийся в углеводороды и метильные частицы.

Таким образом, в результате проведения адсорбционно-десорбционных экспериментов было установлено, что ДМЭ адсорбируется на цеолитах с 12-членными (H-BETA, H-MOR) и 10-членными каналами (H-FER, H-ZSM-5), как минимум, на двух типах центров, а часть кислотных центров молекуле ДМЭ недоступна. По данным ТПД ДМЭ и ИКДО с повышением температуры до 100°C адсорбированный ДМЭ распадается на метанол и промежуточную метильную частицу. Выше 210-220°C основными продуктами десорбции ДМЭ являются непредельные углеводороды: этилен, пропилен, бутены. При этом бутены являются преобладающими в этих условиях. По спектрам ИКДО уже при 100°C обнаружены формальдегид и метан. Расчеты по дифференциации адсорбированного ДМЭ на цеолитах показали, что образование углеводородов протекает активнее на цеолитах с 12-членными каналами.

*Работа выполнена в рамках Государственного задания ИИХС РАН*

#### Литература

1. Кипнис М.А., Самохин П.В., Яшина О.В., Сухороброва О.А. Журнал физической химии. 2013. Том 87. №5. С. 868.
2. Bhan A., Allian A.D., Sunley G.J., Law D.J., Iglesia E. Journal of the American Chemical Society. 2007. Vol. 129. P. 4919.
3. Свердлов Л.М., Ковнер М.А., Крайнов Е.П. Колебательные спектры многоатомных молекул. М. Наука. 1970. С. 158.

**СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ  
МОНОЭТАНОЛАМИНА РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА. ИССЛЕДОВАНИЕ  
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМИ И ТЕОРЕТИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ  
КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ**

**Легков С.А., Бондаренко Г.Н., Новицкий Э.Г., Баженов С.Д., Костина Ю.В.**

**STRUCTURAL FEATURES OF AQUEOUS SOLUTIONS OF  
MONOETHANOLAMINE OF VARIOUS COMPOSITION. RESEARCH BY  
EXPERIMENTAL AND THEORETICAL METHODS OF VIBRATIONAL  
SPECTROSCOPY**

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

*E-mail: [Legkov@ips.ac.ru](mailto:Legkov@ips.ac.ru)*

Проблемы очистки различных газовых смесей от диоксида углерода актуальны как с экологической, так и с технологической точек зрения. В области экологии – это исключение выброса диоксида углерода в составе дымовых газов в окружающую среду, а в области технологической – это оптимизация процессов очистки от диоксида углерода природного и попутного газов. Применение алканоломинов для очистки от диоксида углерода природного газа и водорода (в составе продуктов риформинга, пиролиза и др.) известно с 1930 г. Эта технология в настоящее время широко применяется в процессах очистки от диоксида углерода дымовых газов теплоэлектростанций, работающих на углеродном топливе [1]. Технология состоит из двух последовательных процессов – абсорбции диоксида углерода из очищаемой смеси газов и последующей десорбции диоксида углерода на стадии регенерации абсорбента. Первая стадия реализуется при умеренных температурах (30-50°C), а вторая - при достаточно высоких (120-140°C). Это обстоятельство и определяет главный ее недостаток – при повышенных температурах происходит интенсивная термическая и термоокислительная деградация моноэтаноламина (МЭА). Указанные процессы приводят к коррозии аппаратов и трубопроводов. В этих условиях происходит дезактивации абсорбента с образованием т.н. термостабильных солей. В результате абсорбент ежегодно заменяют свежим. Названные факторы приводят к существенному росту эксплуатационных затрат.

Исследования процессов абсорбции и десорбции диоксида углерода и механизма реакции  $\text{CO}_2$  с МЭА в водных растворах [2-4] показали, что эти процессы происходят с промежуточным образованием карбамата алкиламина. Однако, набор предложенных реакций образования промежуточных ионогенных структур не объясняет необходимость использования высоких температур на стадии десорбции диоксида углерода. В работах российских ученых [5-6] была изучена зависимость удельной электропроводности водных растворов алканоломинов, а также алканоломинов

насыщенных диоксидом углерода от концентрации и высказано предположение, что водные растворы МЭА и эти же растворы, насыщенные диоксидом углерода, могут содержать надмолекулярные образования (в виде ассоциатов, мицелл), которые образуются при высоких концентрациях моноэтаноламина. В работе [6] было показано, что снижение концентрации моноэтаноламина в растворе с общепринятых 30 мас.% ( $4.92 \text{ м}\cdot\text{л}^{-1}$ ) до 12% ( $1.97 \text{ м}\cdot\text{л}^{-1}$ ) позволяет существенно снизить температуру десорбции – до  $90^\circ\text{C}$ .

Настоящая работа посвящена исследованию методами колебательной спектроскопии структуры водных растворов алканоломинов различной концентрации и степени насыщения диоксидом углерода (на примере МЭА), для выявления и идентификации надмолекулярных структур (ассоциатов, мицелл или др.) в этих растворах с целью получения данных, позволяющих оптимизировать технологию очистки различных газовых смесей от диоксида углерода.

Полученные для растворов различной концентрации МЭА в воде ИК спектры (рис.1а) показали, что увеличение концентрации МЭА приводит к значительным изменениям в интенсивностях и положении максимумов полос от колебаний связей ОН и NH. Насыщение растворов МЭА диоксидом углерода (рис.1б) приводит к появлению в спектре полос связанных с аммониевыми катионами и карбоксилат-анионами, кроме того, фиксируются и спектральные признаки карбонат-ионов.

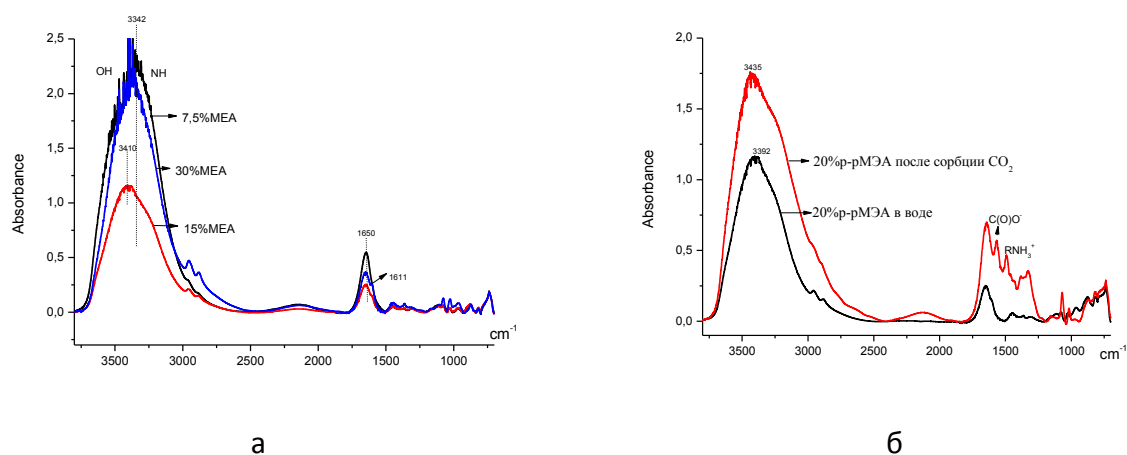


Рис. 1. ИК спектры растворов МЭИ в воде разной концентрации.

Анализ полученных ИК спектров позволяет заключить, что в растворах МЭА в воде реализуется целый набор ассоциатов между молекулами воды и МЭА, а изменение концентрации МЭА приводит к разрушению одних ассоциатов и возникновению новых ассоциатов другой структуры. Насыщение растворов МЭА  $\text{CO}_2$  также меняет природу

ассоциатов и, кроме того, приводит к возникновению в растворе ионных пар из аммониевых катионов и карбоксилат- и карбонат- анионов.

