

Мишанин Игорь Игоревич  
«Каталитическое окислительное дегидрирование этана  
с использованием CO<sub>2</sub> и O<sub>2</sub> в качестве окислителей»

02.00.15 — кинетика и катализ

Химические науки

Шифр диссертационного совета Д 002 222 02

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт  
органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук  
119991, Москва, Ленинский проспект, 47

Тел.:(499) 137-13-79

E-mail: [sci-secr@ioc.ac.ru](mailto:sci-secr@ioc.ac.ru)

Дата размещения полного текста диссертации на сайте Института

<http://zioc.ru/>

12 марта 2020 года

Дата приема к защите

17 марта 2020 года

Дата размещения автореферата на сайте ВАК [vak.minobrnauki.gov.ru](http://vak.minobrnauki.gov.ru)

18 марта 2020 года

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ  
ИНСТИТУТ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМ. Н.Д. ЗЕЛИНСКОГО РОССИЙСКОЙ  
АКАДЕМИИ НАУК

*На правах рукописи*



Мишанин Игорь Игоревич

**КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ДЕГИДРИРОВАНИЕ ЭТАНА  
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ CO<sub>2</sub> И O<sub>2</sub> В КАЧЕСТВЕ ОКИСЛИТЕЛЕЙ**

02.00.15 – Кинетика и катализ

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Москва – 2020 г.

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте органической химии имени Н.Д. Зелинского Российской академии наук и в лаборатории катализа и газовой электрохимии Химического факультета Московского Государственного Университета имени М.В. Ломоносова.

Научный руководитель: **Богдан Виктор Игнатьевич**  
доктор химических наук, ведущий научный сотрудник  
Института органической химии имени Н.Д. Зелинского  
Российской академии наук (ИОХ РАН)

Официальные оппоненты: **Михаленко Ирина Ивановна**  
доктор химических наук, профессор кафедры  
физической и коллоидной химии Федерального  
государственного автономного образовательного  
учреждения высшего образования «Российский  
университет дружбы народов»

**Соболев Владимир Иванович**  
кандидат химических наук, заведующий лабораторией  
«Гетерогенного селективного окисления»  
Федерального государственного бюджетного  
учреждения науки «Федеральный исследовательский  
центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова  
Сибирского отделения Российской академии наук»

Ведущая организация: Федеральное государственное учреждение науки  
Ордена Трудового Красного Знамени Институт  
нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева  
Российской академии наук (ИНХС РАН)

Защита диссертации состоится «20» мая 2020 г. В 11<sup>00</sup> часов на заседании диссертационного совета Д 002.222.02 в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте органической химии имени Н.Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ РАН) по адресу: 119991 Москва, Ленинский проспект, 47.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИОХ РАН и на сайте ИОХ РАН

<https://zioc.ru/education/dissertations/d-00222202/2020/mishanin-igor>

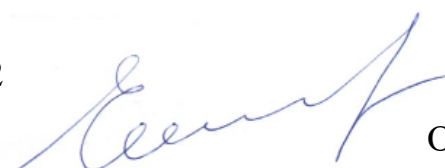
Автореферат разослан

«\_\_\_» марта 2020 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета Д 002.222.02

доктор химических наук



О.Л. Елисеев

# 1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

## Актуальность работы.

Ненасыщенные углеводороды, такие как этилен, пропилен, бутилен и изобутилен являются важными промежуточными продуктами в нефтехимической промышленности. При этом мировое производство этилена, которое в 2013 году составляло 150 млн. тонн, на сегодняшний день является самым крупнотоннажным среди перечисленных соединений. Наиболее широко этилен используют в производстве полиэтилена, поливинилхлорида, оксида этилена, дихлорэтана, винилацетата и этилбензола.

Сегодня в промышленности этилен получают в основном термическим и каталитическим крекингом. Эти процессы требуют высоких температур (до 900 °С), которые достигаются путём сжигания топлива с образованием огромного количества CO<sub>2</sub> (180–200 млн. т/год), выделяющегося в атмосферу. Еще одним способом получения этилена в промышленности является прямое дегидрирование этана. Однако данному процессу присущи такие недостатки, как термодинамические ограничения конверсии этана, высокая энергоёмкость и быстрая дезактивация катализаторов.

Альтернативным методом получения этилена является окислительное дегидрирование этана (ОДЭ). В качестве окислителя в процессе каталитического ОДЭ может выступать кислород (чистый или в составе воздуха), закись азота и диоксид углерода. Ранее установлено, что наилучшие результаты в ОДЭ с использованием кислорода в качестве окислителя показывают смешанные оксидные катализаторы MoVTeNbO, которые при температуре (400 °С) обеспечивают селективность по этилену 90 % при конверсии этана 60 %. Эффективность катализаторов MoVTeNbO в ОДЭ связывают с наличием в их составе орторомбической фазы M1. Ключевой проблемой при использовании данной каталитической системы является её низкая термостабильность в условиях ОДЭ и, как следствие, быстрая необратимая дезактивация.

ОДЭ с использованием диоксида углерода протекает с заметными конверсиями при температурах выше 600 °С. В качестве катализаторов используют системы на основе оксидов Fe, Ga, Ni, Cr нанесенных на SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MCM-41, MgO

и др. носители. Основными проблемами в этом случае являются низкая селективность по олефину и зауглероживание поверхности катализатора.

### **Цели и задачи работы.**

Основной целью настоящей работы является комплексное исследование реакции каталитического ОДЭ с использованием в качестве окислителей кислорода и диоксида углерода. В рамках указанной цели были поставлены и решены следующие задачи:

1. Исследован процесс ОДЭ с использованием диоксида углерода в качестве окислителя при атмосферном давлении на оксидных каталитических системах. Проведена оценка влияния химического состава материала реактора на конверсию реагентов в газовой фазе. Синтезирован новый эффективный и селективный Fe-содержащий катализатор на основе углеродного носителя - Сибунита.
2. Исследован процесс ОДЭ с использованием кислорода в качестве окислителя при атмосферном давлении на катализаторе  $\text{MoVNbTeO}$ . Установлены причины дезактивации данной каталитической системы. Изучен процесс ОДЭ в периодическом режиме с отдельной подачей реагентов. Проведено сравнение с непрерывным режимом дегидрирования с использованием обедненной кислородом углеводородно-кислородной смеси.
3. Проведен процесс ОДЭ с использованием кислорода в качестве окислителя при высоком давлении. Выявлены реакционные параметры окислительного дегидрирования этана, определяющих стабильность активной фазы M1 катализатора  $\text{MoVNbTeO}$ .

### **Научная новизна работы.**

В ходе работы были получены следующие оригинальные результаты:

1. Синтезирован новый оксидный Fe-Cr/C катализатор для ОДЭ диоксидом углерода. Впервые показано, что данная каталитическая система способна к *in situ* регенерации в потоке  $\text{CO}_2$  по реакции Будуара-Белла в отличие от всех

других Fe-нанесенных катализаторов. Это явление связано с восстановительными фазовыми переходами оксидов железа на поверхности Сибунита, что подтверждается данными РФЭС, ТПВ и магнитометрическим методом.

2. Разработан оригинальный метод оценки количества активного решеточного кислорода катализатора  $\text{MoVNbTeO}$  в ОДЭ с использованием отдельной подачи реагентов, заключающийся в титровании кислорода катализатора этаном.
3. Впервые показано, что увеличение общего давления в системе приводит к значительному снижению температуры ОДЭ с  $360\text{ }^\circ\text{C}$  при 1 атм до  $280\text{ }^\circ\text{C}$  при 100 атм. Установлены реакционные параметры ОДЭ, при которых не происходит необратимой дезактивации катализатора  $\text{MoVNbTeO}$ , связанной с сублимацией теллура и разрушением фазы М1.

