

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

ПОЛУЧЕНИЕ, ХРАНЕНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ ВОДОРОДА НОВЫЕ ИДЕИ И ПЕРСПЕКТИВНЫЕ РАЗРАБОТКИ

Москва 2023 УДК 54.051 ББК 24.5 П 53

> Редакционная коллегия: Алдошин Сергей Михайлович, академик РАН Максимов Антон Львович, чл.-корр. РАН Арутюнов Владимир Сергеевич, профессор, д.х.н. Седов Игорь Владимирович, к.х.н.

Издание подготовлено при участии Научного совета РАН по химической физике.

Получение, хранение и применение водорода. Новые идеи и перспективные разработки – М.: РАН, 2023. – 384 с.

ISBN 978-5-907645-28-8

© Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук, 2023

Содержание

Предисловие
Раздел 1. ПОЛУЧЕНИЕ ВОДОРОДА
Роль газохимических технологий в водородной энергетике Арутюнов В.С.
Комбинированный процесс получения водорода на основе матричной конрорсии матричной
Никитин А.В. Озерский А.В. Зимин Я.С. Карозина Ю.А. Седов И.В.
Савченко В.И., Арутюнов В.С
Перспективная технология получения водорода окислительной конверсией
метана решеточным кислородом циркулирующего оксиднометаллического
Герзелиев И.М., Максимов А.Л 34
Малотоннажные установки получения водорода с некаталитическим
газогенератором парциального окисления природного газа
Загашвили Ю.В., Ефремов В.Н., Кузьмин А.М., Голосман Е.З
Получение водородсодержащего газа из жидких углеводородов
для использования в энергоустановках на основе топливных элементов
Потемкин Д.И., Снытников П.В 63
Асимметричные нанокомпозитные мембраны на пеноподложках
для выделения чистого водорода из продуктов конверсии биотоплив
в каталитических реакторах: научные основы дизайна и рабочие
характеристики Садынов В.4. Беспалко Ю.Н. Епемеее Н.Ф. Боброеа П.Н.
Краснов А.В., Симонов М.Н
Технологии получения водорода из аммиака
Борисов В.А., Федорова З.А., Сидорчик И.А., Темерев В.Л.,
Шляпин Д.А., Снытников П.В
Перспективные направления производства и хранения водорода
Мансуров З., Даулбаев Ч., Султанов Ф., Бакболат Б 140
Фотокаталитическое получение водорода из водных растворов,
содержащих компоненты биомассы
Потапенко К.О., Куренкова А.Ю., Козлова Е.А 159
Извлечение и очистка водорода с применением полимерных
газоразделительных мембран
гожих Б.Е., Алентвев А.Ю., ПОномарев И.И., Шалыгин М.Г., Анохина Т.С. Баженов С.Л. 178
помини т.е., Билеснов С.д. т.т. т.т. т.т. т.т. т.т. т.т. т.т.

Раздел 2 ХРАНЕНИЕ ВОДОРОДА И ВОПРОСЫ БЕЗОПАСНОСТИ ЕГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ

Гидриды переходных металлов и сплавов – конденсированные
носители водорода
Долуханян С.К
Разработка термодинамических основ хранения и высвобождения водорода
с использованием жидких органических носителей водорода
Востриков С.В., Коннова М.Е., Мартыненко Е.А., Веревкин С.В
Цилиндрические емкости высокого весового совершенства
из армированного полимера для хранения и транспортировки водорода
Турусов Р.А., Сергеев А.Ю., Солодилов В.И
Раздел 3. ВОПРОСЫ БЕЗОПАСНОСТИ И ПЕРСПЕКТИВНОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ВОДОРОДА
Особенности самовоспламенения метановодородных смесей
при умеренных температурах
Арутюнов В.С., Беляев А.А., Арутюнов А.В., Трошин К.Я., Никитин А.В 272
Извлечение и переработка CO ₂ в ценные химические продукты
Минюкова Т.П., Веселовская Ж.В., Докучиц Е.В., Козлов Д.В
Получение карбоновых кислот
Горбунов Д.Н., Ненашева М.В., Теренина М.В., Кардашева Ю.С., Кардашев С.В.,
Наранов Е.Р., Бугаев А.Л., Солдатов А.В., Максимов А.Л., Караханов Э.А.,
Дементьев К.И., Дементьева О.С., Иванцов М.И., Куликова М.В
Реакции гидроформилирования и карбонилирования
Горбунов Д.Н., Ненашева М.В., Теренина М.В, Кардашева Ю.С., Кардашев С.В.,
Наранов Е.Р., Бугаев А.Л., Солдатов А.В., Максимов А.Л., Караханов Э.А
Циклоприсоединение СО2 к эпоксидам в проточных реакторах
Шаманаев И.В., Козлов Д.В., Бухтиярова Г.А

Предисловие

В 2015 г. Парижское соглашение по климату провозгласило курс на снижение вклада углеродной энергетики, одним из главных инструментов реализации которого, наряду с широким использованием возобновляемых источников энергии (ВИЭ), был объявлен переход мировой энергетики на водород как экологически чистый безуглеродный энергоноситель. Трудно сомневаться в том, что роль водорода как экологически чистого энергоносителя в мировой энергетике будет расти. И это потребует решения большого и сложного комплекса проблем, связанных с его получением, хранением, транспортировкой и безопасным применением. Водород является уникальным газом, многие свойства которого очень сильно отличаются от традиционных углеводородных топлив. Ряд вопросов его практического использования остается сложной научно-технической задачей, для некоторых важнейших направлений до сих пор нет технически и экономически приемлемых решений, и их поиск потребует значительных усилий мирового научного и технологического сообщества.

Российская Федерация активно включилась в международные усилия по развитию водородной тематики. В 2020 году Правительство России утвердило план мероприятий по развитию водородной энергетики до 2024 года. В 2021 году была утверждена Концепция развития водородной энергетики до 2024 года и начата работа по ряду крупных проектов. В настоящее время государственная поддержка развития водородной энергетики реализуется в рамках Федерального проекта «Чистая энергетика». Для этого в трехлетнем федеральном бюджете предусмотрено около 9 млрд рублей. К 2024 году Правительство планирует разработать девять отечественных технологий в области водородной энергетики, создать шесть образцов оборудования для производства водорода и реализации водородной энергетики в целом. Будет создан полигон для апробации оборудования, начата реализация ряда водородных экспортных проектов, в том числе производства водорода на Кольском полуострове и на Сахалине, где запущен проект по достижению к 2025 году углеродной нейтральности и начале торговле углеродными единицами. Заявлено о намерении вывести всю Россию к 2060 году на углеродную нейтральность. Существенная роль в реализации отечественных проектов в области водородной энергетике отводится отечественной атомной отрасли, прежде всего, проектам в рамках Госкорпорации «Росатом».

Реализация поставленных целей потребует серьезных усилий со стороны научного сообщества и отечественных разработчиков технологического оборудования. Предлагаемый сборник представляет последние достижения и тенденции в области производства и хранения водорода, представленные ведущими специалистами России, Армении и Казахстана. Задача сборника – показать состояние и основные направления исследований по разработке новых методов получения водорода, технологий его надежного

5

долговременного хранения и безопасного использования. В сборник также включена глава, посвященная перспективам использования водорода для гидрирования выделяемого в технологических процессах CO₂, как одному из наиболее перспективных направлений снижения антропогенного углеродного следа.

В главе 1 обсуждаются необходимые масштабы производства водорода для его использования в качестве глобального энергоносителя и роль газохимических технологий в промышленном производстве водорода. В главах 2–4 представлены перспективные газохимические технологии получения водорода, в главах 5-8 – альтернативные методы его получения. В главе 9 рассматриваются перспективные твердые носители водорода, а в главе 10 анализируются возможности использования жидких органических соединений для его хранения и транспортировки. В главе 11 представлены перспективные технологии создания композитных сосудов высокого давления для хранения газообразного водорода. В главе 12 рассмотрены особенности самовоспламенения метановодородных смесей при наиболее распространенных условиях их практического использования. В главе 13 дан анализ перспектив гидрирования водородом выделяемого в технологических процессах CO_2 .

Сборник рассчитан на специалистов, ведущих активные исследования в области водородной энергетики, которые становятся все более актуальным и популярным научно-технологическим направлением, а также на инженеров, аспирантов и студентов, работающих в разнообразных сферах, так или иначе связанных с получением и применением водорода.

Редколлегия сборника

Раздел 1. Получение водорода

Роль газохимических технологий в водородной энергетике

Арутюнов В.С.

Федеральный исследовательский центр химической физики Российской академии наук, Москва, Россия Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук, Россия Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина, Москва, Россия E-mail: v arutyunov@mail.ru

Обсуждение перспектив водородной энергетики до сих пор протекает в отрыве от объективного анализа реальных источников водорода, необходимых для его получения, необходимых для этого затрат энергии и первичных ресурсов. Представленные оценки показывают, что вплоть до создания термоядерной энергетики единственным реальным ресурсом для получения водорода в объемах, сопоставимых с потребностями мировой энергетики, могут быть только ископаемые углеводороды. При этом переход на водород как энергоноситель, производимый из ископаемых углеводородов, потребует кратного роста их потребления. Определяющее значение в переходный период развития водородной энергетики будет иметь создание эффективных газохимических технологий конверсии в водород различных, в том числе нетрадиционных ресурсов природного газа, в первую очередь малотоннажных процессов для его производства непосредственно в местах потребления.

Ключевые слова: водород, водородная энергетика, природный газ, газохимия.

Введение

Нарастающий дефицит традиционных ископаемых углеводородных ресурсов и угроза нарушения глобального экологического и климатического равновесия серьезно влияют на развитие современной энергетики [1, 2]. Обоснованность этих угроз, оценка их причин и масштаба подробно рассмотрены в [3, 4]. За последние десятилетия было инициировано несколько попыток ответить на эти глобальные угрозы. Среди них можно отметить закончившиеся фактически ничем огромные затраты США на попытку создания «чистой» угольной генерации энергии [5] и тихо умирающую программу президента Дж. Буша по замещению углеводородного автомобильного топлива биоэтанолом [6]. В силу крайне низкой энергетической эффективности (энергетический эффект производства (EROEI) биотоплив в среднем находится на уровне 1 [7, 8]) и реальной угрозы естественным биоценозам, которую несет крупномасштабное производство технических сельскохозяйственных культур, резко сократился интерес к биотопливу и в большинстве других стран. Пока еще сохраняется высокий интерес к солнечной и ветровой энергетике, продолжающий стимулировать их развитие, хотя в основном это эффект «низкого старта». Но уже зреет понимание ограниченных возможностей и этих источников энергии [1, 2] и нарастающего груза экологических и ресурсных проблем, связанных с производством, эксплуатацией и последующей неизбежной утилизацией соответствующего оборудования [9].

Парижское соглашение по климату [10] официально провозгласило ведущую роль возобновляемых источников энергии (ВИЭ) в решении климатических проблем и декарбонизации мировой энергетики. Однако как отражение понимания ограниченных возможностей ВИЭ и связанных с ними проблем, основное внимание в последнее время переключилось на более широкое использование водорода и переход к «водородной энергетике», как более реальному пути достижения поставленных целей [11]. При этом удивительно отсутствие даже предварительных оценок требуемого для этого объема производства водорода, наличия источников необходимого сырья и энергии, связанных с этим финансовых затрат и возможных экологических проблем. А главное, отсутствуют оценки реальных физических возможностей нашей небольшой планеты обеспечить выполнение этих планов без нарушения известных нам физических законов. В данной работе дана оценка масштаба проблем, стоящих на пути реализации провозглашенной Парижским соглашением цели перехода к водородной энергетике.

Объем производства водорода, необходимый для замены углеводородной энергетики

Начнем с тривиального, но тем не менее необходимого напоминания. Хотя водород является самым распространенным элементом Вселенной, на Земле нет сколько-нибудь значительных ресурсов свободного водорода, так как в силу недостаточной силы тяжести Земля неспособна удерживать его в своей атмосфере. Поэтому с точки зрения энергетики водород – не источник энергии, а лишь вторичный энергоноситель, который необходимо производить на основе различных первичных источников энергии, затрачивая на это соответствующее ее количество. Уже отсюда очевидно, что в любом случае переход на водород в качестве энергоносителя потребует заметного увеличения общего производства энергии для компенсации неизбежных потерь в процессах ее получения и преобразования. Если взять за базовую технологию получения водорода электролиз воды с относительно реальным кпд 60-70% [12], то, даже не учитывая кпд производства самой электроэнергии, мы получим необходимость практически удвоения ее мирового производства при замене углеводородов водородом.

Теперь о масштабах. В настоящее время мировое производство нефти достигло 4.5 млрд т/год, природного газа – 4 трлн м³, угля – 8 млрд т/год [13]. Подавляющая часть, не менее 95% этих углеводородов сжигается в виде

энергетического и транспортного топлива, что и является одним из основных антропогенных источников CO_2 . Для того чтобы заметно повлиять на «углеродный след» (объем выброса CO_2), мировой энергетике необходимо заменить водородом хотя бы 10% этих углеводородов, то есть обеспечить производство минимум 1 млрд т водорода в год, а для полной замены необходимо ~10 млрд т H₂, причем получаемого либо на основе неуглеродных источников энергии, либо с полным секвестированием образующегося при этом CO_2 .

В настоящее время в мире производится примерно 90 млн тонн водорода, в основном для нужд нефтепереработки и производства аммиака, то есть в 10 раз ниже минимально необходимого и в 100 раз ниже реально необходимого для «водородной энергетики» объема. Из них более 3/4 производилось из природного газа, для чего расходовалось более 200 млрд м³ газа. Практически весь остальной водород был получен из угля. При производстве этого водорода в атмосферу поступает более 850 млн тонн CO₂. На долю «экологически чистого» водорода, получаемого электролизом воды, приходится менее 1% [14]. Такова реальность.

Можно ли обеспечить необходимый объем производства водорода за счет неуглеродных источников?

При формулировке целей Парижского соглашения по климату в качестве основного способа получения «зеленого», то есть не сопряженного с выбросами CO_2 водорода, рассматривалось его получение электролизом воды с использованием возобновляемых источников энергии. Способы получения водорода на основе возобновляемых источников давно и хорошо известны [15, 16], что позволяет оценить реальность этого подхода. Для производства 1 кг H₂ разложением воды необходимо 39 кВтч электроэнергии [17]. Даже при явно завышенном кпд электролиза воды 80% и без учета потерь при производстве и преобразовании электроэнергии реально это потребует не менее 50 кВтч/кг H₂. Мировое производство энергии за счет всех видов ВИЭ составило в 2019 году 2800 ТВтч. Легко оценить, что даже если весь потенциал возобновляемой энергетики будет направлен только на производство водорода, это позволит получать всего 56 млн т H₂ в год, что ниже его текущего производства и несопоставимо с потребностями реальной водородной энергетики [18].

Помимо того, что стоимость водорода, полученного на основе ВИЭ, в 3–5 раз выше, чем на основе традиционных технологий его производства [14, 15], сколько-нибудь значительное увеличение доли ВИЭ в мировом энергобалансе невозможно без нарушения природных экосистем. Для дальнейшего анализа можно ограничиться рассмотрением потенциала солнечной энергетики, так как все остальные разновидности ВИЭ (ветроэнергетика, гидроэнергетика, биотопливо, энергия морских волн и приливов), за исключением пренебрежимо малой по своему энергетическому потенциалу, всего 70–80 ГВт [19], геотермальной энергетики, являются производными солнечной радиации. Поток солнечной радиации на поверхности Земли в полдень на экваторе ~1 кВт/м². С учетом смены дня и ночи его среднее значение в три раза ниже, а в средних широтах еще вдвое ниже и равно ~150 Вт/м². При реальном кпд солнечных панелей менее 24% с одного квадратного метра можно получать не более 30 Вт, а чтобы обеспечить среднюю мощность в 1 кВт необходима площадь в ~30 м². Мировое производство электроэнергии в 2019 г. составило 27 000 ТВч [13], для чего необходима установленная мощность примерно в 30 10⁸ кВт. Для того чтобы всю эту энергию получать за счет солнечного излучения, потребуется собирать его с площади 10^{11} м², то есть 100 тыс. км². Поскольку на электроэнергию приходится всего лишь ~20% мирового производства первичной энергии, чтобы обеспечивать за счет солнечной энергетики весь современный мировой объем производства энергии, потребуется площадь в пять раз больше, а с учетом вспомогательных площадей для размещения оборудования, подъездных дорог, ЛЭП и прочего – еще в два раза больше, то сталоща 1 млн км².

Поскольку из общей площади земной суши в ~ 150 млн км² для хозяйственной деятельности пригодно не более половины, изъятие столь значительной доли ее из хозяйственного оборота, а главное, природных экосистем, нанесет непоправимый ущерб. Но главная проблема в том, что в земной коре нет необходимого количества не только редких элементов, используемых при производстве солнечных панелей, но и обыкновенных конструкционных материалов для их монтажа и установки на таких площадях. А производство, регулярное обновление и последующая утилизация панелей и прочего оборудования приведет к рассеиванию в окружающей среде такого количества токсичных соединений, что нынешние экологические проблемы на этом фоне покажутся пустяковыми.

Понимание невозможности обеспечить производство необходимого объема водорода за счет традиционных ВИЭ заставляет при составлении различных концепций и прогнозов выдвигать на первый план использование для этой цели свободных мощностей гидроэнергетики и атомной энергетики. Поэтому необходимо оценить и их «водородный» потенциал.

Мировая гидроэнергетика произвела в 2019 г. ~38 эксаджоулей (38 10^{18} Дж) энергии [13], то есть ~1 10^{13} кВтч. При затратах ~50 кВтч/кг H₂ весь потенциал мировой энергетики позволит производить всего 200 млн т H₂ в год, то есть всего в примерно два раза больше его текущего производства. С учетом того, что мировой потенциал гидроэнергетики уже реализован более чем на 20%, решить эту задачу она в принципе не способна.

Мировая атомная энергетика произвела в 2019 г. ~25 эксаджоулей (25 10^{18} Дж) энергии [13], то есть 0,7 10^{13} кВтч. Следовательно, вся мировая ядерная энергетика способна производить всего 140 млн т H₂ в год, то есть всего примерно в полтора раза больше его текущего производства. Потенциал ядерной энергетики ограничен ресурсами урана в земной коре [20], и нарастающий дефицит этого ископаемого топлива не позволяет обеспечить необходимый объем производства водорода даже без учета неоднозначного отношения к этому виду энергии общественности ряда стран и потенциальной возможности перехода в отдаленном будущем на реакторы-размножители ядерного топлива (бридеры).

Промышленные технологии получения водорода

Основным промышленным способом получения водорода остается и, как показывает приведенный выше анализ, в обозримом будущем будет оставаться его производство на основе ископаемых углеводородов. Наиболее эффективная современная технология получения водорода – его выделение из синтез-газа, получаемого паровой конверсией природного газа (~80% современного производства H_2) и угля (~20% современного производства H_2). На долю возобновляемых источников приходится менее 1% его мирового производства, а стоимость такого водорода минимум в 3 раза выше получаемого паровой конверсией [14]. Поэтому помимо пока еще очень далеких от практически приемлемых решений вопросов хранения, транспортировки и распределения больших объемов водорода, фундаментальная проблема водородной энергетики – снижение затрат на получение водорода, прежде всего, на конверсию углеводородных газов в синтез-газ [18, 21].

Наиболее распространена технология получения водорода паровым риформингом природного газа (Steam Reforming of Methane – SRM) [22]. С учетом последующей паровой конверсии образующегося монооксида углерода из одной молекулы метана можно получить четыре молекулы водорода. Их общее энергосодержание примерно эквивалентно энергии исходной молекулы метана (низшая теплота сгорания водорода при нормальных условиях 10 800 кДж/м³, метана – 35 840 кДж/м³). Но с учетом большого дополнительного расхода энергии, в данном случае того же природного газа, на нагрев сырья и производство большого объема пара реальный расход природного газа в этой сложной энергоемкой технологии примерно в два раза выше.

Поскольку получение водорода паровым риформингом метана сопровождается образованием CO₂ (примерно 12 кг CO₂/кг H₂ [14]), такой водород по принятой «экологической» градации рассматривается, как «серый», то есть экологически непривлекательный и не решающий поставленную задачу снижения эмиссии CO₂ в атмосферу.

Для того чтобы получаемый водород можно было считать «экологически» более чистым и повысить его привлекательность с точки зрения решения экологических и климатических проблем, необходимо секвестировать CO₂, содержащийся в дымовых газах, образующихся при нагреве реагентов и производстве пара, и CO₂, образующийся при паровой конверсии монооксида углерода, то есть дополнить процесс SRM технологией сбора и захоронения углерода (Carbon Capture and Storage – CCS). Получаемый в таком совмещенном процессе водород уже можно квалифицировать как «голубой». Однако для этого требуются дополнительные затраты энергии, то есть дополнительный расход природного газа. Поэтому получение **«голубого»** водорода на основе совмещения технологий SRM+CCS помимо немалых капитальных затрат и сложного процессинга потребует почти утроения общего потребления природного газа и повысит скорость истощения его природных ресурсов. Добавление технологии SRM и на 30% операционные затраты (OPEX). Приведенная стоимость получаемого при этом водорода возрастает почти в полтора раза – до 1,8 евро за кг, а цена утилизации CO₂ достигает 70 евро за тонну CO₂ [23].

«Голубой» водород можно также получать пиролизом природного газа, продуктами которого являются водород и твердый углерод [14, 24, 25]. Такой процесс сейчас используют для производства технического углерода (сажи). В соответствие с термодинамикой этого процесса затраты энергии непосредственно на пиролиз потребуют дополнительного расхода примерно 20% полученного водорода. Но для реальной оценки дополнительных затрат с учетом неизбежных технологических потерь на такое получение водорода необходимо принять более высокое значение в ~50%. Поэтому пиролиз 1 м³ СН₄ потребует \sim 2 м³ СН₄ с суммарной низшей теплотой сгорания примерно 71 700 кДж. При этом будет получено 2 м³ водорода с суммарной низшей теплотой сгорания 21 600 кДж. Полный энергетический кпд такого процесса составит всего 30%. Таким образом, чтобы получать такое же количество энергии при переходе с природного газа на водород, получаемый пиролизом метана, придется увеличить мировое потребление метана примерно в три раза, с нынешних ~4 трлн м³/год до ~12 трлн м³/год. Это примерно эквивалентно всему суммарному мировому потреблению газа, нефти и угля. Для выхода на такой уровень добычи газа мировой экономике потребуются десятилетия и колоссальные инвестиции, а ресурсы газа будут убывать в три раза быстрее. Кроме того, ежегодно будет образовываться примерно 5 млрд т никому не нужного в таких количествах мелкодисперсного угля (мировое потребление технического углерода всего около 14 млн т/год). Чтобы полученный водород мог считаться «голубым», этот углерод нельзя использовать в качестве топлива, и возникнет дополнительная проблема его транспортировки и захоронения. Технико-экономические оценки различных технологий получения водорода на основе пиролиза метана (плазменный пиролиз, пиролиз расплавленными металлами и нагретым газом) показали, что сколько-нибудь значительное снижение глобальной эмиссии СО₂ по сравнению с традиционными видами ископаемого топлива (природный газ, бензин, дизтопливо) возможно было бы только в том случае, если водород мог бы быть получен электролизом воды с использованием энергии возобновляемых источников [14]. Как мы видели, в условиях нашей планеты это нереально.

Альтернативные газохимические технологии получения водорода

Высокие капитальные и энергетические затраты, технологическая сложность современных процессов конверсии природного газа в синтез-газ и далее водород, а также невозможность создания на их основе рентабельных среднеи малотоннажных процессов для распределенного производства химических продуктов и водорода стимулируют постоянный поиск альтернативных технологий. За последние три десятилетия было предложено несколько альтернативных процессов конверсии природного газа в синтез-газ. Среди наиболее интересных – реакторы на основе высокотемпературных керамических мембран, объединяющие процессы сепарации кислорода и конверсии газа, микроканальные peakropы (micro-channel reactors), кратковременный катализ (short-time catalysis), энергохимические технологии на основе газопоршневых и ракетных энергетических установок, фильтрационное горение, окисление метана оксидами металлов и ряд других. Большинство этих процессов подробно описано в [26], и здесь нет смысла рассматривать их детально, так как пока ни один из них не достиг промышленного уровня.

Несколько альтернативных процессов было предложено для переработки содержащихся в природном газе гомологов метана, например [27, 28]. Однако их концентрация в природном газе слишком мала, и их использование не может кардинально решить проблему производства водорода.

Для малотоннажного получения водорода, особенно для применения в спецтехнике и автономного получения водорода для топливных элементов, используют окисление легких металлов (алюминия, магния и др.) водой [29]. Однако само производство этих металлов требует высоких затрат энергии, поэтому их в лучшем случае можно рассматривать как удобные энергоносители для получения небольших объемов водорода, но не как сырье для его промышленного производства. Наиболее перспективным, с нашей точки зрения, подходом для произ-

водства водорода на основе конверсии ископаемых углеводородов является «сверхадиабатическое» горение, при котором в результате рекуперации тепла продуктов обратно к исходным реагентам температура фронта пламени может превышать адиабатическую температуру горения реагентов данного состава. Такая рекуперация тепла горячих продуктов конверсии к свежим холодным реагентам позволяет компенсировать недостаток тепла для реализации слабо экзотермических реакций парциального окисления углеводородов в синтез-газ. Причем это происходит непосредственно в процессе конверсии, без использования внешних металлоемких теплообменных устройств, применение которых связано с высокими капитальными затратами и неизбежными теплопотерями. Для получения синтезгаза из низкокалорийного твердого сырья и различных твердых отходов таким процессом может быть фильтрационное горение, при котором горячие газообразные продукты конверсии (образовавшийся синтез-газ) и твердое углеродсодержащее сырье перемещаются в противоположных направлениях, за счет чего осуществляется передача тепла продуктов исходным реагентам [30, 31].

Для конверсии газообразных углеводородов принцип сверхадиабатического горения более удобно реализовать на основе поверхностного матричного горения [32–34]. При матричной конверсии парциальное окисление газа происходит в газовой фазе вблизи внутренней поверхности матрицы, изготовленной из проницаемого для газа термостойкого материала. Таким материалом может быть, например, прессованная проволока из тугоплавкого металла [35]. Из-за интенсивного конвективного и радиационного теплообмена фронта пламени с поверхностью матрицы, которая служит рекуперационным элементом, температура продуктов конверсии снижается примерно до 1200– 1300°С, в то время как внутренняя поверхность матрицы разогревается до 1000–1100°С, и примерно до такой же температуры разогревается свежая газовая смесь, поступающая из матрицы во фронт пламени. Таким образом, за счет тепла продуктов реакции осуществляется нагрев реагентов. Кроме того, в замкнутом объеме конвертора в отсутствие радиационных потерь пламени реализуется «идеальное», практически без потерь, горение, которое при определенных условиях может происходить в «сверхадиабатическом» режиме. Рекуперация тепла продуктов и отсутствие радиационных потерь в замкнутой полости матрицы приводят к значительному расширению пределов горения по сравнению с хорошо известными плоскими матричными ИК горелочными устройствами и горелками открытого пламени [35]. Это позволяет поддерживать устойчивое окисление богатых смесей природного газа с отношением [O_2]/[CH₄] = 0.66–0.7, что невозможно в других типах риформеров, и обеспечивает высокий выход синтез-газа.

Можно отметить следующие основные достоинства матричного риформинга по сравнению с известными промышленными технологиями получения синтез-газа:

• Это автотермический процесс, не требующий дополнительного подвода тепла или энергии.

• Объемная производительность на порядок превышает производительность парового риформинга, что делает процесс более компактным, менее металлоемким и, соответственно, менее капиталоемким.

• Простота изготовления и эксплуатации позволяют существенно снизить производственные затраты.

• Некаталитический характер процесса снижает требования к подготовке газа, позволяя в одну стадию конвертировать в синтез-газ углеводородные газы практически любого состава и происхождения, исключая стадии их предварительного фракционирования или глубокой очистки.

• Низкие капитальные и операционные затраты позволяют рентабельно эксплуатировать малотоннажные установки.

• В качестве окислителя могут быть использованы атмосферный воздух, обогащенный воздух и кислород, что позволяет в широких пределах варьировать стоимость и состав получаемого синтез-газа.

Эти достоинства матричного риформинга делают его привлекательным, в первую очередь для малотоннажных процессов переработки углеводородных газов из нетрадиционных источников, например, попутного нефтяного газа (ПНГ) или биогаза [36]. Возможность использовать в качестве окислителя атмосферный воздух, получая при этом синтез-газ с содержанием H_2 до 25% и CO до 14%, открывает возможность рентабельной и взрывобезопасной переработки природного газа в более легко транспортируемые жидкие углеводородные продукты непосредственно в промысловых условиях.

Крайне важно, что матричный риформинг открывает возможность рентабельного малотоннажного получения водорода непосредственно на месте его потребления. Это позволяет обойти нерешенные пока проблемы его хранения и транспортировки. Необходимое потребителю количество водорода может быть получено непосредственно на месте матричным риформингом сетевого природного газа или легко транспортируемой пропан-бутановой фракции и даже жидких углеводородов. Для повышения выхода водорода матричная конверсия углеводородного газа дополняется последовательным каталитическим процессом парового риформинга образующегося CO (реакцией водяного газа, water gas shift reaction WGSR) (рис. 1). Такая комбинация позволяет в широких пределах регулировать соотношение H₂/CO вплоть до получения водорода для использования в высокотемпературных твердооксидных топливных элементах (ТОТЭ). Необходимый для каталитического процесса пар генерируется за счет тепла автотермического газофазного процесса окисления. Но для низкотемпературных топливных элементов на основе полимерных мембран необходима более тонкая очистка от CO, например, с использованием палладиевых мембран.



Рис. 1. Общий вид и 3D-схема демонстрационной установки комбинированного матричного и каталитического риформинга для получения водорода

Возможность варьирования в таком комбинированном процессе производства водорода концентрации содержащегося в продуктовом газе азота непосредственно в процессе получения синтез-газа за счет использования в качестве окислителя обогащенного воздуха заданного состава позволяет в одну стадию получать смесь водорода и азота для синтеза аммиака.

Проведены успешные испытания нескольких демонстрационных установок матричной конверсии природного газа, пропан-бутановой фракции, модельного биогаза и других углеводородных газов производительностью по входящему газу до 20 м³/ч. Идут испытания комбинированной установки получения водорода. Для повышения технологических показателей процесса исследуются и оптимизируются газофазные процессы в послепламенной зоне риформера, в которой в результате паровой и углекислотной конверсии продуктов образовавшимися при парциальном окислении парами воды и CO_2 значительно повышается концентрация водорода [37].

Перспективные направления развития водородной энергетики в РФ

Учитывая растущий за рубежом интерес к использованию водорода в качестве низкоуглеродного топлива Правительство РФ утвердило в 2020 г. План мероприятий «Развитие водородной энергетики в Российской Федерации до 2024 года» [38]. В 2021 г. была разработана Дорожная карта развития высокотехнологичной области «Развитие водородной энергетики и декарбонизация промышленности и транспорта на основе природного газа» [39]. Их задача – организация работ по формированию в РФ высокопроизводительной ориентированной на экспорт отрасли по производству водорода и развития водородной энергетики внутри страны. Серьезный ресурсный потенциал РФ (запасы природного газа, нефти и угля) и наличие незагруженных мощностей в электроэнергетике, при наличии спроса, гарантируемого Парижским соглашением по климату и ожидаемым введением «углеродного налога», делает экспорт водорода или его смеси с природным газом достаточно перспективным направлением. Оно вполне может компенсировать прогнозируемые для РФ потери от введения «углеродного налога» на экспорт в страны Евросоюза. Этот налог предполагает, что поставщики товаров на европейский рынок, которые в процессе их производства сжигают слишком много ископаемого топлива, будут платить около 30 евро за каждую тонну углекислого газа, попавшего в атмосферу [23].

Выполнение собственных планов стран Европейского союза по развитию водородной энергетики без масштабных поставок водорода из РФ нереально [40], поэтому развитие ориентированного на экспорт производства водорода в РФ, в случае нормализации мировых торговых отношений, может стать вполне целесообразным. Учитывая очень серьезные и пока не имеющие реальных практических решений проблемы хранения и транспортировки больших объемов водорода, наиболее разумным способом экспорта низкоуглеродного топлива может быть поставка смеси природного газа с водородом (до 20% об.) по уже существующим газопроводам. Как показывают исследования, пределы воспламенения и скорость горения таких смесей еще не сильно отличаются от пределов воспламенения и скорости горения природного газа [41, 42], что позволяет эксплуатировать их на том же оборудовании и при соблюдении тех же мер безопасности, которые давно отработаны для работы с природным газом.

Менее очевидна целесообразность использования водорода для самой отечественной энергетики. Большинство типов газовых турбин может работать на водороде или его смеси с природным газом. Компании «НОВАТЭК» и Nuovo Pignone заключили соглашение о сотрудничестве в области электрических и газотурбинных решений по добыче и сжижению газа, а также сокращения выбросов СО₂, в рамках которого приступят к реализации проекта по переводу турбин на работу на водородсодержащих смесях [43]. Но как показывают исследования, переход на использование в энергетике метановодородных смесей с содержанием водорода менее 50% не дает дополнительных экологических преимуществ, кроме соответствующего локального снижения эмиссии СО₂ из-за более высокой доли водорода. При этом, как было показано выше, растут расход первичных энергоресурсов, стоимость получаемой энергии, а главное, глобальная эмиссия СО₂ в атмосферу. Учитывая, что энергетический кпд экологически чистого преобразования природного газа в водород, как было показано выше ~30%, то при кпд современных газовых турбин также на уровне 30% суммарный энергетический кпд использования природного газа по такой схеме будет всего около 10%. Поэтому при реализации плана водородной энергетики РФ, помимо ориентированного на экспорт производства водорода, имеет смысл ограничиться

его использованием в транспортном секторе крупных мегаполисов для решения действительно серьезных локальных экологических проблем на основе низкотемпературных топливных элементов, имеющих кпд до 60%, что вдвое выше кпд газовых турбин.

