

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 -2016 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. Исследованы стабильности и эволюция физико-химических свойств новых каталитических систем в реакциях кислородной и углекислотной конверсии метана, ароматизации пропан-бутановой фракции. Определен срок службы катализаторов и их фундаментальные физико-химические характеристики, определяющие достижение стабильной активности и селективности.

3. Основные результаты по проекту:

Установлено, 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 $\text{NdCaCoO}_{3,96}$ сохраняет стабильность в процессе кислородной конверсии метана на протяжении 140 ч без тенденции к его дезактивации.

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).

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 использование в качестве катализатора кислородной конверсии метана в синтез-газ промышленно производимого пеноникеля позволяет достигать количественного выхода синтез-газа и не сопровождается интенсивным зауглероживанием катализатора.

Впервые исследована каталитическая конверсия алканов $\text{C}_3\text{-C}_4$ с использованием цеолитов типа MFI, полученных гидротермально-микроволновым методом. Установлено, что катализаторы на основе цеолитов, синтезированных гидротермально-микроволновым методом, демонстрируют более высокую селективность образования ароматических углеводородов, чем катализаторы на основе цеолитов, полученных традиционным гидротермальным методом.

При исследовании ароматизации смеси алканов $\text{C}_3\text{-C}_4$, по углеводородному составу соответствующей промышленной смеси «Пропан технический», показано, что на непротитированном цеолите MFI, синтезированном гидротермально-микроволновым методом, выход ароматических углеводородов составляет 27% ($P=1$ атм, $T=596^\circ\text{C}$, время контакта 4 с). На аналогичном цеолите, полученном традиционным гидротермальным методом, при тех же условиях выход ароматических углеводородов составил 16%.

При исследовании ароматизации смеси алканов $\text{C}_3\text{-C}_4$, по углеводородному составу соответствующей промышленной смеси «Пропан технический», установлено, что на совместно промотированном 1% Zn и 1% Cr цеолите MFI, полученном гидротермально-микроволновым методом, выход ароматических углеводородов достигает 68% в расчете на поданное и 72% в расчете на превращенное сырьё ($P=1$ атм, $T=614^\circ\text{C}$, время контакта 19,1 с).

При превращении смеси алканов $\text{C}_3\text{-C}_4$, по углеводородному составу соответствующей промышленной смеси «Бутан технический», выход ароматических углеводородов на совместно промотированном 1% Zn и 1% Cr цеолите MFI, полученном гидротермально-микроволновым методом, составил 52% в расчете на поданное и 64% в расчете на превращенное сырьё ($P=1$ атм, $T=606^\circ\text{C}$, время контакта 10,3 с). Показано, что промотирование цинком и хромом более эффективно, чем промотирование только цинком или галлием.

Показано, что катализатор, полученный путём щелочной обработки (десиликатизации) промышленного цеолита MFI, обладает большей активностью в

ароматизации смеси алканов C_3 - C_4 , по углеводородному составу соответствующей промышленной смеси «Пропан технический», - выход ароматических углеводородов увеличился с 37% на исходном цеолите MFI до 58% на десиликатизированном цеолите MFI.

Разработан новый способ синтеза микро-мезопористого композита MFI/MCM-41 (заявка на патент РФ №2016102971 от 29.01.2016). Показано, что полученный композит проявляет активность в получении ароматических углеводородов из смеси алканов C_3 - C_4 .

По результатам работы опубликованы 4 статьи в журналах, реферируемых в Web of Science и Scopus, защищена кандидатская диссертация.

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.

Руководитель проекта
академик РАН

Дедов А.Г.