### **Практическая ценность.**

1. Разработаны высокоэффективные Fe-Cr нанесенные на углеродный носитель оксидные катализаторы ОДЭ. Обнаружена способность данной каталитической системы к регенерации посредством периодического пропуска  $\text{CO}_2$  без этана через реактор при  $650\text{ }^\circ\text{C}$ .
2. Использование реактора, изготовленного из стали марки 12Х18Н10Т, позволяет проводить процесс ОДЭ диоксидом углерода в газовой фазе, что значительно ниже промышленных вариантов дегидрирования. Селективность по этилену составляет 87 % при конверсии этана 40 % в изотермическом режиме  $T=650\text{ }^\circ\text{C}$ .
3. С установлением причины дезактивации смешанного оксидного катализатора  $\text{MoVNbTeO}$  разработана новая методика проведения ОДЭ кислород-содержащей реакционной смесью при высоком давлении и низкой температуре, позволившая увеличить производительность по этилену с 240 до 290  $\text{ГС}_2\text{H}_4 \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{кг}^{-1}_{\text{кат}}$ . Катализатор стабильно работает не менее 40 часов.
4. Разработана оригинальная методика, позволяющая определять количество активного в процессе ОДЭ решеточного кислорода катализатора  $\text{MoVNbTeO}$ .

### **Положения, выносимые на защиту:**

1. Ключевым фактором, ответственным за необратимую дезактивацию катализатора  $\text{MoVNbTeO}$  в процессе ОДЭ, является низкая термостабильность образца. Повышение общего давления системы позволяет значительно снизить температуру ОДЭ и таким образом избежать дезактивации  $\text{MoVNbTeO}$  катализатора.
2. Количество активного решеточного кислорода катализатора  $\text{MoVNbTeO}$ , принимающего участие в процессе ОДЭ, может быть оценено с использованием периодического режима подачи реагентов.
3. Использование Сибунита в качестве носителя для Fe-Cr оксидного катализатора облегчает фазовые переходы  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \leftrightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \leftrightarrow \text{FeO} \leftrightarrow \text{Fe}$  в процессе ОДЭ с участием  $\text{CO}_2$  и позволяет реактивировать поверхность каталитической системы при температуре реакции в отличие от оксидных носителей.

### **Личный вклад автора.**

Автором были проведены все экспериментальные работы, включая сбор установок по ОДЭ для работы под давлением, проведение всех каталитических экспериментов, а также приготовление катализаторов. Написан литературный обзор, проведены обработка и обсуждение материалов, полученных в сотрудничестве с Центром коллективного пользования МГУ, Отделом структурных исследований ИОХ РАН и НИЦ «Курчатовский институт». На основе полученных экспериментальных данных представлены доклады на научных конференциях и опубликованы статьи.

### **Апробация работы и публикации.**

Основные результаты диссертации были представлены на XII Европейском конгрессе по катализу «EuropaCat-XII» "Катализ: сбалансированное использование ископаемых и возобновляемых ресурсов" (Казань, 2015), на VIII Научно-практической конференции «Сверхкритические флюиды: фундаментальные основы, технологии, инновации» (Зеленоградск, 2015), на V Российской конференции (с

международным участием) «Актуальные проблемы нефтехимии» (Звенигород, 2016), на III Российском конгрессе по катализу «РОСКАТАЛИЗ» (Нижний Новгород, 2017), на X Научно-практической конференции «Сверхкритические флюиды: фундаментальные основы, технологии, инновации» (Ростов-на-Дону, 2019).

По материалам работы опубликовано 4 статьи в профильных рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК, и 5 публикаций в сборниках тезисов докладов на научных конференциях.

### **Структура и объем работы.**

Диссертация состоит из введения, 3 глав (литературный обзор, экспериментальная часть, результаты и обсуждение), выводов и списка литературы. Работа изложена на 114 стр., содержит 41 рис., 1 диаграмму и 19 табл., список литературы состоит из 193 библиографических ссылок.



## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность представленной темы диссертации, сформулированы основные цели и задачи исследования, отражены научная значимость, личный вклад автора, а также новизна исследования.

**Глава 1** диссертации содержит обзор литературы, который состоит из двух частей. В первой части представлены современные данные о промышленных методах получения низших олефинов, а также описаны возможные альтернативы: окислительная конденсация метана, дегидратация этилового спирта, катализ в сверхкритических условиях. Кратко рассмотрены основные каталитические системы и параметры указанных процессов. Вторая часть Главы 1 посвящена окислительному дегидрированию углеводородов. Детально рассмотрен процесс каталитического ОДЭ с использованием  $N_2O$ ,  $O_2$  и  $CO_2$  в качестве окислителей.

При рассмотрении ОДЭ с  $O_2$  особое внимание уделено описанию  $MoVNbTeO$  катализатора, как наиболее активной и селективной системы. Описаны основные проблемы, возникающие при её использовании.

При описании ОДЭ с использованием  $CO_2$  в качестве окислителя рассмотрены нанесенные системы на основе оксидов Cr, Ga и Co, а также Au-содержащие металлические катализаторы. Выявлены наиболее активные и селективные каталитические системы.

**Глава 2** посвящена описанию реагентов, физико-химических методов, методик проведения каталитических экспериментов и приготовления катализаторов, использованных в диссертационной работе. Объект исследования – этан, рассмотренный в процессе каталитического дегидрирования с использованием кислорода и диоксида углерода в качестве окислителей на оксидных катализаторах. Процесс проводили на установке проточного типа при давлениях 1-100 атм в температурном диапазоне 230-750 °С (в зависимости от окислителя, давления и исследуемого катализатора).

Для исследования химического и электронного состояния атомов на поверхности катализаторов использовали метод РФЭС. Рентгеновские фотоэлектронные спектры регистрировались на спектрометре Kratos Axis Ultra DLD.

Энергия пропускания – 160 эВ (обзорный), 40 эВ (отдельные линии).  
Использовалось монохроматическое излучение Al-K $\alpha$  с энергией E = 1486,6 эВ.

ИК-спектроскопические исследования проводили при комнатной температуре на Фурье–спектрометре Bruker Alpha, в диапазоне частот 1100-400 см<sup>-1</sup> с разрешением 4 см<sup>-1</sup>.

Электронные микрофотографии поверхностей образцов были получены на сканирующем электронном микроскопе «JEOL JSM-6390LA» производства фирмы JEOL Ltd. Образец наносился на двухсторонний углеродный электропроводящий скотч. В зависимости от структуры и материала образца выбиралось ускоряющее напряжение (от 0,5 до 30 кВ), а также рабочая дистанция (8–25 мм). Спектры энергодисперсионного рентгеновского микроанализа регистрировались при помощи приставки EDS при ускоряющем напряжении 20 кВ.

Кристалличность и фазовый состав исходных и отработанных катализаторов определяли с помощью рентгенофазового анализа на приборе ДРОН-2 (навеска образца 80 мг; 2 $\theta$  от 10 до 40°). Образцы стали исследовали методом порошковой дифракции на станции синхротронного излучения (СИ) «Белок» методом «на отражение». Использован двумерный детектор MAR CCD (2048x2048).

Продукты реакции анализировались методом газовой хроматографии на хроматографах ЛХМ–80 с детекторами по теплопроводности с использованием двух набивных колонок: PorapakQ для анализа углеводородов и CO<sub>2</sub>; с цеолитом СаА (5Å) для анализа O<sub>2</sub>, СО и H<sub>2</sub>.