Важный аспект, который необходимо учитывать при развитии отечественной водородной энергетики, это то, что в настоящее время более 90% водорода производят непосредственно на месте его потребления (как так называемый кэптивный продукт) и лишь менее 10% поставляют специализированные компании, работающие на рынке промышленных газов (Air Liquide, Linde, Praxair Inc. и др.). Переход к широкому использованию водорода в различных секторах энергетики и на транспорте невозможен без практического решения отдельной и не менее сложной проблемы, чем его получение – проблемы его хранения, транспортировки и распределения. И пока эта проблема еще очень далека от практического решения не только в индустриальных масштабах, но и на уровне коммунального сектора и транспорта. Поэтому наиболее разумным подходом, особенно для транспортного сектора, может стать распределенное малотоннажное производство водорода из сетевого природного газа или легко транспортируемых жидких углеводородов непосредственно в местах его потребления [44].

Основой такого распределенного производства водорода может стать матричная конверсия [32–34], на базе которой может быть также организовано распределенное производство метанола, синтетических жидких углеводородов, аммиака и других потенциальных альтернативных энергоносителей и жидких источников получения водорода.

Массовое использование водорода, имеющего значительно более широкие пределы воспламенения и примерно в пять раз более высокую скорость горения, чем метан, невозможно также без разработки мер, гарантирующих его безопасную эксплуатацию в быту и на транспорте.

Вряд ли могут быть сомнения в том, что в более отдаленной перспективе основным источником энергии для человечества будет термоядерная энергетика. Мы не знаем других источников энергии такого масштаба, которые могли бы удовлетворить постоянно растущие потребности человечества в энергии, хотя и этот источник не решит климатические проблемы развития цивилизации в ограниченных условиях нашей планеты [3, 4]. Но появление термоядерной энергетики создаст реальный фундамент для развития энергетики водородной, для чего этот термин и был введен в оборот в конце 60-х годов прошлого века на волне отечественных успехов в создании нового типа термоядерных реакторов – ТОКОМАКОВ. Только при большом избытке генерируемой в базовом режиме термоядерной энергии водород, получаемый электролизом воды, может стать основным энергоносителем для хранения и распределения энергии. Поэтому современные усилия по развитию технологий получения, транспортировки, хранения и распределения водорода следует рассматривать в первую очередь как необходимый этап перехода к термоядерной энергетике будущего [45].

Заключение

Рост интереса к водородной энергетике до сих пор не сопровождается объективным анализом реальных источников его получения и необходимых для этого затрат энергии и первичных ресурсов. Однако элементарные технико-экономические оценки показывают, что вплоть до создания термоядерной энергетики единственным реальным ресурсом для реализации «водородной энергетики» могут быть только ископаемые углеводороды. При этом переход на водород, как экологически чистый энергоноситель, потребует кратного роста потребления ископаемых углеводородов, но вряд ли окажет сколько-нибудь заметное влияние на глобальную эмиссию CO₂.

Отечественная энергетика и нефтегазохимия не могут развиваться в отрыве от мировых тенденций в этой сфере. Главный вопрос в том, как увязать мировые тенденции с отечественными интересами и реальными условиями, поскольку относящиеся к этой сфере решения окажут сильное влияние практически на все сферы отечественной экономики, а также социальной и даже внешней политики. Выполнение планов стран Европейского союза по развитию водородной энергетики без масштабных поставок водорода из РФ нереально. Поэтому развитие в РФ ориентированного на экспорт производства водорода при условии нормализации мировых торговых отношений может стать целесообразным. Учитывая очень серьезные и пока не имеющие практически приемлемых решений проблемы хранения и транспортировки больших объемов водорода, наиболее реальным способом экспорта водорода может быть его поставка по уже существующим газопроводам в смеси с природным газом. Использование водорода для самой отечественной энергетики, учитывая связанные с этим неизбежные дополнительные затраты средств и ресурсов, а следовательно, снижение конкурентоспособности отечественной экономики, вряд ли целесообразно. Разумнее ограничиться использованием водорода в транспортном секторе крупных мегаполисов для решения локальных экологических проблем. Оптимальное решение этой задачи – распределенное малотоннажное производство водорода из сетевого природного газа непосредственно на месте потребления.

В связи с тем, что до создания термоядерной энергетики единственным реальным ресурсом для реализации «водородной» энергетики могут быть только ископаемые углеводороды, в переходный период ее развития определяющее значение будут иметь эффективные газохимические технологии конверсии в водород огромных нетрадиционных ресурсов природного газа.

Благодарности

Работа выполнена в рамках Программы ФНИ государственных академий наук. Регистрационный номер РК НИОКТР 122040500068-0. Номер темы ФИЦ ПХФ и МХ РАН РАН 0089-2019-0018 (Номер госрегистрации АААА-А19-119022690098-3).

Список литературы

1. *Арутюнов В*. Нефть XXI. Мифы и реальность альтернативной энергетики. М.: Эксмо. 2016. – 208 с. ISBN: 978-5-906861-06-1.

2. *Арутюнов В.С., Лисичкин Г.В.* Энергетические ресурсы XXI столетия: проблемы и прогнозы. Могут ли возобновляемые источники энергии заменить ископаемое топливо? // Успехи химии. 2017. Т. 86. № 8. С. 777–804. http://iopscience.iop. org/article/10.1070/RCR4723/pdf

3. *Арутюнов В.С.* Концепция устойчивого развития и реальные вызовы цивилизации // Вестник РАН. 2021. Т. 91. № 3. С. 3–12. https://doi.org/10.1134/ \$1019331621020027

4. *Arutyunov V.* Is it possible to stabilize the Earth climate by transition to renewable energy?//Eurasian Chem.-Technol. J. 2021. V. 23. № 2. P. 67–75. https://doi.org/10.18321/ ectj1076

5. American Coalition for Clean Coal Electricity. https://www.gem.wiki/American_Coalition for Clean Coal Electricity.

6. *Baker D.R.* Energy experts knock Bush plan for ethanol as gas substitute. They say it would be costly and inefficient and might force choice: corn for food or fuel. https://www.sfgate.com/green/article/Energy-experts-knock-Bush-plan-for-ethanol-as-gas-2621864.php

7. *Gupta A.K., Hall C.A.S.* A Review of the Past and Current State of EROI Data. Sustainability. 2011. V. 3. P. 1796. https://doi.org/10.3390/su3101796

8. *de Castro C*. A top-down approach to assess physical and ecological limits of biofuels // Energy. 2014. V. 64. P. 506–512.

9. *Ладыгина О*. Темная сторона альтернативной энергетики // Discovery. 2021. № 5. С. 14–16.

10. Парижское соглашение, 2015 https://unfccc.int/files/meetings/paris_nov_2015/ application/pdf/paris_agreement_russian_.pdf

11. *Якубсон К.И.* Перспективы производства и использования водорода как одно из направлений развития низкоуглеродной экономики в российской федерации (обзор) // ЖПХ. 2020. Т. 93. № 12. С. 1675–1695. DOI: 10.31857/ S0044461820120014

12. *Фиошин М.Я., Смирнова М.Г.* Электрохимические системы в синтезе химических продуктов. М.: Химия. 1985 г.

13. BP Statistical Review of World Energy. 2020. https://www.bp.com/content/dam/ bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/statistical-review/bp-statsreview-2020-full-report.pdf

14. *Timmerberg S., Kaltschmitt M., Finkbeiner M.* Hydrogen and hydrogen-derived fuels through methane decomposition of natural gas – GHG emissions and costs // Energy Conversion and Management: X. 2020. V. 7. P. 100043 https://doi.org/10.1016/j. ecmx.2020.100043

15. *Arutyunov V.S.* On the sources of hydrogen for the global replacement of hydrocarbons // Academia Letters. 2021. Article 3692. https://doi.org/10.20935/AL3692

16. *Gardner D.* Hydrogen production from renewables // Renewable Energy Focus. 2009. V. 9 (7). P. 34–37. DOI: 10.1016/s1755-0084(09)70036-5.

17. *Vitchev D*. A brief analysis of the physical requirements for converting coal-fired power plants to hydrogen // Academia Letters, Article 2884. https://doi.org/10.20935/AL2884.

18. *Арутюнов В*. Альтернативные энергоносители из углеводородных газов // Энергетическая политика. 2021. № 7 (161). С. 56–69. DOI 10.46920/2409-5516_2021_7161_56 19. Геотермальная энергия. Всемирный банк. https://www.vsemirnyjbank.org/ru/results/2017/12/01/geothermal

20. Uranium 2020. Resources, Production and Demand. Available online: URL https://www.oecd-nea.org/jcms/pl_52718/uranium-2020-resources-production-and-demand

21. *Арутюнов В.С., Стрекова Л.Н.* Потенциал водородной энергетики и возможные следствия ее реализации // НефтеГазоХимия. 2021. № 1–2. С. 8–11. https:// doi.org/10.24412/2310-8266-2021-1-2-8-11

22. Макарян И.А., Седов И.В., Никитин А.В., Арутюнов В.С. Современные подходы к получению водорода из углеводородного сырья // Научный журнал РГО. 2020. № 1 (24). С. 50–68.

23. *Mitrova, N., Melnikov, Y., Chugunov, D.* 2019. The hydrogen economy – a path towards low carbon development. Skolkovo Energy Centre, Moscow School of Management, Skolkovo. URL: https://energy.skolkovo.ru/downloads/documents/SEneC/Research/SKOLKOVO EneC Hydrogen-economy Eng.pdf

24. Amin A.M., Croiset E., Epling W. Review of methane catalytic cracking for hydrogen production // Int. J. Hydrogen En. 2011. V. 36. P. 2904–2935. doi:10.1016/j. ijhydene. 2010.11.035

25. Конопляник А. Чистый водород из природного газа. https://www.gazprom.ru/ press/news/reports/2020/pure-hydrogen/

26. *Арутюнов В.С.* Окислительная конверсия природного газа. М.: КРАСАНД. 2011. – 640 с. ISBN 978-5-396-00332-3.

27. Фокин И.Г., Шатунова Е.Н., Савченко В.И., Арутюнов В.С. Экспериментальное исследование и макрокинетическое моделирование парциального газофазного окисления пропана // Химическая физика. 2016. Т. 35. № 8. С. 30–36.

28. Погосян Н.М., Погосян М.Дж., Шаповалова О.В., Стрекова Л.Н., Арутюнов В.С. Активация радикальной конверсии легких углеводородов продуктами богатого пламени метана // Химическая физика. 2016. Т. 35. № 12. С. 30–34.

29. Шмелев В.М., Арутюнов В.С., Янг Х., Им Ч. О методах генерации водорода для питания высокотемпературных топливных элементов // Химическая физика. 2017. Т. 36. № 5. С. 38–46. DOI: 10.7868/S0207401X17050090

30. Салганский Е.А., Полианчик Е.В. // Химическая физика. 2022. Данный номер.

31. *Dorofeenko S.O., Polianczyk E.V.* Conversion of hydrocarbon gases to synthesis gas in a reversed-flow filtration combustion reactor // Chem. Eng. J. 2016. V. 292. P. 183–189. https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.02.013

32. Arutyunov V.S., Shmelev V.M., Rakhmetov A.N., Shapovalova O.V. 3D Matrix Burners: A Method for Small-Scale Syngas Production // Ind. Eng. Chem. Res. 2014. V. 53 (5). P. 1754–1759. http://pubs.acs.org/doi/ipdf/10.1021/ie4022489

33. Алдошин С.М., Арутюнов В.С., Савченко В.И., Седов И.В., Никитин А.В., Фокин И.Г. Новые некаталитические методы переработки углеводородных газов // Химическая физика. 2021. Т. 40. № 5. С. 46–54. DOI: 10.31857/S0207401X21050034

34. Арутюнов В.С., Никитин А.В., Стрекова Л.Н., Савченко В.И., Седов И.В., Озерский А.В., Зимин Я.С. Матричная конверсия природного газа в синтез-газ и водород как перспективное направление в газохимии и энергетике // Журнал технической физики. 2021. Т. 91. № 5. С. 713–720. DOI: 10.21883/JTF.2021.05.50681. 265-20

35. Василик Н.Я., Арутюнов В.С., Захаров А.А., Шмелев В.М. Использование матриц из проницаемого проволочного материала в инфракрасных горелочных устройствах // Химическая физика. 2017. Т. 36. № 11. С. 34-38. DOI: 10.1134/ \$1990793117060124 36. *Arutyunov V., Nikitin A., Strekova L., Savchenko V., Sedov I.* Renewable biogas as a source for small-scale production of liquid fuels // Catalysis Today. 2021. V. 379. P. 23–27. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.06.057

37. Savchenko V.I., Zimin Ya.S., Nikitin A.V., Sedov I.V., Arutyunov V.S. Non-catalytic dry reforming of C1–C4 hydrocarbons at 1400-1800 K // Journal of CO2 Utilization. 2021. V. 47. P. 101490 https://doi.org/10.1016/j.jcou.2021.101490

38. План мероприятий «Развитие водородной энергетики в Российской Федерации до 2024 года». URL: file:///C:/Users/admin/Downloads/document-126275%20(1). pdf (дата обращения 09.01.2021).

39. https://neftegaz.ru/news/Alternative-energy/714403-v-rossii-utverzhdenadorozhnaya-karta-gazproma-po-razvitiyu-vodorodnoy-energetiki/

40. Кочетков А. Развитие водородной энергетики в России – теперь национальный приоритет... URL: https://zen.yandex.ru/media/dbk/razvitie-vodorodnoienergetiki-v-rossii-teper-nacionalnyi-prioritet-5ff0a0b4fe4e686f6ac32417 (дата обращения 29.01.2022).

41. Арутюнов В.С., Беляев А.А., Арутюнов А.В., Трошин К.Я., Царенко А.А., Никитин А.В. Об использовании метан-водородных смесей в двигателях внутреннего сгорания // НефтеГазоХимия. 2019. № 3–4. С. 5–17. https://doi.org/10.24411/2310-8266-2019-10401

42. Арутюнов А.В., Беляев А.А., Иновенков И.Н., Арутюнов В.С. Влияние водорода на нормальную скорость горения метан-воздушных смесей при повышенных температурах // Горение и взрыв. 2019. Т. 12. № 4. С. 4–10. DOI: 10.30826/ CE19120401

43. НОВАТЭК и Nuovo Pignone заключили соглашение о стратегическом сотрудничестве в области сокращения выбросов CO2. URL: https://globuc.com/ru/ news/novatyek-i-nuovo-pignone-podpisali-soglashenie/

44. *Арутюнов В.* Российский акцент в мировом энергопереходе. Энергетическая политика. 2021. №8 (162). С. 30–41. DOI 10.46920/2409-5516_2021_8162_30

45. *Арутюнов В.С.* Проблемы и вызовы водородной энергетики // Горение и плазмохимия. 2021. Т. 19. № 4. С. 245–255.

Комбинированный процесс получения водорода на основе матричной конверсии метана и паровой конверсии оксида углерода

Никитин А.В., Озерский А.В., Зимин Я.С., Карозина Ю.А., Седов И.В., Савченко В.И., Арутюнов В.С.

Федеральный исследовательский центр химической физики Российской академии наук, Москва, Россия Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук, Россия E-mail: ni_kit_in@rambler.ru;

На уровне демонстрационной установки реализован комбинированный процесс получения водорода автотермической матричной конверсией метана воздухом с последующей паровой конверсией оксида углерода. Представлен сравнительный материальный баланс процессов получения водорода данным методом и в промышленном процессе парового риформинга метана. Показано, что удельный расход метана на образование водорода при малотоннажной реализации разработанного совмещенного процесса всего на 6–7% ниже, чем в промышленном процессе получения водорода. При этом удельная объемная производительность матричной конверсии метана на порядок выше парового риформинга, что позволяет кратно снизить массогабаритные размеры и, соответственно, капитальные затраты на малотоннажную установку получения водорода.

Введение

Паровой риформинг природного газа. К настоящему времени процесс парового риформинга природного газа достиг высокого уровня технологической зрелости, став основным промышленным способом конверсии природного газа в водород. В промышленности данным способом получают порядка 95% синтез-газа (смеси СО и H₂) [1]. Паровой риформинг метана (ПРМ) – это каталитический процесс, который обычно проводят в диапазоне температур 700–900°С и давлений 3–4 МПа:

$$CH_4 + H_2 O \leftrightarrow CO + 3H_2, \quad \Delta H^0_{298} = +205, 8 \frac{\kappa \Delta \pi}{MOTE \cdot K}$$
(1)

Данный процесс позволяет получить максимальное соотношение $H_2/CO=3$. В качестве активного компонента катализатора используется никель. Для предотвращения дезактивации катализатора и падения давления внутри реактора из-за осаждения углерода, паровой риформинг метана обычно проводят при избытке пара по сравнению со стехиометрией реакции. При недостаточном количестве водяного пара интенсифицируется коксообразование, которое дезактивирует катализатор, а в последующем вызывает разрушение его гранул. Мольное соотношение потока водяного пара к метану обычно составляет около 3. Установки парового риформинга представляют собой печи с газовыми горелками и трубами, заполненными катализатором, размещенными в радиантной секции печи. Температура пламени в горелках составляет порядка 2000°С, что существенно выше температуры внутри слоя катализатора. Только порядка 50% теплоты сгорания может быть передано реакции риформинга. Остальное необходимо утилизировать через сложную сеть теплообменников. Это причина того, что паровые риформеры рентабельны, только если они интегрированы в теплосеть крупного химического производства. К существенным недостаткам этого процесса следует также отнести потребление значительного объема обессоленной воды.

Парциальное окисление природного газа. Помимо автотермического характера процесса основными преимуществами некаталитического парциального окисления метана (ПОМ) по сравнению с его паровым риформингом являются возможность работы с различными видами углеводородного сырья и отсутствие проблем, связанных с использованием катализатора. Для метана парциальное окисление протекает по реакции:

 $CH_4 + 1/2O_2 \rightarrow CO + 2H_2$ $\Delta H^0_{298} = -36 \text{ кДж/моль}$ (2)

Из-за побочных реакций окисления водорода и полного окисления метана на практике удается получить синтез-газ с максимальным соотношением $H_2/CO=1.6-1.7$, которое ниже стехиометрического значения 2. Это соотношение можно повысить за счет введения последующей стадии паровой конверсии CO (2) [2].

Углекислотная конверсия. Углекислотная конверсия метана (УКМ) протекает с большими затратами энергии даже по сравнению с паровой конверсией:

 $CH_4 + CO_2 \leftrightarrow 2CO + 2H_2, \qquad \Delta H^0_{298} = +247 \text{ кДж/моль}$ (3)

При этом получается синтез-газ с минимальным среди всех процессов конверсии метана в синтез-газ соотношением $H_2/CO = 1$. Температура процесса близка к температуре паровой конверсии метана (850–900°С).

Несмотря на высокие энергетические затраты на проведение эндотермического процесса и относительно высокую скорость дезактивации никелевых катализаторов, интерес к этому процессу вызван возможностью снижения выброса парниковых газов (метан и диоксид углерода), то есть снижению «углеродного следа» при получении водорода. При этом потенциальным сырьем для такого процесса может стать и биогаз, который может содержать в своем составе до 35%об CO₂ [3].

Для снижения энергозатрат, регулирования соотношения H₂/CO и создания более гибких по исходному сырью технологий возможна комбинация процессов УКМ, ПРМ и ПОМ. К таким процессам можно отнести автотермический, комбинированный и пароуглекислотный риформинги.

Автотермический риформинг (ATP) – это комбинация парциального окисления и парового риформинга метана. В АТР по сравнению с парциальным окислением снижается тепловая нагрузка и увеличивается содержание

водорода в синтез-газе. При этом устраняется главный недостаток паровой конверсии метана – высокие затраты энергии. Комбинация этих процессов может позволить свести суммарную энтальпию АТР к нулю.

Подвод теплоты в реакторе ATP осуществляется не через стенку трубок с катализатором, как это происходит в классическом паровом риформинге, а непосредственно внутри реактора за счет сгорания части природного газа. Преимущество автотермического риформинга по сравнению с ПОМ – бо́льшая безопасность процесса. Так как в ATP к исходным потокам метана и кислорода подмешивается меньшее количество пара, автотермичекий риформинг можно проводить в широком диапазоне входных параметров (температуры, давления, сырья).

Недостатки автотермического риформинга те же, что и парциального окисления и парового риформинга: требуются установки получения кислорода, подготовки обессоленной воды. Однако их влияние меньше, чем в исходных процессах ПОМ и ПРМ [4]. Как показывает анализ литературных данных [5], автотермический риформинг является более перспективным процессом для малотоннажного производства водорода (в данной работе к малотоннажным установкам отнесли производительность по водороду до 2000 нм³/ч) из-за возможности снижения массогабаритных характеристик установки.

Комбинированный метод представляет собой последовательность парового риформинга и парциального окисления [4]. Проведение процесса в двух реакторах позволяет снизить затраты на стадию парового риформинга и скорректировать соотношение H₂/CO, но существенно усложняет процесс и увеличивает металлоемкость установки.

Пароуглекислородная конверсия метана. В основе этого метода лежит комбинация парового риформинга и углекислотной конверсии. Суммарно этот процесс можно описать уравнением:

$$3CH_4 + 2H_2O + CO_2 \rightarrow 4CO + 8H_2, \quad \Delta H_{298}^0 = 57 \frac{\kappa_{KAJ}}{M_{OJL}}$$
 (4)

Из уравнения (4) видно, что при совмещении этих процессов возможно снижение соотношения H₂/CO в получаемом газе до 2. В процессе используют катализаторы на основе Ni. Для пароуглекислотной конверсии характерно закоксовывание катализатора, аналогичное наблюдаемому при углекислотном риформинге.

Паровая конверсия СО. При получении водорода из природного газа любым из указанных выше методом полученный синтез-газ направляют на последующую стадию паровой конверсии СО

$$CO + H_2O \rightarrow H_2 + CO2, \qquad H^0_{298} = -41 \ \text{КДж/моль},$$
 (5)

которая является ключевой стадией при крупномасштабном производстве водорода. Процесс обычно проводят при давлении 1,0–6,0 МПа и, несмотря на то, что реакция является умеренно экзотермической, для компенсации относительно низкой скорости реакции процесс проводят при высоких температурах. На крупных промышленных предприятиях для оптимизации процесса его проводят в две ступени: синтез-газ сначала пропускают через реактор с высокотемпературным катализатором ($T = 320-450^{\circ}$ C) для инициирования реакции, а затем через катализатор с более низкой температурой ($T = 180-250^{\circ}$ C) для повышения конверсии CO.

Несмотря на достаточно жесткие условия, сложное аппаратное оформление и многостадийность описанных процессов, даже после стадии паровой конверсии СО водородсодержащий газ (ВСГ) может содержать высокую остаточную примесь СО (около 1–10% об.) и значительное количество СО₂ и СН₄, что может потребовать дополнительные стадии выделения водорода.

В ИПХФ РАН совместно с ФИЦ ХФ РАН разрабатывается технология малотоннажного получения синтез-газа на основе матричной конверсии. *Матричная конверсия углеводородных газов* – некаталитический газофазный процесс парциального окисления углеводородов во фронте богатого по топливу пламени, локализованного вблизи поверхности проницаемой для газа твердой матрицы. Вывод об отсутствии существенного вклада поверхностных реакций на механизм матричной конверсии был сделан на основе ряда экспериментальных работ [6–8]. При этом в работе [8] за счет запирания ИК-излучения и рекуперации тепла отходящих газов удалось осуществить матричную конверсию в среде инертного разбавителя (CO₂) без активации поверхности матрицы катализатором. Матричные риформеры сочетают компактность и простоту конструкции, имеют в несколько раз большую удельную объемную производительность, чем традиционные технологии, и позволяют перерабатывать газы, забалластированные инертными разбавителями, в том числе биогаз с высокой концентрацией CO₂ [9].

Непосредственно в процессе матричной конверсии, из-за протекающего параллельно процесса глубокого окисления метана, обеспечивающего необходимую энергию для конверсии богатой смеси, не удается достигнуть стехиометрического содержания водорода в получаемом синтез-газе. Как правило, соотношение H₂/CO в этом процессе не превышает 1.8. Для повышения концентрации водорода синтез-газ, получаемый методом матричной конверсии, направляется на последующую стадию каталитической паровой конверсии CO и непрореагировавших углеводородов. При этом энергию для получения пара и проведения стадии паровой конверсии продуктов матричной конверсии. Можно получать за счет тепла, выделяемого на стадии матричной конверсии. Предварительно были проведены успешные испытания такого совмещенного процесса с использованием в качестве углеводородного сырья пропан-бутановой смеси [10]. Установка каталитического блока после матричного конвертора позволила значительно увеличить содержание водорода в продуктовом газе. Целью данной работы было получение водородсодержащего газа в совмещенном процессе матричной конверсии непосредственно метана и паровой конверсии полученных продуктов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика эксперимента. Процесс получения водорода комбинированным методом матричной конверсии метана и паровой конверсии полученных продуктов проводили на установке проточного типа [11], схема и общий вид которой представлены на рис 1. Установка состоит из трех основных блоков: матричного конвертора, каталитического реактора паровой конверсии и блока осушки и нагрева получаемого водорода.



Рис. 1. Схема и общий вид демонстрационной установки комбинированной конверсии природного газа в водород производительностью до 2 нм³/ч природного газа. 1 – термопара, 2 – высоковольтный трансформатор, 3 – термопара типа КТХА, 4 – манометр, 5 – электромагнитный клапан, 6 – кран шаровой отсечной, 7 – регулятор давления «до себя», 8 – устройство отбора проб на анализ, 9 – матричный риформер, 10 – реактор паровой конверсии, 11 – смеситель газовоздушный, 12 – сепаратор, 13 – парогенератор, 14 – водяной холодильник

Основными узлами являются последовательно размещенные матричный конвертор (поз. 9) и реактор паровой конверсии (поз. 10). Матричный конвертор состоит из двух направленных друг на друга матричных блоков. В реакторе паровой конверсии используется катализатор НИАП К-905-D1 (ООО «НИАП-Катализатор, г. Новомосковск). Матричный конвертор и реактор паровой конверсии работают при одинаковом давлении. Нагрев катализатора и выработка водяного пара осуществляются теплом, генерируемым в матричном конверторе.

Метан подается из баллонов, воздух – компрессором. Перед подачей на регулятор расхода газа (РРГ) метан редуцируется до давления на 1–2 атм выше, чем давление в установке. После РРГ метан и воздух подаются в смеситель, из которого газовая смесь заданного состава симметрично с двух сторон подается в матричный конвертор (поз. 9). Поджиг смеси осуществляется высоковольтной свечой при атмосферном давлении и стехиометрическом соотношении метана к воздуху, после чего производится изменение этих параметров до требуемых значений. Подача водяного пара на вход матричного конвертора начинается после его прогрева и выхода на температурный режим. Получаемый синтез-газ поступает на блок каталитический паровой конверсии (поз.10). После подачи водяного пара начинается активация катализатора, в ходе которой автоматически устанавливается рабочий режим процесса.

Давление процесса задается и поддерживается регулятором давления «до себя» марки Swagelok (США) (поз. 7). Каталитический блок реактора нагревается входящим газовым потоком, а генерация пара происходит в парогенераторе (поз. 13), расположенном после каталитического блока. Регулировка расхода пара осуществляется изменением расхода воды, подаваемой насосом в парогенератор (на схеме не показан).

Методика анализа реагентов и продуктов. Для качественного и количественного анализа состава реагентов и продуктов использовали газовый хроматограф марки «Кристалл 5000» (ПАО «Хроматэк», Россия) и стационарный газоанализатор SWG 200⁻¹ (MRU, Германия). В газоанализаторе используются инфракрасные модули для детектирования H_2 , CO, CO₂, CH₄. Концентрация O₂ определяется электрохимическим модулем. Расход пробы, проходящей через газоанализатор, составляет от 30 до 50 л/ч.

Количество углеводородов C_{2+} и азот в получаемом водородсодержащем газе (ВСГ) анализировали на газовом хроматографе, который имеет три параллельных аналитических канала. Хроматограф оснащен тремя детекторами – одним пламенно-ионизационным (ПИД) и двумя детекторами по теплопроводности (ДТП). На хроматографе параллельно с газоанализатором анализировали основные компоненты получаемого водородсодержащего газа (H₂, CO, CO₂, O₂, CH₄).

Расчет материального баланса парового риформинга метана и совмещенного процесса получения водорода на основе матричной конверсии метана.

Расчет материальных и тепловых балансов процессов проводили с использованием ПО Aspen Plus [12] Для моделирования термодинамических свойств компонентов системы использовался метод Пенга-Робинсона, широко применяемый для подобных систем [13]. В расчетах в качестве исходного сырья использовали природный газ состава, соответствующего ГОСТ 5542-2014, при начальном давлении 1.2 МПа. Поскольку расчет проводится для малотоннажной установки получения водорода, то в качестве базиса была взята производительность печи риформинга с 10–12 каталитическими трубами. Производительность подобной установки составляет примерно 400 кг водорода в час.

При расчете матричного конвертора использовали модель равновесного реактора (Equilibrium reactor). Данные по составу продуктов были получены с использованием зависимости состава получаемого синтез-газа матричной конверсии от состава исходного сырья [14]:

CO: $a = 2(2 - \psi)/(1 + k)$, H₂: $b = 2k(2 - \psi)/(1 + k)$, CO₂: $c = 1 - a = (2\psi + k - 3)/(1 + k)$; H₂O: $d = 2 - b = [2 - 2k(\psi - 1)]/(1 + k)$,

где ψ, a. b, c – коэффициенты, входящие в брутто-уравнение реакции парциального окисления метана, представленного в следующем виде:

$$CH_4 + \psi O_2 \rightarrow aCO + bH_2 + cCO_2 + dH_2O$$

Как указывалось выше, в промышленности для увеличения содержания водорода в получаемом синтез-газе после блока парового риформинга ис-

пользуют последующие блоки высокотемпературной и низкотемпературной конверсии СО, которые учитывали в данном расчете. Количество топливного газа подбиралось из расчета энергии, необходимой для проведения указанных процессов. Блок выделения водорода из ВСГ не рассматривался

Результаты и обсуждение

Экспериментальные результаты

Матричная конверсия метана. На демонстрационной установке были проведены испытания процесса матричной конверсии метана кислородом воздуха при различном расходе исходной газовой смеси, различных значениях коэффициента избытка окислителя и давления. Условия проведенных экспериментов, концентрации основных компонентов синтез-газа в осушенном продуктовом газовом потоке, а также полученные результаты по конверсии реагентов представлены в табл. 1.

		Подачи, м ³	9/ч		Концентраци					я, % _{об} Конверси		
№	CH ₄	Воздух	Вода, л/ч	α	г, атм	H_2	CO ₂	0 ₂	CH_4	СО	CH_4	O ₂
1	1,5	6,7	_	0,47	1	15,5	2,8	0,0	1,2	13,4	93,5	100
2	1,5	6,6	_	0,46	1	15,0	2,3	0,0	1,7	13,1	90,8	100
3	1,5	6,4	_	0,45	1	13,4	3,8	0,0	2,6	13,3	86,1	100
4	1,5	6,5	_	0,46	1	13,2	5,1	0,0	2,8	14,4	85,2	100
5	1,5	6,3	_	0,44	1	12,6	6,2	0,0	3,3	13,4	83,0	100
6	1,3	6,1	_	0,49	3	15,5	4,8	0,0	1,0	13,2	94,2	100
7	1,3	6	_	0,48	3	15,5	4,8	0,0	1,3	12,8	92,6	100
8	1,3	5,9	_	0,47	3	15,4	5,0	0,0	1,4	12,7	92,6	100
9	2,1	6,7	-	0,34	5	12,6	4,8	0,0	6,1	12,2	74,1	100

Таблица 1. Результаты экспериментов по матричной конверсии метана кислородом воздуха при различных значениях коэффициента избытка окислителя и различных объемах подачи газовоздушной смеси

Несмотря на то, что проведенные ранее исследования показали, что при матричной конверсии оптимальный коэффициент избытка окислителя $\alpha = [O_2]/2[CH_4] = 0,34-0,36$ [11], в данных экспериментах специально поддерживали более высокое значение избытка окислителя. Это было необходимо для получения на выходе из матричного блока синтез-газа с более высокой температурой 700–750°С, при которой могла бы протекать не только паровая конверсия СО (~500°С), но и дополнительная каталитическая паровая конверсия остаточных углеводородов (~800°С). При этом для стабильного режима матричной конверсии необходимо, чтобы температура рабочей

поверхности матрицы находилась в диапазоне от 900 до 1000°С. При более высокой температуре возможен проскок пламени через матрицу в камеру смешения, а при более низкой температуре матрицы снижается конверсия реагентов.

Проведенные испытания показали, что при повышении значения *а* выход водорода немного возрастал, что происходило из-за увеличения температуры процесса и, как следствие, повышения конверсии метана. Полученные результаты хорошо согласуются с результатами, полученными ранее в [11]. Стоит отметить, что во всех экспериментах наблюдалась полная конверсия кислорода, что является обязательным условием проведения матричной конверсии в комбинированном процессе, поскольку кислород может оказывать негативное влияние на катализатор паровой конверсии.

