

## **Информация о проекте, выполняемом в рамках проектной части государственного задания в сфере научной деятельности**

Задание № 4.306.2014/К от 17 июля 2014 г.:

Тема: **Создание новых композиционных наноструктурированных катализаторов окислительных превращений газового сырья**

Приоритетное направление: Индустрия наносистем и материалов

Критическая технология: Технологии новых и возобновляемых источников энергии, включая

водородную энергетику

Период выполнения: 17.07.2014г. - 31.12.2016г.

Исполнитель: федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Российский государственный университет нефти и газа имени И. М. Губкина" (Кафедра общей и неорганической химии)

Ключевые слова: катализ, наноструктурированные материалы, метан, синтез-газ, пропан-бутановая фракция, ароматические углеводороды

Научный руководитель: Дедов А.Г.

**1. Цель проекта:** Создание научного задела в области разработки оптимальных методов синтеза наноконпозиционных катализаторов окислительных превращений метана в синтез-газ и пропан-бутановой фракции в ароматические углеводороды, обладающих высокой активностью, селективностью по отношению к целевым продуктам реакции и высокой эксплуатационной стабильностью.

**2. В 2014-2015 гг. по проекту были проведены следующие работы:**

Разработка новых наноконпозиционных катализаторов окислительных превращений метана, изучение механизмов их формирования, проведение углубленных исследований физико-химических характеристик и каталитических свойств новых катализаторов с целью нахождения эффективных подходов к управлению их селективностью и стабильностью.

Проведены скрининг-испытания каталитических свойств новых композиционных наноструктурированных материалов. Выполнены углубленные исследования физико-химических характеристик и каталитических свойств новых катализаторов с целью нахождения эффективных подходов к управлению их селективностью и стабильностью, позволяющих достигать показателей работы катализаторов, приемлемых для масштабирования

**3. Основные результаты по проекту:**

Созданы активные и селективные катализаторы кислородной и углекислотной конверсии метана, позволяющие получать синтез-газ с селективностью, близкой к 100% при конверсии метана до 90-100%. Показано, что синтезированный твердофазным методом кобальтат неодима-кальция является активным, селективным и стабильным катализатором парциального окисления метана в синтез-газ, позволяющим достигать конверсии  $\text{CH}_4$  85-96% и селективности по CO 94-100 %, причем достигнутые показатели остаются стабильными на протяжении 140 часов

работы катализатора. Определены оптимальные параметры работы катализатора в парциальном окислении метана: 910-920 °С, скорость подачи исходной газовой смеси  $W = 19-30$  л/г/ч,  $CH_4/O_2 = 2,0-2,7$ .

Результаты скрининг-испытаний катализаторов и их углубленное изучение с использованием методов РФА, РЭМ, ТПВ, ПЭМ показало, что активность, селективность и стабильность катализаторов кислородной конверсии метана в синтез-газ на основе однофазных кобальтатов щелочноземельных и редкоземельных элементов определяются как способностью компонентов исходной перовскитоподобной структуры к окислительно-восстановительным превращениям в условиях реакции, так и размером образующихся при восстановлении катализаторов частиц металлического кобальта (оптимальный размер около 4 нм).

Высокая стабильность прекурсора катализатора или же способность продуктов его превращения к реокислению препятствуют формированию металлической фазы, ведущей селективное образование синтез-газа.

Показано, что катализатор  $NdCaCoO_{3,96}$  сохраняет стабильность в процессе углекислотной конверсии метана на протяжении 50 ч, демонстрируя выход синтез-газа на уровне 80% при селективности, близкой к 100%.

Установлено, что полученный простым методом выпаривания водных растворов солей оксидный композитный катализатор, содержащий эквимольные количества Nd, Ni и Co, стабилен в условиях УКМ на протяжении 83ч (без учета времени разогрева и охлаждения реактора в потоке метан-углекислотной смеси). На 83 часу работы значения конверсии метана и  $CO_2$  составляли 98%, выход CO 98%, водорода - 99% в расчете на поданное в реактор сырьё.

Установлено, что совместное присутствие в катализаторе никеля и кобальта повышает его активность и препятствует зауглероживанию. Данные РЭМ показали, что полученный методом выпаривания водных растворов солей оксидный композитный катализатор, содержащий эквимольные количества Nd Ni и Co в условиях УКМ подвергся лишь незначительному зауглероживанию. В отличие от него, более активный никель-неодимовый контакт, не содержащий кобальта, подвергается сильному зауглероживанию, ведущему к закупорке реактора.