Зависимость скорости поглощения водорода в режиме термопрограммируемого восстановления (ТПВ) катализаторов регистрировали на лабораторной установке КЛ-1 (Россия). Восстановление осуществляли смесью газов 5 % H<sub>2</sub>/Ar со скоростью потока 20 мл/мин до температуры 800 °С. Скорость линейного нагрева реактора составляла 10°С/мин. Химические превращения в катализаторах в процессе восстановления исследовали магнитометрическим методом в условиях *in situ*. Образец катализатора массой 50 мг помещали между двумя газопроницаемыми мембранами из пористого кварца в проточный кварцевый микрореактор, являющийся измерительной ячейкой вибрационного магнитометра. Восстановление проводили в токе водорода 50 мл/мин при скорости нагрева 8 °/мин

до 600 °С и выдерживали при этой температуре 30 мин. Затем охлаждали реактор до комнатной температуры, фиксируя изменения намагниченности с частотой 1 Гц при внешнем поле 3 кЭ. Таким образом, были получены зависимости намагниченности от температуры для восстановленных катализаторов, представляющие собой термомагнитные кривые.

В **Главе 3** представлены результаты экспериментов, а также их обсуждение, изложенные в двух разделах.

На сегодняшний день основным методом получения этилена в промышленности остаётся паровой крекинг нефти и этана. Процесс проводят при температурах выше 800 °С. Снижение температуры процесса за счет использования окислителя и катализаторов при сохранении высокой производительности по олефину является важной задачей для промышленности.

В этой связи **раздел 3.1.** посвящен описанию газофазных и гетерогенных процессов, протекающих при дегидрировании этана диоксидом углерода, в близком к промышленному температурном диапазоне 650-750 °С. В таблице 1 представлены результаты по газофазному дегидрированию этана. Проведена оценка влияния времени пребывания в горячей зоне реагентов, температуры, химического состава материала реактора на конверсию этана и диоксида углерода в газовой фазе.

**Таблица 1. Результаты по дегидрированию этана в кварцевом и стальных реакторах**

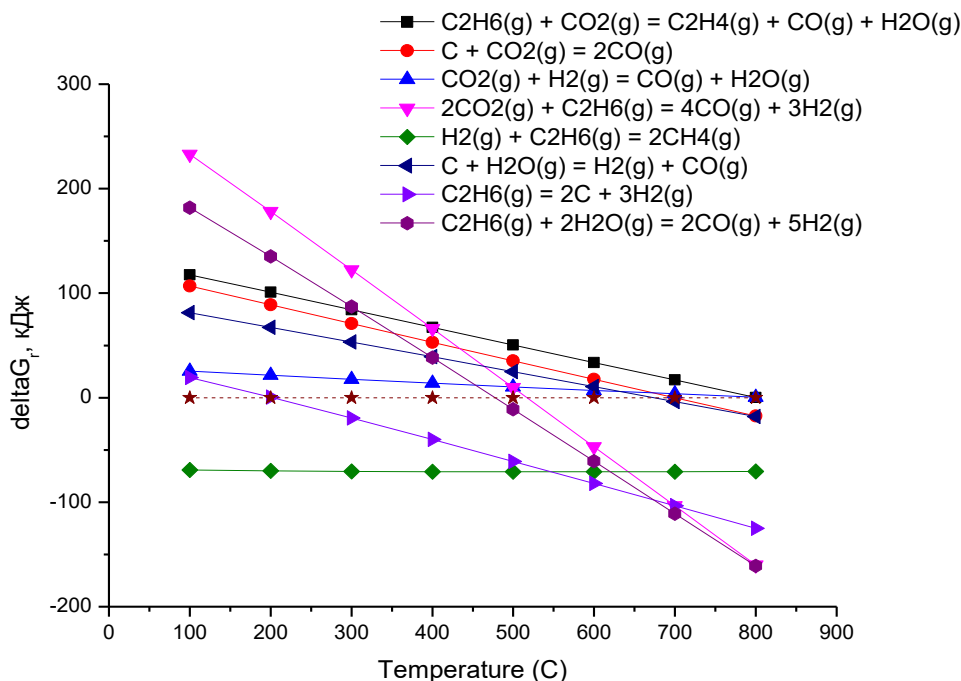
Реактор	Объём реакционной зоны, мл	Время пребывания в горячей зоне, с	Температура, °С	K(CO <sub>2</sub> ), %	K(C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> ), %	S(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ), %	S(CH <sub>4</sub> ), %
Кварцевый	10	12	650	0	2	99	1
			700		11	93	7
			750		45	85	15
	6	7	650	0	1	99	1
			700		9	95	5
			750		28	89	11
	3.3	4	650	0	1	99	1
			700		7	96	4
			750		25	90	10
Марка стали AISI 316	10	12	650	1	3	96	4
			700	3	18	93	7
			750	57	62	32	68
	3.3	4	650	1	1	97	3
			700	2	8	95	5
			750	42	42	36	64
Марка стали 12X18H10T	10	12	650	16	40	87	13
			700	36	68	51	49

( $v(\text{C}_2\text{H}_6) = 20$  мл/мин;  $v(\text{CO}_2) = 30$  мл/мин; 1 атм).

При проведении процесса в кварцевом реакторе  $\text{CO}_2$  не вступает во взаимодействие с этаном, а основными продуктами являются этилен, метан и водород. Следовательно, в этом случае наблюдается протекание реакции прямого дегидрирования этана. Увеличение времени пребывания реагентов при  $750\text{ }^\circ\text{C}$  в горячей зоне реактора с 4 до 12 с (путём увеличения реакционного объёма) способствует росту конверсии этана с 25 до 45 %, соответственно.

При проведении подобных экспериментов в стальных реакторах наблюдалась иная картина. В первую очередь, стоит обратить внимание на вовлечение  $\text{CO}_2$  в процесс дегидрирования этана, причем конверсия диоксида углерода была значительно выше в реакторе, изготовленном из стали марки 12X18H10T. В данном реакторе уже при  $650\text{ }^\circ\text{C}$  удается достичь 40 % конверсии этана при селективности по этилену 87 %. При переходе к  $700\text{ }^\circ\text{C}$  конверсия по углеводороду близка к 70 %, однако селективность по олефину составляет всего 51 %. При использовании реактора, изготовленного из стали марки AISI 316, конверсия  $\text{CO}_2$  составляет 1-2 %, при этом конверсия этана не превышает 10 % в температурном диапазоне  $650\text{-}700\text{ }^\circ\text{C}$ . При переходе к  $750\text{ }^\circ\text{C}$  наблюдается резкое увеличение конверсий этана и диоксида углерода, однако при этом также значительно снижается селективность по этилену, что, согласно термодинамическим расчетам (рис. 1), может говорить о вовлечении в процесс ОДЭ ряда реакций:





**Рис. 1.** Расчет  $\Delta G_r$  возможных реакций в процессе ОДЭ, как функций температуры.

Как видно из представленных данных на рис. 1, с ростом температуры число возможных газофазных реакций значительно увеличивается. Причем все побочные процессы оказываются термодинамически более выгодными по сравнению с ОДЭ и ДЭ. Поэтому дальнейшие эксперименты было целесообразно проводить при температурах, не превышающих 700 °С.

Основываясь на результатах ОДЭ, полученных при использовании реактора, изготовленного из стали марки 12Х18Н10Т, предложено провести поиск каталитических систем среди Fe-Cr нанесенных катализаторов.

**В п. 3.1.2.** описаны каталитические эксперименты по ОДЭ с использованием  $CO_2$  в качестве окислителя, целью которых было синтезировать и проанализировать Fe-Cr оксидные каталитические системы. Наилучшим по соотношению конверсия/селективность среди исследованных катализаторов ОДЭ оказался образец Fe-Cr/ $ZrO_2$  (табл. 2). Однако стоит отметить, что все проанализированные образцы, приготовленные по литературным методикам, необратимо дезактивировались со временем в результате зауглероживания поверхности. Именно природа носителя влияет на протекание побочных реакций, в частности инициирует образование тяжелых и ароматических углеводородов. В связи с низкой селективностью по

этилену всех рассмотренных выше каталитических систем был проведен поиск других возможных носителей для процесса ОДЭ.