Экспериментальные исследования получения водорода в совмещенном процессе матричной конверсии метана и паровой конверсии продуктов

Объемную загрузку катализатора НИАП К-905-D1 рассчитывали исходя из отношения объемного расхода входящего сырьевого газа $V = 2 \text{ нм}^{3}/\text{ч}$ и объемной скорости (отношение объема подаваемого за час сырья к объему катализатора) каталитического процесса 2000 ч⁻¹. Объем загрузки катализатора составил 1 дм³. Катализатор засыпался на перфорированную каталитическую решетку.

Результаты проведенных на демонстрационной установке экспериментальных исследований матричной конверсии метана с последующей паровой конверсией продуктов представлены в табл. 2.

	Подачи, м ³ /ч			р		Конце	Конверсия, %					
N⁰	CH ₄	Воздух	Вода, л/ч	α	атм	Н2	CO ₂	0 ₂	CH ₄	СО	CH ₄	O ₂
1	1,5	6,2	1,5	0,43	8	24,2	10,1	0,0	0,9	2,3	95,4	100
2	1,6	6,7	2,2	0,44	8	31,1	15,5	0,0	0,8	0,9	95,9	100
3	1,8	6,5	2,5	0,38	8	32,0	15,7	0,0	0,2	1,0	99,1	100
4	2,1	7,1	2,5	0,36	8	29,7	16,3	0,0	0,8	0,9	96,5	100
5	2,2	6,9	2,6	0,33	8	28,1	17,4	0,0	0,6	0,5	97,1	100

Таблица 2. Результаты экспериментальных исследований процесса получения водорода матричной конверсией метана с последующей паровой конверсией продуктов

При давлении 8 атм температура насыщенного пара составляет примерно 175°С, а удельный объем 1.6 нм³ на литр воды. Исследования показали, что наибольший выход водорода наблюдается при соотношении С/водяной пар = 2.2. При этом снижение α с 0.44 до 0.38 также приводит к небольшому росту выхода водорода.

Расчет материального баланса парового риформинга метана и совмещенного процесса получения водорода матричной конверсией метана с последующей паровой конверсией продуктов

Расчет материального баланса парового риформинга метана в водород. Блок парового риформинга природного газа рассчитывали при давлении входного природного газа 1.2 МПа, перепад на катализаторе задавали в 0.3 МПа. Мольное соотношение природный газ/водяной пар задавали равным 3. Температура высокотемпературной конверсии составила ~460°С, низко-температурной ~290°С. Блок-схема процесса представлена на рис. 2, а материальный баланс процесса представлен в табл. 3.



Рис. 2. Схема получения водорода паровой конверсией метана (ПКМ)

Ком-	Вход на 1 стадию		ВСГ с 1 стадии			ВСГ со 2 стадии			ВСГ с 3 стадии			ВСГ		
понент	V, нм ³ /ч	V, кг/ч	% _{об}	V, нм ³ /ч	V, кг/ч	% _{об}	V, нм ³ /ч	V, кг/ч	% _{об}	V, нм ³ /ч	V, кг/ч	% _{об}	V, нм ³ /ч	V, кг/ч
H ₂			53,49	3971,3	354,6	60,38	4485,5	400,5	63,44	4711,4	420,7	78,13	4711,8	420,7
CO			10,63	789,2	986,5	3,76	279,3	349,2	0,70	52,0	65,0	0,86	51,9	64,8
CO ₂			5,41	401,7	789,0	12,28	912,3	1791,9	15,34	1139,2	2237,8	18,89	1139,2	2237,7
H ₂ O	3755,0	3017,4	29,44	2185,7	1756,4	22,52	1673,0	1344,3	19,49	1447,4	1163,1	0,86	51,9	41,7
CH ₄	1254,0	895,7	0,96	71,3	50,9	0,96	71,3	50,9	0,96	71,3	50,9	1,18	71,2	50,8
Всего			99,93	7419,2	3937,4	99,90	7421,3	3936,8	99,93	7421,3	3937,4	99,92	6025,9	2815,8

Таблица 3. Материальный баланс паровой конверсией метана

Объем топливного газа, необходимый для проведения процесса, представлен в табл. 4.

		U
Tahmma A	Ρασματ Λήτανα τηπημριογή γαρα	ия сталию папорои конрепсии метана
100лица 4.		. Па стадию наробой копберсии метапа
,		

Т	Топливо	овоздушная смес	ь на горелки	Дымовые газы				
Топливо	% об	V, нм ³ /ч	V, кг/ч	% об	V, нм ³ /ч	V, кг/ч		
CH ₄	100,0	726,2	518,7	0,00	0,0	0,0		
CO ₂				7,78	711,4	1397,3		
02				3,40	310,9	444,1		
N ₂		6554,9	8193,6	71,69	6554,9	8193,6		
H ₂ O				15,91	1454,7	1169,0		
Всего:			11204,0	98,8	9031,8	11204,0		

Согласно расчетам, для конверсии 1 м³ природного технологического газа необходимо затратить примерно 0.58 м³ природного топливного газа. Стоит отметить, что полученный расходный коэффициент скорее является нижней оценкой, так как в [14] указано заметно более высокое значение данного показателя 0.75-0.80 м³ топливного газа на конверсию 1 м³ технологического газа. В сепараторе отделяется более 1 тонны воды. Это тот водяной пар, который не превращается в процессе конверсии, но необходим для предотвращения саже- и смолообразования на стадии парового риформинга. Расчет показывает, что количество энергии, необходимой для получения 420,7 кг водорода паровой конверсией природного газа, составляет чуть более 4.2 МВт-ч.

Материальный баланс совмещенного процесса получения водорода матричной конверсией метана с последующей паровой конверсией продуктов. В расчетах матричной конверсии в качестве окислителя использовали воздух. Гидравлическое сопротивление матрицы намного ниже сопротивления слоя катализатора и составляет всего 0.5-1.2 мбар, поэтому матричную конверсию рассчитывали при давлении 1.2 МПа, коэффициент избытка окислителя α задавали равным 0.4. Для сравнения производительности двух процессов количество природного газа, подаваемого на стадию матричной конверсии, принимали равным сумме технологического и топливного газа в процессе паровой конверсии. Блок-схема этого процесса представлена на рис. 3, а материальный баланс процесса представлен в табл. 5.



Рис. 3. Схема получения водорода совмещенной матричной и паровой конверсией метана (МПКМ)

Полученные расходные коэффициенты по природному газу для совмещенного процесса представлены в табл. 6.

Ком-	Вход на 1 стадию		ВСГ с 1 стадии			ВСГ со 2 стадии			ВСГ с 3 стадии			ВСГ		
нент	V, нм ³ /ч	V, кг/ч	% _{об}	V, нм ³ /ч	V, кг/ч	‰ _{об}	V, нм ³ /ч	V, кг/ч	% _{об}	V, нм ³ /ч	V, кг/ч	‰ _{об}	V, нм ³ /ч	V, кг/ч
H ₂			23,00	2784,6	248,6	28,49	4069,9	363,4	31,0	4427,1	395,3	34,40	4427,6	395,3
СО			14,40	1743,4	2179,3	3,21	458,6	573,2	0,7	100,0	125,0	0,78	100,4	125,5
CO ₂			3,60	435,9	856,1	12,05	1721,4	3381,3	14,6	2078,5	4082,8	16,15	2078,7	4083,1
H ₂ O			2,70	326,9	262,7	15,06	2151,4	1728,8	12,6	1794,3	1441,8	2,96	381,0	306,1
CH ₄	1980	1414,3	0,60	72,6	51,9	0,51	72,9	52,0	0,5	72,9	52,0	0,56	72,1	51,5
0 ₂	1426,2	2037,4	0,00	0,0	0,0	0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,00	0,0	0,0
N ₂	5365,2	6706,5	48,00	5811,4	7264,2	40,68	5811,3	7264,1	40,7	5811,3	7264,1	45,15	5811,3	7264,1
Всего	8771,4	10158,2	92,3	11174,8	10862,8		14285,4	13362,9	100,0	14285,4	13361,1	100,0	12871,1	12225,7

Таблица 5. Материальный баланс совмещенной матричной и паровой конверсией метана

Таблица 6. Расходные коэффициенты по природному газу для совмещенного процесса получения водорода матричной конверсией метана с последующей паровой конверсией продуктов

	Расходный коэффициент					
	ПК	МПКМ				
кг H ₂ из 1 кг CH ₄	0,30	0,28				
кг СО _х на 1 кг Н ₂	8,79	10,65				

Заключение

Проведенное ранее исследование влияния добавок водяного пара на демонстрационной установке матричной конверсии метана показало, что подача водяного пара в камеру смешения реагентов перед подачей в реактор позволяет стабилизировать температурный режим матричного конвертора и снизить концентрацию ацетилена, который является каталитическим ядом для последующих каталитических процессов, в получаемом синтез-газе. Поэтому при проектировании укрупненной установки целесообразно подавать весь или часть водяного пара, необходимого для каталитической паровой конверсии продуктов матричной конверсии, непосредственно на стадию матричной конверсии. Такой малотоннажный процесс, дополненный каталитической стадией паровой конверсии монооксида углерода и других продуктов матричной конверсии, даже в наиболее простом варианте с использованием в качестве окислителя атмосферного воздуха позволяет эффективно получать дешевый водородосодержащий газ с достаточно высокой, до 35%, концентрацией водорода.

Финансирование

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-13-00324)

Список литературы

1. Арутюнов В.С. Окислительная конверсия природного газа. – Москва: Красанд, 2011. С. 640

2. Кульчаковский П.И., Митберг Э.Б., Ермолаев И.С., Ермолаев В.С., Соломник И.Г, Мордкович В.З. Исследование процесса некаталитического высокотемпературного парциального окисления метана для получения синтез-газа // Тепловые процессы в технике. 2016. Т. 8. № 3. С. 117–125.

3. *Zhang G., Liu J., Xu Y., Sun Y.* A review of CH4–CO2 reforming to synthesis gas over Ni-based catalysts in recent years (2010–2017) // International Journal of Hydrogen Energy. 2018. V. 43. № 32. P. 15030–15054.

4. *Махлин В.А., Цецерук Я.Р.* Современные технологии получения синтез-газа из природного газа // Перспективные технологии. 2010. № 3. С. 6–17.

5. *Guandalini, G., Campanari, S., Valenti, G.* Comparative assessment and safety issues in state-of-the-art hydrogen production technologies // International Journal of Hydrogen Energy. 2016. V. 41. № 42. P. 18901–18920. doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.08.015

6. Патент: Арутюнов В.С., Шаповалова О.В., Шмелев В.М., Никитин А.В., Савченко В.И., Седов И.В., Тимофеев К.А. // Способ получения синтез-газа. РФ. 2644869 заявл. 21.07.2016; опубл. 14.02.2018.

7. Шаповалова О.В., Рахметов А.Н., Шмелев В.М., Захаров А.А., Арутюнов В.С. Окислительная конверсия углеводородных газов в синтез-газ на основе горелочных устройств с объемными проницаемыми матрицами // Горение и взрыв. 2014. № 7. С. 53–58.

8. Шаповалова О.В., Синев М.Ю., Шмелев В.М., Арутюнов В.С. Оценка влияния катализатора на выход синтез-газа в объемной матричной горелке // Горение и взрыв. 2010. № 3. С. 49–53.

9. Arutyunov, V., Nikitin, A., Strekova, L., Savchenko, V., Sedov, I. Utilization of renewable sources of biogas for small-scale production of liquid fuels // Catalysis Today. 2021. V. 379. № 1. P. 23–27. doi.org/10.1016/j.cattod.2020.06.057

10. Озерский А.В., Никитин А.В., Зимин Я.С., Савченко В.И., Седов И.В., Арутюнов В.С. Получение водорода из пропан-бутановой смеси в совмещенном процессе матричной и паровой конверсии // Журнал прикладной химии. 2021. Т. 64. № 7. С. 874–881.

11. Nikitin A., Ozersky A., Savchenko V., Sedov I., Shmelev V., Arutyunov V. Matrix conversion of natural gas to syngas: The main parameters of the process and possible applications // Chemical Engineering Journal. 2019. V. 377. 120883: 1–7.

12. https://www.aspentech.com/en/products/engineering/aspen-plus (дата обращения: 11.09.2022).

13. Peng, D.Y., Robinson D. B. (1976). A New Two-Constant Equation of State // Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals. 1976. V. 15. № 1. P. 59–64. doi:10.1021/i160057a011

14. Савченко В.И., Шаповалова О.В., Никитин А.В., Арутюнов В.С., Седов И.В. Анализ закономерностей окисления богатых метановых смесей в конвертерах матричного типа // Журнал прикладной химии. 2018. Т. 91. № 9. С.1332–1345.

Перспективная технология получения водорода окислительной конверсией метана решеточным кислородом циркулирующего оксиднометаллического катализатора

Герзелиев И.М., Максимов А.Л.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН), Ленинский пр., д. 29, Москва,119991, Россия e-mail: gerzeliev@ips.ac.ru

Аннотация

Представлена концепция производства водорода через синтез-газ, получаемый в новой технологии окислительной конверсией метана. Процесс проводится в двух отдельных аппаратах – реакторе и регенераторе-реактиваторе, между которыми непрерывно циркулирует микросферический катализатор, способный к окислительно-восстановительным реакциям. В экспериментах на пилотной установке с движущимся слоем микросферического катализатора и раздельной подачей сырья и окислителя достигнуты следующие показатели процесса окислительной конверсии метана: при температуре в реакционной зоне до 850°С и времени контакта до 4 с степень превращения метана 95%, мольное отношение $H_2/CO \approx 2$. Показано, что при конверсии модельной смеси попутного газа в системе с раздельной подачей сырья и окислителя в широком диапазоне температур и скоростей подачи сырья – этан, пропан и бутан полностью конвертируются. Предложена перспективная схема получения водорода через синтез-газ окислительной конверсией метана в системе с раздельной подачи сырья и окислителя и циркулирующим переносчиком кислорода. Технология характеризуется высокой энергоэффективностью, низким расходом метана на тонну целевой продукции (2,29 т/т), высокой экологичностью, взрывобезопасностью и пожаробезопасностью; возможностью получения дополнительной продукции – технического азота и водяного пара.

Ключевые слова: метан; водород; окислительная конверсия; селективность; пилотная установка; микросферический катализатор

Введение

Концепция водородной энергетики, интенсивно развиваемая в последнее десятилетие во всех ведущих странах мира, направлена, в частности, на решение задачи использования водорода в качестве альтернативного топлива для транспортных энергетических установок, которые являются как потребителями ископаемого топлива, так и загрязнителями окружающей среды. Основной технологией производства водорода является переработка органических соединений с получением промежуточного продукта – синтез-газа (смесь водорода с оксидом углерода) [1]. Наиболее распространенным способом получения синтез-газа на сегодняшний день является паровой риформинг метана, протекающий по реакции (1):

$$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$$
 $\Delta H^0_{208} = 206 \text{ кДж/мол}$ (1)

Проведение сильно эндотермического процесса требует подвода значительного количества тепла и применения капиталоемкого технологического оборудования, что приводит к высокой себестоимости синтез-газа, составляющей более 60% от затрат на получение целевых продуктов [2, 3]. Поэтому снижение издержек получения синтез-газа является актуальной проблемой нефтехимии.

В промышленном масштабе используется также комбинация технологий некаталитического парциального окисления и паровой конверсии метана. Такой вариант получения синтез-газа известен как автотермическая конверсия: тепло, полученное на стадии окисления метана используется в эндотермической реакции конверсии водяным паром, что положительно сказывается на общем тепловом балансе [4]. Ведутся интенсивные исследования по технологиям парциального окисления метана и низших алканов с применением кислородпроводящих мембран и оксиднометаллических систем, имеющих высокую активность решеточного кислорода. Применение кислородпроводящих мембран связано с рядом проблем, указанных в частности в [5].

В последние десятилетия все большее внимание исследователей привлекает парциальное окисление метана в синтез-газ [6]. Однако, несмотря на то, что процесс протекает по слабо экзотермической реакции (2),

$$CH_4 + O_2 \rightarrow CO + 2H_2$$
 $\Delta H^0_{298} = -36 \text{ кДж/мол}$ (2)

способ приводит к ряду технологических проблем: в случае использования чистого кислорода в качестве окислителя необходимы дополнительные затраты на его выделение из воздуха, а также меры по предотвращению образования взрывоопасных смесей CH₄ – O₂, а применение воздуха приводит к разбавлению (на 40%) продукта азотом и снижению производительности оборудования.

В ИНХС РАН разрабатывается энергоэффективная и взрывобезопасная технология получения синтез-газа, основанная на окислительной конверсии метана решеточным кислородом циркулирующего в реакционной системе микросферического катализатора, обладающего способностью к многократным окислительно-восстановительным переходам [7–9]. Установка состоит из двух основных аппаратов – реактора и регенератора-реактиватора, сообщающихся между собой и в которые подаются соответственно сырье и воздух. Оксиднометаллический катализатор непрерывно циркулирует между аппаратами, извлекая кислород из воздуха в регенератора-реактиватора и перенося его в реактор, в котором сырье окисляется до водорода и монооксида углерода. Поскольку сырье и воздух поступают в разные аппараты, продукты реакции не содержат балластный азот. Кроме того, горячий катализатор, циркулирующий как из регенератора-реактиватора в реактор, так и из реактора в регенератор-реактиватор, обеспечивает приток тепловой энергии, необходимой для конверсии сырья в синтез-газ и, соответственно, нагрева воздуха, что в целом обеспечивает эксергию процесса. Описанная

35

выше методика осуществления окислительной конверсии углеводородного сырья с целью получения водорода интенсивно развивается в мире как принцип «chemical looping» [10].

К настоящему времени нами на лабораторных и пилотных установках выполнен полный цикл научно-исследовательских работ по выбору активного катализатора, определению оптимальных параметров процесса, разработке технологической схемы, подбору оборудования, в объеме исходных данных, достаточных для составления базового проекта строительства головной опытно-промышленной установки получения водорода через синтез-газ.

Ниже представлены основные результаты проведенных исследований.

Экспериментальная часть

Катализатор

К катализаторам конверсии метана в системе с раздельной подачей сырья и окислителя предъявляются следующие требования. Во-первых, способность к многократным окислительно-восстановительным переходам. Во-вторых, возможность к переносу активного кислорода, который влияет на производительность реактора по целевому продукту. Третьим, но не менее важным фактором является износоустойчивость, она зависит от носителя и способа приготовления катализатора. В то же время катализатор должен обеспечивать высокую конверсию сырья и селективность по целевому продукту.

В настоящее время для систем с подвижным слоем широко используются и изучаются оксиднометаллические катализаторы. Они состоят из оксида металлов и активирующих агентов, которые обычно наносят на износоустойчивый носитель.

Нами совместно с ИОХ РАН в результате изучения более тридцати синтезированных оксиднометаллических систем выбрана наиболее перспективная композиция, активная в реакции парциального окисления метана [11]. Установлено, что наиболее эффективными компонентами таких систем являются оксиды NiO, Co₃O₄, промотированные специальными добавками с использованием в качестве носителя гамма-оксид алюминия и алюмосиликата. Приготовление Ni-Co-катализаторов отличается простотой и полной воспроизводимостью их свойств [12].

На импульсной лабораторной установке с раздельной подачей сырья и окислителя проведены эксперименты по окислительной конверсии метана. Найдено, что при массовом соотношении катализатор/CH₄ равным 20 (в диапазоне соотношений катализатор/CH₄ от 10 до 40) никель-кобальтовый катализатор показывает наилучшие результаты: конверсия метана достигает 92 %, при селективности по водороду 99 %, а по монооксиду углерода 95 %. Эксперименты на образце с алюмосиликатным носителем показали, что для него оптимальным соотношением катализатор/CH₄ является 40. Конверсия по метану составляет 97 %, при селективности по H₂ 91%, а по CO 83%.
Параметры процесса

С целью получения данных по технологическим принципам процесса окислительной конверсии попутного нефтяного газа в синтез-газ в системе с раздельной подачей сырья и окислителя была разработана и изготовлена пилотная установка конверсии метана в системе с раздельной подачей сырья и окислителя с лифт-реактором с загрузкой катализатора 2 л. Для возможности круглосуточной эксплуатации установка смонтирована на опытной базе АО Электрогорского института нефтепереработки имени академика Хаджиева Саламбека Наибовича. Общий вид пилотной установки представлен на рисунке 1.

Выбраны оптимальные условия проведения процесса конверсии метана в синтез-газ на пилотной установке с раздельной подачей сырья и окислителя. При температурах 840–850 °C и времени контакта 2–4 с конверсия метана достигает 90–95 %, выход синтез-газа находится на уровне 90 %, синтез-газ состоит из водорода и монооксида углерода с мольным отношением $H_2/CO \approx 2$ (рис. 2).



Рис.1. Общий вид пилотной установки конверсии попутного газа в синтез-газ: а – панель управления, б – вид пилотной установки



Рис. 2. Конверсия метана в синтез-газ. Поверхности отклика: а – конверсии, б – мольного отношения H₂/CO, в – выхода синтез-газа от температуры в реакторе и времени контакта

Состав сырья

Проведены экспериментальные исследования по превращению метана в смеси с этаном, пропаном и бутаном, а также диоксидом углерода в синтез-газ в условиях быстрой смены циклов реакция-регенерация.

Выявлены особенности конверсии бинарных смесей углеводородных газов $C_2H_6 + CH_4$, $C_3H_8 + CH_4$. Установлено, что содержание этана в сырье до 20 об.% и пропана до 12 об.% (максимальное практически возможное их содержание в реальном попутном газе) не влияет на конверсию. С ростом концентрации C_2H_6 и C_3H_8 увеличивается выход углерода, однако это не приводит к потере окислительно-восстановительных свойств катализатора, поскольку в регенераторе-реактиваторе происходит окисление углерода кислородом воздуха.

Определены закономерности конверсии модельных смесей метана и диоксида углерода (с содержанием CO_2 до 12 об.%). Согласно полученным данным, достаточно эффективно можно вовлекать CO_2 в смеси с метаном до содержания 10 об.%, т.е. на порядок больше, чем содержание диоксида углерода в подавляющем большинстве ПНГ России.

Показано, что при конверсии модельной смеси попутного газа (таблица 1) в системе с раздельной подачи сырья и окислителя в широком диапазоне температур и скоростей подачи сырья этан, пропан и бутан полностью конвертируются.

Таблица 1. Состав модельной смеси попутного газа

Компонент	CH_4	C_2H_6	C_3H_8	C_4H_{10}
Концентрация, об. %	70,0	12,3	11,9	5,8

Определен оптимальный режим конверсии модельной смеси попутного нефтяного газа в исследуемой системе. Оптимальные условия, при которых достигаются наибольшие значения конверсии и выхода синтез-газа, соответствуют температуре 840–850 °C и времени контакта 2–3 с; мольное отношение H_2 /CO в продуктах реакции находится на уровне 2,0–2,1 (рис. 3).



Рис. 3. Конверсия модельной смеси, соответствующей усредненному составу попутного нефтяного газа в синтез-газ. Поверхности отклика: а – конверсии, б – мольного отношения H2/CO, в – выхода синтез-газа от температуры в реакторе и времени контакта

Таким образом, разрабатываемый метод производства синтез-газа позволит снизить требования к сырью в сравнении с традиционными процессами и сможет обеспечить прямое вовлечение попутного нефтяного газа в процесс, без совмещения с предконверсией фракций C₂-C₄ в метан.

Технология

Предложена перспективная схема получения водорода через синтез-газ окислительной конверсией метана в системе с раздельной подачей сырья и окислителя и циркулирующим переносчиком кислорода. Получение концентрированного водорода из синтез-газа является стандартным методом, который хорошо отработан в промышленности. В качестве иллюстрации предложен способ конверсии монооксида углерода из синтез-газа в водород и диоксид углерода, его условия и оборудование. Представлен вариант дальнейшего извлечения диоксида углерода.

В целом разработана технологическая схема промышленной установки, выполнен расчет основного оборудования с целью моделирования процесса конверсии метана в восходящем газокатализаторном потоке с применением методов вычислительной гидродинамики в среде расчетных пакетов SolidWorks и Aspen Plus. Проведена технико-экономическая оценка процесса окислительной конверсии этана в этилен с раздельной подачей сырья и окислителя.

Основные принципы осуществления окислительной конверсии метана на микросферических оксиднометаллических катализаторах с раздельной подачей сырья и окислителя:

 – реакция окислительной конверсии метана осуществляется на катализаторе, содержащем активный решеточный кислород;

 восполнение решеточного кислорода, вступившего в реакцию, происходит на стадии регенерации-реактивации катализатора воздухом;

 процессы реакции и регенерации-реактивации проводятся в разных аппаратах;

 окислительная конверсии метана осуществляется в потоке восходящего катализатора – прямоточном лифт-реакторе;

 регенерация-реактивация катализатора (восполнение решеточного кислорода, вступившего в реакцию, и удаление углеродных отложений, образующихся в небольших количествах при конверсии метана) осуществляется в потоке восходящего катализатора – прямоточном лифт-реакторе.

Описание технологической схемы

Принципиальная технологическая схема установки представлена на рисунке 4.

Природный газ, подвергнутый тонкой очистке от соединений серы (сероводорода, меркаптанов и других), из заводской трубопроводной системы поступает в реактор P101. Расход метана регулируется с помощью автоматического регулятора расхода. Нагрев метана осуществляется за счет смешения с горячим потоком циркулирующего катализатора. В реакторе метан окисляется решеточным кислородом катализатора до водорода и монооксида углерода и, соответственно, происходит восстановление катализатора.

Суммарная газообразная смесь продуктов охлаждается в котле-утилизаторе высокого давления КУ-102, состоящего из парогенератора и экономайзера. Питание котлов обессоленной водой осуществляется с заводской станции водоподготовки. Получаемый пар высокого давления отводится в заводскую магистраль с давлением 6,0 МПа. После котла утилизатора газ направляется в блок конверсии оксида углерода Р-103, где в присутствии железохромового катализатора протекает реакция взаимодействия оксида углерода с водяным паром с образованием водорода и СО₂. Продукты реакции из блока конверсии СО направляются в котел-утилизатор среднего давления КУ-103. Получаемый пар среднего давления отводится в заводскую магистраль с давлением 1,3 МПа. После котла утилизатора газ охлаждается до 40°С в холодильнике Т-102 и направляется в четырехступенчатый компрессор ГК-101. Из компрессора газ направляется в блок аминовой очистки от CO₂. Сверху абсорбционной колонны К-101 отводится газообразная смесь продуктов, состоящая в основном из водорода (97% мол.) и примесей в виде остаточного не прореагировавшего метана, оксида углерода, паров воды и азота.

Сжатый в компрессоре ВК-101 до 0,32 МПа воздух проходит топку под давлением П-101 (работающую в пусковой период) и подается в регенератор-реактиватор Р-102. Нагрев воздуха осуществляется за счет смешения с горячим потоком циркулирующего катализатора на входе в регенератор-реактиватор. Кислород воздуха окисляет катализатор, а также удаляет углеводородные высокомолекулярные продукты уплотнения с его поверхности (при наличии). Газообразная смесь продуктов реактивации-регенерации проходит котел-утилизатор высокого давления КУ-101, состоящий из парогенератора и экономайзера. После котла-утилизатора газы охлаждаются в холодильнике Т-101 до 40°С. В процессе реактивации-регенерации катализатора с воздухом образуется технический азот с чистотой до 99% мол.

Материальный баланс процесса

Товарный материальный баланс процесса представлен в таблице 2.

Наименование	кг/ч	тыс. т/год	Наименование	кг/ч	тыс. т/год
Подано			Получено		
Метановая фракция	14061,15	112,49	Концентрат водорода	6144,04	49,15
Воздух	63977,40	511,82	CO ₂	38256,31	306,05
Вода на выработку пара	36310,00	290,48	Азот технический	49744,06	397,95
Конденсат в конвертор СО	13166,50	105,33	Пар 6,0 МПа	28060,00	224,48
Вода на аминовой очистке	2939,36	23,51	Пар 1,3 МПа	8250,00	66,00
ИТОГО	130454,40	1043,64	ИТОГО	130454,40	1043,64

Таблица 2. Товарный материальный баланс

(Исходным сырьем является природный газ с содержанием метана до 98% мол. Расход природного газа принят 150 млн нм³ в год)





Заключение

С учетом всего комплекса экспериментальных и расчетных данных, полученных в ходе выполнения исследований в ИНХС РАН, можно выделить следующие преимущественные характеристики разработанного способа проведения процесса:

 высокая энергоэффективность (эксергия процесса получения синтезгаза);

• высокая селективность процесса по водороду, обусловливающая низкий расход метана на тонну целевой продукции (2,29 т/т);

• непрерывность технологического процесса;

• экологические преимущества – практически отсутствуют выбросы в атмосферу газов сжигания топлива;

• высокая взрывобезопасность и пожаробезопасность;

• возможность получения дополнительной продукции – технического азота и водяного пара (см. таблицу 2).

Достоинства предлагаемой технологии дают возможность сделать вывод о высоком потенциале ее коммерциализации.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИНХС РАН.

Список литературы

1. Коробцев С.В., Крото М.Ф., Фатеев В.Н., Козлов С.И., Люгай С.В. Производство водорода из органического сырья // Транспорт на альтернативном топливе. 2013. № 6 (36). С. 10–16.

2. Rostrup-Nielsen J.R. // Catalysis Today. 2002. V. 71. P. 243-247.

3. Крылов О.В. // Кинетика и катализ. 2005. Т. 46. С. 169–175.

4. Арутюнов В.С., Крылов О.В. // Успехи химии. 2005. Т. 74. № 12. С. 1216–1245.

5. Усачев Н.Я., Харламов В.В., Беланова Е.П и др. // Нефтехимия. 2011. Т. 51. № 2. С.107–117.

6. York A.P.E., Xiao T., Green M.L.H. // Topics in Catalysis. 2003. 22. P. 345–348.

7. Герзелиев И.М., Усачев Н.Я., Попов А.Ю., Хаджиев С.Н. // Нефтехимия. 2011. Т. 51. № 6. С. 420–426.

8. Патент: *Герзелиев И.М., Попов А.Ю., Усачев Н.Я., Хаджиев С.Н.* // Способ получения синтез-газа. РФ № 2 533 731. 2014. Бюл. № 20.

9. Патент: *Герзелиев И.М., Попов А.Ю., Усачев Н.Я., Хаджиев С.Н.* // Способ получения синтез-газа. РФ № 2 556 941. 2015. Бюл. № 20.

10. Ming Luoa, Yang Yia, Shuzhong Wangb, Zhuliang Wanga, Min Dua, Jianfeng Pana, Qian Wang // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2018. 81. P. 3186–3214.

11. Герзелиев И.М., Усачев Н.Я., Попов А.Ю., Хаджиев С.Н. // Нефтехимия. 2012. Т. 52. № 5. С. 339–347.

12. Патент: *Герзелиев И.М., Попов А.Ю., Усачев Н.Я., Хаджиев С.Н. // К*атализатор, способ его получения и способ получения синтез-газа. РФ № 2 547845. 2015. Бюл. № 10.

Малотоннажные установки получения водорода с некаталитическим газогенератором парциального окисления природного газа

Загашвили Ю.В., Ефремов В.Н., Кузьмин А.М., Голосман Е.З.

Аннотация

Разработана малотоннажная установка получения водорода по технологии парциального некаталитического окисления сырья с трехкомпонентным газогенератором (природный газ – окислитель – вода). Газ с выхода газогенератора подают в блок конверсии с термостабильным катализатором для увеличения концентрации водорода. В блоке очистки газа получают водород и безотходный продукт абсорбции углекислого газа.

Введение

Водород может стать чистым топливом для энергетики в ряде стран мира. Текущие мировые показатели производства и использования водорода [1-6]: общий объем производства водорода составил в 2020 г. свыше 80 млн тонн, на производство водорода идет до 2% энергоресурсов мира, водород производится на крупных предприятиях для собственных нужд, а доля товарного водорода составляет менее 5% от общего производства, водород используется преимущественно на нефте- и газохимических предприятиях, а также в металлургии, 95% водорода производится из углеводородного сырья, в том числе 75% – на основе природного газа (ПГ) и 20% – из угля (Китай), электролизом воды получают менее 4% водорода. Перспективные задачи в области производства водорода на ближайшие десятилетия [1-6]: модернизация углеводородных технологий с уменьшением эмиссии углекислого газа и получением «голубого» водорода, значительное увеличение доли «зеленого» водорода, получаемого путем электролиза, в том числе с использованием ВИЭ. По некоторым прогнозам, к 2050 году доля водорода в мировом потреблении энергии должна составить 18 %, а объем его производства может превысить 300 млн тонн в год (оценки ассоциации международных компаний Hydrogen Council). Ожидается снижение себестоимости водорода до менее 1.5 USD/кг. Драйверами расширения областей применения водорода станут транспорт, теплоэнергетика и электроэнергетика, а объем товарного водорода к 2050 году, по прогнозам, составит не менее 50 % от всего производства. Ожидается решение технических проблем транспортировки и хранения водорода, создания водородных топливных элементов большой мощности, водородных газовых турбин.

В справочниках [7, 8] представлено более 100 существующих технологий производства водорода, в том числе ведущих мировых компаний США: Air Liquide, Air Products and Chemicals, ABB Lummus Global, ConocoPhillips, Foster Wheeler, Германии: Linde, Lurgi, Uhde, Дании: Haldor Topsoe, Японии: JGC Corporation, Нидерландов: KTI Group BV, Китая: Ally Hi-Tech Co. и др. Основными промышленными технологиями получения водорода являются паровой риформинг (SMR), некаталитическое парциальное окисление (POX) и автотермический риформинг (ATR) [4–14].

Достоинством технологии SMR является большой накопленный с середины 20-го века опыт промышленного использования при температурах 750÷950 °С и давлениях 1.5÷4.0 МПа в присутствии катализаторов и высокое отношение компонентов синтез-газа (водорода и монооксида углерода) $H_2/CO>3$. Недостатки – высокие энергетические затраты на нагрев сырья для проведения эндотермической реакции SMR, большой расход химочищенной воды для обеспечения отношения пар/газ в пределах 2÷5, большие массогабаритные характеристики трубчатых реакторов, сравнительно низкие рабочие давления процесса [4–13].