Установлено, что впервые синтезированный темплатным золь-гель методом мезопористый аморфный кобальт-кремнеземный материал, содержащий 20% мас. кобальта ( $20\%Co/SiO_2$ ) проявил высокую активность и 100% селективность в процессах получения синтез-газа кислородной и углекислотной конверсией метана. Показано, что при подаче в реактор смеси  $CH_4/O_2 = 2,2$  конверсия метана достигает 95%, кислорода – 98%, селективность образования синтез-газа состава  $H_2/CO = 2 - 100\%$ , а при подаче в реактор смеси  $CH_4/CO_2 = 1,5$  конверсия метана достигла 82%,  $CO_2 - 98\%$ , селективность образования синтез-газа состава  $H_2/CO = 1 - 100\%$ .

Исследованы фазовые состояния композитов  $Li/W/Mn/SiO_2$  и  $Na/W/Mn/SiO_2$  после воздействия высоких давлений (2.5 ГПа при 500°С) и последующего использования в процессе превращения метан-кислородных смесей. Показано, что полиморфизм  $SiO_2$  влияет на каталитическую активность композитов. Продуктами реакции являлись оксиды углерода и продукты  $C_{2+}$  (преимущественно этилен). Использование при синтезе катализаторов высоких давлений смещает соотношение выходов  $C_{2+}/CO_x$  от 1:1 к 3:2, т.е. в сторону увеличения содержания  $C_{2+}$ -продуктов.

Синтезированы и исследованы высококремнеземные цеолитные катализаторы получения ароматических углеводородов (АрУ) из пропан-бутановой фракции и бутана технического. Показано, что использование синтезированного гидротермально-микроволновым методом цеолита MFI (HZSM-5) с кремнеземным модулем 87 в ароматизации смеси алканов C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>, содержащей 80% мас. пропана вместо цеолитов, полученными традиционным гидротермальным синтезом позволяет увеличить конверсию с 55-58 до 66%, селективность по АрУ с 12-13 до 23%, по БТК с 8-9 до 18%.

Установлено, что совместное промотирующее действие ионов цинка и хрома на цеолит HZSM-5, позволяет получать катализатор ароматизации смеси алканов C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>, содержащей 80% мас. пропана, показывающий конверсию 94%, селективность по АрУ 47%, по БТК 34%. Суммарный выход ароматических углеводородов, достигаемый на данном катализаторе – 44%, сопоставим с показателями лучших известных аналогов, показавших при превращении пропана выход АрУ 42-47%.

Показано, что совместное промотирующее действие цинка и хрома требует соблюдения оптимального содержания (по 1% мас.) цинкового и хромового промоторов, присутствие которых определяет кислотные свойства и селективность катализатора.

Полученные на основе синтезированного гидротермально-микроволновым методом цеолита структуры MFI (HZSM-5) с кремнеземным модулем 40 катализаторы впервые использованы в реакции дегидроциклизации (ароматизации) бутана технического. Показано, катализатор, полученный совместным промотированием синтезированного цеолита ионами цинка и хрома при 603-608 °С, объёмной скорости подачи сырья 350 ч<sup>-1</sup> позволяет достигать конверсии 81%, селективности по ароматическим углеводородам – 64%, выхода ароматических углеводородов – 52% в расчете на поданное сырьё и 64% - в расчете на превращенное сырьё. При этом основными компонентами продуктов ароматизации являются бензол – 35% масс., толуол – 36% масс., ксилолы – 10% масс.

Показано, что по эффективности промотирующего действия смесь цинка и хрома превосходит цинковый и галлиевый промоторы.

Показано, что процедура десиликатизации цеолита HZSM-5 (частичного растворения цеолитной структуры при обработке щелочью), приводит к формированию дополнительных мезопор и позволяет увеличить селективность образования ароматических углеводородов на непромотированном цеолите до 37%.

Полученные результаты использованы для проведения кинетического моделирования процесса ароматизации алканов C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> в изотермическом и автотермическом режимах, для изотермического режима установлено соответствие результатов расчетов экспериментальным данным.

Новизна применяемых решений определяется нацеленностью работы на создание новых, не имеющих аналогов нанокпозиционных катализаторов окислительных превращений метана в синтез-газ и пропан-бутановой фракции в ароматические углеводороды, обладающих высокой активностью, селективностью по отношению к целевым продуктам реакции и высокой эксплуатационной стабильностью.

#### **4. Назначение и предполагаемое использование результатов проекта:**

Создание научных основ новых технологий производства катализаторов и процессов получения синтез-газа кислородной и углекислотной конверсией метана. Создание научных основ новых технологий производства катализаторов и процессов получения ароматических углеводородов конверсией пропан-бутановой фракции.

Полученные результаты могут быть использованы для реализации экологически чистых технологических процессов окислительной конверсии метана в синтез-газ и пропан-бутановой фракции в ароматические углеводороды, соответствующих принципам «зеленой» химии.