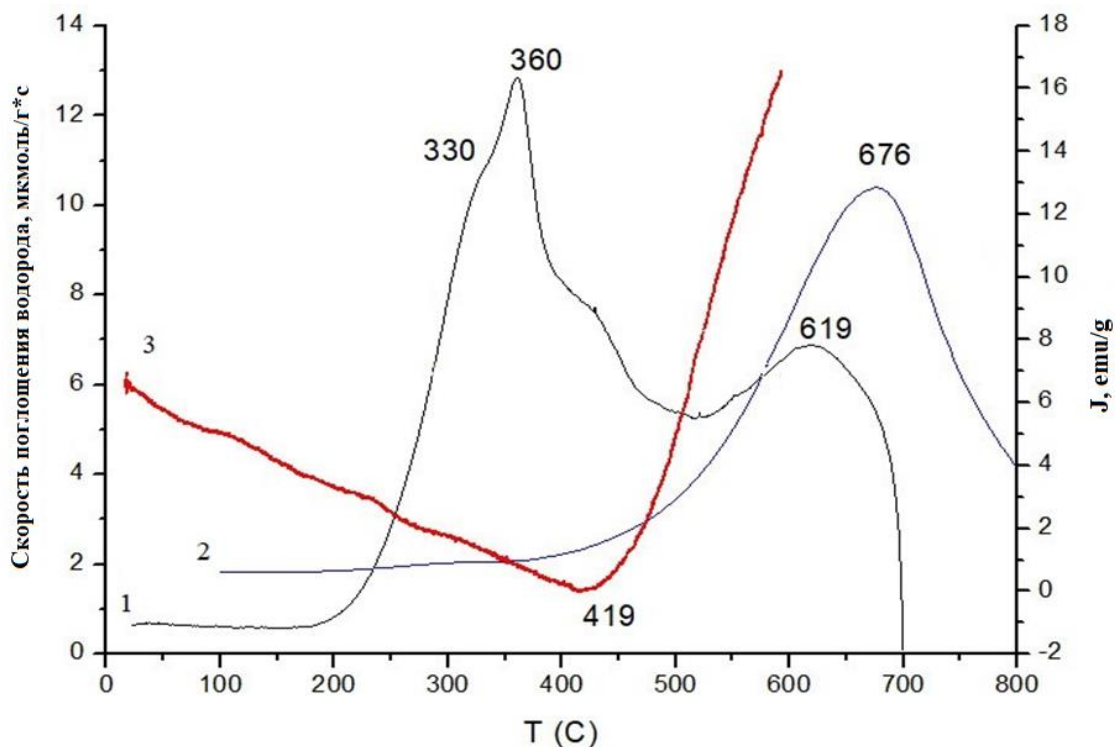
**Таблица 2.** Результаты по ОДЭ с использованием  $\text{CO}_2$  в качестве окислителя

Кат-р	Т, °С	X ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ), %	S, %			X ( $\text{CO}_2$ ),%
			$\text{C}_2\text{H}_4$	$\text{CH}_4$	C+аром.	
Ga/HZSM	650	70	4	2	94	48
Fe/HZSM		39	10	0	90	28
Fe-Cr/ $\text{ZrO}_2$		33	39	2	59	19
Fe-Cr/ $\text{SiO}_2$		12	27	0	73	6
Cr/ $\text{Al}_2\text{O}_3$		15	17	0	83	6
Fe-Cr/ $\text{Al}_2\text{O}_3$		12	18	0	82	12

( $v(\text{C}_2\text{H}_6) = 20$  мл/мин;  $v(\text{CO}_2) = 30$  мл/мин; 1 атм, кварцевый реактор).

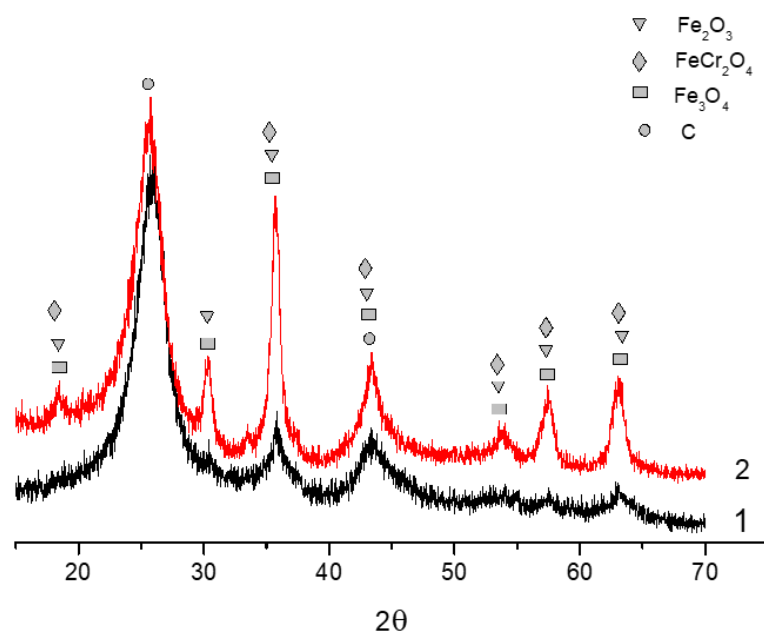
В п. 3.1.3. представлены результаты ОДЭ на оксидном Fe-Cr катализаторе на углеродном носителе – Сибуните. Сибунит, представляющий собой микрокристаллическую графитоподобную форму углерода, в отличие от всех других рассмотренных нами носителей, является сильным восстановителем в топохимических реакциях. При формировании и активации Fe-содержащих на углеродном носителе катализаторов облегчены фазовые переходы  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \leftrightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \leftrightarrow \text{FeO} \leftrightarrow \text{Fe}$ , что подтверждается данными ТПВ, РФЭС и РФА.

На рис. 2 представлены результаты ТПВ анализа совместно с данными по намагниченности Fe-Cr/C катализатора.



**Рис. 2.** Кривая ТПВ для катализатора Fe-Cr/C (1) и носителя-Сибунита (2), а также зависимость намагниченности (J) Fe-Cr/C от температуры (3)

Из представленных графиков видно, что Сибунит не является нейтральным к действию водорода при температурах выше 400 °С и подвергается гидрированию в метан, что соответствует широкому пику в диапазоне температур 370-850 °С с максимумом при 676 °С. На профиле ТПВ катализатора Fe-Cr/C наблюдается два пика. Равномерное падение намагниченности в диапазоне температур 20-420 °С свидетельствует о переходе магнетита  $Fe_3O_4$ , являющегося ферромагнетиком, в вюстит  $FeO$ . Несколько плеч у первого пика на кривой ТПВ вероятно связано с наличием в катализаторе и другой фазы ( $Fe_2O_3$ ), не обладающей магнитными свойствами, но также восстанавливаемой в температурном диапазоне 200-500 °С. Последующий рост намагниченности отражает процесс образования металлического железа. Второй пик с максимумом 619 °С соответствует, по-видимому, гидрогенизации углеродного носителя со смещением в сторону низких температур по сравнению с чистым носителем ( $T=676$  °С). Это связано с каталитическим эффектом Fe-содержащих активных центров на процесс гидрогенизации Сибунита. При этом потеря массы катализатора после реакции не превышала 5 % (за 12 часов).