Проведено квантово-химическое моделирование исходных мономерных структур МЭА - вода и их ассоциатов разного состава. Расчеты проводились в программном пакете GAUSSIAN методами HF и DFT с полной оптимизацией всех геометрических параметров. Показано, что в мономерной форме МЭА имеет две конформации (циссоидную и транссоидную) с энергетическим предпочтением (4.20 кДж/м) в пользу циссоидной конформации за счет возникновения в ней внутримолекулярной водородной связи между атомом кислорода и атомом водорода при азоте, длина которой равна 2.528Å. Моделирование показывает, что ассоциация между молекулой МЭА и молекулами воды приводит к возникновению одной или нескольких водородных связей и энергия такого комплексообразования значительно возрастает с ростом количества молекул воды, ассоциированной между собой и с молекулами МЭА. В таблице. 1 приводятся некоторые структурные электронные и энергетические характеристики изученных ассоциатов. На рис. 2 представлены структуры ассоциатов МЭА с 2 молекулами воды и с 8 молекулами воды. Расчеты показывают, что ассоциаты одной молекулы МЭА с 2 молекулами воды уже дают очень устойчивые комплексы с тремя водородными связями, которые вместе с валентными связями ОН и N-H формируют шестичленные циклы. Ассоциаты одной молекулы МЭА с 8 молекулами воды представляют собой устойчивый комплекс, диаметр которого достигает 8-9Å. В этом комплексе реализуются 10-11 водородных связей как между связями ОН(N-H) МЭА с молекулами воды, так водородные связи между молекулами воды, причем последние образуют достаточно прочную внешнюю оболочку, внутри которой располагаются 2 молекулы воды, ассоциированные с молекулой МЭА. Водородные связи между молекулами воды по внешней оболочке этого комплекса не превышают 1,8Å, при этом валентные связи О-Н в молекулах воды сильно растягиваются.

Для рассчитанных моделей ассоциатов получены теоретические колебательные спектры, которые показывают значительные сдвиги частот валентных колебаний О-Н и N-H связей в область длинных волн по сравнению со спектрами мономерных моделей. Проведено сравнение теоретических спектров с экспериментальными ИК спектрами растворов МЭА в воде разной концентрации.



Таблица.1 Структурные и энергетические характеристики ассоциатов МЭА-Н<sub>2</sub>О

| № | Ассоциат                              | DE<br>кДж/м | Водородные связи |                       |                | Заряды на атомах (e) |                  |
|---|---------------------------------------|-------------|------------------|-----------------------|----------------|----------------------|------------------|
|   |                                       |             | Число            | Тип                   | Длина (Å)      | O <sub>МЭА</sub>     | N <sub>МЭА</sub> |
| 1 | H <sub>2</sub> O-H <sub>2</sub> O     | 21.06       | 1                | O...H                 | 2.04           | -0.761               |                  |
| 2 | МЭА-МЭА                               | 22.12       | 1                | N...HO                | 2.09           |                      | -0.752           |
| 3 | МЭА-МЭА                               | 15.58       | 1                | N...HN                | 2.42           |                      | -0.751           |
| 4 | МЭА- H <sub>2</sub> O                 | 23.02       | 1                | N...HOH               | 2.09           |                      | -0.745           |
| 5 | МЭА- H <sub>2</sub> O                 | 21.07       | 1                | CO...HOH              | 2.01           | -0.716               |                  |
| 6 | МЭА- 2H <sub>2</sub> O                | 54.23       | 3                | HN..O,<br>NH..O,OH..O | 2.06;2.02;2.34 |                      | -0.752           |
| 7 | МЭА- 2H <sub>2</sub> O                | 62.03       | 3                | OH..O                 | 2.02;2.05;2.06 | -0.720               |                  |
| 8 | МЭА <sub>цис</sub> -8H <sub>2</sub> O | 288.37      | 11               | OH..O                 | от1.8 до 2.01  | -0.702               | -0.700           |
| 9 | МЭА <sub>трс</sub> -8H <sub>2</sub> O | 282.94      | 10               | OH..O, NH..O          | от1.8 до 2.03  | -0.707               | -0.715           |

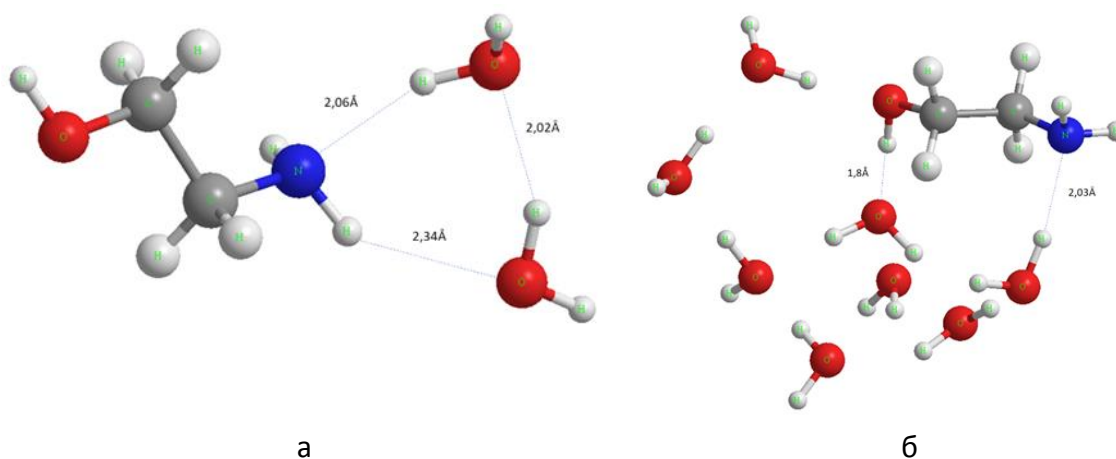


Рис. 2. Структура ассоциатов МЭА-Н<sub>2</sub>О: а 1-2, б-1-8

Вывод. Применение сочетания экспериментальных и теоретических методов колебательной спектроскопии позволяет изучить возникновение устойчивых ассоциатов между МЭА, водой и диоксидом углерода проанализировать их структуру и устойчивость в зависимости от концентрации компонентов и температуры.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-08-00644 А*

## Литература

1. Rochelle G.T. Science. 2009. Vol. 325. P. 1652–1654.
2. Blauwhoff P.P.M., Versteeg G.F., Swaaij W.P.M. CES.1984. Vol. 39. P. 207–225.
3. Wang T., Hovland J., Jens K. J. J. Environ. Sci. 2015. Vol. 27. P. 276–289.
4. Bihong L., Guo B., Zhou Z., Jing G. Environ. Sci. Technol. 2015. Vol. 49. P. 10728–10735
5. Василевский В.П., Новицкий Э.Г., Волков В.В. Мембраны. 2010. №4. С. 26-28.
6. Новицкий Э.Г., Василевский В.П., Васильева В.И., Голева Е.А., Грушевенко Е.А., Волков А.В.. Журнал прикладной химии. 2018. Том. 91. №. 5. С. 700.

## ЭФФЕКТИВНОСТЬ ОСУШКИ ПРИРОДНОГО ГАЗА АДСОРБЦИОННЫМ МЕТОДОМ

**Махмудова Л.Ш., Ахмадова Х.Х., Хадисова Ж.Т., Абдулмежидова З.А.**  
**NATURAL GAS DRYING EFFICIENCY**  
**BY THE ADSORPTION METHOD**

*Грозненский государственный нефтяной технический университет  
имени акад. М.Д. Миллионщикова, Грозный  
E-mail: janna\_h@list.ru*

Основными процессами осушки углеводородных природных газов являются абсорбция, адсорбция и комбинирование этих методов. Для получения низких точек росы при невысокой влагоемкости углеводородного газа рекомендуется применять адсорбционный метод осушки, основанный на адсорбции влаги оксидом алюминия, силикагелем и цеолитами.

Цеолиты являются наиболее оптимальными адсорбентами для осушки от паров воды [1]: самая высокая степень осушки (достигаемая точка росы осушенного газа минус 90°C; большая скорость поглощения влаги, благодаря которой практически в течение всего процесса осушки поддерживается высокая степень осушки; осушка при высоких скоростях газового потока; ярко выраженная селективность цеолитов по отношению к парам воды; значительный срок службы.