Водород по технологии РОХ получают в процессе горения метанокислородных смесей при недостатке окислителя [9–12, 14–24]. Реакция является экзотермической и не требует применения катализаторов, реальное отношение компонентов получаемого синтез-газа $H_2/CO \approx 1.6 \div 1.8$, то есть ниже стехиометрического. Несмотря на более низкое по сравнению с SMR отношение Н₂/СО, удельные затраты сырья на получение водорода по обеим технологиям сопоставимы. Массогабаритные характеристики реакторов парциального окисления в 5-10 раз меньше трубчатых реакторов SMR, поэтому они значительно дешевле. Для проведения РОХ возможно применение химических реакторов на основе энергетических установок, имеющих высокую производительность при сравнительно небольших энергетических затратах на конверсию и малые массогабаритные характеристики, что выгодно отличает их от любых других устройств парциального окисления. Отмеченные обстоятельства обусловливают целесообразность применения энергетических установок, работающих на богатых углеводород-кислородных смесях, для реализации технологии РОХ. Недостатками РОХ являются необходимость использования дорогостоящего кислорода и склонность к образованию конденсированной фазы (сажи и смол) [10, 14, 21-26]. Более низкие энергетические издержки ATR становятся определяющим преимуществом в крупномасштабных производствах (например, при производстве метанола мощностью более 1000 тонн в сутки отношение пар/газ уменьшается до 0.8÷1.5, а КПД увеличивается на 5÷8% [9–13]).

Технологии РОХ первоначально предложены компаниями Texaco и Shell, а позже Linde [7–12, 15, 16, 23]. Они получили достаточно широкое применение в промышленности, и в настоящее время насчитывается свыше 300 успешно функционирующих установок [7, 8]. Малотоннажные установки получения водорода по технологии РОХ актуальны для следующих задач [10, 14, 27, 28]: производства водорода, приближенного к потребителям (транспортные системы, коммунальное хозяйство, пищевая промышленность, фармакология и др.), обеспечения дополнительных требований по безопасности и экологии, создания мобильных установок на основе малогабаритных модулей для ускорения монтажа и пуско-наладочных работ, применения мобильных и малогабаритных установок в промысловых условиях при освоении низконапорных малодебитных месторождений нефти и газа в удаленных и труднодоступных районах, а также для работы в стесненных условиях, например, на плавучих буровых платформах. Такие установки можно периодически отключать/включать, что выгодно отличает их от непрерывно работающего процесса SMR. Кроме того, они обеспечивают высокую надежность и ремонтопригодность.

В России исследования по РОХ углеводородного сырья проводились в ИХФ РАН им. Н.Н. Семенова, ИПХФ РАН, ИНХС РАН им. А.В. Топчиева, НПО «Энергомаш» им. В.П. Глушко, НИФХИ им. Л. Я. Карпова, ГНЦ ФГУП «Центр Келдыша», ОИВТ РАН и др., однако промышленные установки РОХ отсутствуют. В работе приводятся результаты теоретических и экспериментальных исследований малотоннажных установок получения водорода на основе РОХ природного газа в оригинальных генераторах синтез-газа (ГСГ) конструкции ООО «ВТР», СПб [28–37]. Рассмотрен также процесс конверсии синтез-газа с помощью отечественных термостабильных катализаторов [32, 38, 39] и предложена технология очистки водорода с утилизацией хвостового газа и получением товарного продукта [40, 41].

Технологический процесс установки с системой контроля и управления

Технологический процесс состоит из трех основных этапов: на первом этапе получают водородсодержащий газ на основе ГСГ; на втором этапе проводят конверсию газа с получением высокой концентрации водорода; на третьем этапе из газа выделяют водород. Блок-схема установки представлена на рис. 1.



Рис. 1. Блок-схема установки

смесительная головка (СМГ), 2 – камера сгорания (КС), 3 – испарительная камера (ИК),
4 – блок циклонов, 5 – котел-утилизатор (КУ), 6 – конвертор, 7,8 – теплообменники, 9 – сепаратор, 10 – компрессор подачи природного газа (ПГ), 11 – расходомер-регулятор (РХМ) ПГ,
12 – теплообменник, 13 – смеситель, 14 – компрессор кислорода, 15 – РХМ кислорода,
16,17 – насосы, 18–20 – РХМ массового расход воды, 21 – блок очистки водорода

На первой стадии технологического процесса на вход в ГСГ подают компоненты сырья (ПГ и водяной пар) и окислителя (преимущественно кислород), а после РОХ на выходе ГСГ получают водородсодержащий газ. Блок подачи ПГ включает компрессор 10, РХМ 11, теплообменник 12 и смеситель 13. Очищенный ПГ подают компрессором 10 через РХМ 11 в теплообменник 12, где его нагревают потоком водородсодержащего газа, поступающего в 12 с выхода конвертора 6. Нагретый природный газ подают в смеситель 13, где смешивают с водяным паром, поступающим через мерную шайбу с выхода котла-утилизатора 5. Блок подачи кислорода включает компрессор 14, РХМ 15 и теплообменник 7, в котором кислород нагревают потоком газа с выхода 12. Нагретый и увлажненный ПГ с выхода 7 раздельно подают в СМГ 1 проточного охлаждаемого трехкомпонентного ГСГ, включающего соосно соединенные КС 2 и ИК 3. В КС происходит смешивание компонентов при турбулентном режиме течения газов, принудительное начальное воспламенение и парциальное окисление ПГ при недостатке окислителя. В результате на выходе КС образуется водородсодержащий газ, содержащий водород Н₂, монооксид углерода СО, диоксид углерода СО₂, пары воды H₂O, азот и метан CH₄. Из КС газ поступает в ИК 3, в которую одновременно через РХМ 18 подают химочищенную воду от насоса 16 (вода 1). В ИК происходит распыление, смешение и испарение воды в потоке поступающего газа из КС. Температуру газа на выходе ИК снижают до регулируемого значения вследствие увеличения массового расхода воды из РХМ 18. Газ с выхода ИК подают в блок циклонов 4 для очистки от сажи. С выхода 4 газ подают на первый вход в КУ 5, на второй вход которого подают химочищенную воду от насоса 17 через РХМ 19 (вода 2). На выходе 5 образуется пар с регулируемой температурой. При увеличении расхода пара можно в состав установки включить паросиловой агрегат с выработкой электроэнергии.

На второй стадии в результате каталитической паровой конверсии СО получается дополнительное количество водорода, эквивалентное содержанию СО на выходе газа ГСГ. Газ из выхода КУ 5 поступает в конвертор 6, в котором на катализаторе протекает экзотермическая реакция с увеличением температуры газа на выходе из конвертора. С выхода 6 горячий газ подают в теплообменник 12, в котором нагревают ПГ. Газ из выхода теплообменника 12 подают в теплообменник 7, в котором нагревают кислород от компрессора 14 через РХМ 15 и подают нагретый кислород в СМГ 1. Газ выхода из 7 подают на вход теплообменника-холодильника 8, в котором его охлаждают до регулируемой температуры потоком оборотной химочищенной воды от насоса 17 через РХМ 20 (вода 3). Газожидкостную смесь с выхода 8 подают в сепаратор 9, откуда осушенный и охлажденный газ поступает в блок очистки водорода 21, а отделенный паровой конденсат используют в оборотном водоснабжении установки.

На третьей стадии в блоке очистки 21 полимерной мембраной очищают газ с получением водорода и хвостового газа, в котором основным компонентом является углекислый газ. Углекислый газ утилизируют абсорбцией водоаммиачным раствором с получением товарного продукта – углеаммонийной соли (УАС).

Автоматизированная система контроля и управления (АСКУ) разработана для следующих функций [33–35,42]: автоматизированное управление установки во всех режимах ее работы; автоматическое управление номинальным режимом получения газа с заданным составом и параметрами для оптимального синтеза водорода; обеспечение вспомогательных процессов управления, связанных с безопасностью эксплуатации и контролем технического состояния аппаратов установки, сервисными услугами (визуализацией процессов на мнемосхеме, регистрацией всех измеряемых процессов и параметров, архивированием данных и др.). В состав АСКУ входят: задающие и преобразующие устройства – пульт управления, персональный компьютер с мониторами, щиты управления с усилительно-преобразующей аппаратурой. Измерительную часть образуют датчики давления, температуры и расхода, газоанализатор. Исполнительную часть составляют РХМ газов и воды, электрические нагревательные элементы, электродвигатели насосов, электроклапаны, свеча зажигания. Названные элементы и аппараты АСКУ выполняют как самостоятельные сервисные функции, так и входят в состав локальных систем автоматического регулирования, обеспечивающих оптимальные технологические режимы функционирования установки: системы регулирования подач ПГ и окислителя в КС, следящей системы регулирования соотношения компонентов, следящие системы регулирования подачи химочищенной воды для температур газовых потоков, системы охлаждения узлов ГСГ и др. РХМ являются прецизионными следящими системами, обеспечивающими необходимые погрешности регулирования процессов [35, 42].

Газогенератор синтез-газа

Главным узлом установки является химический реактор – генератор синтез-газа, который имеет малые массогабаритные характеристики, высокую надежность и ремонтопригодность, безопасность эксплуатации, высокую степень автоматизации, а также возможность автономной работы при отсутствии развитой инженерной инфраструктуры [28, 29, 42–44]. ГСГ представляет охлаждаемую блочно-модульную конструкцию на фланцевых прочно-плотных соединениях, состоящую из следующих основных элементов (рис. 2): узлов ввода компонентов (ПГ, окислителя, химочищенной воды), запального устройства, смесительной головки, камеры сгорания, испарительной камеры.

Узлы ввода компонентов входят в состав ГСГ: системы подачи ПГ и окислителя раздельно подключают к СМГ. Третью систему – впрыска химочищенной воды – подключают к ИК. В состав систем ПГ и окислителя входят следующие устройства: подкачивающие компрессоры от трубопроводов (они могут запитываться от газобаллонных рамп), вентили с фильтрами, контрольно-регулирующая арматура: манометры, датчики давления, датчики температуры, расходомеры-регуляторы массового расхода ПГ и окислителя, газовые редукторы. Пускоотсечная арматура включает: пусковые клапаны, дренажные клапаны, клапан подачи парогазовой смеси в ГСГ и клапан подачи окислителя в ГСГ, обратные клапаны. ПГ перед подачей в СМГ предварительно смешивается с паром в смесителе. Разработана насосная система впрыска воды в ИК для закалки потока синтез-газа из КС. Насосом воду подают через входной вентиль с фильтрами и клапанами в ИК. Параметры воды контролируются датчиками давления и температуры, массовый расход воды регулируется расходомером-регулятором. Для проведения технологических продувок ГСГ в блоке конверсии предусмо-

47



Рис. 2. Трехкомпонентный ГСГ

трена подача азота через линию ПГ от различных систем подачи (трубопроводной, газобаллонной и др.).

Смесительная головка является сложным модулем, обеспечивающим смесеобразование при вводе ПГ и окислителя в КС и однородность распределения компонентов для богатых смесей с избытком сырья относительно стехиометрии [21–25, 28, 42]. Обратные токи могут образовывать области газа вблизи головки с относительно низкими и высокими температурами, причем время пребывания газа в обратных токах больше среднего времени истечения газа из КС. Эти эффекты способствуют образованию сажи. В качестве одного из примеров на рис. 3 приведена шатровая СМГ [42]. Она представляет собой охлаждаемую сварную неразъемную конструкцию.

Газовод 1 предназначен для ввода потока газа из зажигания в КС для инициирования РОХ. Для его охлаждения в зазор, образованный газоводом 1 и втулкой 2, через коллекторы во фланце 5 подается/отводится хладагент (вода). Смесительный элемент образован двумя газ-газовыми шнекоцентробежными форсунками. ПГ, попадая в коллектор, образованный корпусом 7 и форсункой 3, двигаясь к срезу сопла, приобретает тангенциальную составляющую скорости и вылетает в объем КС в виде равномерно закрученной пелены газа. Окислитель, попадая в коллектор, образованный корпусом 7 и форсункой окислителя 4, двигаясь к срезу сопла, приобретает тангенциальную закрутку. Угол раскрытия форсунки окислителя больше, чем у форсунки ПГ, что определяет наличие пересечения тангенциально закрученных потоков ПГ и окислителя в объеме КС. Стыковка СМГ с запальным



устройством, расположенным по оси головки, осуществляется фланцем 5, стыковка СМГ с КС – фланцем 6. Во фланцах предусмотрены отверстия для установки быстроразъемных соединений.

Узел ввода воды в ИК (рис. 4) обеспечивает равномерное распределение жидкости по сечению камеры и ее мелкий распыл, что обеспечивает одинаковое снижение температуры в параллельно идущих струях газа, равномерность поля температур и химического состава по сечению ИК. Узел ввода представляет охлаждаемую сварную неразъемную конструкцию. Хладагент через втулку 4 поступает в коллектор, образованный внешней поверхностью кольца 2, и внутренней полостью корпуса 3, поступает на вход шнека 1. Проходя шнек, хладагент приобретает тангенциальную составляющую скорости и попадает во внутреннюю полость ИК.



Рис. 4. Узел ввода воды 1 – шнек, 2 – кольцо, 3 – корпус, 4 – втулка



Камера сгорания и испарительная камера имеют унифицированную конструкцию. Они отличаются между собой только длиной вследствие различной длительности физико-химических процессов: в КС – парциальное окисление ПГ, в ИК – закалка синтез-газа с испарением химочищенной воды и перемешиванием парогазовой смеси для получения гомогенного газа на выходе ИК. КС выполнена в виде цилиндрического сосуда, состоящего из двух обечаек (рис. 5).



Рис. 5. Модуль камеры сгорания

1 – огневая стенка, 2 – рубашка (1 и 2 скреплены сварно-паяными соединениями), 3 – входной фланец, 4 – выходной фланец, 5, 6 – оснащенные втулками быстроразъемные соединение подвода/отвода хладагента, 7, 8 – штуцеры для замера давления и температуры, 9 – компенсатор сильфонного типа

Модуль КС представляет собой неразъемную сварную конструкцию, образованную внутренней цилиндрической стенкой и наружной обечайкой, нивелирование температурных напряжений при эксплуатации обеспечивается установленными компенсационными кольцами. Компенсационные кольца сильфонного типа обеспечивают высокую герметичность и возможность взаимного перемещения под воздействием теплового расширения внутренней стенки и наружной обечайки. Внутренние стенки всех узлов имеют развитое наружное оребрение. Наиболее теплонагруженные элементы ГСГ – внутренняя поверхность смесительной головки и узла впрыска – выполнены из хромистой бронзы, все остальные – из нержавеющей стали. Охлаждение узлов ГСГ – раздельное; имеются отдельные вводы/выводы хладагента – химочищенной воды, чем достигается независимое изменение режимов охлаждения любой секции.

Методика расчета ГСГ включает два этапа [29]: сначала рассчитывают массовые расходы компонентов для заданной производительности установки водорода и состава газов на выходах камер КС и ИК, затем рассчитывают геометрические характеристики элементов ГСГ – СМГ, КС, узел впрыска воды и ИК.

Исходными данными на первом этапе расчетов являются: производительность газа на выходе ГСГ, которую вычисляют с помощью заданного расхода водорода на выходе установки; давление в камере сгорания ГСГ, зависящее от номинального давления катализатора блока конверсии; химический состав и энтальпия компонентов подачи, требуемая температура водородсодержащего газа на выходе ИК. В результате итерационного расчета определяют параметры режима парциального окисления ПГ: квазиоптимальное значение коэффициента избытка окислителя, температуру в камерах, равновесные объемы и массовые составы водородсодержащего газа в камерах ГСГ, массовые расходы компонентов подачи.

Изучению механизмов разветвленно-цепных реакций РОХ посвящено значительное количество работ [10, 11, 14, 19-25], однако до настоящего времени эта проблема в полной мере не решена. В камере сгорания ГСГ в результате протекания совокупности экзотермических и эндотермических процессов образуется газовая смесь, содержащая водород, оксиды углерода, а также следы сажи. Упрощенно можно принимать, что при температурах выше 1200°С длительность окислительных реакций в гомогенной смеси ПГ не превышает одной миллисекунды, а длительность процесса образования сажи превышает 10 мс [4, 10, 14, 21–26]. Это позволяет ограничиваться термодинамическим расчетом состава газовой фазы, целью которого является исследование влияния параметров режима РОХ на состав продуктов сгорания ПГ с последующим обоснованием выбора режима процесса, обеспечивающего максимальную концентрацию водорода при минимальном образовании сажи. Необходимо оценить диапазон изменения основного параметра режима РОХ – коэффициента избытка окислителя $\alpha = m_o/(m_c K_{m0})$, где m_c – массовый расход сырья (ПГ), m_o – массовый расход окислителя, K_{m0} – массовый стехиометрический коэффициент соотношения компонентов, определяемый по табличным данным (для пары технический кислород – метан $K_{m0} = 4.0$ [45]). Многочисленные работы посвящены исследованию влияния а на состав газа, получаемого в результате РОХ сырья [10, 14-23, 28, 42], а для расчетов создана программа «TermoCom» [46]. На рис. 6 и 7 приведены фрагменты расчетов КС и ИК с концентрациями компонентов в газе камер ГСГ, отношений m_в/m_{кс} – массовых расходов впрыска воды в ИК к выходу газа КС и температуры газа КС для следующих условий: ПГ (CH₄ – 97.57 об. %, C₂H₆ – 1 об. %, C₃H₈ – 0.37 об. %, C₄H₁₀ – 0.15 об. %, N₂ – 0.84 об. %, CO₂ – 0.07 об. %.), степень увлажнения (отношение массы водяного пара к массе ПГ) – 15%, окислитель – кислород, давление в КС – 2.5 МПа, начальная температура подогрева окислителя – 170°С, ПГ – 400°С, номинальная температура газа на выходе ИК – 900°С.



Рис. 6. Зависимость состава газа в КС и температуры от значения коэффициента избытка окислителя α



Рис. 7. Зависимость состава газа в ИК и температуры от значения коэффициента избытка окислителя α

Результаты проведенных расчетов и анализ работ [10, 21-24, 28, 42] позволяют сформулировать рекомендации по выбору рациональных режимов РОХ в ГСГ. Парциальное окисление ПГ кислородом целесообразно проводить при $\alpha = 0.33 \div 0.35$, поскольку низкие значения α приводят к увеличению выхода сажи, а более высокие значения приводят к уменьшению концентрации водорода. Оптимальная степень увлажнения ПГ (отношение массовых расходов водяного пара и ПГ) в диапазоне 10÷15%, что является одной из мер по профилактике сажеобразования, а также приводит к незначительному, на 3-5%, увеличению отношения Н₂/СО за счет побочной реакции паровой конверсии метана в КС. Давление в КС не оказывает заметного влияния на соотношения продуктов РОХ. Его целесообразно выбирать в диапазоне 2.0÷3.0 МПа для оптимальной работы катализаторов паровой конверсии СО, а также для обеспечения необходимого перепада давления в системе очистки газа на выходе установки. Нагрев компонентов РОХ облегчает условия зажигания, способствует устойчивому горению и увеличению скорости протекания реакций. Начальную температуру компонентов выбирают из условий отсутствия самовоспламенения смесей (кислорода – не выше 200°С, ПГ – до 550°С), а также конденсации паров воды в зависимости от их парциального давления в увлажненном ПГ. Необходима оценка влияния подачи химочищенной воды в ИК на параметры и состав газа на выходе ГСГ. Из расчетов следует, что увеличение количества подаваемой воды пропорционально снижает температуру газа, при этом увеличивается содержание водяных паров в газе и уменьшаются концентрации H₂ и CO, а на выходе ИК наблюдается отношение $H_2/CO \approx 1.9 \div 2.0$ за счет некаталитического процесса паровой конверсии газа.

На втором этапе расчета ГСГ переходят к расчету геометрических размеров элементов: сначала рассчитывают струйные и центробежные форсунки окислителя и ПГ и струйные форсунки узла впрыска, после чего определяют размеры камеры ГСГ и узла впрыска воды. Методика расчетов элементов ГСГ описана в [28, 29, 42, 47]. Их рассчитывают с использованием данных, полученных ранее на первом этапе: давления в КС, температуры газов в КС и ИК, массовых расходов газов в КС и ИК, массового расхода впрыскиваемой воды, используя газовые постоянные продуктов газогенерации на выходе КС и ИК. Расчет параметров узла впрыска и ИК проводится для определения основных параметров: газового потока, скоростных напоров и глубины внедрения струи, массового расхода воды впрыска, плотности воды, диаметра и площади канала подачи воды, количества каналов подачи воды, коэффициентов расхода форсунок. Также полуэмпирически задают время пребывания потоков в камерах ГСГ: в КС в соответствии со временем гомогенизации газа и кинетикой некаталитического РОХ время пребывания смеси находится в пределах (10÷20)10-3с. В ИК вследствие тепломассообмена при движении капли жидкости в горячем газовом потоке, некаталитического характера процесса паровой конверсии и гомогенизации газа время пребывания смеси находится в пределах (30÷50)10-3 с [42, 47]. В табл. 1 перечислены характеристики ГСГ.

Наименования параметров	Значения
производительность по синтез-газу	максимум 10 000 нм ³ /ч (≈7,5 т/ч)
диапазон регулирования	\pm 15 % от номинала
давление подачи компонентов, МПа	1,0–5,0
температура в КС, °С	1400–1650
температура на выходе ИК, °С	менее 950
внутренний диаметр ГСГ, м	0.1–0.4
длина ГСГ, м	1.0–3.5
длительность пребывания потока газа, с	менее 0.1 с
тип окислителя	кислород
масса газогенератора, кг	30–300

Таблица 1. Технические характеристики ГСГ для установки получения водорода

Моделирование процессов смешения и парциального окисления компонентов в новых конструкциях ГСГ представлено на рис. 8 и 9 [42, 47], на которых видно интенсивное турбулентное перемешивание компонентов газа у среза СМГ и их равномерное распределение в поперечном сечении камер. Поток газа в конце ГСГ близок к ламинарному течению.



Рис. 8. Интенсивность турбулентности газа у среза СМГ и в КС

Распределение интенсивности турбулентности газа на рис. 8 показывает, что после попадания в КС среднеквадратичная скорость потока окислителя и ПГ значительно превышает среднюю скорость потока, протекающего вдоль угла раскрытия КС. Их отношение уменьшается к центру КС, что свидетельствует о закручивании потока газа от стенки камеры к центру.

На рис. 9 показано распределение скорости потока по сечению вдоль камер ГСГ. Начальная скорость является одной из важнейших характеристик внутрикамерного процесса ГСГ, т.к. ее значение необходимо для определения длины КС.



Рис. 9. Распределение скорости потока в поперечном сечении СМГ, КС и ИК

Для предотвращения сажеобразования в ГСГ необходимо выполнение следующих условий: в составе ПГ концентрация гомологов метана не превышает 1.0 об.%, степень увлажнения ПГ составляет $10\div20\%$, для завершения процесса РОХ в КС увеличивают температуру компонентов на входе в СМГ вплоть до предела самовоспламенения смеси (кислород $170\div200^{\circ}$ С, увлажненный ПГ $300\div550$ °C при давлении менее 5.0 МПа), квазиоптимальное значение коэффициента избытка окислителя $\alpha = 0.35$, длительность пребывания потока в ГСГ менее 0.1 с. При применении новых жаростойких композитных сплавов с рабочими температурами до 1350° С для уменьшения градиента температуры между ядром потока газа и внутренней стенкой камер, в том числе для оптимального охлаждения ГСГ, можно изменить конструкцию ГСГ. В перспективе необходимо доработать конструкцию ГСГ с использованием матричной конверсии РОХ [14].

Блок конверсии и блок очистки

Газ с выхода ГСГ направляют в блок конверсии с реактором 6 полочного типа, рис. 1. В нем протекает экзотермическая реакция монооксида углерода СО и водяного пара H_2O в присутствии катализаторов с получением водорода H_2 и углекислого газа CO₂ [10, 11, 32, 38–40]. Равновесие реакции смещается в сторону образования CO₂ и H_2 с понижением температуры газа, причем повышение температуры в слое катализатора в реальных условиях составляет $8\div10^{\circ}$ С на каждый процент превращенного CO [39]. В итоге, в результате конверсии получается дополнительное количество водорода и углекислого газа.

В производстве аммиака при переработке СО применяют двухступенчатые схемы конверсии, в которых на первой среднетемпературной (СТК) ступени применяются железохромовые катализаторы, а на второй ступени используют медь-цинковые катализаторы низкотемпературной конверсии (НТК) [39, 40]. На первой ступени переработка методом паровой конверсии газов с большим содержанием СО (более 15 об.%) температура ограничена термостабильностью применяемых железохромовых катализаторов. Катализатор эксплуатируется в диапазоне от минимальной температуры 320°С на входе в реактор до максимальной температуры $430 \div 450^{\circ}$ C на выходе реактора с объемной скоростью 3000 ч^{-1} и со степенью превращения $0.9 \div 0.98$ [39, 40].

Применение двух различных по своим свойствам катализаторов в средне- и низкотемпературной конверсии сильно осложняет проведение их одновременной активации для вывода в режим эксплуатации и пассивации при остановках. Эффективность работы блока катализа в малотоннажной установке получения водорода была повышена за счет применения катализаторов на основе единой Cu-Zn-цементсодержащей композиции, отличающихся содержанием меди и цинка, что позволило расширить температурный диапазон процесса паровой конверсии СО, упростить технологию активации и пассивации, а также снизить начальную температуру эксплуатации на первой ступени [32]. Это позволяет значительно упростить регулирование температуры газовых потоков в блоке конверсии. Такие катализаторы имеют большую механическую прочность и устойчивы при длительном воздействии капельной влаги. Они эксплуатируются при объемной скорости 4000÷6000 ч⁻¹ и при минимальной температуре газа от 200°С, давление может изменяться в диапазоне 0.5÷5.0 МПа (номинальное давление 2.0÷3.0 MΠa).

Для установки рекомендованы: термостабильный катализатор марки HTK-10-2ЛФ (27.0±4.0 масс. % CuO, 40.0±4.0 масс. % ZnO, остальное – алюмокальциевый цемент), а также катализатор HTK-10-2-ФМ с повышенным содержанием меди (48.0±3.0 масс. % CuO, 22.5±2.5 масс. % ZnO, остальное – алюмокальциевый цемент), который устойчиво работает в интервале 200÷350°C. Показатели качества катализаторов HTK-10-2-ЛФ и HTK-10-2-ФМ приведены в TV 113-03-2013-2001. В табл. 2 и 3 приведена зависимость активности катализаторов от температуры конверсии.

Температура, °С					
200 280 360 420 480 540					
Степень превращения СО, %					
0.98 0.97 0.96 0.94 0.91 0.85					

Таблица 2. Зависимость степени превращения СО на катализаторе НТК-10-2-ЛФ

Таблица 3. Зависимость степени превращения СО на катализаторе НТК-10-2-ФМ

Температура, °С				
200 300 350				
Степень превращения СО, %				
0.988 0.982 0.973				

С выхода ГСГ газ подают в КУ, а откуда направляют поток газа в реактор 6 с температурой 230°С. Данные, приведенные на рис. 7, показывают, что отношение объемных концентраций компонентов в газе ИК на выходе ГСГ при α =0.35 составляет H₂O/CO \approx 1.55. Поэтому максимальная температура газа на выходе реактора 6 порядка 450°С, а остаточное содержание СО на выходе из реактора находится на уровне 1.0÷1.5 об. %. Расчет показывает, что в установке достаточен одноступенчатый блок конверсии с реактором 6. При производительности установки 500 м³/ч водорода объем загружаемого в реактор катализатора HTK-10-2-ЛФ составляет 0.12 м³ при диаметре реактора 0.35 м и высоте 1.25 м.

В состав блока очистки газа входят: полимерная мембрана для выделения водорода и отделения хвостового газа (оксиды углерода, метан, азот и др.) [4, 40], каталитический реактор для доокисления воздухом хвостового газа с увеличением углекислого газа, блок утилизации, в который подают хвостовой газ, состоящий из углекислого газа и азота для переработки СО₂. Решение о выборе технологии в блоке утилизации принимают не только с учетом необходимости снижения экологического воздействия СО₂ на окружающую среду, но и с учетом финансовых затрат. В установке предлагается утилизация СО₂ с получением товарного продукта – углеаммонийной соли (УАС), которую применяют в с/х в качестве удобрения, кормов, в пищевой промышленности и др. В состав блока утилизации входит абсорбер насадочного типа, в котором в верхнюю часть подают для орошения 25-й % водный раствор аммиака, а в нижнюю часть абсорбера противотоком направляют хвостовой газ, содержащий в основном СО₂. Для тонкой очистки в схеме блока утилизации предусмотрен санитарный абсорбер. Полнота очистки достигается путем рециркуляции в абсорберах жидкостных потоков. В первоначальный период работы узла утилизации в процессе взаимодействия водного раствора аммиака с CO₂ происходит образование карбоната аммония, а затем его концентрированный раствор, реагируя с СО₂, образует бикарбонат аммония. УАС (ГОСТ 9325-79) представляет собой смесь различных карбонатов аммония, в основном бикарбоната аммония NH₄HCO₃ (75-88%) и карбоната аммония (NH₄)₂CO₃ [49]. Удельный расход УАС/СО₂ составляет 3.6 кг/м³, и при производительности установки 500 м³/ч водорода с хвостовым газом порядка 150 м³/ч CO₂ в результате утилизации образуется ~540 кг/ч УАС.

Результаты экспериментальных исследований

Созданы экспериментальные установки (www.htr.spb.ru) и опытная установка (ОДУ-300) по производству водорода производительностью 300 нм³/час (рис. 10) [28, 48].

Технологический модуль ОДУ-300 вписывается в 20-футовый контейнер и содержит ГСГ, узлы ввода компонентов (метан, кислород, вода), блок очистки газа на выходе ГСГ с фильтрами типа «циклон», блок конверторов с катализаторами СТК и НТК, холодильник-сепаратор, блок насосов, узлы отбора проб. АСКУ с рабочим местом оператора расположена в отдельном боксе. Результаты приемочных испытаний ОДУ-300 в целом подтвердили характеристики ГСГ и составы получаемых газовых продуктов. Так, при



Рис. 10. Технологический контейнер с опытной установкой ОДУ-300

 $\alpha \approx 0,35$ после блока конверсии с пересчетом на сухой водородсодержащий газ имел следующий состав: водород 69–72 об. %, диоксид водорода 20–22 об. %, остаточные компоненты – азот, метан, аргон и следы монооксида углерода. Проводились многофакторные испытания, в том числе в режиме $\alpha \approx 0.33$, в котором примерно через час после начала работы наблюдалось сажеобразование.

Сравнительные удельные эксплуатационные расходы установки ОДУ-300 и зарубежных аналогов сопоставимой производительности приведены в [28], ориентировочная стоимость водорода составляет 4.0 USD/кг. В таблице 4 приведены технические параметры установки.

№	Наименования	Единицы измерения	Значения
1	Производительность по водороду	нм ³ /ч	300
2	Концентрация водорода в газе на выходе ГСГ	% об.	39÷43
3	Концентрация водорода в газе после блока катализа	% об.	68÷74
4	Давление в камере сгорания ГСГ	МПа	0.8-1.2
5	Непрерывная работа, не менее	час	8
6	Запуск после кратковременной остановки	мин.	30

Таблица 4.	Технические	показатели	установки	ОДУ-300
------------	-------------	------------	-----------	---------

Заключение

Предложена малотоннажная установка получения водорода по технологии POX природного газа с кислородом на базе перспективного ГСГ, в том числе с возможным использованием воздуха для безопасной эксплуатации. Технические характеристики позволяют создавать установки единичной мощности по входящему газу до 10 000 нм³/ч, в том числе с производительностью по водороду до 7 000 нм³/ч при использовании кислорода. На экспериментальной установке без очистки газа достигнута концентрация водорода 68-74 об.%. в сухом газе. Описана конструкция ГСГ и приведены результаты исследований, установлены основные параметры номинального режима ГСГ в установке: коэффициент избытка кислорода α=0.35, относительная степень увлажнения $\Pi\Gamma - 15\%$, давление в КС – 2.5 МПа, температура нагрева компонентов при вводе в СМГ: увлажненный ПГ – 350÷400°С, кислород – не более 200°С. Для уменьшения тепловых потерь высокотемпературный газ используют для выработки водяного пара, технологических нужд и повышения энергоэффективности. В блоке конверсии предложен одноступенчатый реактор с термостабильным отечественным катализатором НТК-10-2-ЛФ, способным эксплуатироваться при температурах 200÷550°С. Для блока очистки водородсодержащего газа предложено отделять водород с помощью полимерной мембраны, а безотходную утилизацию углекислого газа осуществляют абсорбцией водным раствором аммиака с получением углеаммонийной соли для применения в качестве удобрения в с/х, в пищевой промышленности и др.

Фундаментальная проблема предлагаемой технологии связана с сажеобразованием в ГСГ. Для решения этой проблемы, прежде всего, предлагается изменить конструкцию СМГ с исключением обратных токов газа и с перемешиванием компонентов в объеме КС. Также в ИК необходимо активно перемешивать газ, выходящий из КС, с паровой водяной пленкой из ввода узла впрыска для получения гомогенного газа на выходе ГСГ. Для снижения теплонапряженности ГСГ и уменьшения градиента температуры газа к стенкам камер необходимы конструкционные материалы с рабочими температурами до 1350°С.