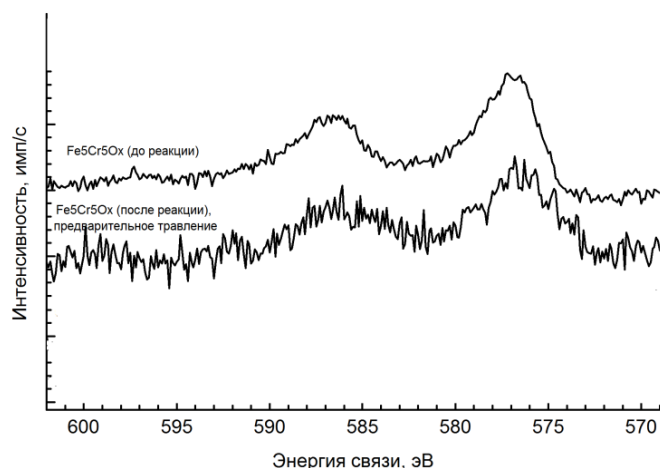


**Рис. 3.** Дифрактограммы Fe-Cr/C катализатора до (1) и после (2) реакции при 650°C, реактивированного в потоке  $\text{CO}_2$  (● – максимумы, принадлежащие фазам Сибунита; □ – магнетит, ▼ – гематит, ◇ – хромит железа (II))

Данные, полученные методом РФА, могут свидетельствовать о наличии в составе катализатора таких фаз, как магнетит, гематит и хромита железа (II)  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  (рис. 3). При этом образец после реакции был предварительно реактивирован в потоке  $\text{CO}_2$ . Как видно из сравнения дифрактограмм катализатора до и после реакции, в процессе ОДЭ не происходит изменения состава фаз, однако наблюдается увеличение интенсивности рефлексов, соответствующих оксидным фазам, что связано с ростом кристалличности образцов.

Данные об электронном состоянии атомов хрома на поверхности исследуемого катализатора, полученные методом РФЭС, представлены на рис. 4.





**Рис. 4.** Линия Cr<sub>2p</sub> спектров РФЭС высокого разрешения исследованных образцов.

Спектры РФЭС Cr<sub>2p</sub> представлены в виде дублета широких линий с плохо выраженной структурой и с энергией связи компоненты Cr<sub>2p<sub>3/2</sub></sub> около 577,0 эВ. Такая энергия связи является типичной для трехвалентных соединений хрома. Данные РФЭС по электронным состояниям железа представлены в табл. 3.

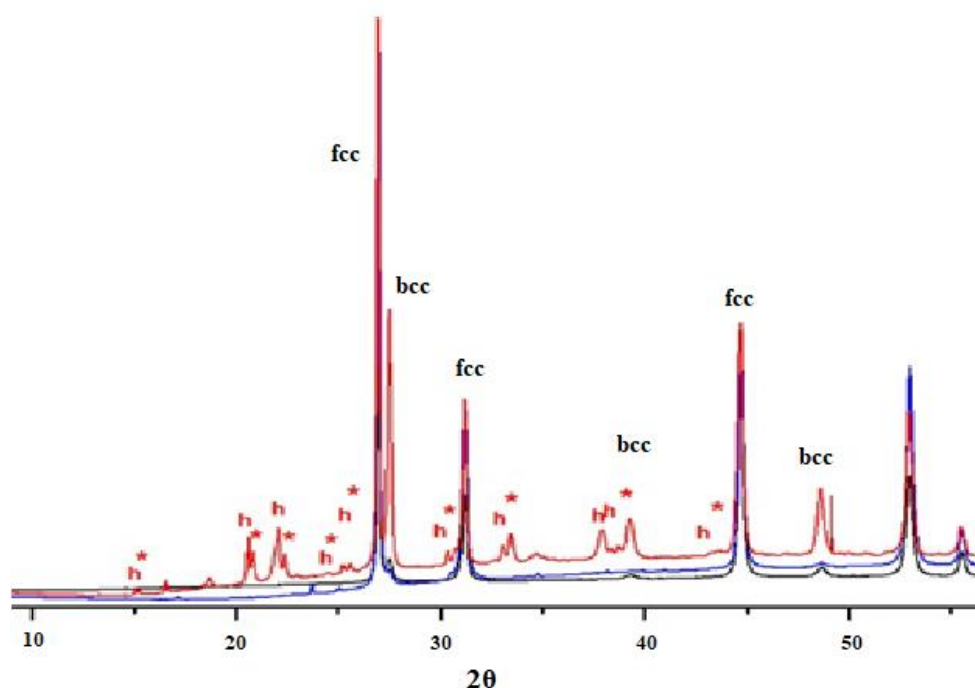
**Таблица 3.** Процентные соотношения различных форм железа  $\chi(\text{Fe})$  на поверхности исследованных образцов катализаторов Fe-Cr/C по данным РФЭС.

Образцы	$\chi(\text{Fe}), \%$		
	Fe <sup>0</sup>	Fe <sup>+2</sup>	Fe <sup>+3</sup>
Исходный	–	67	33
После реакции при 650°C в течение 1 ч	34	66	–

В спектре образца Fe-Cr/C после реакции, предварительно обработанного ионным пучком аргона, при 650 °С наблюдаются линии, характерные для состояний железа в степенях окисления 0 и +3. В спектре образца до реакции линии, соответствующие Fe<sup>0</sup>, отсутствуют, но имеются линии Fe<sup>+3</sup>. Таким образом, основываясь на данных РФЭС, можно предположить, что ключевую роль в ОДЭ играют фазы, содержащие в своем составе Fe<sup>3+</sup>.

Для более детального изучения состава фаз активных в ОДЭ, образцы стальных трубок реактора марки 12Х18Н10Т, в котором удалось достичь высоких конверсий и селективности по этилену (табл. 1), исследовали методом порошковой дифракции.

Дифрактограммы исходной стальной трубки (1), конца (2) и центра (3) стального реактора изображены чёрным, синим и красным цветом, соответственно, на рис.5.



**Рис. 5.** Дифрактограммы образцов стального реактора 12X18N10Т (чёрный – исходная стальная трубка, синий – конец реактора, красный – центр реактора)

Наиболее сильные пики стали соответствуют ГЦК решётке (аустенит) и ОЦК решётке (феррит). На рисунке эти пики помечены fcc и bcc. Принципиальным отличием дифрактограмм образцов 1, 2 от 3 является наличие на последней пиков фаз Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (помечены буквой h и \*). Эти фазы изоструктурны и имеют ромбоэдрическую решётку (пр. гр. R-3c). Также можно отметить значительно большее количество ОЦК-фазы для образца №3 по сравнению с двумя другими. Таким образом, при сопоставлении данных по Fe-Cr/C катализатору и стальным реакторам установлено, что активными в процессе ОДЭ являются фазы Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, а также Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

В таблице 4 представлены результаты каталитических экспериментов на Fe-Cr/C катализаторе.