Для улучшения процесса осушки и очистки газов с достижением максимальных показателей некоторыми исследователями рекомендуется использовать комбинированную адсорбционную систему адсорбентов из двух слоев. Один слой системы состоит из гранул цеолита разной формы и диаметра, а второй - из лобового слоя в виде оксида алюминия.

В настоящее время в мире, исходя из уникальных свойств бентонитовых глин, их исследованиям, особенно адсорбционных характеристик, уделяется значительное внимание. Бентониты находят широкое применение в различных областях, в том числе и в процессах очистки и подготовки углеводородных газов к переработке, хотя литературные данные по их применению в процессах осушки и очистки природных газов весьма незначительные.

Исследованиями с применением современного научного оборудования установлена структура бентонита. Показано, что бентонит - это слоисто-силикатный наноматериал, основным компонентом которого является монтмориллонит. Бентонит состоит из наноструктурных частиц в виде пластин толщиной, равной одному нанометру, т.е. одной миллионной доле миллиметра. Стороны пластины имеют размеры

примерно 50 нм. Эти поверхности обладают хорошей адсорбционной способностью, которая может быть сравнительно просто изменена в любую сторону. Химический состав бентонитов различных месторождений представлен оксидами кремния, алюминия и железа, количества которых по месторождениям значительно отличаются [2].

В настоящее время в Чеченской республике в ГГНТУ, Академии наук ЧР и др. научных организациях интенсивно проводятся исследования бентонитовых глин, которыми изучены физико-химические свойства природных бентонитов Чеченской Республики и сорбентов на их основе [3-5].

Для улучшения свойств бентонитовых глин применяются различные методы, из которых наиболее широко применяемыми являются их активация и модифицирование. Установлено, что модифицирование природных бентонитов различными веществами и различными способами приводит к изменению химического состава, структурных и сорбционных свойств.

Модифицированные сорбенты на основе бентонитов представляют мелкопористые наноструктурные объекты с преобладанием пор в пределах 1.5-8 нм. Величина удельной поверхности бентонитов зависит от способа модифицирования и количества вводимого модифицирующего компонента. Модифицирование бентонита различными соединениями: щелочами, кислотами, соединениями железа и алюминия приводит к увеличению сорбционной емкости полученных сорбентов по отношению различным анионам [2,3,5].

Для разработки перспективного метода подготовки природного газа к дальнейшей переработки его в метано-водородную смесь проведено исследование адсорбционной способности различных типов твердых адсорбентов - цеолитов NaX, NaA и CaA, алюмосиликата и образцов бентонитов (природного, активированных карбонатом натрия  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и серной кислотой  $\text{H}_2\text{SO}_4$  бентонитовых глин месторождения Катаяма ЧР) на экспериментальной лабораторной установке. Величина адсорбции определялась по изменению концентрации влаги хроматографическим методом.

На рис. 1 приведены результаты исследования влагоемкости исследуемых нами адсорбентов в зависимости от времени адсорбции при температуре процесса осушки природного газа  $20^\circ\text{C}$  и атмосферном давлении. Продолжительность адсорбции составила до 800 часов. Снятие показателей влагоемкости адсорбентов осуществляли первые 8 суток каждые сутки, а затем 1 раз при продолжительности адсорбции 200 часов.

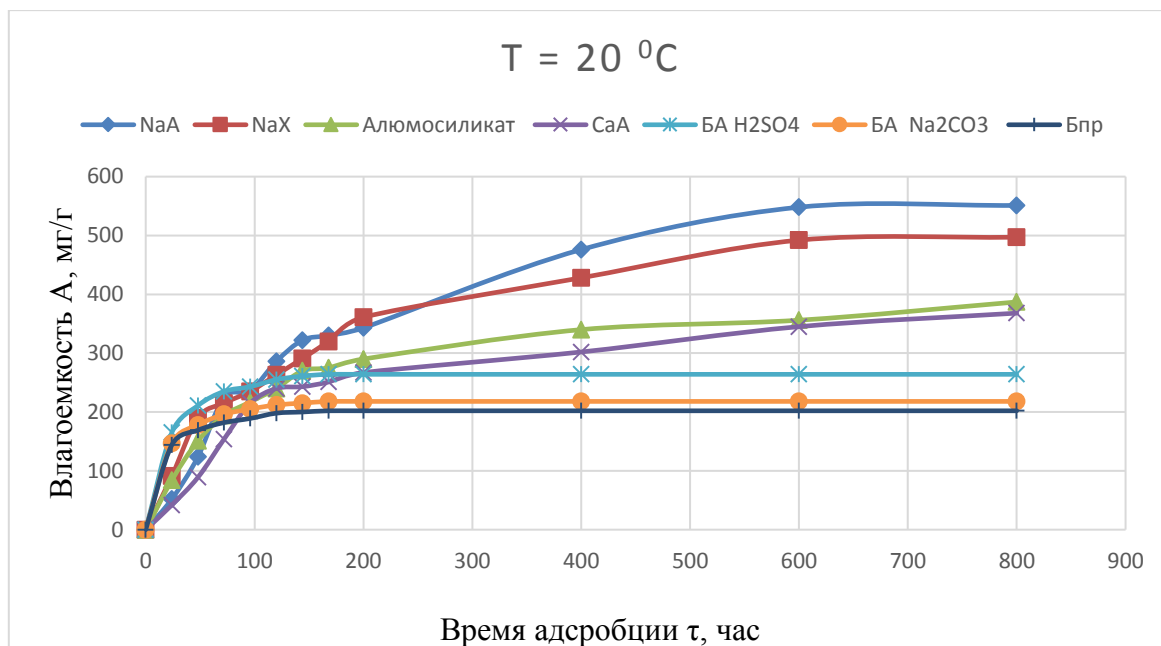


Рис. 1. Изотермы адсорбции по влаге для различных образцов адсорбентов

Сравнительный анализ приведенных на рис. 1 изотерм адсорбции показывает, что влагоемкость адсорбентов в зависимости от продолжительности эксперимента по адсорбции паров воды различна и меняется с течением времени проведения эксперимента.

При продолжительности адсорбции 20-100 часов наибольшую влагоемкость показывает бентонит, активированный серной кислотой. Его влагоемкость в этих условиях находится в интервале 170-240 мг/г. За ним следует природный бентонит, влагопоглощение которого при 20-ти часовой адсорбции составляет 145-150 мг/г, повышаясь до 200 мг/г в течение 5 суток.

За первые сутки эксперимента эффективность адсорбции повышается в следующем ряду: CaA (30 мг/г); NaA (40 мг/г); алюмосиликат (75-80 мг/г); NaX (95 мг/г); бентонит природный (145 мг/г); бентонит, активированный H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (165 мг/г).

В последующее время проведения эксперимента по исследованию влияния продолжительности адсорбции (800 часов) на влагоемкость адсорбента видно, что для всех бентонитов влагоемкость стабилизировалась на уровне, достигнутом при 200-часовой обработке: бентонит природный (200 мг/г); бентонит, активированный Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (220 мг/г); бентонит, активированный H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (270 мг/г). Влагоемкость цеолитов и алюмосиликата при увеличении времени адсорбции увеличивалась.

Таким образом, из сравнения изотерм адсорбции видно, что наибольшие количества воды адсорбировались цеолитом NaA. Наиболее эффективными

осушителями природного газа являлись цеолит NaA и NaX, эффективность которых по поглощению влаги повышалась с увеличением продолжительности адсорбции, начиная со 100 часов. При продолжительности адсорбции до 100 часов наиболее эффективным адсорбентом являлся цеолит CaA.

У образцов бентонитовых глин поглощение воды происходило эффективно в первые часы адсорбции (20-100 часов) до предельного насыщения, при дальнейшем контакте газа с адсорбентом влагоемкость не изменялась и находилась на стабильном уровне предельной адсорбции.

Активирование карбонатом натрия оказывает влияние на химический состав бентонита. За счёт снижения содержания оксида кремния, в процессе растворения свободного кремнезема в щелочной среде, количество оксидов алюминия, железа, щелочных и щелочноземельных металлов в образцах увеличивается. В результате замещения щелочноземельных металлов в ионообменном комплексе на ионы натрия, содержание последних возрастает в 4.4 раза, что приводит к увеличению ионообменной емкости глины от 75 до 120 мг-экв /100г глины.