Список литературы

1. *Арутюнов В.С., Стрекова Л.Н.* Потенциал водородной энергетики и возможные следствия ее реализации // НефтеГазоХимия. 2021. № 1–2. С. 8–11.

2. *Dawood F.* Hydrogen production for energy: An overview // Int. J. Hydrogen Energy. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.12.059

3. Водород. Технологии. Будущее: сборник тезисов докладов II Всероссийской конференции с международным участием / Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета. 2021. С. 93.

4. *Макарян И.А., Седов И.В., Никитин А.В., Арутюнов В.С.* Современные подходы к получению водорода из углеводородного сырья // Научный журнал РГО. 2020. № 1. С. 50–68.

5. Hydrogen and Syngas Production and Purification Technologies / Edited by Ke Liu, Chunshan Song, Velu Subramani. – John Wiley & Sons. 2010. P. 564.

Получение, хранение и применение водорода

6. Syngas production, application and environmental impact / Edited by A. Indarto and J. Palguandi. New York: Nova Science Publishers. 2013. P. 365.

7. Современные и перспективные технологии производства водорода. Отчетсправочник. Вып. 2. СПб.: ООО «Прима-Химмаш». 2015. С. 327.

8. Производство водородных установок и строительство водородной инфраструктуры в промышленно развитых странах. Технико-инвестиционные показатели установок и водородных станций. Отчет-справ. Вып. 2. СПб.: ООО «Прима-Химмаш». 2015. С. 226.

9. *Арутюнов В.С., Голубева И.А., Елисеев О.Л., Жагфаров Ф.Г.* Технология переработки углеводородных газов: учеб. для вузов. М.: Юрайт. 2020. С. 723.

10. Арутюнов В.С. Окислительная конверсия природного газа. М.: Красанд. 2011. С. 590.

11. *Крылов О.В.* Углекислотная конверсия метана в синтез-газ // Российский химический журнал. Т XLIV (2000). № 1. Катализ на пути в XXI век. Вып. 1. С.19–33.

12. *Махлин В.А., Цецерук Я.Р.* Современные технологии получения синтез-газа из природного и попутного газа // Химическая промышленность сегодня. 2010. № 3. С. 6–17.

13. Даль П.Ю., Кристенсен Т.С., Винтер-Мадсен С. Технология автотермического риформинга для современных крупнотоннажных метанольных установок // Международная конференция «Азот и синтез-газ-2014». Париж, 2014. С. 14.

14. Технологическое горение: коллективная монография / Арутюнов В.С., Савченко В.И., Седов И.В. и др.; под общ. ред. Алдошина С.М., Алымова М.И.; ИПХФ РАН, ИСМАН. М.: Российская акад. наук. 2018. С. 611.

15. *Pena M., Gomez J., Fierro J.L.G.* New catalytic routes for syngas and hydrogen production // Appl. Catal. A: Gen. 1996. 144. P. 7–57.

16. *York A.P.E., Xiao T., Green M.L.H.* Brief overview of the partial oxidation of methane to synthesis gas // Top. Catal. 2003. 22. P. 345–358.

17. Систер В.Г., Борисов А.А., Трошин К.Я. Парциальное окисление метана в режимах горения и самовоспламенения // Химическая физика. 2006. Т. 25. № 1. С. 61–68.

18. Анискевич Ю.В., Красник В.В., Филимонов Ю.Н. Выбор режимных параметров процесса парциального окисления метана кислородом воздуха с целью получения синтез-газа требуемого состава // Журнал прикладной химии. 2009. Т. 82. Вып. 8. С. 1335–1341.

19. Brüggemann P., Seifert P., Meyer B., Müller-Hagedorn M. Influence of Temperature and Pressure on the Non-Catalytic Partial Oxidation of Natural Gas // Chemical Product and Process Modeling. 2010. V. 5. I. 1. Article 1. P. 1–24.

20. *Zhou X., Chen C., Wang F.* Multi-dimensional modeling of non-catalytic partial oxidation of natural gas in a high pressure reformer // Int. J. Hydrogen Energy. 2010. P. 1620–1629.

21. Савченко В.И., Шаповалова О.В., Никитин А.В., Арутюнов В.С., Седов И.В. Анализ закономерностей богатых метановых смесей в конверторах матричного типа // Журнал прикладной химии. 2018. Т. 91. Вып. 9. С. 1332–1345.

22. Кульчаковский П.И., Митберг Э.Б., Ермолаев И.С., Ермолаев В.С., Соломоник И.Г., Мордкович В.З. Исследование процесса некаталитического высокотемпературного парциального окисления метана для получения синтез-газа // Тепловые процессы в технике. 2016. Т. 8. № 3. С. 117–125.

23. Лугвищук Д.С. Парциальное окисление природного газа как способ получения углерода с луковичной структурой: Дисс. на соиск. к. т. н. – ФГБНУ Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов. 2021. С. 171.

24. Lugvishchuk D.S., Kulchakovsky P.I., Mitberg E.B., Mordkovich V.Z. Soot Formation in the Methane Partial Oxidation Process under Conditions of Partial Saturation with Water Vapor // Petroleum Chemistry. 2018. V. 58. № 5. P. 427–433.

25. Бакиров Ф.Г., Захаров В.М., Полещук И.М., Шайхутдинов З.Г. Образование и выгорание сажи при сжигании углеводородных топлив. М.: Маш-ние. 1989. С. 128.

26. *Билера И.В., Борисов А.А., Борунов А.Б.* Образование высокодисперсной сажи при получении синтез-газа в условиях горения метана // Газохимия. 2010. № 3. С. 72–78.

27. *Арутюнов В.С., Савченко В.И., Седов И.В.* Новые концепции развития малотоннажной газохимии // Нефтегазохимия. 2014. № 4. С. 19–23.

28. Загашвили Ю.В., Левихин А.А., Кузьмин А.М. Технология получения водорода с использованием малогабаритных транспортабельных установок на основе высокотемпературных газогенераторов синтез-газа // Вопросы материаловедения. 2017. № 2. С. 92–109.

29. Загашвили Ю.В., Левихин А.А., Кузьмин А.М. Основы проектирования трехкомпонентных газогенераторов синтез-газа // Нефтегазохимия. 2017. № 4. С. 9–16.

30. Патент: Филимонов Ю.Н., Загашвили Ю.В., Савченко Г.Б., Левихин А.А. // Способ получения водорода из углеводородного сырья. РФ. № 2561077.

31. Патент: Загашвили Ю.В., Кузьмин А.М. // Малотоннажная установка получения водорода. РФ. №184920.

32. Загашвили Ю.В., Ефремов В.Н., Голосман Е.З., Кузьмин А.М. Сu-Zn-цементсодержащий катализатор для двухступенчатой паровой конверсии монооксида углерода в водородных установках // III Всероссийская научная конференция «Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов». Материалы конференции. – ФГБОУ ВО Иван. гос. хим.-технол. ун-т, Иваново. 2018. Т. 2. С. 117–118.

33. Загашвили Ю.В., Анискевич Ю.В., Кузьмин А.М. Управление технологическим процессом получения синтез-газа в высокотемпературном реакторе // Мехатроника, автоматизация, управление. 2015. Т. 16. № 10. С. 704–709.

34. Загашвили Ю.В., Савченко Г.Б., Филимонов Ю.Н. Идентификация статических характеристик газогенератора синтез-газа // Мехатроника, автоматизация, управление. 2015. Т. 16. № 8. С. 556–563.

35. Загашвили Ю.В., Кузьмин А.М. Обоснование требований к точности расходомеров-регуляторов систем управления комплексами получения синтез-газа // Мир нефтепродуктов. 2019. № 3. С. 31–35.

36. Патент: *Кузьмин А.М., Загашвили Ю.В.* Газогенератор. РФ. На полезную модель № 192458.

37. Zagashvili Y., Kuzmin A., Buslaev G., Morenov V. Small-Scaled Production of Blue Hydrogen with Reduced Carbon Footprint // Energies. 2021. 14. P. 5194. https://doi.org/10.3390/en14165194.

38. Голосман Е.З., Нечуговский А.И., Андросов П.Д. Активация и эксплуатация промышленных катализаторов серии НТК-10 // Химическая промышленность сегодня. 2006. № 5. С. 28–33.

39. Производство аммиака / Под ред. В.П. Семенова. М.: Химия, 1985. С. 368.

40. Аммиак. Вопросы технологии / Под общ. ред. Н.А. Янковского. Донецк: ГИК «Новая печать», 2001. С. 497.

41. Зайцев В.А. Безотходное производство – решение экологических проблем. Экологическая альтернатива. М.: Прогресс, 1990. С. 583.

42. Кузьмин А.М., Загашвили Ю.В., Левихин А.А. Отчет о НИР: Теоретическое исследование режимных параметров и облика нового генератора синтез-газа, разра-

ботка ACKУ и конструкторской документации генератора. СПб: ООО «ГСГ», 2016. 115 с. URL: https://www.rosrid.ru/ikrbs/detail/WME2CLDBKNCEZPMA66ZUXNZZ (дата: 11.04.2021).

43. Патент: Кузьмин А.М. // Газогенератор синтез-газа. РФ. №196884.

44. Патент: Кузьмин А.М. // Газогенератор синтез-газа. РФ. №196885.

45. *Глушко В.П.* Термодинамические и теплофизические свойства продуктов сгорания / В.П. Глушко. Т. 1. М.: ВИНИТИ АН СССР, 1971. С. 263.

46. Программа «TermoCom» / Заявка ООО «ВТР» в ФИПС на регистрацию программы для ЭВМ №2022615418/69, 25.03.2022.

47. Программа для ЭВМ рег. РФ №2019661900. Программное обеспечение для расчета длины испарительной камеры газогенератора синтез-газа / А.М. Кузьмин.

48. http://www.vesti.ru/videos/show/vid/673353/#

49. Справочник азотчика / Под ред. Е.Я. Мельникова. М.: Химия. 1967. Т. 1. С. 492.

Сведения об авторах

Загашвили Юрий Владимирович, генеральный директор ООО «ВТР», СПб., д.т.н., профессор, y.zagashvili@yandex.ru

Ефремов Василий Николаевич, гл. специалист по технологиям, ООО «НИАП-КАТАЛИЗАТОР», Новомосковск, к.т.н., доцент, vne45@yandex.ru

Кузьмин Алексей Михайлович, зам. генерального директора ООО «ВТР», СПб., к.т.н, доцент, kuzmin.lex@gmail.com

Голосман Евгений Зиновьевич, главный научный сотрудник ООО «НИАП-КАТАЛИЗАТОР», Новомосковск, д.х.н., профессор, gez75@yandex.ru

Получение водородсодержащего газа из жидких углеводородов для использования в энергоустановках на основе топливных элементов

Потемкин Д.И., Снытников П.В.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск potema@catalysis.ru

В работе рассмотрено современное состояние исследований в области окислительной конверсии жидких углеводородов в синтез-газ для питания топливных элементов. Описан процесс разработки композитного Rh/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O/Al₂O₃/Fe-CrAl катализатора конверсии дизельного топлива в синтез-газ, в котором каждый компонент обладает определенной функцией. Изложены результаты испытаний катализатора и математического моделирования процесса паровоздушной конверсии дизельного топлива в синтез-газ.

Введение

В большинстве научно-исследовательских работ, выполненных за последние 20–25 лет, ожидалось, что на момент начала массового использования топливных элементов инфраструктура по их снабжению топливом (водородом) будет уже в основном создана: будет отлажена логистика, будет доступно достаточное количество водородных заправок, решены проблемы по длительному хранению необходимых (с точки зрения конечного потребителя) объемов водорода. Но эти прогнозы, к сожалению, оказались чрезмерно оптимистичными. Даже использование имеющейся и активно развиваемой инфраструктуры транспортировки и потребления природного газа на данный момент оказывается недостаточно для удовлетворения нужд массового потребления.

Именно поэтому все мировые научно-исследовательские центры, занимающиеся разработкой энергоустановок на основе топливных элементов, проявляют интерес к использованию основных топлив с высокой энергетической плотностью, удобных для хранения и транспортировки: природный газ, сжиженный углеводородный газ, бензин, авиационный керосин, дизельное топливо, метанол, этанол и другие. Более того, по сравнению с другими доступными на сегодняшний день технологиями хранения водорода, углеводородные топлива на единицу объема содержат наибольшее количество водорода [1].

Такие топлива не могут окисляться непосредственно в анодном пространстве топливного элемента (ТЭ), так как инертны при низких температурах, а при высоких могут инициировать зауглероживание электрода и выход ТЭ из строя. В этом случае топливо вначале подвергают конверсии в водородсодержащий газ, который далее окисляют в ТЭ. В зависимости от типа топливных элементов в качестве топлива может использоваться водо-

63

род с различной степенью содержания СО и СО₂. На рис. 1 представлена типичная схема каталитических процессов получения и очистки водородсодержащих смесей из различных топлив для использования в топливных элементах. Отдельно отметим, что серосодержащие соединения являются ядом для всех типов ТЭ, поэтому топливо должно подвергаться очистке от серы либо на стадии их производства или уже при получении водорода. Процессы сероочистки жидкого и газообразного топлива достаточно хорошо разработаны и применяются в промышленности, но их рассмотрение выходит за рамки данной монографии.



Рис. 1. Схема получения водорода из различных топлив для питания ТЭ различных типов

Для получения синтез-газа используются процессы паровой конверсии (ПК), автотермического реформинга (АТР) и парциального окисления (ПО). Наиболее эффективным процессом является ПК углеводородов или спиртов, которая (в зависимости от типа используемого топлива) может проводиться при температурах 300–900°С, избытке воды (мольное отношение $H_2O/C = 1.1-5$) и позволяет получать максимальное количество водорода. Однако так как ПК – эндотермический процесс, то для его осуществления требуется подвод значительного количества тепла, производство водяного пара, а также наличие системы водоподготовки. Поэтому ПК в основном реализуют в совокупности со стационарными энергоустановками на основе ТЭ высокой мощности.

Для мобильных и автономных приложений, требующих ТЭ невысокой мощности, блок получения водородсодержащего топлива должен быть компактным, высокопроизводительным, работать при умеренных температурах и быть максимально водонезависимым. Поэтому для мобильных систем интерес представляют процессы ПО и АТР. Ниже будет рассмотрен ряд интересных недавних результатов по получению водорода из различных видов топлив. Конверсия газообразных углеводородов, в первую очередь метана, в синтез-газ достаточно подробно описана в предыдущих главах данного сборника, поэтому более подробно остановимся на получении водорода из жидких углеводородов.

Наряду с проведением научных исследований в области конверсии природного газа и пропан-бутанановых смесей, существует значительный интерес к использованию основных логистических топлив (бензина, авиационного керосина и дизельного топлива), основанный на концепции, связанной с гибридными системами, когда топливные элементы выступают в качестве вспомогательной энергоустановки в дополнение к основной силовой системе – дизельному двигателю, установленному на грузовом автомобиле, или авиационным турбинам на самолете. Такой подход призван улучшить эффективность использования топлива в режимах, когда основной двигатель либо выключен, либо работает наименее эффективно на холостом ходу – во время остановок, во время погрузочных работ в грузовых терминалах, стоянок в аэропортах [2–6].

В основе разрабатываемых процессов ПО, ПК и АТР жидких углеводородов в синтез-газ лежит процесс паровой конверсии нафты, применяемый с 60-х годов прошлого века в нефтехимической промышленности и в производстве аммиака с целью получения синтез-газа и водорода [7]. Низкое содержание серы (не выше 0.001 вес.%) в современных марках дизельного топлива [8] в значительной мере облегчило задачу разработки топливного процессора [3, 9–11]. В результате за последние десять лет количество научно-исследовательских работ, направленных на поиск и исследование катализаторов конверсии керосина, дизеля, возобновляемого природного сырья – биодизеля и глицерина – побочного продукта переработки биомассы, равно как и инженерных разработок конструкций топливного процессора, значительно возросло[2, 4, 5, 6, 12–27].

В отличие от монотоплив (метанол, диметиловый эфир, этанол и др.), также рассматриваемых в качестве перспективного сырья для получения

65

водорода (водородсодержащего газа) [28], средние дистилляты переработки нефти (керосин и дизельное топливо) представляют собой смесь различных соединений, в основном насыщенных и ароматических углеводородов. С этим связаны основные сложности как в изучении процесса конверсии, так и в последующем сравнении результатов, получаемых различными группами исследователей. Следует учитывать, что состав топлива может очень сильно разниться в зависимости от исходного нефтяного сырья, используемых технологий при проведении процессов на нефтеперерабатывающих заводах, а также от индивидуальных особенностей производства (в том числе и сезонного) [29, 30]. Поэтому при проведении лабораторных исследований в основном используют модельные смеси, позволяющие имитировать основные химические характеристики дизеля или авиационного керосина и важные физические свойства, влияющие на тепло- и массо-обмен. Отчасти это упрощает проведение экспериментов, позволяет изучить влияние основных углеводородных компонентов на протекание реакции конверсии и дает возможность проводить сравнение активности катализаторов.

В качестве модельных веществ при исследовании ПК, АТР и ПО зачастую использовали додекан [31-38], тетрадекан [39-42] или гексадекан [43-50], изучали влияние добавок других классов соединений (например, толуола, алкилбензолов, декалина, тетралина, нафталина, 1-метилнафталина), моделирующих циклоалканы, ароматику и полиароматику [33, 34, 41-44, 51]. Испытания показали, что по сравнению с парафинами и циклопарафинами ароматические соединения значительно труднее подвергаются конверсии в синтез-газ, способствуя углеродообразованию [44, 52–56]. Кроме этого, в присутствии ароматических соединений замедляются гетерогенные реакции конверсии парафинов, что благоприятствует протеканию некаталитических гомогенных процессов, приводящих к образованию этилена, который также ускоряет зауглероживание катализатора [57]. В ряде работ при проведении экспериментов использовали синтетические коммерческие топлива и смеси, например, Norpar13 (ExxonMobil) [58], состоящая из насыщенных углеводородов со средним значением C=13, биодизель NExBTL, (Neste Oil, Finland) [59, 60], GTL дизель (Shell MDS, Malaysia) [61], EcoPar дизель (EcoPar, Sweden) [61] и GTL керосин (Shell MDS, Malaysia) [61]. Особенность всех этих типов топлив – крайне низкое содержание ароматики и серосодержащих соединений, менее 0.1 и 0.0001 вес.%, соответственно. Неудивительно, что среди опубликованных работ именно с этими видами топлив были получены наилучшие результаты: при использовании Rh-coдержащих катализаторов удавалось подобрать условия проведения реакции, позволяющие достигать 100% конверсии исходного топлива, высокого выхода основных продуктов реакции – Н2 и СО, практически полного отсутствия побочных С2+ углеводородов, и стабильной работы катализатора на уровне нескольких тысяч часов. Использование полученных традиционным методом из нефти на нефтеперерабатывающих заводах дизеля MK1 (Shell, Sweden) [59, 60, 62–64], SD10 (Preem, Sweden) [17, 66, 69], Ultimate diesel (ARAL, Germany) [61, 65], автомобильного дизеля [66] или авиационного керосина Jet-A (после дополнительно проведенной сероочистки) [61, 66] давало уже не столь идеальные результаты. Содержание серы в этих типах топлив составляло несколько м.д., при содержании ароматики 5 (МК1), 13–18 (SD10, Ultimate diesel, Jet-A) и 24 вес.% (автомобильный дизель). Наличие в топливе ароматики существенно усложняло процесс, ухудшая характеристики получаемого синтез-газа: наблюдалась неполная конверсия топлива с образованием маслянистого остатка на поверхности водного конденсата (так как пар при проведении реакции всегда берется в значительном избытке к стехиометрии), образование побочных C_2^+ продуктов в газовой фазе в значительной концентрации, происходило образование углеродных отложений как на катализаторе, так и на элементах конструкции топливного реформера. Чтобы избежать протекания реакции по нежелательным маршрутам, предлагались инженерные решения, включая применение различных типов форсунок, ультразвуковых распылителей, специальные конструкции камер испарения и смешения, призванные гомогенизировать реакционную смесь перед подачей на катализатор [61, 62, 67, 68].

Существенное внимание было уделено разработке структурированных катализаторов окислительной конверсии (ПК, АТР и ПО) жидких углеводородов. Использованные подходы в основном базировались на опыте создания каталитических дожигателей автомобильных выхлопов. В качестве основы использовали блоки из кордиерита, на который наносили активный каталитический слой. Было изучено большое количество катализаторов разнообразного состава: в основном Rh, Ru, Pd, Pt, Ni и Co, их биметаллические композиции в комбинации с варьированием носителя из индивидуальных или смешанных оксидов Zr, Ce, Gd, La, Y, Pr, Al и допированием щелочными и щелочно-земельными металлами, были исследованы структуры на основе перовскита и пирохлора [31, 36, 39–42, 44, 45, 48, 51, 59, 60, 64, 69–86].

Несмотря на то что Ni-содержащие катализаторы широко используются в промышленных реакторах паровой конверсии природного газа в синтезгаз, их применение для конверсии дизельного топлива и авиационного керосина представляется довольно проблематичным. Согласно данным обзора [86], в котором были сопоставлены и проанализированы результаты исследований большого количества никелевых катализаторов в ходе протекания реакций парциального окисления и углекислотной конверсии метана, использование в качестве носителя смешанного Ce_{1-x}Zr_xO₂ оксида с высокой кислородной подвижностью, введение в состав катализатора перовскита ВаТіО₃, характеризующегося большим количеством кислородных вакансий, допирование оксидами К, Са, Y, La, Pr, хоть и способствует увеличению активности по сравнению с Ni/Al₂O₃, но полностью воспрепятствовать протеканию процессов образования углерода не удается, и катализаторы достаточно быстро подвергаются зауглероживанию. Тем не менее попытки создать активные и стабильные катализаторы пред-реформинга и паровой конверсии дизеля и керосина настойчиво предпринимаются многими научными группами [31, 51, 76, 87–92].

Сравнительные исследования катализаторов, содержащих благородные металлы, показали, что Pt, Ru, Pd-содержащие системы значительно уступают по своим каталитическим свойствам, стабильности и устойчивости к зауглероживанию Rh-содержащим катализаторам [36, 37, 44, 45, 48] и поэтому эти металлы в основном рассматривались как допирующие добавки. Следует

отметить, что нанесение катализатора в виде покрытия на подложки с высокой теплопроводностью, даже при проведении лабораторных экспериментов, вынужденная мера, обусловленная необходимостью избегать нежелательных локальных температурных неоднородностей в катализаторе, которые могут сопровождаться ускорением процессов зауглероживания. Было неоднократно показано при проведении лабораторных исследований, что Rh- и RhPt-coдержащие керамические блочные катализаторы превосходят по активности, селективности и стабильности другие системы в автотермической конверсии дизеля [58-60]. Поэтому неудивительно, что нанесенные на кордиеритовые блоки RhPt/Al₂O₂-CeO₂ коммерческие катализаторы (Umicore AG&Co. KG) были использованы при проведении пилотных испытаний более чем десятка вариантов топливных реформеров, выполненных исследовательской команлой из Forschungszentrum Jülich [61, 93, 94]. Для уменьшения температурных неоднородностей при проведении автотермической конверсии дизеля, возникающих из-за высокого экзотермического эффекта реакций окисления, преимущественно протекающих в лобовом слое каталитического блока, и высокой эндотермичности реакций паровой и углекислотной конверсии, которые идут в его хвостовой части, было предложено вместо кордиеритовой керамики использовать металлическую основу – фехралевую сетку, обладающую более высокой теплопроводностью [95]. Этому были посвящены работы по разработке катализатора автотермической конверсии дизельного топлива, проведенные в Институте катализа СО РАН, которые описаны далее.

Композитные катализаторы для конверсии дизельного топлива в синтез-газ

В настоящее время дизельное топливо (ДТ), производимое на нефтеперерабатывающих заводах на территории Российской Федерации, применяющих процесс гидроочистки дизельной фракции, по фракционному составу, количеству полициклической ароматики и количеству серы соответствует нормам Евро 5. Это подтверждается проведенными в Институте катализа СО РАН исследованиями состава ДТ с заправочных станций ПАО Газпромнефть и ПАО Лукойл методами хроматографического, масс-спектрометрического и элементного анализа образцов ДТ. Усредненный состав исследованного ДТ приведен в табл. 1.

Компоненты	Количество (об.%)
н-Парафины	20
изо-Парафины	15-20
Циклопарафины	35
Алкилбензолы	20–23
Диароматические углеводороды	5
Полициклическая ароматика	До 2
Соединения серы	0.0005-0.0008 (5-8 м.д.)

Таблица 1. Усредненный состав дизельного топлива, выпускаемого нефтеперерабатывающими заводами Российской Федерации

Активный компонент катализаторов конверсии дизельного топлива в синтез-газ

Как отмечалось ранее, ключевым фактором для реализации каталитической конверсии дизельного топлива в синтез-газ является обеспечение стабильной работы катализатора и его устойчивость к зауглероживанию. Наиболее активным и устойчивым катализатором для проведения конверсии дизельного топлива являются родий-содержащие системы и ряд других катализаторов на основе металлов платиновой группы, нанесенные на оксидные носители, имеющие в своем составе подвижный кислород решетки, преимущественно оксиды циркония и церия. Подвижный кислород решетки участвует в окислении зародышей углеродных отложений, существенно увеличивая стабильность катализатора. Наиболее активным носителем в этом отношении является оксид церия, однако при температурах выше 600°С он подвергается сильному спеканию и не может использоваться в чистом виде. Поэтому в качестве носителя были выбраны смешанные оксиды в системе $Ce_x Zr_{1-x}O_{2-\delta}$, которые совмещают высокую подвижность решеточного кислорода и термостабильность.

Основные усилия были направлены на разработку процедуры нанесения наночастиц металлов платиновой группы (Ru, Rh, Pd, Pt) на оксидные носители, которая обеспечивала бы высокую дисперсность частиц и адгезию к носителю, оставаясь, по возможности, достаточно простой и гибкой с точки зрения адаптации к нанесению на структурированные носители. Также для приготовления предпочтительно использовать доступные реагенты, например хлориды металлов.

В результате исследований был предложен метод сорбционно-гидролитического осаждения [48]. Он основан на медленной кинетике лигандного обмена в щелочных растворах хлоридных комплексов платиновых металлов. Это позволило подобрать необходимые концентрации хлоридов металлов, осадителя (Na₂CO₃) и температуру для получения метастабильного раствора, в котором гомогенное осаждение гидроксидов платиновых металлов не происходит по кинетическим причинам. Однако при внесении в раствор носителя начинается осаждение частиц гидроксидов металлов в порах носителя по механизму гетерогенного зародышеобразования. На данный способ приготовления был получен патент Российской Федерации [96].

Согласно данным измерений методом хемосорбции СО средний размер частиц Rh, Ru и Pt, нанесенных сорбционно-гидролитическим осаждением на коммерческий носитель состава $Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$ (далее CZ), составил 1.1, 1.2 и 1.8 нм, соответственно. Эти данные также подтверждаются данными просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) (рис. 2).

Отметим, что катализаторы АТР ДТ должны обладать высокой активностью и стабильностью в условиях ПК ДТ, так как в условиях АТР кислород быстро расходуется и фактически большая часть слоя катализатора работает в условиях ПК. Полученные Rh/CZ, Ru/CZ и Pt/CZ катализаторы были исследованы в ПК н-гексадекана (цетан, далее ГД), как модельного соединения ДТ. На рис. 3 приведены временные зависимости конверсии ГД и распределение продуктов для Rh/CZ катализатора. Как видно, каталитические свойства Pt/CZ были наихудшими, при 550°С полная конверсия ГД не до-



Рис. 2. Микрофотография ПЭМ 1 вес.% Rh/CZ катализатора



Рис. 3. Зависимость конверсии ГД на Rh/CZ, Ru/CZ и Pt/CZ и распределения продуктов реакции на Rh/CZ от времени в процессе ПК ГД: GHSV= 23000 u^{-1} , H₂O/C = 3, T=550°C и 650 °C

стигалась, при этом в течение 3 часов она снижалась с 59 до 27 %. Катализатор Ru/CZ в течение первых 5 часов эксперимента обеспечивал полную конверсию ГД, наблюдаемое распределение продуктов реакции H_2 , CO₂, CO и CH₄ было близко к термодинамически равновесному составу. Концентрации C₂–C₅ компонентов были на уровне следовых количеств. В течение следующих 3 часов активность Ru/CZ катализатора быстро снижалась до значения конверсии 46 % с одновременным снижением концентраций H₂, CO₂, CO и CH₄. Rh/CZ катализатор стабильно работал при температуре 550 °C в течение 8 ч, обеспечивая 100 % конверсию ГД с получением на выходе из реактора 54 об. % H₂, 18 об. % CO₂, 5 об. % CO и ~6 об. % CH₄, что было близко к термодинамически равновесным значениям. После выключения потоков реагентов и охлаждения катализатора до комнатной температуры эксперимент был проведен повторно при 650 °C. Для этого Rh/CZ катализатор нагрели в токе 10 об. % H₂ в аргоне до 650 °C, после чего осуществляли подачу реакционной смеси. Видно, что в течение следующих 5 часов катализатор оставался стабильным. Конверсия ГД была равна 100%. Распределение продуктов реакции отличалось от такового, наблюдавшегося при 550°C и соответствовало термодинамически равновесным значениям, рассчитанным для температуры 650°C.

Таким образом, активность и стабильность приготовленных катализаторов на основе благородных металлов уменьшалась в ряду Rh/CZ > Ru/CZ >> Pt/CZ. Поэтому для дальнейших исследований были выбраны родиевые катализаторы, как наиболее активные и стабильные. Полученные результаты опубликованы в [48].

Отметим, что катализаторы на основе смешанных оксидов церия-циркония обычно не применяются в гранулированном виде в силу недостаточности их механической прочности и плохой формуемости. Поэтому была исследована возможность применения смешанного Al_2O_3 -Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ носителя (коммерческий носитель, содержащий 50 вес.% Al_2O_3 и 50 вес.% Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂, далее CZA) и применения оксида алюминия в качестве связующего. Введение добавки оксида алюминия призвано также повысить термическую стойкость катализатора.

В дополнение к уже испытанным были исследованы Rh/CZA катализатор, содержащий MgO в качестве допанта (Rh/CZA-Mg), Rh/CZA катализатор, полученный с применением Cs₂CO₃ в качестве осадителя (Rh/CZA(Cs₂CO₃)), Rh-содержащий катализатор, нанесенный на носитель CZ, с содержанием 20 вес. % псевдобемита (Rh/CZ(*Al)) в качестве структурного промотора. На рис. 4 приведены временные зависимости конверсии ГД для ПК ГД при T = 550°C, скорости потока 23000 ч⁻¹ и H₂O/C = 3. Видно, что наибольшей активностью и устойчивостью к зауглероживанию обладают Rh/CZ и Rh/CZ(*Al) катализаторы. Увеличение содержания алюминия в катализаторах приводит к увеличению скорости их дезактивации в условиях реакции за счет увеличенного отложения углерода. По всей видимости, дезактивация связана с кислотными центрами на поверхности оксида алюминия. Допирование основным оксидом MgO позволило существенно увеличить стабильность работы катализатора.



Рис. 4. Зависимость конверсии от времени в процессе ПК ГД в условиях GHSV = 23000 y^{-1} , $\text{H}_2\text{O/C} = 3$, T = 550°C на серии приготовленных катализаторах

Таким образом, для обеспечения стабильной работы родиевых катализаторов на носителях, содержащих оксид алюминия, в АТР или ПК ДТ необходимо полностью «нейтрализовать» кислотность поверхности оксида алюминия. Полученные результаты опубликованы в [49].

Композитные катализаторы на фехралевой подложке

Процесс АТР ДТ характеризуется сочетанием экзо- и эндотермических реакций. Во фронтальной части реактора протекают быстрые реакции полного окисления с выделением тепла, которое далее потребляется по длине слоя катализатора при протекании эндотермических процессов паровой и углекислотной конверсии углеводородов. Поэтому при проведении процесса АТР для уменьшения перегрева лобового слоя и чрезмерного охлаждения хвостовой части каталитического слоя катализатор должен обеспечивать эффективную передачу тепла между ними (рис. 5). Традиционные гранулированные керамические катализаторы обладают низкой теплопроводностью и плохо подходят для проведения этого процесса. Кроме того, для снижения перепада давления в реакторе необходимо использовать гранулы катализатора достаточно больших размеров (1 см и более), что приводит к низкому коэффициенту использования зерна катализатора в условиях быстропротекающих реакций АТР.

Для эффективного проведения процесса АТР было предложено использовать композитные каталитические системы типа «наночастицы металлов/ наночастицы активного оксида/структурный оксидный компонент/структурированная металлическая подложка». Структурированная металлическая подложка, в частности из фехралевого сплава, обеспечивает быстрый отвод/ подвод теплоты для экзо-/эндотермических реакций, обладает хорошими гидродинамическими характеристиками, позволяет изготавливать изделия различной геометрической формы и облегчает масштабирование процесса.



Рис. 5. Схематичное изображение аксиального профиля температуры при протекании реакции автотермического реформинга ДТ.
Структурный оксидный компонент (оксид алюминия) обеспечивает термическую устойчивость, высокую удельную поверхность и увеличивает механическую прочность для наносимого каталитического покрытия, выполняя защитную функцию для металлической подложки. Активный оксидный компонент (преимущественно использовали оксид церия, смешанные церий-циркониевые оксиды со структурой флюорита) участвует в активации молекул воды и кислорода, повышает устойчивость к зауглероживанию за счет высокой кислородной подвижности и поддерживает высокую дисперсность активного компонента за счет сильного взаимодействия металл-носитель. Наночастицы металлов размером 1–2 нм участвуют в активации молекул углеводородов.