**Таблица 4.** Результаты по ОДЭ на Fe-Cr/C катализаторе

T, °C	X(C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> ), %	X(CO <sub>2</sub> ), %	Мол. содержание продуктов, %*				S, %	
			CO	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	CO
650	12	19	52	7	18	23	80	20
700	18	30	45	8	22	25	82	18
750	43	40	40	10	16	34	52	48

\*без учета воды;  $v(\text{C}_2\text{H}_6)=25$  мл/мин;  $v(\text{CO}_2)=21$  мл/мин; кварцевый реактор (внутренний диаметр – 0,55 см; длина – 50 см;  $m_{\text{кат}}=1$  г)

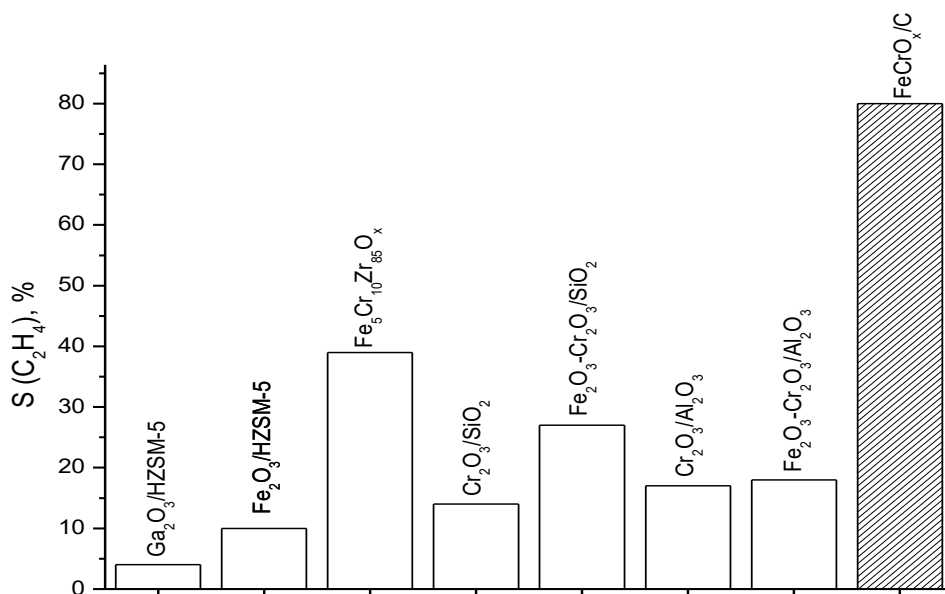
Наряду с реакцией прямого дегидрирования этана за счет активации CO<sub>2</sub> катализатором протекает также реакция ОДЭ, в которой в качестве окислителя выступает CO<sub>2</sub>. Соотношение водород/этилен выше единицы указывает на то, что часть этана подвергается глубокому дегидрированию по реакции (6), а также взаимодействует с H<sub>2</sub>O и CO<sub>2</sub> с образованием CO и H<sub>2</sub> (3). Причем при 750 °C количество H<sub>2</sub> более чем в 2 раза превышает количество C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, что говорит об увеличении вклада указанных реакций в суммарный процесс. Высокое содержание CO в продуктах объясняется образованием окиси углерода по реакциям 2, 3, 5 и 7. Стоит отметить, что обнаруженный в продуктах метан образуется при гидрировании CO<sub>2</sub>. Данный факт установлен в серии экспериментов по гидрированию CO<sub>2</sub> (табл. 5).

**Таблица 5.** Результаты по гидрированию CO<sub>2</sub> на Fe-Cr/C катализаторе

T, °C	X(CO <sub>2</sub> ), %	S(CO), %	S(CH <sub>4</sub> ), %
500	30	94	6
600	54	43	57

$v(\text{H}_2)=20$  мл/мин;  $v(\text{CO}_2)=20$  мл/мин; кварцевый реактор (внутренний диаметр – 0,55 см; длина – 50 см,  $m_{\text{кат}}=1$  г)

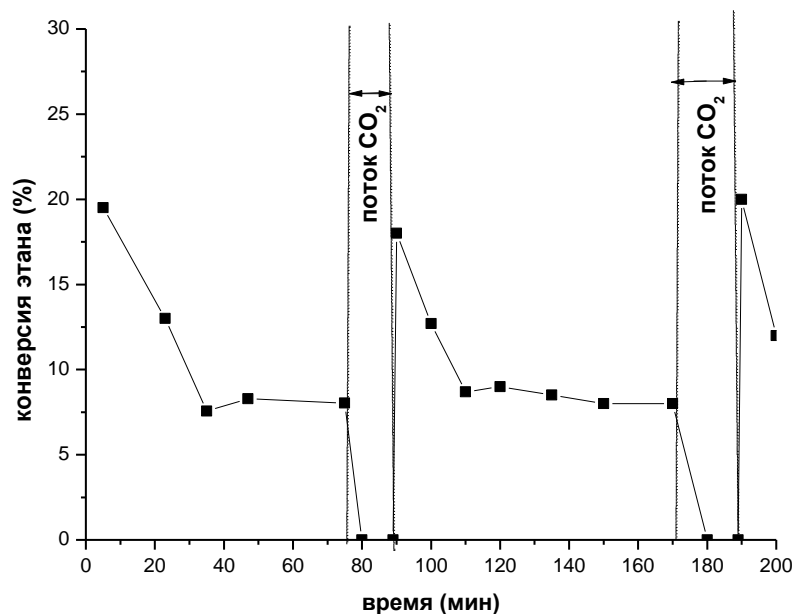
Сравнение селективностей полученных по литературным методикам катализаторов и впервые синтезированного Fe-Cr/C представлено на диаграмме 1.



**Диаграмма 1.** Сравнение селективностей катализаторов в ОДЭ диоксидом углерода ( $v(\text{C}_2\text{H}_6)=25$  мл/мин;  $v(\text{CO}_2)=21$  мл/мин; кварцевый реактор (внутренний диаметр – 0,55 см; длина – 50 см,  $m_{\text{кат}}=1$  г, 1 атм,  $T=650^\circ\text{C}$ )

Отличительной особенностью Fe-Cr/C катализатора является высокая селективность и способность к регенерации в потоке  $\text{CO}_2$  в течение длительных каталитических экспериментов.

Данные по реактивации катализатора представлены на рис. 6. Сначала в течение 80 минут через активированный катализатор пропускали смесь  $\text{C}_2\text{H}_6/\text{CO}_2=1/1$  при температуре  $650^\circ\text{C}$ , затем в течение 10 минут подавали чистый  $\text{CO}_2$ . Далее цикл повторяли.



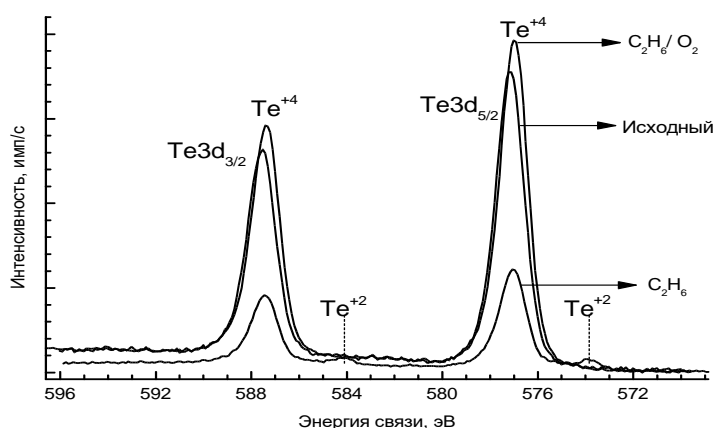
**Рис. 6.** Реактивация Fe-Cr/C катализатора в потоке CO<sub>2</sub>. ( $V_{кат}=1 \text{ см}^3$ ;  $P=1 \text{ атм}$ ;  $T=650^\circ\text{C}$ ).

Как следует из данных, полученных методами РФА и РФЭС, до реакции катализатор содержит оксид Fe(II, III) и оксид хрома (III). В начальный момент времени (рис. 6) конверсия этана максимальна и достигает 20 %, затем резко снижается до 12 %. Такое поведение катализатора может быть связано как с восстановлением Fe(+3), так и частичным зауглероживанием активных центров. При пропускании CO<sub>2</sub> через реактор наблюдалось образование CO. Следовательно, протекает обратный процесс  $\text{Fe}(0) \rightarrow \text{Fe}(+2) \rightarrow \text{Fe}(+3)$ , а также, основываясь на термодинамических данных, возможно протекание реакции Будуара-Белла (1). При этом разница масс образцов до катализа и после не превышала 5%. Изменений в составе фазы Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> после реакции не наблюдалось.