Активирование кислотой приводит к разрушению кристаллической структуры глинистых минералов вследствие вымывания ионов алюминия, железа и магния, способствуя развитию поверхности. Удельная поверхность бентонита возрастает с 24 до 76 м<sup>2</sup>/г за счет формирования более мелкопористой структуры – средний радиус пор уменьшается с 59 до 33 нм. Также мы можем заметить, что наибольшей адсорбцией обладает бентонит, активированный H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-168 мг/г, а наименьшей обладает природный - 150мг/г. Это явление можно объяснить тем, что наибольшей удельной поверхностью обладает бентонит, активированный серной кислотой 76 м<sup>2</sup>/г напротив 24 м<sup>2</sup>/г.

Для разработки перспективного метода подготовки природного газа к дальнейшей переработки его в метано-водородную смесь проведено исследование адсорбционной способности различных типов твердых адсорбентов - цеолитов, цеолитсодержащих катализаторов, алюмосиликата, силикагеля и бентонитов (природного, активированных карбонатом натрия Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и серной кислотой H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> бентонитовых глин месторождения Катаяма Чеченской Республики).

Проведенные исследования адсорбционной активности образцов адсорбентов по H<sub>2</sub>O показывают, при осушке природного газа наиболее эффективным является цеолит NaA.

Установлено, что активирование бентонитовых глин Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> значительно повышает адсорбционную активность. Результаты исследований

показывают, что на начальном этапе адсорбции активность бентонитовых глин выше, чем у исследованных нами адсорбентов, особенно по поглощению влаги.

Несмотря на то, что природные бентонитовые глины обладают сравнительно небольшой адсорбционной активностью, они имеют, на наш взгляд, перспективу для использования в процессах осушки, так как активация их способствует повышению адсорбционной активности бентонитовых адсорбентов.

Наличие значительных ресурсов бентонитовых глин, их доступность, дешевизна, возможность улучшения их адсорбционных свойств активированием различными добавками делают их интересными для дальнейших исследований в процессах подготовки природного газа к переработке. Кроме того, представляется интересным проведение исследований по определению возможности использования бентонитовых глин в многослойной адсорбционной системе с цеолитами.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках Соглашения о предоставлении гранта в форме субсидии № 05.607.21.0311 от "02" декабря 2019 г. Уникальный идентификатор проекта - RFMEFI60719X0311.*

#### Литература

1. Бабина А.А., Зотов Р.А., Казаков Ю.М. НефтеГазоХимия. 2015. №3. С. 21-26.
2. Акимбаева А.М., Ергожин Е.Е. Коллоидный журнал. 2007. Том 69. №4. С.437-443.
3. Межидов В.Х., Висханов С.С., Даудова А.Л. Известия вузов. Северо-Кавказский регион. Технические науки. 2013. №4. С.67-70.
4. Даукаев А.А., Даукаев А. А. Вестник СВФУ. Серия «науки о земле». 2020. Том 17. №1. С.5-10.
5. Даудова А.Л., Межидов В.Х., Висханов С.С. Известия вузов. Север-Кавказский регион. Технические науки. 2015. №1. С.118-123.

**КОРРЕЛЯЦИЯ МЕЖДУ ПАРАМЕТРАМИ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ  
ПОЛОВОЛОКОННЫХ МЕМБРАН ИЗ ПОЛИСУЛЬФОНА И ТОКАМИ  
ВЫСОКОВОЛЬТНОГО РАЗРЯДА ЧЕРЕЗ МЕМБРАНЫ**

**Матвеев Д.Н., Борисов И.Л., Василевский В.П.**

**CORRELATION BETWEEN THE POROUS STRUCTURE PARAMETERS OF  
HOLLOW FIBER MEMBRANES FROM THE POLYSULFONE AND CURRENTS  
OF THE HIGH-VOLTAGE DISCHARGE THROUGH THE MEMBRANES**

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

*E-mail: [dmatveev@ips.ac.ru](mailto:dmatveev@ips.ac.ru)*

Пористые мембраны широко используются в микро-, ультра- и нанофильтрации, контакторах газ-жидкость и т.д., а также в качестве подложек для формирования композиционных мембран с тонким разделительным слоем [1]. При выборе мембраны для того или иного технологического применения и, особенно, для определения оптимальных режимов формования мембраны на этапе ее разработки и производства важен анализ как размера пор мембраны [2], так и однородности её пористой структуры на протяженных участках с геометрической локализацией возможных дефектов.

Среди традиционных методов характеристики мембран можно выделить электронную микроскопию, физические методы определения размера пор мембраны и распределения пор по размерам и методы, основанные на анализе значений проницаемости и задерживания растворов эталонных молекул или частиц [3]. Методы электронной микроскопии представлены сканирующей электронной микроскопией СЭМ, просвечивающей электронной микроскопией ПЭМ, атомно-силовая микроскопия АСМ и др. Физические методы для определения размера пор и распределения пор по размерам хорошо известны: точка пузырька и потоковая порометрия, порометрия по принципу взаимного вытеснения жидкостей, ртутная порозиметрия, равновесная сорбция паров, вытеснение жидкости газом (пермпорометрия), анализ термограмм жидкость-твердое тело при фазовом переходе жидкости в порах мембраны (термопорометрия) [4]. Методы, измеряющие задерживание молекул калибраторов мембраной, предоставляют информацию о структурных свойствах мембраны на основе моделей, основанных на представлениях о форме пор и закономерностях массопереноса через пористую среду [2].

При использовании указанных методов исследователи, как правило, относят полученные данные ко всей характеризующейся мембране, что в отсутствие сведений об однородности пористой структуры по площади или длине характеризующего образца зачастую приводит к ошибке.



Целью данной работы является построение корреляционных зависимостей между традиционно измеренными характеристиками пористой структуры полволоконных мембран и токами высоковольтного разряда в сильно неоднородном электрическом поле через исследуемую мембрану.

Основной идеей лабораторной установки является использование свойств коронного разряда, возникающего в резко неоднородном электрическом поле у электрода с большой кривизной поверхности (острия, тонкие провода). Зона вблизи такого электрода характеризуется значительно более высокими значениями напряженности поля по сравнению со средними значениями для всего межэлектродного промежутка. При достижении приэлектродной напряженности поля около 30 кВ/см (для воздуха) вокруг электрода возникает смещенное в ультрафиолетовую область спектра ионизационное свечение, имеющее вид "короны". Механизм ионизации воздуха при различной полярности коронирующего электрода также различен. По сумме причин в данной работе использовался коронирующий катод. При этом носителями тока во внешней области разряда являются отрицательные ионы и исключается возникновение нежелательных стримеров и искровых разрядов.

На рис. 1 схематично показан вариант лабораторной установки для исследования однородности пористой структуры полволоконных мембран.

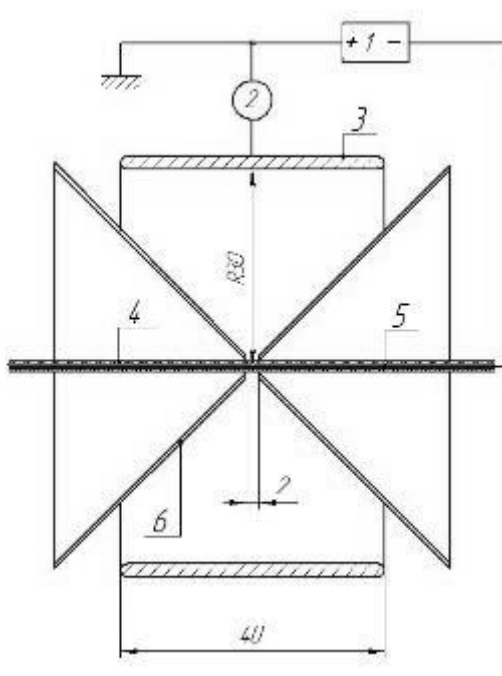


Рис. 1. Лабораторная установка для исследования однородности пористой структуры полволоконных мембран. 1 - источник высокого напряжения; 2 - микроамперметр; 3 - кольцевой анод; 4 - исследуемая полволоконная мембрана; 5 - коронирующая струна; 6 - бленда.