Были проведены исследования по приготовлению и испытанию структурированных катализаторов состава 0.24 вес.% Rh/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂₋₈/η-Al₂O₃/FeCrAl (Rh/CZB/FCA). Были использованы сетки FeCrAl размером 0.5 x 0.5 мм, толщина 0.25 мм с нанесенным слоем 6 вес.% η-Al₂O₃ с целью улучшения адгезии CZ носителя. Для нанесения покрытия на сетках отжигом формировали слой α -Al₂O₃ и затем по модифицированному методу Байера (через гидроксид алюминия) наносили покрытие η-Al₂O₃ с «дышащей» игольчатой морфологией [97]. Путем 7-кратной пропитки Ce(NO₃)₃·6H₂O и ZrO(NO₃)₂·2H₂O (Ce/Zr = 3) данных сеток η-Al₂O₃/Fe-CrAl, последующей прокалкой при 800 °C в течение 5 мин. и конечной прокалкой в течение 30 мин. было нанесено в итоге 12 вес.% носителя Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂₋₈-η-Al₂O₃ на FeCrAl. Нанесение Rh проводилось сорбционно-гидролитическим осаждением непосредственно на композитный носитель CZB/FCA. Схема приготовления катализатора Rh/CZB/FCA кратко представлена на рис. 6.



Рис. 6. Схема синтеза композитных катализаторов на примере Rh/Ce $_{0.75}$ Zr $_{0.25}$ O $_{2-\delta}$ –η-Al $_2$ O $_3$ / FeCrAl и данные о морфологии и микроструктуре блока на различных стадиях синтеза

Были сопоставлены свойства гранулированного Rh/CZ(*Al) и композитного Rh/CZB/FCA в АТР ГД, как модельного соединения ДТ. В АТР ГД (рис. 7 а) на Rh/CZ(*Al) наблюдается стабильная работа на протяжении 6 часов реформинга, концентрация основных продуктов была близка к термодинамически равновесным значениям. Далее конверсия и концентрации основных продуктов начали снижаться, и был зафиксирован рост С2-С5 компонентов в течение 12 часов. Тем не менее стоит отметить, что данный катализатор показывает высокую начальную активность и обеспечивает 100% конверсию ГД при WHSV=30000 см³г⁻¹ч⁻¹, в то время как условия проведения типичного ATP обычно варьируются в диапазоне 10000–20000 см³г⁻¹ч⁻¹ при сравнении с литературными данными. На рис. 7 b приведены данные АТР ГД на Rh/CZB/FCA, где наблюдалась 100 % конверсия ГД на протяжении 12 часов работы. Выходные концентрации продуктов реакции были близки к термодинамически равновесным значениям. Данный структурированный катализатор Rh/CZB/FCA показал высокую активность в процессе АТР ГД со скоростью выделения $H_2 - 2.5 \kappa z_{H_2} \kappa z_{\kappa am}^{-1} u$ обладает большим потенциалом для применения его в реальных условиях реформинга реального ДТ.



Рис. 7. Зависимость конверсии от времени в процессе АТР ГД в условиях: WHSV: 30000 см³г⁻¹ч⁻¹ (a) и 90000 см³г⁻¹ч⁻¹ (b), Т=650 °С, $H_2O/C = 2.5$, $O_2/C = 0.5$ на Rh/CZB (a) и Rh/CZB/ FCA (b) катализаторах. Пунктирными линиями обозначены равновесные концентрации

Суммируя представленные выше результаты, можно отметить, что катализатор Rh/CZB/FCA проработал более 30 часов в реакции АТР ГД без потери активности при нагрузках до 150000 см³г⁻¹ч⁻¹ (в расчете на массу каталитического покрытия). Полученные результаты опубликованы в [47] и [49].

Также были проведены эксперименты по определению скорости коксобразования на катализаторах. Количество углерода на катализаторах до и после реакции определялось по объему выделяющегося диоксида углерода при нагревании катализатора со скоростью 10 °С/мин. в потоке гелия, содержащего 6 об.% кислорода при температуре до 900 °С. Скорость потока гелия – 60 см³/мин. Эксперименты проводились на приборе термического анализа «STA 409 PC Luxx». Концентрацию CO₂ измеряли при помощи масс-спектрометра «QMS-200». Полученные результаты приведены в табл. 2.

Катализатор	Количество С, вес. %	Время, ч	Процесс	
Rh/CZA	3.7	12	ПК ГД	
Rh/CZ(*Al)	2.3	16	ПК ГД	
Rh/CZA (Cs2CO3)	2.1	7	ПК ГД	
Rh/CZ	1.2	20	ПК ГД	
Rh/CZA-Mg	1.3	12	ПК ГД	
Ru/CZ	1.2	8	ПК ГД	
Pt/CZ	2.2	3	ПК ГД	
Rh/CZA/FCA	0	12	АТР ГД	

Таблица 2. Данные ТПО анализа по количеству образовавшихся углеродных отложений на испытанных катализаторах окислительной конверсии ДТ

Видно, что для Rh/CZ катализаторов с уменьшением количества Al_2O_3 в их составе снижалось количество образующегося углерода. Полностью исключить образование углерода удалось только на катализаторах, нанесенных на металлический носитель. По всей видимости, эффект был достигнут за счет обеспечения более однородного профиля температуры по слою катализатора.

Испытания блочных катализаторов

Для проведения укрупненных испытаний в АТР ДТ была приготовлена серия цилиндрических блоков длиной 60 мм и диаметром 18 мм по описанной выше методике (рис. 6).

Также была создана установка для исследования свойств каталитических блоков. Типичная схема подачи реагентов в установке выглядела следующим образом. Вода подавалась в испаритель, откуда в виде пара поступала в пароперегреватель и испаритель топлива. В испарителе топлива располагается медная пена, выполняющая роль «фитиля», на которую поступает дизельное топливо или модельная смесь. Под воздействием высокой температуры и потока водяного пара происходит испарение топлива. Далее топливо-паровая смесь поступает в реактор, где расположен каталитический блок, перед которым подается воздух через трубку на двухрядный смеситель-завихритель потока. После реактора смесь горячих продуктов конверсии топлива попадала в холодильник, где происходила конденсация воды и жидких продуктов конверсии топлива. Жидкости собирались в емкости для сбора конденсата, а газообразные продукты поступали на газохроматографический анализ.

На блочном катализаторе Rh/Ce_{0,75}Zr_{0,25}O_{2– δ}-q-Al₂O₃/FeCrAl (далее Rh-блок) было проведено несколько серий экспериментов автотермического реформинга ATP н-гексадекана (ГД) и дизельного топлива (ДТ).

При проведении экспериментов в лабораторном реакторе с блочным катализатором было обнаружено, что при объемной скорости потока 1400– 9600 ч⁻¹ и температуре 650–800°С достигается полная конверсия н-гексадекана, а состав продуктов реакции близок к равновесным значениям (рис. 8). По истечении 50 часов испытаний (было проведено на другом блоке, не показано на графике) в реакционных условиях заметного снижения активности катализатора, а также образования углерода на его поверхности, не наблюдалось.

Далее был исследован процесс АТР ДТ. Обнаружено, что в течение 10 часов работы при температуре 750°С и объемной скорости потока 30000 ч⁻¹ происходит снижение конверсии со 100 до 97.8%. Методом термопрограммируемого окисления выявлено, что катализатор подвергается зауглероживанию. Методом газовой хроматографии с масс-спектрометрическим анализом показано, что неконвертированный маслянистый остаток, собираемый с поверхности водного конденсата на выходе из реактора на 78 вес.% состоит из моно-, би- и полиароматических углеводородов (табл. 3), превращение которых в синтез-газ затруднено и, наиболее вероятно, присутствие которых в реакционной смеси способствует образованию углерода на поверхности катализатора. Полученные результаты опубликованы в [50] и [98].

Состав	Зимнее ДТ	Маслянистый остаток	Размерность
Моноароматика	25	23	Bec. %
Диароматика	5	46	Bec. %
Полиароматика	1	9	Bec. %
Сера	8	_	м.д.
H/C	1.94	_	_

Таблица 3. Качественный и количественный анализ зимнего ДТ и маслянистого остатка

Чтобы подтвердить предположение о ключевом влиянии ди- и полиароматических соединений на процесс конверсии топлива, были проведены сопоставительные эксперименты по АТР изо-октана, ГД, бензина, гидрогенизированного биодизеля и ДТ, а также модельных смесей ДТ, содержащих различные классы органических соединений:

- 1) 100% гексадекан
- 2) 80% гексадекан + 20% о-ксилол
- 3) 75% гексадекан + 20% о-ксилол + 5% нафталин

Анализ результатов показал, что смеси 1 и 2 полностью конвертировались в ходе АТР при 750°С и скоростях до 20000 ч⁻¹. Аналогично затруднений с конверсией изо-октана, ГД, бензина и гидрогенизированного биодизеля не наблюдалось, катализатор работал стабильно. А вот при конверсии ДТ и смеси 3 наблюдалась дезактивация катализатора и появление маслянистого остатка в продуктах реакции, который преимущественно состоял из производных нафталина. Полученные результаты опубликованы в [99].

Исходя из полученных данных, Rh-содержащий структурированный катализатор хорошо справляется с риформингом алифатических и моноарома-



Рис. 8. Результаты АТР ГД и ДТ на катализаторе Rh-блок. Точки – эксперимент; штриховые линии – равновесные концентрации

тических соединений, но демонстрирует сравнительно невысокую эффективность в риформинге ди- и полиароматических соединений. Фактически реализуется ситуация, когда алифатические углеводороды конвертируются в начальной части блока при повышенной температуре, а менее реакционноспособные соединения подвергаются паровой конверсии в концевой части блока в присутствии компонентов синтез-газа. Поэтому ключевым фактором для стабильной работы катализаторов АТР ДТ является активность и стабильность в реакции ПК ди- и полиароматических соединений.

Зауглероживание и регенерация катализаторов

Для изучения процессов зауглероживания и преимущественной локализации углерода в структуре катализатора был проведен цикл экспериментов с образцом состава 0.24 вес.%Rh/6%Ce_{0.75}Zr_{0.25}O/6%Al₂O₃/FeCrAl.

Каталитический блок был исследован в реакции парового и автотермического реформинга различных углеводородных топлив в кварцевом проточном реакторе с неподвижным слоем в течение примерно 250 ч (рис. 9). Условия проведения исследований: атмосферное давление, температура от 550 до 800°C, нагрузка на катализатор (GHSV) от 1000 до 20000 ч⁻¹, диапазон молярных отношений $H_2O/C = 2-3$, $O_2/C = 0.28-0.5$. Эксперимент был остановлен, когда катализатор находился в дезактивированном состоянии после испытаний в АТР ДТ. Число процедур регенерации в токе воздуха при 600°C в ходе испытаний блока превысило 30.



Рис. 9. Временная зависимость конверсии топлива (X_{FUEL}) и концентраций H_2 и CO (в пересчете на сухую смесь) в процессах АТР и ПК различных видов топлива. Точки – экспериментальные данные, пунктирные линии – равновесные концентрации

После проведения экспериментов были исследованы различные части каталитического блока. Внешний слой катализатора был механически удален, цилиндрическая структура раскручена и из сетки для анализа методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) вырезаны участки, находящиеся в передней и концевой зонах каталитического блока. Также часть каталитического покрытия (с передней и концевой зоны) каталитического модуля была удалена с поверхности проволочной сетки и исследована с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Для сравнения, такими же методами были исследованы образцы с передней и концевой части только что приготовленного каталитического блока (образец сравнения).

Автотермический реформинг объединяет экзотермические реакции полного окисления и эндотермический паровой реформинг. Процесс полного окисления углеводородов протекает быстро и локализован в передней части каталитического блока, тогда как паровая конверсия является более медленным процессом и охватывает почти весь слой катализатора. Поэтому для СЭМ и ПЭМ-исследований были выбраны образцы передней и концевой части каталитического блока, использовавшегося в процессах каталитического реформинга, которые находились в различных реакционных условиях.

Изображения СЭМ (рис. 10), полученные для свежеприготовленного и использованного каталитического блока, показали, что каталитическое покрытие не повреждается в процессах автотермического и парового реформинга углеводородного топлива. Покрытие Rh/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂/Al₂O₃ оставалось плотным и однородным как в передней, так и в концевой части каталитического блока. Данный результат особенно значим для передней части каталитического блока, где протекают высокоэкзотермические реакции полного окисления углеводородов, поскольку данная часть блока подвергается быстрым изменениям температуры во время процедур запуска и останова реактора.

На поверхностях как передней, так и концевой части блока после 250 часов работы наблюдалось формирование «шишек» размером 5-50 мкм. Согласно данным ПЭМ и энерго-дисперсионного микроанализа (EDX), «шишки» сформировались из углеродных нановолокон. Также с помощью методов ПЭМ и EDX удалось обнаружить присутствие частиц железа в местах скопления углерода. Вероятно, коксообразование на поверхности катализатора может быть вызвано примесями железа в виде наночастиц. Данное предположение может быть обосновано тем фактом, что железо является одним из лучших металлов-катализаторов роста углеродных нановолокон и нанотрубок. На поверхности катализатора железо может возникать как во время высокотемпературных превращений из состава структурного носителя FeCrAl, так и при контакте с материалом реактора. Другим потенциальным источником железа является чехол термопары, контактирующий с блоком и подвергающийся медленной коррозии в присутствии паров воды и кислорода при температурах 750-800°С на входе в блок. Вопрос происхождения наночастиц Fe требует дальнейшего исследования.

ПЭМ-анализ показал, что наночастицы Rh сохраняли свою дисперсность и форму, что подтверждает высокую стабильность микроструктуры катализатора, по крайней мере, в концевой части каталитического блока. Для передней части использованного в реформинге блока не удалось получить изображения частиц Rh необходимого качества.



Рис. 10. Изображения ПЭМ и СЭМ и соответствующий EDX-анализ свежеприготовленного блока (а) и фронтальной (b) и концевой (c) частей каталитического блока через 250 часов работы

Микроскопические исследования каталитического блока подтвердили образование углерода в виде нановолокон на поверхности катализатора в процессе автотермического реформинга дизельного топлива. Стоит отметить, что процесс коксообразования происходит на поверхности каталитического покрытия и не вызывает отслоения и повреждения покрытия. Скорее всего, образование углеродных волокон вызвано загрязнением каталитического покрытия наночастицами железа. Расположение углеродных отложений на поверхности катализатора упрощает процесс их окисления и удаления в процессе регенерации. В результате выполненной работы было показано, что приготовленный каталитического и парового реформинга углеводородов, нарушений морфологии и деградации микроструктуры не наблюдалось ни в лобовой части, ни на выходе из блока. Полученные результаты опубликованы в [100].

Дополнительно были исследованы процессы удаления углерода с катализатора в процессе окисления водяным паром и кислородом. Для изучения процессов удаления сажи катализатор Rh/CZ/FCA подвергался предварительному зауглероживанию в условиях АТР ДТ. Окислительная регенерация углерода кислородом проводилась в токе смеси 20 об.% $O_2 + 80$ об.% Ar (рис. 11), со скоростью нагрева печи реактора 10°C/мин. от 350°C до 750°C. Состав продуктов реакции фиксировался с помощью масс-спектрометра Stanford Research QMS 200 в режиме реального времени.



Рис. 11 Удаление углерода, образовавшегося на поверхности катализатора Rh/CZ/FCA в ходе реакции АТР ДТ, кислородом

Показано, что реакция окисления сажи активно начинает протекать при температуре 450°С, окисление сопровождается обильным выделением CO_2 . Большая часть сажи окисляется еще до выхода печи реактора на рабочую температуру АТР ДТ (750°С). После регенерации катализатора его активность в реакции АТР ДТ возвращалась на начальный уровень, при этом с помощью сканирующего электронного микроскопа показано, что видимых следов разрушения каталитического покрытия нет.

Окислительная регенерация катализатора водяным паром проводилась в токе смеси 75 об.% H_2O и 25 об.% Ar, со скоростью нагрева печи реактора 10°C/мин. от 350°C до 750°C. На графике (рис. 12) видно, что реакция окисления сажи активно начинает протекать при температуре 550°C, окисление сопровождается обильным образованием водорода. Высокие измеряемые значения концентрации водорода, по сравнению с остальными продуктами реакции окисления углерода водяным паром, связаны с высокой чувствительностью прибора к водороду. Вероятно, H_2 образуется не только в ходе реакции окисления волокнистого углерода (whisker carbon), но и в ходе паровой конверсии сажи полимерной природы (gum carbon), содержащей в своем составе водород. Следы сажи наблюдались и после двух часов окислительной регенерации катализатора водой при температуре печи реактора 750°C.



Рис. 12. Удаление углерода, образовавшегося на поверхности катализатора Rh/CZ/FCA в ходе реакции АТР ДТ, водяным паром

Исследования показали, что окислительная регенерация углерода, образованного в ходе АТР ДТ, кислородом воздуха – наиболее эффективный способ регенерации катализатора. При этом водяной пар также способен окислять образующиеся углеродные отложения, пускай и с меньшей скоростью. Скорость окисления углеродных отложений водяным паром при температурах АТР ДТ определяет межрегенерационный период работы катализатора, являясь одним из важнейших свойств катализатора, и при достижении определенной скорости позволяет вообще отойти от необходимости регенерации. Отметим, что пары воды окисляют углерод только при повышенных температурах, поэтому для обеспечения стабильной работы катализатора на реальном ДТ, содержащем ди- и полиароматику, рекомендуется увеличить температуру концевой части блока. Это может быть достигнуто увеличением входного отношения O₂:С.

Испытания макета риформера дизельного топлива

Для проведения укрупненных испытаний был разработан макет риформера ДТ, включающий горелку ДТ, парогенератор и пароперегреватель, газожидкостную форсунку для испарения ДТ горячим водяным паром, зону смешения паротопливной смеси и воздуха и укрупненный каталитической блок 0.24 вес.% Rh/6%Ce_{0.75}Zr_{0.25}O/6%Al₂O₃/FeCrAl катализатора диаметром 42 мм и длиной 120 мм (рис. 13).



Рис. 13. Схема и фотография риформера ДТ

При использованной нагрузке на катализатор производительность риформера по синтез-газу составляет около 0.5 м³/ч. На рис. 14 b,с приведен состав синтез-газа, получаемый после риформера, в пересчете на сухой газ (после конденсации воды и жидких продуктов конверсии дизельного топлива).

Изменения состава газообразных продуктов конверсии дизельного топлива пренебрежительно малы и не оказывают существенного влияния на производительность риформера.

Исходное дизельное топливо было проанализировано на содержание ароматических соединений методом высокоэффективной жидкостной хроматографии на оборудовании Agilent 1260 по методике ASTM 6591-11. Согласно результатам анализа, в дизельном топливе содержится 25.2 вес. % моноароматических углеводородов, 4.8 вес. % диароматических углеводородов и 0.78 вес. % полиароматических углеводородов. Таким образом, общее массовое содержание ароматических соединений в дизельном топливе составляет 30.78 вес. %.

Перед проведением реакций каталитические блоки восстанавливались в смеси N₂ с 10 об.% H₂. Анализ продуктов реакции проводился на газо-

вом анализаторе, оснащенном датчиками на CO, CO₂, CH₄, H₂ и O₂. Параллельно газоанализатору использовался газовый хроматограф ГХ-1000. Степень превращения топлив определялась гравиметрически путем сбора в емкость для конденсата непрореагировавшего топлива по следующей формуле:

X (%) =
$$\frac{V_0 * t - m}{V_0 * t} * 100$$
,

где X (%) – степень превращения топлива, V $_0$ – скорость подачи топлива (в г/ч), t – время собирания пробы (в ч), m – масса пробы (в г).

Исследования проводились при повышенных соотношениях $O_2/C = 0.6$ и 0.7 для минимизации протекания процессов зауглероживания и различной нагрузке на катализатор 6750 и 7500 ч⁻¹, соответственно. В каталитический блок были помещены 6 термопар, которые фиксировали температуры в определенных точках каталитического блока. На рис. 14 указываются ориентировочные места расположения термопар, и приведен график, описывающий типичную зависимость распределения температур внутри каталитического блока, входящего в состав макета риформера при эксперименте продолжительностью от 10 часов стационарной работы. На рис. 14 приведено распределение температур в каталитическом блоке в ходе типичного эксперимента. После выхода на режим температуры в каталитическом блоке практически не меняются вплоть до остановки работы риформера.

Конденсат, полученный при 100 % конверсии дизельного топлива, представлял собой практически прозрачный раствор со слабым запахом. Согласно данным ВЭЖХ анализа, в составе пробы не было обнаружено ничего, кроме воды, что связано с полной конверсией дизельного топлива в макете риформера.

Таким образом, продемонстрирована возможность масштабирования катализатора и процесса АТР ДТ с достаточно высоким содержанием ароматических углеводородов. Производительности макета реформера достаточно для питания высокотемпературных ТЭ (например, ТОТЭ) электрической мощностью до 0.5 кВт. Полная конверсия диароматических компонентов ДТ, вероятно, связана с высокой температурой блока за счет высокого значения мольного отношения O₂:С. Полученные результаты опубликованы в [98].

Разработка математической модели конверсии ДТ

Для дальнейшего масштабирования процесса была разработана математическая модель процесса АТР ДТ на 0.24 вес.% Rh/6%Ce_{0.75}Zr_{0.25}O/6%Al₂O₃/ FeCrAl катализаторе. В качестве модельного топлива при расчетах был использован ГД.

Для математического моделирования процесса каталитического автотермического риформинга дизельного топлива в структурированном каталитическом блоке была построена стационарная модель в ПО Comsol Multiphysics. Блок был представлен гомогенной пористой средой, а расчетная область определена в двумерной осесимметричной геометрии.



Рис. 14. Зависимость от времени температур, измеряемых в 6 точках блока (а), конверсии топлива (X_{FUEL}) и концентраций H_2 , CO, N_2 , CO₂, CH₄ (в пересчете на безводную смесь) (b, c) в процессе АТР ДТ класса Евро 5. Точки – экспериментальные данные, пунктирные линии – равновесные концентрации. Условия экспериментов: O_2 :C = 0.6 и GHSV = 6750 ч⁻¹; O_2 :C = 0.7, GHSV = 7500 ч⁻¹

 C_2H_6

При моделировании был использован упрощенный набор реакций, который описывает основные стадии превращения:

$C_{16}H_{34} + 24.5O_2 \rightarrow 16CO_2 + 17H_2O$	$\Delta H_{298} = -9800 \text{ кДж/моль}$	(1)
$C_{16}H_{34} + 16H_2O \rightarrow 33H_2 + 16CO$	$\Delta H_{298} = 2500 \ \kappa Дж/моль$	(2)
$\rm CO + H_2O \leftrightarrow \rm CO_2 + H_2$	$\Delta H_{298} = -41 \ \kappa Дж/моль$	(3)
$\rm CO + 3H_2 \leftrightarrow CH_4 + H_2O$	$\Delta H_{298} = -206 $ кДж/моль	(4)
$\rm CO + 0.5O_2 \rightarrow \rm CO_2$	$\Delta H_{298} = -283 $ кДж/моль	(5)
$H_2 + 0.5O_2 \rightarrow HO_2$	$\Delta H_{298} = 286 \ \kappa Дж/моль$	(6)

Также введены реакции учета образования легких углеводородов, а именно алканов и алкенов C_2-C_5 . Так как бо́льшая их часть соответствует C_2 , то в модели рассматривались только этан и этилен. Возможные пути образования C_{2+} -соединений – это гидрогенолиз гексадекана и взаимодействие CO с водородом, аналогично реакции метанирования (4). Термодинамический анализ показал, что первый путь является наиболее вероятным, поэтому финальный набор предполагаемых реакций для образования и превращения C_{2+} соединений был представлен следующими реакциями:

$$C_{16}H_{34} + 7H_2 \rightarrow 8C_2H_6$$
 $\Delta H_{298} = -305 \text{ кДж/моль}$ (7)

$$\leftrightarrow C_2 H_6 + H_2 \qquad \Delta H_{298} = 137 \text{ кДж/моль} \tag{8}$$

$$C_2H_6 + H_2 \rightarrow 2CH_4$$
 $\Delta H_{298} = -65 \text{ кДж/моль}$ (9)

$$C_2H_6 + 2H_2O \rightarrow 5H_2 + 2CO$$
 $\Delta H_{298} = 348 \text{ кДж/моль}$ (10) $C_2H_4 + 2H_2O \rightarrow 4H_2 + 2CO$ $\Delta H_{298} = 315 \text{ кДж/моль}$ (11) $C_2H_6 + 3.5O_2 \rightarrow 2CO_2 + 3H_2O$ $\Delta H_{298} = -1428 \text{ кДж/моль}$ (12)

$$C_2H_4 + 3O_2 \rightarrow 2CO_2 + 2H_2O$$
 $\Delta H_{298} = -1323 \text{ кДж/моль}$ (13)

В действительности реакции (1), (2) и (7) проходят в несколько стадий с последовательным разложением ГД и образованием различных интермедиатов. Однако такие интермедиаты не были обнаружены в выходном потоке, поэтому использовалась представленная общая запись процесса.

Другой важный вопрос связан с возможным крекингом гексадекана без участия водорода. Однако при добавлении реакции такого типа в схему не было получено какого-либо улучшения описания экспериментальных данных, поэтому было решено исключить эту стадию из рассмотрения.

Математическая модель включала в себя процессы массопереноса, теплопереноса, учет изменения поля скоростей и давления в системе, а также реакционные источники в каталитическом блоке:

$$\nabla \cdot j_i + \rho(u \cdot \nabla)\omega_i = R_i, j_i = -\left(\rho D_i^m \nabla \omega_i + \rho \omega_i D_i^m \frac{\nabla M_n}{M_n} - \rho \omega_i \sum_k \frac{M_i}{M_n} D_k^m \nabla x_k\right), D_i^m = \frac{1 - \omega_i}{\sum_{k \neq i} \frac{c_k}{D_{ik}}}.$$

Поле скоростей и давление:

$$0 = \nabla \cdot \left[-pI + \mu \frac{1}{\varepsilon_p} (\nabla u + (\nabla u)^T) - \frac{2\mu}{3\varepsilon_p} (\nabla \cdot u)I \right] - u \left(\mu K^{-1} \cdot \nabla \cdot (\rho u) = Q_m.$$

Тепловой баланс с учетом тепловых эффектов реакций:

$$\rho C_p u \cdot \nabla T - \nabla \cdot \left(\left(1 - \varepsilon_p \right) \lambda_c + \varepsilon_p \lambda \right) \nabla T = Q$$

При решении задачи минимизации для различных экспериментальных температур был получен следующий набор кинетических уравнений и значений кинетических параметров, который дает наилучшее соответствие экспериментальных и расчетных данных (табл. 4).

Таблица 4. Оптимальные кинетические уравнения и параметры реакций (1)–(13)

№	Кинетическое уравнение*	Предэкспонента k_i^0, c^{-1}	Энергия активации <i>Е_i</i> , кДж/моль	
1	$W_1 = k_1 c_{C_{16}H_{34}} c_{O_2}$	$1.9 \cdot 10^{6}$	47.3	
2	$W_2 = k_2 c_{c_{16}H_{34}} c_{H_2O}$	5·10 ¹²	208	
3	$W_3 = \frac{k_3}{c_{H_2}} \left(c_{CO} c_{H_2O} - \frac{c_{CO_2} c_{H_2}}{\exp(\frac{4577.8}{T} - 4.33)} \right)$	3·10 ⁸	125	
4	$W_4 = k_4 \left(c_{CO} c_{H_2}^3 - \frac{c_{CH_4} c_{H_2O}}{\exp(\frac{26800}{T} - 29.8)} \right)$	2·10 ²	10	
5	$W_5 = k_5 c_{CO} c_{O_2}$	8·10 ⁸	80	
6	$W_6 = k_6 c_{CH_2} c_{O_2}$	2·10 ⁵	40	
7	$W_7 = k_7 c_{C_{16}H_{34}} c_{H_2}^{0.5}$	3.1010	124.7	
8	$W_8 = k_8 \left(c_{C_2 H_6} - \frac{c_{C_2 H_4} c_{H_2}}{\exp(\frac{-16850}{T} + 16.5)} \right)$	7.104	8.4	
9	$W_9 = k_9 c_{c_2 H_6} c_{H_2}^{0.1}$	1011	149	
10	$W_{10} = k_{10} c_{C_2 H_6} c_{H_2 O}^2$	7·10 ¹³	208	
11	$W_{11} = k_{11} c_{C_2 H_4} c_{H_2 O}^{0.1}$	1.5·10 ¹³	208	
12	$W_{12} = k_{12} c_{C_2 H_6} c_{O_2}^{0.5}$	$2 \cdot 10^{6}$	53	
13	$W_{13} = k_{13} c_{C_2 H_4} c_{O_2}^{0.5}$	106	47	

* где $k_i = k_i^0 \exp(-E_i/Rg \cdot T)).$

При математическом моделировании 3D-геометрия была упрощена до двумерной осесимметричной с гомогенной пористой средой в области каталитического модуля (рис. 15). В геометрию также были включены области газового потока (по 10 мм длиной) перед и после каталитического модуля (цилиндра радиуса 9 мм и длиной 20 мм) с изолирующим материалом (слой минеральной ваты толщиной 1 мм вдоль всей области – оранжевая область на рис. 15).



Рис. 15. Фото каталитического модуля (слева), рассматриваемая 3D-геометрия модели (по центру) и 2D осесимметричная расчетная область (справа)

Входная температура газового потока задавалась согласно экспериментальным показаниям термопары, расположенной перед входом в каталитический модуль. Температура на внешней границе изоляционного материала задавалась равной температуре печи в проведенных экспериментах. На границе между катализатором и минеральной ватой был задан бесконечно быстрый теплообмен, т.е. равенство температур с одной и другой стороны.

В АТР экспериментах подаваемая газовая смесь содержала 8.8 об.% кислорода, 1.35 об.% гексадекана и 56.8 об.% воды, остальное – азот. Результаты моделирования представлены на рис. 16–18. Из представленных рисунков следует, что кислород (рис. 16, справа) и большая часть гексадекана (рис. 17, слева) расходуются в узкой области на входе в катализатор за счет реакции окисления ГД. Данная реакция является сильно экзотермической и обуславливает поддержание высокой температуры в блоке катализатора с максимумом около 890°С во входной части блока. Далее температурный максимум рассеивается как в аксиальном, так и радиальном направлениях как вследствие теплопотерь в окружающую среду, так и благодаря протеканию менее быстрых эндотермических реакций. В процессах паровой конверсии центральная часть блока холоднее его стенок, т.к. процесс поддерживается печью ре-

актора, а нагрев катализатора ограничен его радиальной теплопроводностью. Что касается ATP, то процесс поддерживается за счет тепла реакций (главным образом окисления гексадекана) по всему поперечному сечению блока. Если обратить внимание на радиальные температурные градиенты, то они более заметны в ATP, нежели в процессе ПК вследствие более высоких тепловых потоков. Поэтому увеличение теплопроводности каталитического блока для процессов ATP заслуживает внимания в дальнейших исследованиях.



Рис. 16. Скорость газового потока (слева), распределение температур (по центру) и концентрация кислорода (справа, об.%) в режиме АТР



Рис. 17. Распределение концентраций C₁₆H₃₄, H₂O, C₂H₆ и C₂H₄ (об.%) в режиме ATP

Получение, хранение и применение водорода

Фракция C_{2+} формируется в узкой входной части каталитического блока (рис. 17) вследствие быстрого гидрогенолиза гексадекана, в дальнейшем ее концентрация проходит через максимум и снижается из-за реакций паровой конверсии (10) и (11), чему способствуют высокие температуры. Общий выход C_{2+} здесь значительно ниже выхода в случае экспериментов ПК.

Аналогично, метан образуется в узкой входной части блока (рис. 18), а затем расходуется в ходе реакций, и его концентрация на выходе в процессе ATP ниже концентрации при паровой конверсии. Это также связано с более высокой температурой, которая, согласно термодинамике реакций, сдвигает равновесие в сторону паровой конверсии метана, снижая скорость реакции метанирования CO.



Рис. 18. Распределение концентраций CO, CO2, CH4 и H2 (об.%) в режиме ATP

В табл. 5 представлены расчетные и экспериментальные результаты по концентрациям газовых компонентов на выходе. Экспериментальные результаты были усреднены для трех рассмотренных опытов, т.к. они показывают близкие значения соответствующих выходных концентраций веществ.

	Конверсия ГД, %	Состав газа на выходе (об.%)						
		СО	CO ₂	CH_4	H_2	N ₂	H ₂ O	C ₂₊
Модель	99.9	6.7	7.4	0.23	23	25.5	35.9	1.1
Эксперимент (усредненный)	99.2	5.3	8.5	0.25	23	25.8	36.1	1.2

Таблица 5. Сравнение результатов модели и экспериментов для процесса ATP

Здесь также можно говорить о хорошем согласии экспериментальных и расчетных результатов, а состояние равновесия может быть достигнуто при длине модулей более 300 мм.

Таким образом, экспериментальные исследования риформинга дизельного топлива на структурированном каталитическом блоке Rh/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_{2-δ}η-Al₂O₃/FeCrAl в режимах автотермического риформинга и паровой конверсии позволили создать кинетическую и математическую модели, которые обеспечивают качественно адекватное и количественно точное описание экспериментальных результатов. Полученные результаты опубликованы в [101–103].