Таким образом, установлено, что при проведении ОДЭ диоксидом углерода на Fe-Cr/C катализаторе удается не только достичь селективности по этилену до 80 %, но и реактивировать катализатор в потоке CO<sub>2</sub> при температуре реакции. Выбрав наилучшую по соотношению конверсия/селективность каталитическую систему для ОДЭ диоксидом углерода, дальнейшее исследование процесса ОДЭ целесообразно проводить с использованием O<sub>2</sub> в качестве окислителя.

**Раздел 3.2.** посвящен ОДЭ кислородом на  $\text{MoVNbTeO}$  катализаторе. Ключевой проблемой при использовании данной высокоселективной и активной каталитической системы является её низкая термостабильность.

В связи с этим **п. 3.2.1.** посвящен исследованию стабильности работы смешанного оксидного катализатора  $\text{MoVNbTeO}$  в реакции окислительного дегидрирования этана (соотношение  $\text{C}_2\text{H}_6:\text{O}_2 = 3:1$ ) в реакторе проточного типа при температурах 340–400 °С, давлении 1 атм и объемной скорости подачи смеси 800 ч<sup>-1</sup>. При 340 °С селективность образования этилена составляет 98 %, однако конверсия этана при данной температуре всего 6 %. С ростом температуры до 400 °С степень превращения этана возрастает до 37 %, при этом селективность по этилену снижается до 85 %. С использованием физико-химических методов (РФЭС) установлено, что недостаток окислителя в реакционной смеси приводит к необратимым изменениям катализатора, снижению активности и селективности. Повышение температуры реакции до 400 °С способствует восстановлению теллура этаном со степени окисления +4 до нульвалентного состояния с последующей его сублимацией и разрушением каталитически активной и селективной фазы (рис. 7).



**Рис. 7.** Te3d РФЭС спектр образца  $\text{MoVTeNbO}$  до и после обработки  $\text{C}_2\text{H}_6$  и  $\text{C}_2\text{H}_6/\text{O}_2$

Для того чтобы избежать работы со смесями  $\text{C}_2\text{H}_6:\text{O}_2$ , а также предотвратить длительную работу катализатора при недостатке окислителя, предложено использовать периодический режим с отдельной подачей реагентов.

В **п. 3.2.2.** описаны результаты по ОДЭ в этилен на смешанном оксидном катализаторе  $\text{MoVNbTeO}$  в периодическом режиме. Селективность по этилену в данном режиме ОДЭ практически не изменяется на протяжении всей реакции и достигает значений выше 80 % при 360-400°С, что сопоставимо с селективностью,

полученной при совместной подаче реагентов. Конверсия же этана в начальные времена реакции выше, что делает этот режим эффективным при малых временах цикла, предотвращающих также восстановление компонентов катализатора с необратимой дезактивацией субстратом (табл. 6).

**Таблица 6.** Сравнение режимов ОДЭ

Режим	Температура, °С	Конверсия этана, %	Конверсия кислорода, %	Селективность по этилену, %
Периодический *	360	16	-	91
	380	40	-	85
	400	49	-	83
Совместная подача реагентов	360	20	72	92
	380	34	88	88
	400	37	99	85

\*Значение конверсии указано для времени  $t=40$  с, где  $t$  – это время от начала подачи этана

В ходе экспериментов в периодическом режиме также предложен метод оценки количества кислорода, участвующего в реакции ОДЭ. Реактор, загруженный катализатором  $\text{MoVTeNbO}$ , нагревали в потоке азота до необходимой температуры (360, 380 или 400 °С). После этого осуществлялась отдельная подача газов:

воздух (3 мин) → азот (5 мин) → этан ( $t$  мин) → азот → новый цикл.

Каждый цикл начинался с подачи воздуха. Затем для удаления содержащегося в газовой фазе кислорода через реактор пропускали азот, пока на хроматограмме не исчезал сигнал от кислорода. После этого в систему подавали этан и выполняли хроматографический анализ продуктов, изменяя время прохождения углеводорода через систему. Анализ проводили до момента времени  $t$ , когда конверсия этана становилась близкой к нулю, т.е. до полного израсходования активного кислорода. Полученные зависимости для  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$  и  $\text{C}_2\text{H}_6$  были проинтегрированы, и из этих данных было рассчитано количество активного кислорода при разных температурах. Установлено, с увеличением температуры реакции растёт реакционная способность кислорода. Вовлеченность последнего в процесс ОДЭ достигает 0,6 ммоль/г при 400

°С, что составляет порядка 1 % от общего количества кислорода, содержащегося в MoVNbTeO катализаторе.

Ещё одним способом избежать дезактивации MoVNbTeO катализатора является снижение температуры процесса ОДЭ за счет увеличения давления.

**Раздел 3.3.** содержит описание результатов экспериментов по ОДЭ с O<sub>2</sub> в диапазоне давлений 1-100 атм на MoVNbTeO катализаторе.

В таблице 7 представлены результаты по ОДЭ при атмосферном и повышенном давлениях.

**Таблица 7.** Зависимость конверсий и селективностей процесса ОДЭ от давления

Давление, атм	Конверсия этана, %	Конверсия кислорода, %	Потребление кислорода, мол.%		Селективность, %		Производительность по этилену, г/ч <sup>-1</sup> кг <sub>кат</sub>
			C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	
1	1	1	100	0	100	0	12
20	6	9	90	10	97	3	40
40	7	10	84	16	95	5	75
60	9	14	82	18	94	5	172
80	11	18	77	23	92	8	214
90	13	21	72	28	90	10	252
100	15	26	68	32	88	12	288

(P = 1 атм, v=1600 ч<sup>-1</sup>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>:O<sub>2</sub>=75:25; P=20–100 атм, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>:O<sub>2</sub>:N<sub>2</sub>=31:23:46, v=1000-2400 ч<sup>-1</sup>)

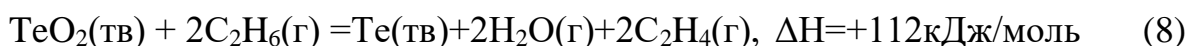
Как видно из представленных данных, при 1 атм процесс инициируется при температуре 280 °С, однако конверсия по этану в данном случае составляет порядка 1 %. Как было показано ранее, при атмосферном давлении активность MoVNbTeO каталитических систем значительно возрастает при переходе к температурам 360–400 °С, однако при этом наблюдается постепенная дезактивация катализатора. Использование повышенных давлений позволило снизить температуру ОДЭ.

Уже при 20 атм удаётся увеличить конверсию этана до 6 %. С повышением давления постепенно растёт конверсия этана, которая при 100 атм достигает 15 %. Производительность по этилену с ростом давления также растёт и достигает значения 288 г/ч<sup>-1</sup>·кг<sub>кат</sub> при 100 атм, которое превосходит значение производительности при атмосферном давлении и температуре 360°С (240 г/ч<sup>-1</sup>·кг<sub>кат</sub>). При этом конверсия кислорода при давлениях 20-100 атм не превышает 30%.



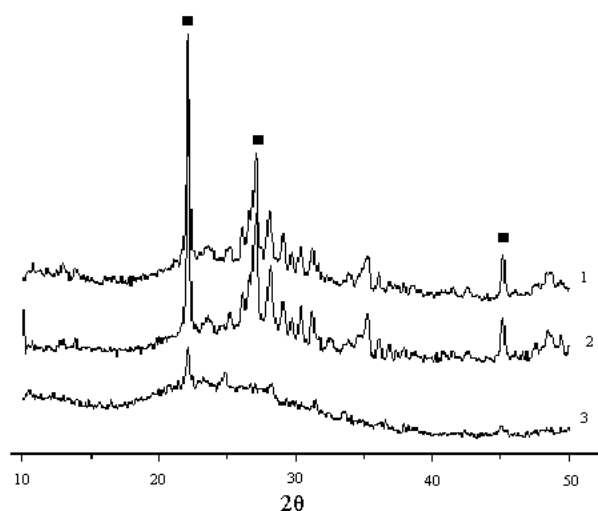
Стоит также отметить, что потребление кислорода, расходуемого на селективное окисление этана до этилена, снижается с 90 % при 20 атм до 68 % при 100 атм.