В этом случае используется неоднородное электрическое поле в системе электродов "струна - коаксиальный цилиндр". Здесь ток коронного разряда при нормальных условиях зависит от размера пор и пористости на элементарном кольцевом участке исследуемой мембраны, ограниченном щелью парной бленды шириной 2 мм. При перемещении мембраны с коронирующей струной в плоскости рисунка слева направо с дискретным шагом 2 мм снимается зависимость тока разряда от дискретного номера элемента длины исследуемой мембраны.

Очевидно, что построение корреляционной зависимости возможно для определенного типа мембраны, имеющей модификации с различным размером пор. Ряд таких модификаций был получен в ходе работы [5], где для полуволоконной мембраны из полисульфона (ПСФ) при разных значениях коэффициента постфильерной вытяжки (КВ) были исследованы геометрические и газотранспортные свойства. В процессе формирования полуволоконной мембраны КВ определяется, как соотношение линейных скоростей экструзии полимера из формовочной фильеры и намотки сформованной полуволоконной мембраны на вращающийся приемный барабан. Полуволоконные мембраны из ПСФ были получены фазоинверсионным способом сухо-мокрого формирования с подачей осадителя (дистиллированной воды) внутрь жидкого капилляра полимерного раствора, при котором получаемое полое волокно наматывалось на приемный барабан. Значение коэффициента постфильерной вытяжки в работе [5] варьировалось в диапазоне 1-1.8. Результаты по характеристике полученных модификаций полуволоконных мембран из ПСФ приведены в табл. 1.

Таблица 1. Геометрические и газотранспортные свойства полуволоконных ПСФ мембран при различных значениях КВ. В табл. 1: КВ - коэффициент постфильерной вытяжки;  $D_{\text{внеш}}$  - внешний диаметр волокна;  $D_{\text{внут}}$  - внутренний диаметр волокна;  $d_{\text{ст}}$  - толщина стенки волокна;  $P/l$  - проницаемость по индивидуальному газу;  $\alpha$  - идеальная селективность по паре газов.

| КВ  | $D_{\text{внеш}}$ , мм | $D_{\text{внут}}$ , мм | $d_{\text{ст}}$ , мм | $P/l$ (He), $\text{м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{атм})$ | $P/l$ (CO <sub>2</sub> ), $\text{м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{атм})$ | $\alpha$ (He/CO <sub>2</sub> ) | Средний размер пор, нм |
|-----|------------------------|------------------------|----------------------|---|---|--------------------------------|------------------------|
| 1.0 | 1.57                   | 1.22                   | 0.18                 | 15.4  | 4.7   | 3.28                           | 6                      |
| 1.2 | 1.55                   | 1.22                   | 0.17                 | 31.9  | 10.2  | 3.13                           | 19                     |
| 1.4 | 1.42                   | 1.15                   | 0.14                 | 34.8  | 12.5  | 2.78                           | 32                     |
| 1.6 | 1.37                   | 1.12                   | 0.13                 | 51.8  | 28.9  | 1.79                           | 66                     |
| 1.8 | 1.35                   | 1.11                   | 0.12                 | 63.4  | 43.1  | 1.47                           | 90                     |

Таким образом, условиями снятия корреляционной зависимости были: объект исследования: полволоконные мембраны из полисульфона со значениями КВ в соответствии с таблицей 1; режим исследования: в соответствии с Рис. 1 при высоком напряжении 15 кВ; климатические условия - нормальные. Полученные результаты представлены на Рис. 2. Полученная, близкая к линейной зависимость указывает на то, что в зоне "проницания" стенки мембраны коронным разрядом основными носителями заряда являются частицы субмолекулярных размеров, т.е. электроны, что согласуется с физикой коронного разряда.

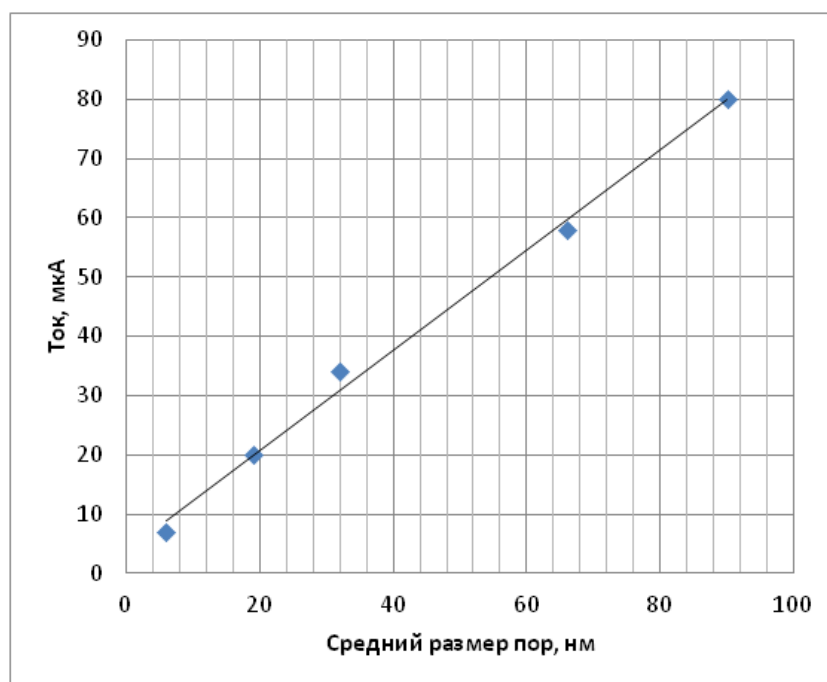


Рис.2. Зависимость тока коронного разряда от среднего размера пор полволоконной мембраны из полисульфона.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-08-00814.*

#### Литература

1. Jhaveri J.H., Murthy Z.V.P. Desalination. 2016. Vol. 379. P. 137–154.
2. Causserand C., Aimar P. 1.15–Characterization of Filtration Membranes. Comprehensive Membrane Science and Engineering. Ed. E. Drioli, L. Giorno. 2010. 311 p.
2. Nakao S. Journal of Membrane Science. 1994. Vol. 96. № 1-2. P. 131–165.
3. Zhao C., Zhou X., Yue Y. Desalination. 2000. Vol. 129. № 2. P. 107–123.
4. Матвеев Д.Н., Кутузов К.А., Василевский В.П. Мембраны и Мембранные Технологии. 2020. Том. 10. № 6. С. 373-379.

## ЦЕОЛИТЫ-ФОТОКАТАЛИЗАТОРЫ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА ПРИ ФОТОСЕНСИБИЛИЗИРОВАННОМ РАЗЛОЖЕНИИ ВОДЫ

Наджафова М.А., Тагиева Ш.Ф.

### ZEOLITES-PHOTOCATALYZERS FOR THE PRODUCTION OF HYDROGEN BY PHOTOSENSITIZED DECOMPOSITION OF WATER

*Институт нефтехимических процессов им. Ю.Г. Мамедалиева НАН Азербайджана,  
AZ-1025, пр. Ходжалы, 30*

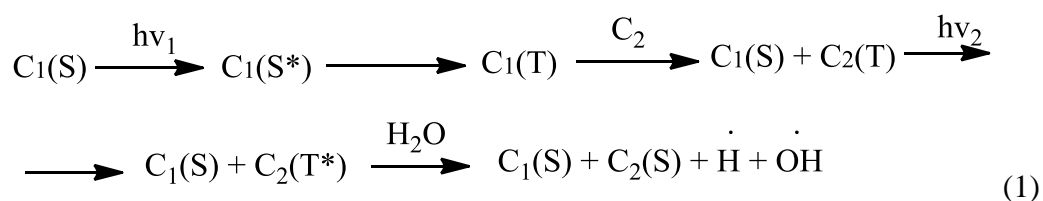
*E-mail : [tshaxla@mail.ru](mailto:tshaxla@mail.ru)*

Поиск новых альтернативных источников энергии для потребностей человечества в топливе – одна из важнейших задач современной энергетики. В настоящее время наиболее перспективным и экологически чистым видом топлива, а также основным компонентом в реакции гидрирования является водород. Одним из методов получения водорода является фоторазложение воды с использованием солнечного излучения. Однако основная часть солнечного света, которая достигает Земли, недостаточна для разрыва воды на водород и кислород. В связи с этим, особый интерес представляют фотохимические реакции сенсibilизированного фотолиза воды, где в элементарном акте используется энергия двух квантов света, последовательно поглощаемых молекулой сенсibilизатора [1,2]. Поэтому большое значение для фоторазложения воды представляет использование нефтяных систем, электронные спектры которых охватывают значительную часть спектра солнечного излучения.