Заключение

В результате выполнения работ по разработке катализатора конверсии дизельного топлива в синтез-газ был предложен способ синтеза композитных Rh/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O/Al₂O₃/FeCrAl катализаторов, в которых каждый компонент обладает определенной функцией. Структурированная металлическая подложка из фехралевого сплава обеспечивает быстрый отвод/подвод теплоты для экзо-/эндотермических реакций, обладает хорошими гидродинамическими характеристиками, позволяет изготавливать изделия различной геометрической формы и облегчает масштабирование. Структурный оксидный компонент – оксид алюминия – обеспечивает термическую устойчивость, высокую удельную поверхность и увеличивает механическую прочность для наносимого каталитического покрытия, выполняя защитную функцию для металлической подложки. Активный оксидный компонент смешанный оксид церий-циркония со структурой флюорита – участвует в активации молекул воды и кислорода, повышает устойчивость к зауглероживанию за счет высокой кислородной подвижности и поддерживает высокую дисперсность активного компонента за счет сильного взаимодействия металл-носитель. Наночастицы Rh размером 1-2 нм участвуют в активации молекул углеводородов.

Полученные катализаторы были активны и стабильны в автотермической конверсии различных видов дизельного топлива, в том числе с высоким содержанием ароматических углеводородов. Также катализаторы показали высокую эффективность в конверсии в синтез-газ других жидких углеводородных топлив – бензина и биодизеля [99]. Была показана возможность окислительной регенерации катализаторов и определены условия стабильной работы. Показана возможность масштабирования катализатора и процесса.

Предложена математическая модель процесса, которая обеспечивает качественно адекватное и количественно точное описание экспериментальных результатов.

Последующие исследования целесообразно сосредоточить на дальнейшем повышении устойчивости катализатора к зауглероживанию и улучшению системы испарения высококипящего дизельного топлива и смешения паротопливной смеси и воздуха.

Список сокращений

- CZ церий-цикркониевый носитель состава $Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$
- СZА коммерческий носитель, содержащий 50 вес. $^{.02}$ Al₂O₃ и 50 вес. $^{.02}$ Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂
- АТР автотермический реформинг

ГД – н-гексадекан

ДТ – дизельное топливо

ПК – паровая конверсия

ПО – парциальное окисление

ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

ТОТЭ – твердооксидный топливный элемент

ТПО – термопрограммируемое окисление

ТЭ – топливный элемент

м.д. – миллионная доля (ppm – part per million)

Благодарности

Авторы выражают благодарность коллегам к.х.н. В.Н. Рогожникову, В.А. Шилову, д.т.н. А.Н. Загоруйко, к.т.н. С.В. Зажигалову, к.х.н. П.А. Симонову, к.х.н. В.Д. Беляеву, Н.В. Рубан, к.т.н. А.В. Куликову, к.ф.-м.н. Е.Ю. Герасимову, к.х.н. В.П. Пахаруковой, к.х.н. К.И. Шефер, к.х.н. А.В. Ищенко, Dr. Т.Б. Шойнхоровой и д.х.н. В.А. Собянину за всестороннюю помощь в проведении исследований и обсуждении результатов.

Список литературы

1. Speight J.G. Chapter 3 – Fuels for Fuel Cells, in: Shekhawat D., Spivey J.J., Berry D.A. (Eds.), Fuel Cells Technol // Fuel Process., Elsevier, Amsterdam. 2011: P. 29–48. doi:https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53563-4.10003-3.

2. Peters R., Pasel J., Samsun R.C., Scharf F., Tschauder A., Stolten D. Heat exchanger design for autothermal reforming of diesel // Int. J. Hydrogen Energy. 2018. 43 11830–11846. doi:10.1016/j.ijhydene.2018.03.085.

3. *Samsun R.C., Pasel J., Peters R., Stolten D.* Fuel cell systems with reforming of petroleum-based and synthetic-based diesel and kerosene fuels for APU applications // Int. J. Hydrogen Energy. 2015. 40. P. 6405–6421. doi:10.1016/j.ijhydene.2015.03.091.

4. *Pasel J., Samsun R.C., Peters R., Stolten D.* Fuel processing of diesel and kerosene for auxiliary power unit applications, in: Energy and Fuels, 2013: P. 4386–4394. doi:10.1021/ef301976f.

5. Samsun R.C., Prawitz M., Tschauder A., Pasel J., Pfeifer P., Peters R., Stolten D. An integrated diesel fuel processing system with thermal start-up for fuel cells // Appl. Energy. 2018. 226. P. 145–159. doi:10.1016/j.apenergy.2018.05.116.

6. Samsun R.C., Krekel D., Pasel J., Prawitz M., Peters R., Stolten D. A diesel fuel processor for fuel-cell-based auxiliary power unit applications // J. Power Sources. 2017. 355 P. 44–52. doi:10.1016/j.jpowsour.2017.04.056.

7. *Rostrup-Nielsen J.R., Christensen T., Dybkjaer I.* Steam Reforming of Liquid Hydrocarbons, Recent Adv. Basic Appl. // Asp. Ind. Catal. 1998. 113. P. 81–95.

8. EUROPEAN STANDARD DIN EN 590:2009 Automotive fuels – Diesel – Requirements and test methods, 2009.

9. *Bae J., Lee S., Kim S., Oh J., Choi S., Bae M., Kang I., Katikaneni S.P.* Liquid fuel processing for hydrogen production: A review // Int. J. Hydrogen Energy. 2016. 41. P. 19990–20022. doi:10.1016/j.ijhydene.2016.08.135.

10. *Xu X., Li P., Shen Y.* Small-scale reforming of diesel and jet fuels to make hydrogen and syngas for fuel cells: A review // Appl. Energy. 2013. 108. P. 202–217. doi:10.1016/j. apenergy.2013.03.028.

11. *Abatzoglou N.C.* Fauteux-Lefebvre, Review of catalytic syngas production through steam or dry reforming and partial oxidation of studied liquid compounds // Wiley Interdiscip. Rev. Energy Environ. 2016. 5. P. 169–187. doi:10.1002/wene.167.

12. *Lindermeir A., Kah S., Kavurucu S., Mühlner M.* On-board diesel fuel processing for an SOFC–APU—Technical challenges for catalysis and reactor design // Appl. Catal. B Environ. 2007. 70. P. 488–497. doi:10.1016/j.apcatb.2006.02.025.

13. Schwengber C.A., Alves H.J., Schaffner R.A., Da Silva F.A., Sequinel R., Bach V.R., *Ferracin R.J.* Overview of glycerol reforming for hydrogen production // Renew. Sustain. Energy Rev. 2016. 58. P. 259–266. doi:10.1016/j.rser.2015.12.279.

14. *Zhang S., Wang X., Xu X., Li P.* Hydrogen production via catalytic autothermal reforming of desulfurized Jet-A fuel // Int. J. Hydrogen Energy. 2017. 42. P. 1932–1941. doi:https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.11.004.

15. Xu X., Zhang S., Li P. Autothermal reforming of n-dodecane and desulfurized Jet-A fuel for producing hydrogen-rich syngas // Int. J. Hydrogen Energy. 2014. 39. P. 19593–19602. doi:10.1016/j.ijhydene.2014.09.124.

16. *Fabiano C., Italiano Č., Vita A., Pino L., Laganà M., Recupero V.* Performance of 1.5 Nm3/h hydrogen generator by steam reforming of n-dodecane for naval applications // Int. J. Hydrogen Energy, 2016, 41, P. 19475–19483, doi:10.1016/j.jihydene.2016.07.166.

17. Xu X., Zhang S., Wang X., Li P. Fuel adaptability study of a lab-scale 2.5 kWth autothermal reformer // Int. J. Hydrogen Energy. 2015. 40. P. 6798–6808. doi:10.1016/j. ijhydene.2015.03.147.

18. *Pasel J., Samsun R.C., Peters R., Thiele B., Stolten D.* Long-term stability at fuel processing of diesel and kerosene // Int. J. Hydrogen Energy. 2014. 39. P. 18027–18036. doi:10.1016/j.ijhydene.2014.03.148.

19. Pasel J., Samsun R.C., Tschauder A., Peters R., Stolten D. Advances in autothermal reformer design // Appl. Energy. 2017. 198. P. 88–98. doi:10.1016/j.apenergy.2017.04.055.

20. *Krekel D., Samsun R.C., Pasel J., Prawitz M., Peters R., Stolten D.* Operating strategies for fuel processing systems with a focus on water–gas shift reactor stability // Appl. Energy. 2016. 164. P. 540–552. doi:10.1016/j.apenergy.2015.11.103.

21. *Pasel J., Samsun R.C., Tschauder A., Peters R., Stolten D.* A novel reactor type for autothermal reforming of diesel fuel and kerosene // Appl. Energy. 2015. 150. P. 176–184. doi:10.1016/j.apenergy.2015.04.038.

22. Samsun R.C., Pasel J., Janßen H., Lehnert W., Peters R., Stolten D. Design and test of a 5kWe high-temperature polymer electrolyte fuel cell system operated with diesel and kerosene // Appl. Energy. 2014. 114. P. 238–249. doi:10.1016/j.apenergy.2013.09.054.

23. *Pasel J., Samsun R.C.* A. Tschauder, R. Peters, D. Stolten, Water-gas shift reactor for fuel cell systems: Stable operation for 5000 hours // Int. J. Hydrogen Energy. 2018. 43. P. 19222–19230. doi:10.1016/j.ijhydene.2018.08.125.

24. *Martin S., Kraaij G., Ascher T., Baltzopoulou P., Karagiannakis G., Wails D., Wörner A.* Direct steam reforming of diesel and diesel-biodiesel blends for distributed hydrogen generation // Int. J. Hydrogen Energy. 2015. doi:10.1016/j.ijhydene.2014.10.062.

25. Lindström B., Karlsson J.A.J., Ekdunge P., De Verdier L., Häggendal B., Dawody J., Nilsson M., Pettersson L.J. Diesel fuel reformer for automotive fuel cell applications // Int. J. Hydrogen Energy. 2009. 34. P. 3367–3381. doi:10.1016/j.ijhydene.2009.02.013. 26. *Karatzas X., Nilsson M., Dawody J., Lindström B., Pettersson L.J.* Characterization and optimization of an autothermal diesel and jet fuel reformer for 5kWe mobile fuel cell applications // Chem. Eng. J. 2010. 156. P. 366–379. doi:10.1016/j.cej.2009.10.039.

27. Junaedi C., Vilekar S.A., Walsh D., Mastanduno R., Morgan C., Roychoudhury S. Development of integrated reformer systems for syngas production // Int. J. Hydrogen Energy. 2012. 37. P. 10435–10443. doi:10.1016/j.ijhydene.2012.01.123.

28. *LiD., LiX., Gong J.* Catalytic Reforming of Oxygenates: State of the Art and Future Prospects // Chem. Rev. 2016. 116. P. 11529–11653. doi:10.1021/acs.chemrev.6b00099.

29. *Shafer L., Striebich R., Gomach J., Edwards T.* Chemical Class Composition of Commercial Jet Fuels and Other Specialty Kerosene Fuels, in: 14th AIAA/AHI Sp. Planes Hypersonic Syst. Technol. Conf., American Institute of Aeronautics and Astronautics, Reston, Virigina, 2006. doi:10.2514/6.2006-7972.

30. *Edwards T., Maurice L.Q.* Surrogate Mixtures to Represent Complex Aviation and Rocket Fuels, J. Propuls. Power. 2001. 17. P. 461–466. doi:10.2514/2.5765.

31. *Lee S., Bae M., Bae J., Katikaneni S.P.* Ni-Me/Ce0.9Gd0.1O2-x (Me: Rh, Pt and Ru) catalysts for diesel pre-reforming, Int. J. Hydrogen Energy. 2015. 40. P. 3207–3216. doi:10.1016/j.ijhydene.2014.12.113.

32. *Guggilla V.S., Akyurtlu J., Akyurtlu A., Blankson I.* Steam Reforming of n -Dodecane over Ru–Ni-Based Catalysts // Ind. Eng. Chem. Res. 2010. 49. P. 8164–8173. doi:10.1021/ie100811g.

33. *Lee S., Bae J., Katikaneni S.P.* La0.8Sr0.2Cr0.95Ru0.05O3-x and Sm0.8Ba0.2Cr0.95Ru0.05O3-x as partial oxidation catalysts for diesel // Int. J. Hydrogen Energy. 2014. 39. P. 4938–4946. doi:10.1016/j.ijhydene.2014.01.106.

34. *Zheng J., Strohm J.J., Song C.* Steam reforming of liquid hydrocarbon fuels for micro-fuel cells. Pre-reforming of model jet fuels over supported metal catalysts // Fuel Process. Technol. 2008. 89. P. 440–448. doi:10.1016/j.fuproc.2007.11.024.

35. *Zheng Q., Janke C., Farrauto R.* Steam reforming of sulfur-containing dodecane on a Rh–Pt catalyst: Influence of process parameters on catalyst stability and coke structure // Appl. Catal. B Environ. 2014. 160–161. P. 525–533. doi:10.1016/j.apcatb.2014.05.044.

36. *Vita A., Italiano C., Fabiano C., Pino L., Laganà M., Recupero V.* Hydrogen-rich gas production by steam reforming of n-dodecane: Part I: Catalytic activity of Pt/CeO2 catalysts in optimized bed configuration // Appl. Catal. B Environ. 2016. 199. P. 350–360. doi:10.1016/j.apcatb.2016.06.042.

37. *Vita A., Italiano C., Pino L., Laganà M., Recupero V.* Hydrogen-rich gas production by steam reforming of n-dodecane. Part II: Stability, regenerability and sulfur poisoning of low loading Rh-based catalyst // Appl. Catal. B Environ. 2017. 218. P. 317–326. doi:10.1016/j.apcatb.2017.06.059.

38. *Jung S.Y., Ju D.G., Lim E.J., Lee S.C., Hwang B.W., Kim J.C.* Study of sulfurresistant Ni–Al-based catalysts for autothermal reforming of dodecane // Int. J. Hydrogen Energy. 2015. 40. P. 13412–13422. doi:10.1016/j.ijhydene.2015.08.044.

39. *Haynes D.J., Berry D.A., Shekhawat D., Spivey J.J.* Catalytic partial oxidation of n-tetradecane using pyrochlores: Effect of Rh and Sr substitution // Catal. Today. 2008. doi:10.1016/j.cattod.2008.02.012.

40. *Haynes D.J., Berry D.A., Shekhawat D., Spivey J.J.* Catalytic partial oxidation of n-tetradecane using Rh and Sr substituted pyrochlores: Effects of sulfur // Catal. Today. 2009. doi:10.1016/j.cattod.2008.05.014.

41. *Haynes D.J., Campos A., Berry D.A., Shekhawat D., Roy A., Spivey J.J.* Catalytic partial oxidation of a diesel surrogate fuel using an Ru-substituted pyrochlore, Catal. Today. 2010. 155. P. 84–91. doi:10.1016/j.cattod.2009.03.025.

42. Shekhawat D., Gardner T.H., Berry D.A., Salazar M., Haynes D.J., Spivey J.J. Catalytic partial oxidation of n-tetradecane in the presence of sulfur or polynuclear aromatics: Effects of support and metal // Appl. Catal. A Gen. 2006. 311. P. 8–16. doi:10.1016/j. apcata.2006.05.042.

43. *Fauteux-Lefebvre C., Abatzoglou N., Blanchard J., Gitzhofer F.* Steam reforming of liquid hydrocarbons over a nickel–alumina spinel catalyst, J. Power Sources. 2010. 195. P. 3275–3283. doi:10.1016/j.jpowsour.2009.11.121.

44. Alvarez-Galvan M.C., Navarro R.M., Rosa F., Briceño Y., Gordillo Alvarez F., Fierro J.L.G. Performance of La,Ce-modified alumina-supported Pt and Ni catalysts for the oxidative reforming of diesel hydrocarbons // Int. J. Hydrogen Energy. 2008. 33. P. 652–663. doi:10.1016/j.ijhydene.2007.10.023.

45. *Goud S., Whittenberger W., Chattopadhyay S., Abraham M.* Steam reforming of nn-hexadecane using a Pd/ZrO2Pd/ZrO2 catalyst: Kinetics of catalyst deactivation // Int. J. Hydrogen Energy. 2007. 32. P. 2868–2874. doi:10.1016/j.ijhydene.2007.03.019.

46. *Lakhapatri S.L., Abraham M.A.* Deactivation due to sulfur poisoning and carbon deposition on Rh-Ni/Al2O3 catalyst during steam reforming of sulfur-doped n-hexadecane // Appl. Catal. A Gen. 2009. 364. P. 113–121. doi:10.1016/j.apcata.2009.05.035.

47. Shoynkhorova T.B., Rogozhnikov V.N., Simonov P.A., Snytnikov P.V., Salanov A.N., Kulikov A.V., Gerasimov E.Y., Belyaev V.D., Potemkin D.I., Sobyanin V.A. Highly dispersed Rh/Ce0.75Zr0.25O2-δ-η-Al2O3 /FeCrAl wire mesh catalyst for autothermal n-hexadecane reforming, Mater. Lett. 2018. 214. P. 290–292. doi:10.1016/j.matlet.2017.12.017.

48. Shoynkhorova T.B., Simonov P.A., Potemkin D.I., Snytnikov P.V., Belyaev V.D., Ishchenko A.V., Svintsitskiy D.A., Sobyanin V.A. Highly dispersed Rh-, Pt-, Ru/Ce0.75 Zr0.25O2-δ catalysts prepared by sorption-hydrolytic deposition for diesel fuel reforming to syngas // Appl. Catal. B Environ. 2018. 237. P. 237–244. doi:10.1016/j.ap-catb.2018.06.003.

49. Shoynkhorova T.B., Snytnikov P.V., Simonov P.A., Potemkin D.I., Rogozhnikov V.N., Gerasimov E.Y., Salanov A.N., Belyaev V.D., Sobyanin V.A. From alumina modified Rh/ Ce0.75Zr0.25O2-δ catalyst towards composite Rh/Ce0.75Zr0.25O2-δ-η-Al2O3/FeCrAl catalytic system for diesel conversion to syngas // Appl. Catal. B Environ. 2019. 245. P. 40–48. doi:10.1016/j.apcatb.2018.12.037.

50. Shoynkhorova T.B., Rogozhnikov V.N., Ruban N.V., Shilov V.A., Potemkin D.I., Simonov P.A., Belyaev V.D., Snytnikov P.V., Sobyanin V.A. Composite Rh/Zr0.25Ce0.75O2δ-η-Al2O3/Fecralloy wire mesh honeycomb module for natural gas, LPG and diesel catalytic conversion to syngas // Int. J. Hydrogen Energy. 2019. doi:https://doi.org/10.1016/j. ijhydene.2018.12.148.

51. *Liu L., Hong L.* Ni/Ce1–xMx catalyst generated from metallo-organic network for autothermal reforming of diesel surrogate // Appl. Catal. A Gen. 2013. 459. P. 89–96. doi:10.1016/j.apcata.2013.04.012.

52. *Kang I., Bae J., Bae G.* Performance comparison of autothermal reforming for liquid hydrocarbons, gasoline and diesel for fuel cell applications // J. Power Sources. 163. 2006. P. 538–546. doi:10.1016/j.jpowsour.2006.09.035.

53. *Qi A., Wang S., Ni C., Wu D.* Autothermal reforming of gasoline on Rh-based monolithic catalysts // Int. J. Hydrogen Energy. 2007. 32. P. 981–991. doi:10.1016/j. ijhydene.2006.06.072.

54. *Kopasz J., Applegate D., Miller L., Liao H., Ahmed S.* Unraveling the maze: Understanding of diesel reforming through the use of simplified fuel blends // Int. J. Hydrogen Energy. 2005. 30. P. 1243–1250. doi:10.1016/j.ijhydene.2005.02.012.

55. *Cheekatamarla P.K., Finnerty C.M.* Synthesis gas production via catalytic partial oxidation reforming of liquid fuels // Int. J. Hydrogen Energy. 2008. 33. P. 5012–5019. doi:10.1016/j.ijhydene.2008.07.003.

56. *Shamsi A., Baltrus J.P., Spivey J.J.* Characterization of coke deposited on Pt/ alumina catalyst during reforming of liquid hydrocarbons // Appl. Catal. A Gen. 2005. doi:10.1016/j.apcata.2005.07.002.

57. Yoon S., Kang I., Bae J. Suppression of ethylene-induced carbon deposition in diesel autothermal reforming // Int. J. Hydrogen Energy. 2009. 34. P. 1844–1851. doi:10.1016/j.ijhydene.2008.12.016.

58. *Xie C., Chen Y., Li Y., Wang X., Song C.* Sulfur poisoning of CeO2–Al2O3supported mono- and bi-metallic Ni and Rh catalysts in steam reforming of liquid hydrocarbons at low and high temperatures // Appl. Catal. A Gen. 2010. 390. P. 210–218. doi:10.1016/j.apcata.2010.10.012.

59. *Granlund M.Z., Jansson K., Nilsson M., Dawody J., Pettersson L.J.* Evaluation of Co, La, and Mn promoted Rh catalysts for autothermal reforming of commercial diesel // Appl. Catal. B Environ. 2014. 154–155. P. 386–394. doi:10.1016/j.apcatb.2014.02.043.

60. *Granlund M.Z., Jansson K., Nilsson M., Dawody J., Pettersson L.J.* Evaluation of Co, La, and Mn promoted Rh catalysts for autothermal reforming of commercial diesel: Aging and characterization // Appl. Catal. B Environ. 2015. 172–173. P. 145–153. doi:10.1016/j.apcatb.2015.02.018.

61. *Pasel J., Samsun R.C., Peters R., Stolten D.* Fuel processing of diesel and kerosene for auxiliary power unit applications // in: Energy and Fuels. 2013. P. 4386–4394. doi:10.1021/ef301976f.

62. *Meißner J., Pasel J., Peters R., Samsun R.C., Tschauder A., Stolten D.* Elimination of by-products of autothermal diesel reforming // Chem. Eng. J. 2016. 306. P. 107–116. doi:10.1016/j.cej.2016.07.050.

63. *Karatzas X., Jansson K., Dawody J., Lanza R., Pettersson L.J.* Microemulsion and incipient wetness prepared Rh-based catalyst for diesel reforming // Catal. Today. 2011. 175. P. 515–523. doi:10.1016/j.cattod.2011.02.042.

64. *Karatzas X., Dawody J., Grant A., Svensson E.E., Pettersson L.J.* Zone-coated Rh-based monolithic catalyst for autothermal reforming of diesel // Appl. Catal. B Environ. 2011. 101. P. 226–238. doi:10.1016/j.apcatb.2010.09.027.

65. Peters R., Pasel J., Samsun R.C., Scharf F., Tschauder A., Müller M., Müller A., Beer M., Stolten D. Spray formation of middle distillates for autothermal reforming // Int. J. Hydrogen Energy. 2017. 42. P. 16946–16960. doi:10.1016/j.ijhydene.2017.05.230.

66. Xu X., Zhang S., Wang X., Li P. Fuel adaptability study of a lab-scale 2.5 kWth autothermal reformer // Int. J. Hydrogen Energy. 2015. 40. P. 6798–6808. doi:10.1016/j. ijhydene.2015.03.147.

67. *Porš Z., Pasel J., Tschauder A., Dahl R., Peters R., Stolten D.* Optimised mixture formation for diesel fuel processing // Fuel Cells. 2008. 8. P. 129–137. doi:10.1002/fuce.200700062.

68. *Kang I., Bae J., Yoon S., Yoo Y.* Performance improvement of diesel autothermal reformer by applying ultrasonic injector for effective fuel delivery // J. Power Sources. 2007. 172. P. 845–852. doi:10.1016/j.jpowsour.2007.05.033.

69. *Karatzas X., Creaser D., Grant A., Dawody J., Pettersson L.J.* Hydrogen generation from n-tetradecane, low-sulfur and Fischer-Tropsch diesel over Rh supported on alumina doped with ceria/lanthana // Catal. Today. 2011. 164. P. 190–197. doi:10.1016/j. cattod.2010.10.019.

70. *Lee S., Bae M., Bae J., Katikaneni S.P.* Ni–Me/Ce0.9Gd0.1O2–x (Me: Rh, Pt and Ru) catalysts for diesel pre-reforming // Int. J. Hydrogen Energy. 2015. 40. P. 3207–3216. doi:10.1016/j.ijhydene.2014.12.113.

71. *Cheekatamarla P.K., Lane A.M.* Efficient bimetallic catalysts for hydrogen generation from diesel fuel // Int. J. Hydrogen Energy. 2005. 30. P. 1277–1285. doi:10.1016/j. ijhydene.2005.02.010.

72. Kim M.Y., Kyriakidou E.A., Choi J.S., Toops T.J., Binder A.J., Thomas C., Parks J.E., Schwartz V., Chen J., Hensley D.K. Enhancing low-temperature activity and durability of Pd-based diesel oxidation catalysts using ZrO2 supports // Appl. Catal. B Environ. 2016. 187. P. 181–194. doi:10.1016/j.apcatb.2016.01.023.

73. Wong A.P., Kyriakidou E.A., Toops T.J., Regalbuto J.R. The catalytic behavior of precisely synthesized Pt-Pd bimetallic catalysts for use as diesel oxidation catalysts // Catal. Today. 2016. 267. P. 145–156. doi:10.1016/j.cattod.2016.02.011.

74. Xiong H., Peterson E., Qi G., Datye A.K. Trapping mobile Pt species by PdO in diesel oxidation catalysts: Smaller is better // Catal. Today. 2016. 272. P. 80–86. doi:10.1016/j.cattod.2016.01.022.

75. *Achouri I.E., Abatzoglou N., Fauteux-Lefebvre C., Braidy N.* Diesel steam reforming: Comparison of two nickel aluminate catalysts prepared by wet-impregnation and coprecipitation, Catal. Today. 2013. 207. P. 13–20. doi:10.1016/j.cattod.2012.09.017.

76. *Koo K.Y., Park M.G., Jung U.H., Kim S.H., Yoon W.L.* Diesel pre-reforming over highly dispersed nano-sized Ni catalysts supported on MgO-Al2O3 mixed oxides // Int. J. Hydrogen Energy. 2014. 39. P. 10941–10950. doi:10.1016/j.ijhydene.2014.05.041.

77. Fauteux-Lefebvre C., Abatzoglou N., Braidy N., Achouri I.E. Diesel steam reforming with a nickel-alumina spinel catalyst for solid oxide fuel cell application // J. Power Sources. 2011. 196. P. 7673–7680. doi:10.1016/j.jpowsour.2011.05.003.

78. *Krumpelt M., Krause T.R., Carter J.D., Kopasz J.P., Ahmed S.* Fuel processing for fuel cell systems in transportation and portable power applications // Catal. Today. 2002. 77. P. 3–16. doi:10.1016/S0920-5861(02)00230-4.

79. Smith M.W., Shekhawat D., Berry D.A., Haynes D.J., Floyd D.L., Spivey J.J., Ranasingha O. Carbon formation on Rh-substituted pyrochlore catalysts during partial oxidation of liquid hydrocarbons // Appl. Catal. A Gen. 2015. 502. P. 96–104. doi:10.1016/j. apcata.2015.05.019.

80. Villoria J.A., Alvarez-Galvan M.C., Al-Zahrani S.M., Palmisano P., Specchia S., Specchia V., Fierro J.L.G., Navarro R.M. Oxidative reforming of diesel fuel over LaCoO3 perovskite derived catalysts: Influence of perovskite synthesis method on catalyst properties and performance // Appl. Catal. B Environ. 2011. 105. P. 276–288. doi:10.1016/j. apcatb.2011.04.010.

81. *Mota N., Álvarez-Galván M.C., Al-Zahrani S.M., Navarro R.M., Fierro J.L.G.* Diesel fuel reforming over catalysts derived from LaCo1–xRuxO3 perovskites with high Ru loading // Int. J. Hydrogen Energy. 2012. 37. P. 7056–7066. doi:10.1016/j.ijhydene.2011.12.156.

82. Kondakindi R.R., Kundu A., Karan K., Peppley B.A., Qi A., Thurgood C., Schurer P. Characterization and activity of perovskite catalysts for autothermal reforming of dodecane // Appl. Catal. A Gen. 2010. doi:10.1016/j.apcata.2010.10.020.

83. Navarro Yerga R.M., Álvarez-Galván M.C., Mota N., Villoria de la Mano J.A., Al-Zahrani S.M., Fierro J.L.G. Catalysts for Hydrogen Production from Heavy Hydrocarbons // ChemCatChem. 2011. 3. P. 440–457. doi:10.1002/cctc.201000315.

84. *Xue Q., Gao L., Lu Y.* Sulfur-tolerant Pt/Gd2O3-CeO2-Al2O3 catalyst for high efficiency H2 production from autothermal reforming of retail gasoline // Catal. Today. 2009. doi:10.1016/j.cattod.2009.01.025.

85. *Mota N., Álvarez-Galván M.C., Villoria J.A., Rosa F., Fierro J.L.G., Navarro R.M.* Reforming of Diesel Fuel for Hydrogen Production over Catalysts Derived from LaCo1-x M x O3 (M = Ru, Fe) // Top. Catal. 2009. 52. P. 1995–2000. doi:10.1007/s11244-009-9376-0.

86. *Xu X., Liu X., Xu B.* A survey of nickel-based catalysts and monolithic reformers of the onboard fuel reforming system for fuel cell APU applications // Int. J. Energy Res. 2016. 40. P. 1157–1177. doi:10.1002/er.3509.

87. *Xu L., Mi W., Su Q.* Hydrogen production through diesel steam reforming over rare-earth promoted Ni/ γ -Al2O3 catalysts // J. Nat. Gas Chem. 2011. 20. P. 287–293. doi:10.1016/S1003-9953(10)60188-0.

88. Sugisawa M., Takanabe K., Harada M., Kubota J., Domen K. Effects of La addition to Ni/Al2O3 catalysts on rates and carbon deposition during steam reforming of n-dodecane // Fuel Process. Technol. 2011. 92. P. 21–25. doi:10.1016/j.fuproc.2010.08.014.

89. *Kim T., Song K.H., Yoon H., Chung J.S.* Steam reforming of n-dodecane over K2Ti2O5-added Ni-alumina and Ni-zirconia (YSZ) catalysts // Int. J. Hydrogen Energy. 2016. 41. P. 17922–17932. doi:10.1016/j.ijhydene.2016.08.009.

90. Achouri I.E., Abatzoglou N., Fauteux-Lefebvre C., Braidy N. Diesel steam reforming: Comparison of two nickel aluminate catalysts prepared by wet-impregnation and co-precipitation // Catal. Today. 2013. 207. P. 13–20. doi:10.1016/j.cattod.2012.09.017.

91. *Liu L., Hong L.* Interactions between CeO2 and NixPy for enhancing coking and sulfur resistance in autothermal reforming of liquid hydrocarbons // Fuel. 2012. 96. P. 348–354. doi:10.1016/j.fuel.2011.12.055.

92. Pengpanich S., Meeyoo V., Rirksomboon T., Schwank J. Iso-Octane partial oxidation over Ni-Sn/Ce0.75Zr0.25O2 catalysts // Catal. Today. 2008. 136. P. 214–221. doi:10.1016/j.cattod.2008.01.018.

93. Samsun R.C., Prawitz M., Tschauder A., Pasel J., Pfeifer P., Peters R., Stolten D. An integrated diesel fuel processing system with thermal start-up for fuel cells // Appl. Energy. 2018. 226. P. 145–159. doi:10.1016/j.apenergy.2018.05.116.

94. Samsun R.C., Krekel D., Pasel J., Prawitz M., Peters R., Stolten D. A diesel fuel processor for fuel-cell-based auxiliary power unit applications // J. Power Sources. 2017. 355. P. 44–52. doi:10.1016/j.jpowsour.2017.04.056.

95. Pauletto G., Vaccari A., Groppi G., Bricaud L., Benito P., Boffito D.C., Lercher J.A., Patience G.S. FeCrAl as a Catalyst Support // Chem. Rew. 2020. V. 120. P. 7516 – 7550. doi: 10.1021/acs.chemrev.0c00149

96. Патент: Симонов П.А., Шойнхорова Т.Б., Снытников П.В., Потемкин Д.И., Беляев В.Д., Собянин В.А. // Способ приготовления катализатора, РФ. Номер: RU2653360C1, опубликован 8 мая 2018 г., заявка 2017122244 от 26 июня 2017 г.

97. Porsin A.V., Rogozhnikov V.N., Kulikov A.V., Salanov A.N., Serkova A.N. Crystallization of Aluminum Hydroxide in a Sodium Aluminate Solution on a Heterogeneous Surface // Crystal Growth and Design. 2017. V.17. N9. P.4730-4738. DOI: 10.1021/acs.cgd.7b00660.

98. Rogozhnikov V.N., Kuzin N.A., Snytnikov P.V., Potemkin D.I., Shoynkhorova T.B., Simonov P.A., Shilov V.A., Ruban N.V., Kulikov A.V., Sobyanin V.A. Design, scale-up, and operation of a Rh/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂₋₅- η -Al₂O₃/FeCrAl alloy wire mesh honeycomb catalytic module in diesel autothermal reforming // Chem. Eng. J. 2019. 374. P. 511–519. doi: https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.05.205.

99. Potemkin D.I., Rogozhnikov V.N., Ruban N.V., Shilov V.A., Simonov P.A., Shashkov M.V., Sobyanin V.A., Snytnikov P.V. Comparative study of gasoline, diesel and biodiesel autothermal reforming over Rh-based FeCrAl-supported composite catalyst // Int. J. Hydrogen Energy. 2020. 45. P. 26197-26205. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.01.076.

100. Rogozhnikov V.N., Potemkin D.I., Ruban N.V., Shilov V.A., Salanov A.N., Kulikov A.V., Simonov P.A., Gerasimov E.Y., Sobyanin V.A., Snytnikov P.V. Post-mortem characterization of Rh/ Ce0.75Zr0.25O2/Al2O3/FeCrAl wire mesh composite catalyst for diesel autothermal reforming // Mater. Lett. 2019. 257. P. 126715. doi: https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.126715.