Анализ термодинамики реакции ОДЭ и топохимических реакций, протекающих в катализаторе, устанавливает параметры достижения высокой эффективности процессинга ОДЭ путем снижения реакционной температуры и увеличения давления. Как отмечалось ранее, дезактивация катализатора обусловлена разрушением сформированной активной фазы М1 при атмосферном давлении. В условиях реакции ОДЭ происходит восстановление ионов теллура углеводородом при недостатке окислителя по реакции:



Так как данный процесс осуществляется с увеличением объёма, то увеличение общего давления в системе способствует смещению равновесия реакции (8) влево. Снижение температуры ОДЭ также сохраняет целостной активной фазой катализатора. С другой стороны, при увеличении давления значительно возрастает поверхностная концентрация реагентов, активация селективного кислорода через растворение в объемной оксидной фазе, что значительно увеличивает скорость их взаимодействия. Это, в свою очередь, позволяет снизить температуру ОДЭ и избежать образования продуктов полного окисления этана.

На рисунке 8 приведены данные РФА исследованных исходного образца и катализаторов, экспонированных в течение 6 часов в реакции ОДЭ при давлении 100 атм и температурах 280 °С и 400 °С.



**Рис. 8.** Дифрактограммы катализатора  $\text{MoVNbTeO}_x$  (■ – фаза М1): 1 – до реакции, 2 – после реакции при 280 °С и 100 атм, 3 – после реакции при 400 °С и 100 атм ( $\text{C}_2\text{H}_6:\text{O}_2=3:2$ ,  $V=2400 \text{ ч}^{-1}$ , 6 часов).

Обнаружено, что состав фаз образцов до реакции и использованного при температуре 280 °С и давлении 100 атм практически идентичны. В спектрах РФА катализатора после реакции при 400 °С отмечено резкое снижение интенсивности рефлексов при значениях  $2\theta$  равных 22.18, 27.18 и 45.18, характерных активной фазе М1. Образование рентгеноаморфной фазы в результате протекания ОДЭ на катализаторе в данных жестких условиях свидетельствует о необратимом разрушении активной оксидной фазы. Аналогичное явление разрушения каталитически активной фазы наблюдается и при эксплуатации катализатора при атмосферном давлении и температурах реакции выше 360 °С. Таким образом, повышение общего давления процесса ОДЭ приводит к снижению температуры реакции и сохранению активности катализатора  $\text{MoVNbTeO}$  длительное время.

## **Основные результаты и выводы:**

1. Впервые синтезирован высокоселективный Fe-Cr/C оксидный катализатор ОДЭ диоксидом углерода. Показано, что в отличие от всех прочих исследованных Fe-Cr нанесенных систем, катализатор Fe-Cr/C является высокоселективным по этилену ( $S_{C_2H_4} > 80 \%$ ) и способен к регенерации посредством периодического пропускания  $CO_2$  при температуре выше  $650 \text{ }^\circ C$  по реакции Будуара-Белла.
2. Установлено, что благодаря сильным восстановительным свойствам углерод подложки облегчает фазовые переходы в активных железо-хромовых кластерах  $Fe_2O_3 \leftrightarrow Fe_3O_4 \leftrightarrow FeO \leftrightarrow Fe$ , что подтверждается результатами ТПВ анализа совместно с магнитным методом и РФА.
3. Показано, что недостаток кислорода при ОДЭ на MoVNbTeO катализаторе приводит к необратимым изменениям катализатора, снижению активности и селективности. Повышение температуры реакции до  $400^\circ C$  способствует восстановлению теллура этаном со степени окисления +4 до нульвалентного состояния с последующей его сублимацией и разрушением каталитически активной и селективной фазы M1.
4. Установлено, что периодический режим подачи реагентов в ОДЭ кислородом на MoVNbTeO катализаторе эффективен при малых временах цикла, предотвращающих также восстановление компонентов катализатора с необратимой дезактивацией субстратом.
5. Установлено, что реализация процесса ОДЭ кислородом при температурах ниже  $300^\circ C$  и давлениях 1-100 атм обеспечивает неизменность активной фазы M1 катализатора MoVNbTeO.

## Список публикаций

1. Мишанин И.И. Деактивация смешанного оксидного катализатора состава Mo–V–Te–Nb–O в реакции окислительного дегидрирования этана // Мишанин И.И., Каленчук А.Н., Маслаков К.И., Лунин В.В., Коклин А.Е., Финашина Е.Д., Богдан В.И. // *Журнал физической химии*. – 2016. – Т.90(6). – С. 855-859.
2. Мишанин И.И. Окислительное дегидрирование этана на оксидном Mo–V–Nb–Te–O катализаторе в циклическом режиме // Мишанин И.И., Каленчук А.Н., Маслаков К.И., Лунин В.В., Коклин А.Е., Финашина Е.Д., Богдан В.И. // *Кинетика и катализ*. – 2017. – Т.58(2). – С. 170-175.
3. Мишанин И.И. Окислительное дегидрирование этана в этилен диоксидом углерода на нанесенных катализаторах Ga, Fe и Cr // Мишанин И.И., Зизганова А.И., Богдан В.И. // *Известия академии наук. Серия химическая*. – 2018. – №6. – С. 1031-1034.
4. Mishanin I.I. Advantages of ethane oxidative dehydrogenation on MoVNbTeO<sub>x</sub> catalyst under elevated pressure // Mishanin I.I., Bogdan V.I. // *Mendeleev Communications*. – 2019. – V. 29. – P. 455-457.
5. Мишанин И.И. Влияние сверхкритических условий на закономерности окислительного дегидрирования этана на Mo–V–Te–Nb–O катализаторе // Мишанин И.И., Кустов А.Л., Лунин В.В., Коклин А.Е., Богдан В.И. // Сборник тезисов докладов VIII Научно-практическая конференция «Сверхкритические флюиды: фундаментальные основы, технологии, инновации», Зеленоградск. – 2015. – С. 413-414.
6. Mishanin I.I. Oxidative dehydrogenation of ethane on MoVTeNbO catalysts // Mishanin I.I., Lunin V.V., Bogdan V.I. // Сборник тезисов докладов XII European Congress on Catalysis "Catalysis: Balancing the use of fossil and renewable resources", Kazan. – 2015.
7. Мишанин И.И. Окислительное дегидрирование этана диоксидом углерода на железо-хромовых композитах // Мишанин И.И., Богдан В.И. // Сборник тезисов докладов V Российской конференция (с международным участием) «Актуальные проблемы нефтехимии», Звенигород. – 2016. – С. 190.
8. Мишанин И.И. Fe–Cr нанесённые оксидные системы в реакции окислительного дегидрирования этана // Мишанин И.И., Богдан В.И. // Сборник тезисов докладов III Российский конгресс по катализу «РОСКАТАЛИЗ», Нижний Новгород. – 2017. – С. 550.
9. Мишанин И.И. Окислительное дегидрирование этана на MoVNbTeO<sub>x</sub> катализаторах в сверхкритических условиях // Мишанин И.И., Богдан В.И. // Сборник тезисов докладов X Научно-практическая конференция «Сверхкритические флюиды: фундаментальные основы, технологии, инновации», Ростов на Дону. – 2019. – С. 168-169.