В работе представлены результаты применения методов ЭПР-спектроскопии (радиоспектрометр BRUKER BIO SPIN- Германия) и газожидкостного хроматографа Perkin Elmer Instruments Auto System XL Qaz Chromatoqraf. Идентифицированы продукты фотосенсibilизированного превращения в системе фотосенсibilизатор – нефтяной люминофор (фр. 200-300<sup>0</sup>С тяжелой смолы пиролиза), состоящий, в основном, из низкомолекулярных полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) нефти, и природные цеолиты морденит, клиноптилолит, а также NaX, NaY, гидроксиды Na, K (х.ч.), тщательно очищенные по стандартным методикам. Исследование структурно-группового состава ПАУ показало наличие нафталиновых 6.2%, фенантроновых, 12.3%, хризеновых 9.3%, антраценовых 15.2%, пиреновых 33.4%, бензопиреновых 12.2%.

В работах многих исследователей было обнаружено, что при адсорбции многоядерных ароматических углеводородов на алюмосиликатах, последние окисляются, образуя катион-радикалы, высокая подвижность которых внутри полостей цеолитов, обеспечивают их широкое применение в химической промышленности [3]. Считаем, что возможно это могло происходить за счет фотосенсibilизированных

процессов с участием ароматических углеводов. Фотосенсибилизирующие свойства ПАУ, эффективно поглощающих УФ и видимую область солнечного спектра, исследованы нами методом ЭПР при фоторазложении алифатических спиртов и насыщенных углеводов, где в элементарном акте используется энергия двух квантов света, последовательно поглощаемых молекулой фотосенсибилизатора [4]. Для фотокаталитического разложения воды сенсибилизаторы следует использовать не для возбуждения ее молекул, а для восстановления ионов металлов из их соединений до металла, который, как известно, эффективно выделяет водород из воды. В настоящей работе исследовалось фоторазложение воды, осуществляемое щелочными и щелочноземельными металлами, полученными при сенсибилизированном восстановлении их ионов в цеолитах путем передачи их соединениям энергии высоковозбужденных триплетных состояний фотосенсибилизатора, облученного имитированным солнечным светом. Сенсибилизаторы после последовательного поглощения двух квантов переходят в высоковозбужденное триплетное состояние [5] с передачей энергии на триплетное состояние воды с образованием радикалов  $O^*$  и  $OH^*$ :



где  $S$ ,  $S^*$  и  $T$ ,  $T^*$  - соответственно, основные и возбужденные синглетные и триплетные состояния молекул сенсибилизаторов.

В обычных условиях и при более низкой температуре образование по реакции (1) радикалы  $O^*$  и  $OH^*$  рекомбинируют в результате эффекта «клетки» [6] с образованием исходной молекулы  $H_2O$ , что уменьшает эффективность образования молекулярного водорода. Поэтому реакцию (1) следует вести в условиях, при которых образуются «горячие» атомы водорода, выходящие за пределы «клетки» в силу их большой кинетической энергии. Эти условия можно осуществить в воде при участии в системе сенсибилизатора, а также многих соединений элементов I и II групп периодической системы, которые обладают высокой эффективностью при разложении воды с образованием атомов водорода и гидроксильного радикала.

Относительная активность восстановленных ионов металлов в цеолитах и гидроксидах при фотосенсибилизированном разложении воды в полостях цеолита: морденит-100; клиноптилолит-62; КОН-61.25; NaOH-58.50; NaX-55.63; NaY-50. Очевидно, что наибольшей активностью восстановления ионов обладает морденит.

Существенное отличие цвета морденита, а также активность последнего при разложении воды от других цеолитов дало основание предположить о наличии в его составе окрашенных ионов переходных металлов. ЭПР метод позволил обнаружить в мордените характерные для ионов  $\text{Cr}^{+3}$  линию ЭПР с  $\Delta H_{\text{шир.}} = 55\text{-}60$  мЛт.

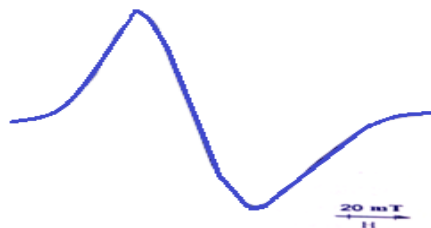


Рис. 1. Спектр ЭПР морденита

Таким образом, считаем, что высокая активность фоторазложения воды с получением водорода в мордените, происходит из-за фотосенсибилизации как с участием нефтяного фотосенсибилизатора, так и фотокатализатора – окрашенного иона переходного металла.

#### Литература

1. Пармон В.Н. Проблема фотокаталитического разложения воды. В кн. Фотокаталитическое преобразование солнечной энергии. Под ред. К.И. Замаева. Новосибирск: Наука. 1985. Ч.2. 246с.
2. Замаев К.И., Пармон В.Н. Разработка молекулярных фотокаталитических систем для преобразования солнечной энергии: катализаторы выделения водорода и кислорода из воды. Успехи химии. 1983. Том 52. №9. С.1433.
3. Плотников В.Г., Смирнов И.Р., Алфимов М.В. Фотофизические процессы и фотодиссоциация химических связей в многоатомных молекулах. ХИЭ. 2006. Том 40. №3. С.166.
4. Наджафова М.А. Высокомолекулярные компоненты смолы пиролиза – фотосенсибилизаторы разложения алифатических спиртов и жидких парафинов. Нефтехимия. 2006. Том 46. №3. С.217.
5. Теренин А.Н. Фотоника молекул красителей. Л.: Наука. 1970. С.106.
6. Пикаев А.К. Современная радиационная химия. М.: Наука. 1985. 375с.

## РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ КИСЛОРОДА В АЛЮМООКСИДНЫХ СИСТЕМАХ, СОДЕРЖАЩИХ НАНОРАЗМЕРНЫЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ЧАСТИЦЫ

**Бабаева Ф.А., Алимова И.А., Абаов С.И., Рустамов М.И.**

*Институт нефтехимических процессов им. Ю.Г. Мамедалиева НАН Азербайджана,  
г. Баку, AZ 1025, пр. Ходжалы30,*

*E-mail: [feridan@rambler.ru](mailto:feridan@rambler.ru)*

Регулирование реакционной способности кислорода, входящего в состав гетерогенных катализаторов, имеет важное значение для целенаправленного превращения углеводородов. В настоящем сообщении представлены результаты сопоставительного изучения реакционной способности кислорода, содержащегося в каталитических системах  $M\text{-ReO}_x\text{-Al}_2\text{O}_3$  (где  $M = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Pt}$ ),  $M\text{-Al}_2\text{O}_3$  (или  $\text{SiO}_2$  для Pt) и  $\text{ReO}_x\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Опыты по взаимодействию окисленных катализаторов с восстановителями ( $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$ ) проводили в проточной каталитической и объемно-вакуумной установках. Исследованные образцы содержали, в основном, от 0.2 до 1 мас.% активирующих компонентов.

Предварительные эксперименты показали, что частичное восстановление рения водородом в системе  $\text{ReO}_x\text{-Al}_2\text{O}_3$  протекает при температурах  $> 773 \text{ K}$ , и при контактировании такого образца с монооксидом углерода в ИКС ДО появляются полосы поглощения (табл. 1). При повышении температуры восстановления  $\text{ReO}_x\text{-Al}_2\text{O}_3$  выше  $973\text{K}$  происходит восстановление рения до металлического состояния. Способность изучаемых систем  $\text{ReO}_x\text{-Al}_2\text{O}_3$  к восстановлению, практически, не зависит от способа фиксации рената аммония на носитель.

Таблица 1. ИК спектры монооксида углерода, адсорбированного на образцах Pt- и  $\text{ReO}_x\text{-Al}_2\text{O}_3$

| Ад.СО               | Восстановление<br>ТК | частота      |              | сдвиг<br>$\Delta \nu$ | Термо-<br>устойчивость<br>ТК |
|---------------------|----------------------|--------------|--------------|-----------------------|------------------------------|
|                     |                      | $\nu_{\max}$ | $\nu_{\min}$ |                       |                              |
| Pt <sub>обыч</sub>  | Ткомн-773            | 2095         | 2050         | 45                    | 673                          |
| Pt <sub>I</sub>     | Ткомн -773           | 2100         | 2080         | 20                    | 573                          |
| Pt <sub>II</sub>    | Ткомн -473           | 2085         | 2085         | 0                     | 673                          |
| Pt <sub>III</sub>   | Ткомн -773           | 2095         | 2050         | 45                    | 673                          |
| Pt <sub>SMSI*</sub> | 973                  | 2075         | 2060         | 15                    | 473                          |
| $\text{ReO}_x - 1$  | 823                  | 1960         | -            | 0                     | 573                          |
| $\text{ReO}_x - 2$  | 823                  | 2040         | -            | 0                     | 573                          |
| Re                  | 973                  | 2060         | 2050         | 10                    |                              |

\*  $\nu_{\max}$ ,  $\nu_{\min}$ ,  $\Delta \nu$  и термическая стабильность зависит от дисперсности

В отличие от образца  $\text{ReO}_x\text{-Al}_2\text{O}_3$ , восстановительная способность нанесенных оксидов  $M$  зависит от способа их приготовления, позволяющего регулировать размер частиц нанесенного металла. На рис. 1, на примере  $\text{Pt}$ , показано, что реакционная способность кислорода  $M\text{-O}$  по отношению к восстановителю  $\text{H}_2$  зависит от размера частиц нанесенного металла, а также от заполнения поверхности.

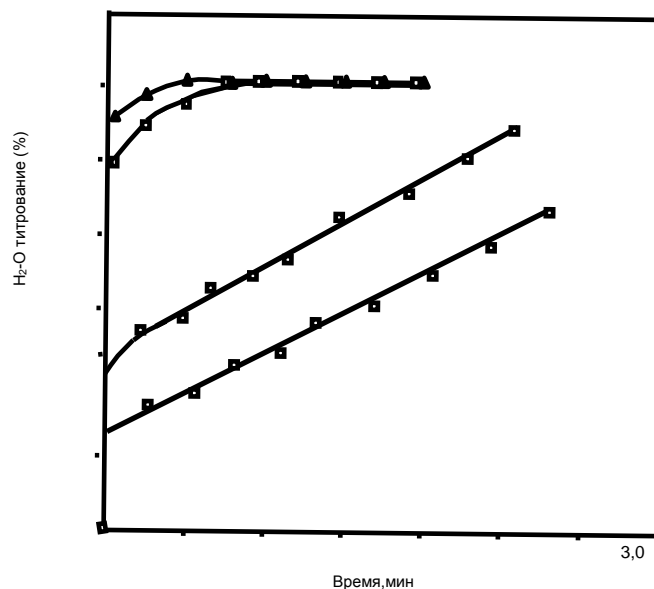


Рис. 1. Влияние дисперсности платины на реакционную способность связанного кислорода  $P_{\text{H}_2} = 0.3 \text{ torr}$ ;  $\text{O}/\text{Pt}_\Omega = 1.5$ ,  $d=14.0 \text{ nm}$ ,  $T_{\text{tit}}$ : 1-195 K, 2 -300 K;  $d = 1.0 \text{ nm}$ ,  $T_{\text{tit}}$ : 3 - 300 K, 4-373 K

Кривые титрования  $\text{H}_2\text{-O}_{\text{пов}}$  (рис. 2) можно разделить на две составляющие – быструю и медленную. Видно, что регулирование размера частиц нанесенного  $M$  позволяет варьировать реакционную способность связанного с ним кислорода. Однако с ростом температуры оксидная фаза  $M\text{-O}$  в среде восстановителя неустойчива, вторая, медленная стадия титрования сливается с первой быстрой и это способствует утрате отмеченной реакционной неоднородности. Поэтому представляет интерес выяснить влияние  $M$  на восстанавливаемость устойчивых нанесенных оксидов, используемых в качестве дополнительной кислородной емкости. Такое исследование проведено на образцах  $M\text{-ReO}_x\text{-Al}_2\text{O}_3$ , приготовленных адсорбционным (а) и пропиточным (i) способами. На рис. 2 показано, что при температуре 923 K происходит восстановление системы (а) под воздействием  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$  и  $\text{CH}_4$ . Однако, если полное выделение кислорода водородом завершается очень быстро (~5 мин.), то под воздействием  $\text{CO}$  и  $\text{CH}_4$  этот процесс идет более длительно, и может быть представлен кривой, состоящей из двух составляющих – быстрой (5-7 мин.) и медленной (2ч). Разделение кривой суммарного выделения кислорода метаном в виде кривых образования отдельных продуктов



окисления  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , показывает (рис. 2), что выделение  $\text{CO}_2$  завершается за первые 5-7 минут, в то время как выделение  $\text{H}_2\text{O}$  продолжается на протяжении всего эксперимента.

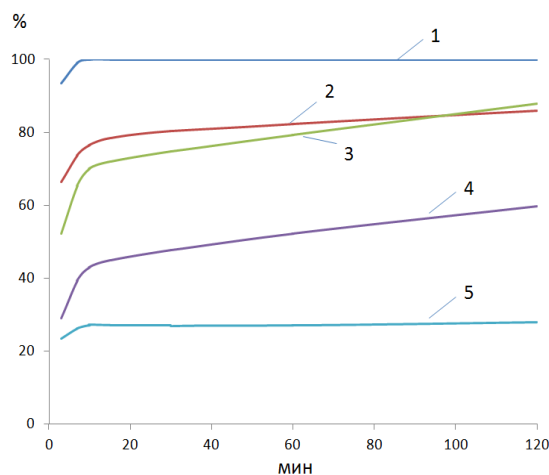


Рис. 2. Выделение кислорода в виде продуктов окисления  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  с окисленного  $\text{M}(\text{Pt})\text{ReO}_x\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{a})$ .  $T=923\text{K}$ .  $\text{H}_2$ : 1-  $\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{CO}$ : 2-  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ : 3-  $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ ; 4-  $\text{H}_2\text{O}$ ; 5- $\text{CO}_2$

Аналогичное восстановление систем (i) или (a), подвергнутых восстановлению водородом и повторно окисленных, ранее отмеченными восстановителями, в идентичных условиях, сопровождается быстрым восстановлением образца  $\text{M-ReO}_x\text{-Al}_2\text{O}_3$  (табл. 2).

Таблица 2. Выделение связанного кислорода при восстановлении  $\text{M}(\text{Pt}) \text{ReO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$  систем.  $T = 923 \text{ K}$

| Время реакции, мин  | 3           | 7    | 10   | 15   | 3    | 60   | 12 |
|---|-------------|------|------|------|------|------|----|
| $\text{M}(\text{Pt}) \text{ReO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3 (\text{a}^*)$ |             |      |      |      |      |      |    |
| Восстановитель $\text{O}_r$ , мг/ $\Gamma_{\text{кат}}$ **            |             |      |      |      |      |      |    |
| $\text{CH}_4$   | $n_1 + n_2$ | 1.00 | 1.06 | 1.07 | 1.07 | 1.07 |    |
| $\text{M}(\text{Pt}) \text{ReO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3 (\text{i})$   |             |      |      |      |      |      |    |
| $\text{CH}_4$   | $n_1 + n_2$ | 0.88 | 1.07 | 1.12 | 1.14 | 1.14 |    |

\*- образец, предварительно обработан водородом и окислен

\*\*  $n_1 + n_2$  – количество кислорода выделенного из катализаторов в виде  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ , соответственно

Дополнительные исследования образцов  $\text{M-ReO}_x\text{-Al}_2\text{O}_3$  методом ИКС ДО адсорбированных тест-молекул монооксида углерода (рис. 3) показали, что под воздействием  $\text{M}$  температура восстановления рения значительно снижается. Следовательно, кислород, входящий в состав оксида рения, испытывает воздействие частиц  $\text{M}$ . Наблюдаемое различие в восстановлении образцов  $\text{M-ReO}_x\text{-Al}_2\text{O}_3$ , приготовленных адсорбционным и пропиточным способами, может быть связано только

с размером частиц нанесенных элементов М. Действительно, в первом случае (а) дисперсность М близка к значению 1, а во втором (i) - 0.3. Следовательно, регулированием размера нанесенных частиц М можно регулировать реакционную способность кислорода, входящего в состав второго оксидного компонента, служащего дополнительной кислородной емкостью. Следовательно, если весь связанный кислород содержащийся в системе (i) реакционно-однороден и ответственен за глубокое окисление  $\text{CH}_4$ , то часть реакционно-неоднородного кислорода, выделяемая из системы (а) в медленной стадии (исключительно в виде молекул воды) будет способствовать другим превращениям метана или других углеводородов. В частности, в условиях взаимодействия метана с образцом (а) происходит дегидроциклогексамеризация метана в бензол. Образование продукта этой реакции наблюдается после завершения стадии глубокого окисления  $\text{CH}_4$  (5-7 минут).

Таким образом, регулированием в каталитических системах  $\text{M-ReO}_x\text{-Al}_2\text{O}_3$  размерами нанесенных частиц металлов М на докристаллическом уровне ( $d_M < 2$  нм), реакционная способность кислорода, неустойчивой оксидной фазы М-О, передается устойчивой, в этих условиях, оксидной фазе  $\text{ReO}_x$ .

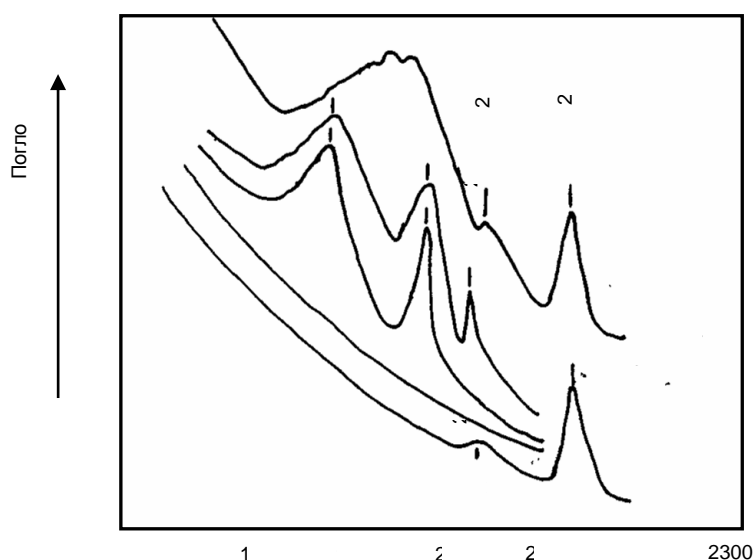


Рис. 3. ИК спектры  $\text{CO}$  адсорбированного катализатора  $\text{Pt,ReO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$  (а), восстановленного  $\text{H}_2$  при 473 К и 15 торр. 1- 293 К, 15 торр, вакуумирование до  $P = 10^{-4}$  торр, 2 - 373 К, 3 – 573 К, 4 – 723 К; 5– 293 К, 15 торр, повторная адсорбция  $\text{CO}$ ; 6- 293 К, 15 торр,  $\text{CO}$  после восстановления  $\text{H}_2$ .

**ПОЛИАЛКИЛНОРБОРНЕНЫ – МЕМБРАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ  
РАЗДЕЛЕНИЯ ГАЗООБРАЗНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ**

**Возняк А.И., Бермешева Е.В., Бермешев М.В., Борисов И.Л., Волков А.В.,  
Финкельштейн Е.Ш.**

**POLYALKYLNORBORNENES – MEMBRANE MATERIALS FOR SEPARATION  
OF GASEOUS HYDROCARBONS**

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

*E-mail: [wozniak@ips.ac.ru](mailto:wozniak@ips.ac.ru)*

Полимерные мембраны с проницаемостью, контролируемой растворимостью, могут быть полезным инструментом для выделения фракции  $C_2+$  из природного газа. Долгое время считалось, что этой особенностью обладают только каучуки. Открытие стеклообразных поли(триметилсилилпропина), Si-содержащих полинорборненов и политрициклононенов выявило, что стеклообразные полимеры также могут обладать указанным качеством [1, 2]. Однако синтез мономеров для этих Si-содержащих полимеров является трудоёмкой задачей, включающей металлоорганические стадии. В этой работе мы показали, что легкодоступные стеклообразные полинорборнены с длинными алкильными боковыми группами могут эффективно разделять газообразные углеводороды.

Мы показали, что реакция Дильса-Альдера между дициклопентадиеном и  $\alpha$ -олефинами с последующей аддитивной Pd-катализируемой полимеризацией дает аморфные стеклообразные поли(5-*n*-алкил-2-норборнены) с высокой молекулярной массой и хорошей термической стабильностью (рис. 1) [3]. Исследование газотранспортных свойств данных полимеров показало, что они, не являясь каучуками или микропористыми полимерами, обладают необычным свойством для стеклообразных полимеров – проницаемостью углеводородов, контролируемой растворимостью (то есть  $\alpha(n-C_4H_{10} / CH_4) \gg 1$ ). Соответствующие значения селективности  $\alpha(n-C_4H_{10} / CH_4)$  (13.3-14.3) для поли(5-*n*-октил-2-норборнена) и поли(5-*n*-децил-2-норборнена) примерно на 50-100% выше, чем для поли(диметилсилоксана) ( $\alpha(n-C_4H_{10} / CH_4) = 7-9$ ). Эта особенность в сочетании с приемлемой проницаемостью, высокой стабильностью проницаемости во времени и синтетической доступностью делает их перспективными полимерными материалами для мембранного газоразделения углеводородов.

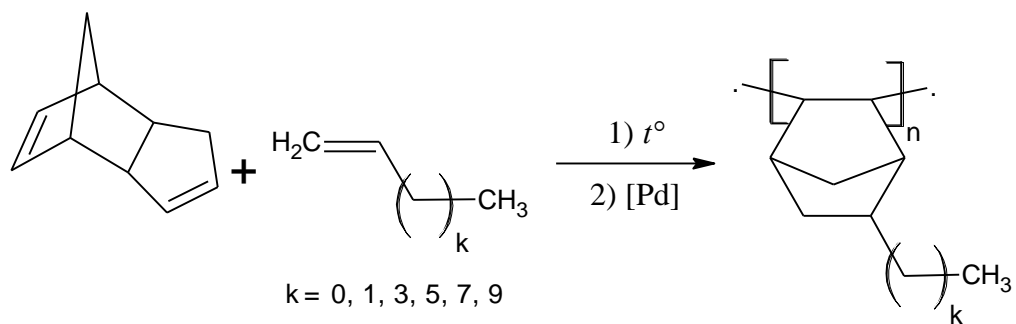


Рис. 1. Схема получения аддитивных поли(5-*n*-алкил-2-норборненов)

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-08-00362.*

#### Литература

1. Nagai K., Masuda T., Nakagawa T. et al., Prog. Polym. Sci. 2001. Vol. 26. P. 721.
2. Finkelshtein E.Sh., Bermeshev M.V. et al., Russ. Chem. Rev. 2011. Vol. 80(4). P. 341.
3. Wozniak A.I., Bermesheva E.V. et al., Macromol. Rapid. Commun. 2019. P. 1900206.