101. Zazhigalov S.V., Rogozhnikov V.N., Snytnikov P.V., Potemkin D.I., Simonov P.A., Shilov V.A., Ruban N.V., Kulikov A.V., Zagoruiko A.N., Sobyanin V.A. Simulation of diesel autothermal reforming over Rh/Ce0.75Zr0.25O2-δ-η-Al2O3/FeCrAl wire mesh honeycomb catalytic module // Chemical Engineering and Processing – Process Intensification. 2020. 150. P. 107876. https://doi.org/10.1016/j.cep.2020.107876.

102. Zazhigalov S.V., Shilov V.A., Rogozhnikov V.N., Potemkin D.I., Sobyanin V.A., Zagoruiko A.N., Snytnikov P.V. Modeling of hydrogen production by diesel reforming over Rh/Ce0.75Zr0.25O2-δ-η-Al2O3/FeCrAl wire mesh honeycomb catalytic module // Catal. Today 2020. doi: https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.11.015.

103. Shilov V.A., Rogozhnikov V.N., Zazhigalov S.V., Potemkin D.I., Belyaev V.D., Shashkov M.V. Zagoruiko A.N., Sobyanin V.A., Snytnikov P.V. Operation of Rh/Ce0.75Zr0.25O2-δη-Al2O3/FeCrAl wire mesh honeycomb catalytic modules in diesel steam and autothermal reforming // Int. J. Hydrogen Energy. 2021. doi: https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.02.092.

Асимметричные нанокомпозитные мембраны на пеноподложках для выделения чистого водорода из продуктов конверсии биотоплив в каталитических реакторах: научные основы дизайна и рабочие характеристики

Садыков В.А., Беспалко Ю.Н., Еремеев Н.Ф., Боброва Л.Н., Краснов А.В., Симонов М.Н.

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

Ограниченность природных запасов традиционных топлив и эмиссия вредных веществ и парниковых газов в окружающую среду при их использовании стимулируют рост спроса на высокоэффективные и безопасные для окружающей среды способы получения энергии с использованием нетрадиционных топлив или с увеличением эффективности использования традиционных топлив. Одна из таких технологий – получение водорода в каталитических мембранных реакторах, в которых в одном пространстве сочетаются катализатор и мембрана с селективной по водороду проницаемостью. Непрерывное удаление водорода из зоны каталитической реакции обеспечивает более эффективную работу реактора по сравнению со схемами с пространственным разделением катализатора и мембраны. В качестве материалов таких мембран, как правило, используются перовскитоподобные оксиды и драгоценные металлы или их сплавы, однако они имеют невысокую химическую стабильность в рабочих условиях реактора. В связи с этим в настоящее время ведется активный поиск новых материалов для водородпроводящих мембран. Отдельной задачей является создание асимметричных нанесенных мембран, включающих в себя тонкий слой с высокой селективной проницаемостью и механически прочный пористый носитель. В работе представлен обзор перспектив применения асимметричных нанокомпозитных мембран на пористых носителях для получения чистого водорода из продуктов трансформации биотоплив в каталитических реакторах с точки зрения подходов к их дизайну и исследованию их рабочих характеристик.

Ключевые слова: протонная проводимость, нанокомпозиты, структурированные подложки, асимметричные мембраны, мембранный реактор, метод Пекини, механическая активация, ультразвуковое диспергирование, радиационно-термическое спекание

1. Введение

Широко применяемыми способами получения водорода из органических топлив являются парциальное окисление, паровая конверсия, автотермический риформинг, углекислотная конверсия метана, этанола и т.п. [1–6]. Традиционно используемые в таких процессах риформеры на основе каталитических реакторов имеют такие недостатки, как высокие энергопотери, неоптимальный режим теплопереноса, высокая стоимость и невозможность применения в компактных устройствах. Создание каталитических мембранных реакторов может помочь преодолеть данные недостатки [4–8]. Значительные успехи в данной области достигнуты в создании каталитических мембранных реакторов, сочетающих в одном пространстве высокоэффективный катализатор и мембрану с селективной по водороду проницаемостью (рис. 1). Для мембран, используемых для разделения газовых смесей в каталитических реакторах, движущей силой является разность парциальных давлений выделяемого компонента газовой смеси по разные стороны мембраны. За счет сочетания катализатора и мембраны в одном пространстве достигается более эффективная работа реактора по сравнению со схемами с пространственным разделением катализатора и мембраны по причине непрерывного удаления водорода из зоны каталитической реакции. Это позволяет сдвинуть равновесие в сторону образования продуктов реакции и, таким образом, увеличить выход водорода.



Рис. 1. Принцип работы каталитического реактора с протонпроводящей мембраной [4, 5]

По типу материала, используемого для изготовления мембраны, выделяют органические и неорганические мембраны. Первые обычно изготавливаются из различных полимерных материалов, а вторые – из металлов и их сплавов, сложных оксидов и твердых растворов, углерода и т.п., а также композитных материалов, таких как керамо-металлические и керамо-керамические композиты [5, 9–15]. По текстурным свойствам можно выделить газоплотные (монолитные) и пористые мембраны [5, 9, 12]. По дизайну выделяют мембраны, представляющие собой однородный плоский диск или однородную полую трубку, и асимметричные нанесенные мембраны. Последние, как правило, представляют собой прочный пористый носитель с нанесенным тонким газоплотным слоем функционального компонента с селективной проницаемостью (пермселективный или функциональный слой) (рис. 2). Асимметричные нанесенные мембраны потока проницаемости по причине малой толщины пермселективного слоя [4–8, 16–18].



Рис. 2. Конфигурация асимметричной нанесенной мембраны:
 1 – шайба, 2 и 3 – носитель с градиентной пористостью, 4 и 5 – пористый и газоплотный пермселективные слои, 6 – пористый каталитический слой [5]

2. Массоперенос в асимметричных водородопроводящих мембранах

Одним из важных свойств мембраны является ее селективность, характеризующаяся фактором разделения (α):

$$\alpha = \left(\frac{Y_A}{Y_B}\right) / \left(\frac{X_A}{X_B}\right),$$

где X_A и X_B – массовые доли компонентов A и B в разделяемой газовой смеси, соответственно, Y_A и Y_B – массовые доли компонентов A и B в пермеате, соответственно [5, 12].

Другим важным свойством мембраны является ее проницаемость (*j*):

$$j = \frac{\varphi}{100\%} \frac{u}{S},$$

где u – скорость потока, φ – объемная доля выделяемого компонента, S – площадь мембраны. В простейшем виде зависимость потока проницаемости от парциального давления выделяемого компонента по разные стороны мембраны (P_1 , P_2) выражается законом Сивертса:

$$j = \frac{Pe}{h} \times \left(P_1^n - P_2^n\right),$$

где Pe – показатель проницаемости Сивертса, h – толщина мембраны, n – показатель степени. В идеальном случае n = 0.5. Для реальных мембран, как правило, n имеет значение в пределах от 0.5 до 1 [5, 12, 19–22]. Показатель Pe зависит от температуры T согласно закону Аррениуса:

$$Pe = Pe_0 \times e^{-\frac{E_a}{RT}},$$

где Pe_0 – предэкспонент, E_a – кажущаяся энергия активации, R – универсальная газовая постоянная [5, 12].

Вследствие лимитирующего влияния диффузии и обмена на поверхности мембраны может наблюдаться отклонение зависимости j(1/h) от линейной (рис. 3). Для мембран с толщиной более определенного характеристического значения (L_C) лимитируют диффузионные процессы в объеме мембраны. При уменьшении толщины мембраны уменьшается влияние диффузии, проницаемость увеличивается обратно пропорционально толщине, однако при этом увеличивается влияние обмена на поверхности мембраны, и при толщине, меньшей определенной характеристической толщины, оно становится лимитирующим, и дальнейшее существенное увеличение проницаемости мембраны за счет уменьшения ее толщины становится невозможным (рис. 3) [23].



Рис. 3. Лимитирующая стадия переноса через мембрану в зависимости от ее толщины [23]

Для асимметричных мембран, помимо диффузии в объеме мембраны и обмена на ее поверхности, на величину потока проницаемости и ее кажущейся энергии активации влияют процессы газовой диффузии в пористом носителе. При лимитирующем влиянии такой газофазной диффузии кажущаяся энергия активации проницаемости мембраны может существенно отличаться от кажущейся энергии активации ее ионной проводимости [5, 23–26].

В асимметричных нанесенных мембранах селективная проницаемость реализуется различными механизмами, причем, как правило, реализуются несколько из них. В пористом носителе массоперенос происходит в макропорах (> 50 нм), как правило, за счет вязкого течения, в мезопорах (2–10 нм) это в основном Кнудсеновская диффузия, в микропорах (<2 нм) – активированная газофазная диффузия, поверхностная диффузия и эффект молекулярного сита. В газоплотных пермселективных слоях мембран массоперенос осуществляется согласно механизму сорбции-диффузии. Рассмотрим механизмы переноса через различные пористые и газоплотные слои мембраны.

Конвективное течение (рис. 4 а) и вязкое течение (режим Пуазейля) (рис. 4 б) представляют собой поток газа через пористую структуру с шириной пор, существенно превышающей длину диффузионного пути молекулы. Данные механизмы переноса не могут обеспечить разделение компонентов газовой смеси. Кнудсеновская диффузия (рис. 4 в) реализуется в пористом носителе при ширине пор, значительно уступающей длине диффузионного пути молекул. В данном случае молекулы чаще сталкиваются со стенками поры, чем друг с другом. Активированная газофазная диффузия (рис. 4 г) аналогична Кнудсеновской диффузии, однако при этом перемещение молекулы из одного положения в другое происходит с преодолением энергетического барьера, определяемого свойствами поверхности стенок пор. Поверхностная диффузия (рис. 4 д) представляет собой перемещение молекул вдоль поверхности стенок пор, которое может быть представлено прыжками молекул между соседними активными центрами поверхности стенок пор. Капиллярная конденсация (рис. 4 е) представляет собой перемещение

молекул газа, сжиженного в мелких порах мембраны. Эффект молекулярного сита (рис. 4 ж) осуществляется за счет более легкой диффузии молекул меньшего размера через мелкие поры по сравнению с молекулами большего размера, а также различной способности молекул близкого размера к адсорбции на стенках пор. Стоит отметить, что вклад того или иного механизма переноса через пористые мембраны зависит не только от свойств пористой структуры мембраны, но и от температуры (рис. 5) [10–12, 18, 27, 28].



Рис. 4. Механизмы переноса через мембрану: (а) конвективное течение, (б) вязкое течение, (в) Кнудсеновская диффузия, (г) активированная газофазная диффузия, (д) поверхностная диффузия, (е) капиллярная конденсация, (ж) эффект молекулярного сита, (з) механизм сорбции-диффузии [10–12, 18, 28]



Рис. 5. Механизмы переносы через пористый носитель в зависимости от температуры: (a) уменьшение проницаемости за счет вязкого течения / Кнудсеновской диффузии, (б) увеличение диффузионной способности на поверхности носителя, (в) уменьшение покрытия поверхности носителя, (г) увеличение диффузионной способности в газовой фазе [27]

Механизм сорбции-диффузии (или растворения-диффузии, рис. 4 з) осуществляется для газоплотных слоев за счет адсорбции вещества из газовой фазы (например, водорода, воды, кислорода) на поверхности твердой мембраны с последующим взаимодействием с объемом твердой мембраны с образованием переносчиков заряда (например, протонов, анионов кислорода) и транспорта этих переносчиков заряда через мембрану. Протоны в качестве носителей заряда в водородопроводящих мембранах могут рассматриваться как дефекты структуры или как гидроксил-ионы в подрешетке кислорода (OH₀[•]). Они появляются в мембране за счет взаимодействия ее материала с молекулярным водородом или водой:

$$H_{2} = 2H^{\bullet} + 2e',$$

$$H_{2} + 2O_{o}^{\times} = 2OH_{o}^{\bullet} + 2e',$$

$$H_{2}O + 2h^{\bullet} = 2H^{\bullet} + \frac{1}{2}O_{2},$$

$$H_{2}O + V_{o}^{\bullet} = 2H^{\bullet} + O_{o}^{\times},$$

$$H_{2}O + O_{o}^{\times} + V_{o}^{\bullet} = 2OH_{o}^{\bullet}.$$

При этом дырки и электроны могут «аннигилировать» [5, 8–10, 15, 18, 27, 28]:

$$h^{\bullet} + e' = "0".$$

3. Материалы пермселективных слоев водородопроводящих мембран

Материалы мембран с селективной проницаемостью должны обладать высокой химической, термической и механической стабильностью в условиях работы устройства, а также быть недорогими. Помимо этого, материал пермселективного слоя должен обладать высокой ионной проводимостью или, что предпочтительнее во избежание лимитирования свойства мембраны сопряженным переносом электронов, высокой смешанной ионно-электронной проводимостью, а также хорошей спекаемостью и способностью формировать газоплотные слои. Носитель мембраны должен обладать высокой механической прочностью и пористой структурой, оптимальной для протекания процессов массо- и теплопереноса.

Органические мембраны, как правило, изготавливаются на основе полимерных материалов, таких как NAFION, ацетаты целлюлозы, ароматические полиамиды и т.д. Неорганические мембраны изготавливаются на основе металлов (Pd, Pt, V и т.д.), сплавов металлов (Pt-Pd, Pt-Ru, V-Cu и т.д.), сложных оксидов и твердых растворов, неорганических солей и других минеральных соединений, углерода и т.п., а также композитных материалов, включая керамо-металлические и керамо-керамические композиты [5, 9–15].

Современные водородопроводящие мембраны для выделения водорода, как правило, изготавливаются из драгоценных металлов или их сплавов и перовскитоподобных оксидов. Мембраны на основе драгоценных металлов (Pd, Pt и т.д.) и их сплавов (Pt-Pd, Pt-Ru, и т.д.) являются дорогими и обладают невысокой химической стабильностью в рабочих условиях [4–8, 16-18]. Перовскитоподобные материалы с ионно (протонной и также иногда кислород-ионной) или смешанной ионно-электронной проводимостью, такие как допированные титанаты, цирконаты, цераты и цераты-цирконаты щелочноземельных металлов (например, бария), также используются в качестве материалов водородопроводящих мембран. Однако выбор состава таких перовскитоподобных оксидов является сложной задачей: церат бария BaCeO₃ обладает высокой протонной проводимостью (до ~10⁻² См/см при 700°С), но при этом имеет низкую стабильность к воде, диоксиду углерода и другим продуктам реакций конверсии топлив; цирконат бария BaZrO₃ обладает высокой химической стабильностью, но имеет низкую протонную проводимость [17, 18, 29-37]. Использование цироконатов-цератов бария $BaCe_{1-x}Zr_xO_3$ может быть компромиссным решением между химической стабильностью и протонной проводимостью, причем с увеличением соотношения Zr/Ce химическая стабильность возрастает [38]. В последние годы определенные успехи в увеличении химической стабильности были достигнуты допированием А- и В-подрешеток различными катионами (Sr, Y, Ca, Nb и т.д.), однако это не всегда приводит к увеличению или хотя бы сохранению протонной проводимости и спекаемости [30, 35, 38-40]. Поэтому важен поиск новых материалов для водородопроводящих материалов.

Одними из таких материалов являются вольфраматы и молибдаты лантаноидов $Ln_{6-x}MO_{12-\delta}$ (также обозначаемые как $Ln_{28-x}M_xO_{54+\delta}$, Ln = La, Nd, Gd, Er и т.д., M = Mo, W). Такие оксиды и твердые растворы со структурой флюорита или ее производными (пирохлор, биксбиит и т.п.) применяются в качестве альтернативы материалам на основе перовскитоподобных оксидов благодаря высоким транспортным свойствам и химической стабильности в условиях эксплуатации мембранного реактора [2, 4, 10, 16–18, 29, 32, 41–57]. Такие материалы обладают высокой водородной проводимостью (~10⁻³ – 10⁻¹ См/см при 600–1000°С, рис. 6), которая вместе с электронной и отчасти кислород-ионной составляющей проводимости (рис. 7) обеспечивает высокую протонную проницаемость мембран на основе данных материалов (~10⁻¹ мл H₂/(см² мин.) при 1000°С).



Рис. 6. Протонная проводимость вольфраматов и ниобатов лантаноидов и композитов на их основе: 1 – La_{5,4}WO_{11,1} [45], 2 – Nd_{5,5}WO_{11,25-δ} [52], 3 – Nd_{5,5}WO_{11,25-δ} [49], 4 – NiCu/ Nd_{5,5}WO_{11,25-δ} [52], 5 – Nd_{5,5}WO_{0,5}Mo_{0,5}O_{11,25-δ} [49], 6 – Er₆MoO_{12-δ} [55], 7 – Nd₁₀Mo₂O₂₁ [42]



Рис. 7. Коэффициенты самодиффузии кислорода вольфраматов и ниобатов лантаноидов и композитов на их основе: 1 – $Nd_{5,5}WO_{11,25-\delta}$ [52], 2 – $Nd_{5,5}WO_{11,25-\delta}$ [56], 3 – $Ni_{0,5}Cu_{0,5}O/Nd_{5,5}WO_{11,25-\delta}$ [52], 4 – $Ni_{0,5}Cu_{0,5}O/Nd_{5,5}WO_{11,25-\delta}$ [52], 5 – $Er_6MoO_{12-\delta}$ [55], 6 – $Nd_{10}Mo_2O_{21}$ [57]

Для контроля водородной проницаемости данных материалов выбираются условия термической обработки (для получения высокопроводящей фазы со структурой флюорита или биксбиита), а также проводится допирование положения лантаноида или/и вольфрама/молибдена (для влияния на дефектную структуру и, соответственно, содержание кислородных вакансий и протонов).

Другой группой перспективных материалов являются ниобаты и танталаты со структурой фергусонита или шеелита $\operatorname{RE}_{1-x}A_xM_{1-y}M'_yO_4$ (орто-ниобаты, орто-танталаты; $\operatorname{RE} = \operatorname{Y}$, La; $\operatorname{A} = \operatorname{Mg}$, Ca, Sr, Ba, Pr; $\operatorname{M} = \operatorname{Nb}$, Ta; $\operatorname{M}' = \operatorname{Al}$, Ti, Mn, Mo) [52, 57–62], веберита или флюорита $\operatorname{RE}_3\operatorname{MO}_7$ ($\operatorname{RE} = \operatorname{Y}$, Ln; $\operatorname{A} = \operatorname{Ca}$, Sr, Ba; $\operatorname{M} = \operatorname{Nb}$, Ta) [52, 61, 63], пирохлора $\operatorname{M}_{2-x}A_x\operatorname{M}_{2-y}M'_yO_7$ ($\operatorname{M} = \operatorname{Bi}$, Ln и т.д.; $\operatorname{A} = \operatorname{Mg}$, Ca, Cu и т.д.; $\operatorname{M} = \operatorname{Nb}$, Ta; $\operatorname{M}' = \operatorname{Li}$, Mg, Sc и т.д.) [61, 64–66], катион-дефицитного перовскита LaNb₃O₉ [52, 58, 59], а также композиты на их основе [52, 58]. Такие материалы имеют высокую протонную (рис. 8) и умеренную кислород-ионную (рис. 9) проводимость, в ряде случаев также определенный вклад вносит электронная составляющая проводимости.



Рис. 9. Коэффициенты самодиффузии кислорода ниобатов лантана и композитов на их основе: $1 - La_{0.99}Ca_{0.01}NbO_4$ [52], $2 - LaNb_3O_9$ [52], $3 - La_{0.99}Ca_{0.01}NbO_4 - LaNb_3O_9$ [52]

4. Нанокомпозитные материалы на основе протонных проводников и сплавов никеля

4.1. Методы синтеза, спекания, структурные и транспортные характеристики

Как уже упоминалось ранее, для того, чтобы избежать лимитирования переноса протонов через мембрану сопряженным переносом электронов, смешанная ионная-электронная проводимость для материалов мембран предпочтительней чисто ионной. Многие протонпроводящие оксидные материалы при этом обладают относительно невысокой протонной проводимостью. Поэтому перспективным подходом является создание композитов на основе таких материалов и материалов с высокой электронной проводимостью. Компонентами с высокой электронной проводимостью могут выступать никель и его сплавы с другими металлами (медь, кобальт и т.д.). Стоит отметить, что Ni и его сплавы также обладают и протонной проводимостью [5, 8, 18, 52, 53].

Такие композиты могут быть синтезированы из порошков исходных компонентов (протонный проводник, оксид никеля (II) и других металлов) с помощью различных методов, таких как механическая активация [52, 53, 56, 67, 68] или ультразвуковое диспергирование [5, 53, 69], с последующим восстановлением для перевода никеля и других компонентов сплава в металлическое состояние. Также для получения наночастиц сплава может использоваться модифицированный метод Пекини с восстановлением в водороде и дальнейшем хранении в виде суспензии в изопропаноле во избежание окисления для последующего синтеза нанокомпозитов и нанесения на мембраны (см. раздел 4.2) [5, 69]. Для получения газоплотных образцов нанокомпозитов могут использоваться как традиционное спекание в печи, так и современные методы спекания, включая горячее прессование [53, 67, 70], микроволновое спекание [4, 71, 72], радиационно-термическое спекание с использованием электронных пучков [4, 73].

С использованием механической активации [52, 53, 56, 67, 68] и ультразвукового диспергирования [5, 53, 69] были получены нанокомпозиты $Nd_{5,5}WO_{11,25-\delta}$, $(Nd_{5/6}La_{1/6})_{5,5}WO_{11,25-\delta}$ и $Nd_{5,5}W_{0,5}Mo_{0,5}O_{11,25-\delta}$ с никель-медным сплавом (или оксидом никеля (II) – меди (II) в окисленной форме). Композиты были таблетированы и спечены в печи [52, 53, 56, 67] и с использованием горячего прессования [52, 53, 68] при температурах 1100–1300°С. Было продемонстрировано, что, в зависимости от метода синтеза исходных порошков, метода синтеза и условий спеканий композитов в композитах могут сохраняться фазы искаженного флюорита и оксида никеля-меди, либо композиты имеют более сложный фазовый состав, включая образование примесных фаз со структурой перовскита, Раддлсдена–Поппера и др. вследствие взаимодействия исходных компонентов композита в процессе синтеза или/и спекания. Однако стоит отметить, что такие примесные фазы являются высокопроводящими. После восстановления нанокомпозитов в их составе наблюдается фаза сплава никеля-меди.

По данным исследования удельной электропроводности 4-электродным методом (методом Ван дер По) с использованием ионных зондов [68], нанокомпозиты на основе вольфраматов неодима и никель-медного сплава
обладают металлической проводимостью и высокой протонной проводимостью (рис. 10). При этом кислород-ионная проводимость таких композитов по данным изотопного обмена кислорода с $C^{18}O_2$ существенно ниже по сравнению с исходными вольфраматами неодима (рис. 11), что, возможно, связано с особенностями фазового состава композитов и блокированием доступа газа к фазе вольфраматов частицами оксидов никеля/меди, обладающих низкой кислород-ионной проводимостью [53, 56]. Однако после восстановления и последующего реокисления нанокомпозитов происходит увеличение кислород-ионной проводимости (рис. 11), по-видимому, вследствие частичной разблокировки доступа к фазе вольфраматов [56]. Тем не менее кислород-ионная подвижность в целом остается достаточно высокой для обеспечения работы водородопроводящих мембран [69].



Рис. 10. Общая (1) и протонная (2) проводимость нанокомпозита NiCu/Nd_{5,5}W_{0,5}Mo_{0,5}O_{11,25}- $_{\delta}$; протонная проводимость Nd_{5,5}W_{0,5}Mo_{0,5}O_{11,25}- $_{\delta}$ (3) [68]



Рис. 11. Коэффициенты самодиффузии кислорода $Nd_{5,5}W_{0,5}Mo_{0,5}O_{11,25-\delta}$ (1), исходного нанокомпозита $Ni_{0,5}Cu_{0,5}O/Nd_{5,5}W_{0,5}Mo_{0,5}O_{11,25-\delta}$ (2) и того же нанокомпозита после восстановления и реокисления (3) [56]

4.2. Нанесение на подложки и спекание

Для получения нанесенных асимметричных протонпроводящих мембран на основе улучшенного пенокерметного носителя из никель-алюминиевого сплава на носитель с топливной стороны сначала наносился газоплотный функциональный (пермселективный протонпроводящий) слой нанокомпозита NiCu/Nd_{5.5}WO_{11.25-8} из суспензии, в т.ч. с использованием фильтрации [5, 24, 52, 53, 69, 72]. Было продемонстрировано, что наилучшим образом нанесение проходило с использованием суспензии нанопорошка никельмедного сплава, полученного модифицированным методом Пекини (раздел 4.1). Никель-медный сплав был приготовлен в 3 стадии: приготовление и упаривание исходного геля, получение коксового предшественника и получение мелкодисперсного сплава в кипящем слое. Полученный после упаривания ксерогель растирался в аргоне при 300°С. Полученный порошок восстанавливался в реакторе кипящего слоя при 600°С в смеси водорода и аргона, после чего охлаждался в токе аргона до комнатной температуры. Полученный нанодисперсный никель-медный сплав помещался в емкость с изопропанолом во избежание окисления на воздухе. Данный сплав, согласно данным просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения, представлял собой почти сферические наночастицы со средним размером 45 нм.

Полученный биметаллический порошок использовали для приготовления нанокомпозита NiCu/Nd_{5.5}WO_{11.25-8} и нанесения на пористую подложку для создания водородопроводящей мембраны. Использование наноразмерных металлических порошков позволяет получать газоплотные хорошо спеченные нанокомпозитные слои водородпроводящей мембраны. Предварительно подготовленная суспензия, состоящая из Nd_{5.5}WO_{11.25-δ} и наночастиц никель-медного сплава в изопропаноле, наносилась на мембрану, после чего дополнительно наносилась суспензия наночастиц никель-медного сплава в изопропаноле для закрытия остаточных пор. Образец прокаливался в токе чистого водорода при 1100°С. Процедура повторялась несколько раз до достижения газоплотности и необходимой толщины пермселективного слоя (рис. 12). Получался газоплотный слой на основе нанокомпозита NiCu/ Nd_{5.5}WO_{11.25}- толщиной 100 мкм (рис. 13). С топливной стороны мембраны использовался катализатор с активным компонентом на основе промотированного Ni+Ru допированного церий-циркониевого оксида в виде нанесенного слоя, микросферической засыпки или каталитического блока [5, 24, 52, 53, 69, 72].



Рис. 12. Схема нанесения материалов со смешанной ионной-электронной проводимостью и высокой каталитической активностью для получения асимметричных нанесенных водородопроводящих мембран [5, 24, 52, 53, 69, 72]



(a)

(б)



Рис. 13. Микрофотография (а) и снимок сканирующей электронной микроскопии (б) поперечного среза протонпроводящей мембраны [24]

5. Водородная проницаемость асимметричных нанесенных водородопроводящих мембран с нанокомпозитами

Для мембраны, показанной на рис. 13, эксперименты, проведенные с использованием в качестве топлива чистого водорода, показали высокую проницаемость и устойчивость к термоциклированию (рис. 14). При 900°С поток водорода через мембрану достигает ~3,9 см³ H₂/см² мин., что существенно превосходит значения для массивной мембраны Ni-La_{5.5}WO_{11.25-8} (Ni-LWO) толщиной 0,5 мм (не более 0.18 см³ H₂/см² мин. при 1000°С и 50% H₂ в топливной смеси) [74]. Это наглядно демонстрирует преимущество нанесенной асимметричной мембраны с более тонким водородопроницаемым слоем близкого состава. Такие значения водородной проницаемости мембран соответствуют критериям для их практического применения [16].



Рис. 14. Температурная зависимость концентрации водорода с продувочной стороны нанесенной мембраны со слоем NiCu/Nd_{5,5}WO_{11,25}-8 при циклическом изменении температуры и подаче с топливной стороны чистого водорода (7 л/час), а с продувочной стороны аргона ((7 л/час)

Добавление к водороду водяных паров повышает поток водорода через мембрану (рис. 15), что связано с дополнительной гидратацией протонных проводников [44–49].



Рис. 15. Температурная зависимость удельной проницаемости нанесенной мембраны со слоем NiCu/Nd_{5,5}WO_{11,25⁻8} при подаче с продувочной стороны аргона (7 л/час), а с топливной стороны: (1) – чистого водорода (7 л/час), либо (2) – смеси 13% $H_2O + H_2$ (8 л/час)

При подаче с топливной стороны смеси этанола с водяным паром (рис. 16) поток водорода через мембрану снижается по сравнению с ситуацией для чистого водорода, что, очевидно, связано со снижением его концентрации с топливной стороны до уровня порядка 25% для данной смеси [5, 24]. Тем не менее снижение незначительное, и поток остается достаточно высоким для практического применения данных мембран. Детали влияния реакционной смеси на проницаемость рассмотрены в следующем разделе.



Рис. 16. Температурная зависимость удельной проницаемости нанесенной мембраны со слоем NiCu/Nd_{5.5}WO_{11,25}- $_{\delta}$ и пористым слоем катализатора 5% Ni+ 1% Ru/Sm_{0.15}Pr_{0.15}Ce_{0.35}Zr_{0.3}O_{2- δ} при подаче с продувочной стороны аргона (2 л/час), а с топливной стороны смеси 10% EtOH +40% H₂O + Ar (3 л/час)

6. Особенности работы каталитических реакторов на основе асимметричных нанесенных водородопроводящих мембран в реакции паровой конверсии этанола

На основе мембраны со слоем NiCu/Nd_{5,5}WO_{11,25⁻δ}, показанной на рис. 13, были созданы и испытаны в реакции паровой конверсии этанола лабораторные каталитические мембранные реактора [5, 6, 24, 52, 53, 67, 69]. Анализ особенностей работы данных реакторов производился с использованием математического моделирования [24]. В таких реакторах, помимо водородопроводящей мембраны, использовался катализатор на основе промотированного Ni+Ru допированного церий-циркониевого оксида. В каталитических тестах катализатор был выполнен в виде:

• пористого слоя микросферической засыпки 5% Ni+ 1% Ru/ $Sm_{0,15}Pr_{0,15}Ce_{0,35}Zr_{0,3}O_{2-\delta}$ на поверхности топливной стороны мембраны [24, 52, 53, 67],

• монолитного блока на фехралевом носителе, покрытого γ -Al₂O₃, с активным компонентом 5% Ni+ 1% Ru + 10% Pr_{0,3}Ce_{0,35}Zr_{0,3}O_{2- δ} в пространстве топливной стороны мембраны [69].

Во всех случаях достигалась полная конверсия этанола благодаря высокой активности используемых катализаторов. Продуктами реакции являлись водород, моно- и диоксид углерода, метан, также в некоторых количествах образовывались ацетальдегид, ацетон, твердый углерод и другие побочные продукты (рис. 17) [5, 6, 24, 52, 53, 67, 69].



Рис. 17. Зависимость концентрации продуктов реакции паровой конверсии этанола от температуры (а) и содержания этанола в подаваемой в реактор с микросферическим катализатором топливной смеси (б) [24, 52, 53, 67]

Также во всех случаях наблюдалась очевидная тенденция увеличения выхода водорода и проницаемости мембраны с увеличением содержания этанола в топливной смеси, подаваемой в реактор (рис. 18). Максимальная величина проницаемости составляла 1.31 см³ H₂/см² мин. при 900°С для реактора с микросферическим катализатором [53] и 3.03–3.5 см³ H₂/см² мин. при 900°С для реактора с блочным катализатором [69].



Рис. 18. Зависимость водородной проницаемости мембраны от температуры и состава подаваемой в реактор с блочным катализатором смеси, соотношение вода:этанол = 4 (а) и 2 (б) [69]

Данная величина не зависела существенно от отношения содержания этанола и воды в подаваемой в реактор топливной смеси, и, по-видимому, является значением, при котором водородная проницаемость мембраны уже определяется не движущей силой, а диффузией через мембрану [69]. Значение кажущейся энергии активации водородной проницаемости мембраны варьировалось в пределах 12–30 кДж/моль [69], что существенно ниже кажущейся энергии активации переноса протонов в нанокомпозите NiCu/ Nd_{5,5}WO_{11,25-δ} (~60 кДж/моль) [5, 52, 53]. Это, по-видимому, связано с лимитирующим влиянием массопереноса через пористый носитель. Математическим моделированием было показано, что вклад пористого носителя в общее сопротивление мембранного модуля 70% [24].

Важными характеристиками работы каталитического реактора на основе водородопроводящей мембраны являются выход водорода (Yield H_2) и степень извлечения водорода (Recovery H_2):

Yield H₂ =
$$\frac{u_{H_2,p} + u_{H_2,r}}{6u_{EtOH}} \times 100\%$$

Revovery
$$H_2 = \frac{u_{H_2,p}}{u_{H_2,p}} \times 100\%$$
,

где $u_{\text{H}_2,p}$ и $u_{\text{H}_2,r}$ – парциальная скорость потока водорода в пермеате и ретентате, соответственно, [моль/с], u_{EtOH} – парциальная скорость потока этанола в подаваемой смеси, [моль/с] [24]. На рис. 19 приведено сравнение данных характеристик, полученных в реакции паровой конверсии этанола с использованием мембранных реакторов с микросферическим и блочным катализатором. Было продемонстрировано, что использование блочного катализатора позволяет получить более высокие рабочие характеристики реактора по сравнению с засыпкой микросферического катализатора, что связано с более высокими активностью и селективностью блочного катализатора, сохраняющимися в широком диапазоне температур [69].



Рис. 19. Выход и степень извлечения водорода в реакции паровой конверсии этанола с использованием мембранных реакторов с засыпкой микросферического катализатора и с блочным катализатором [24, 69]

Таким образом, были показаны преимущества использования блочного катализатора по сравнению со слоем микросферического катализатора в мембранных реакторах в реакции паровой конверсии этанола. Это позволяет увеличить производительность реактора, выход и степень извлечения водорода. Поток проницаемости водорода через мембрану в таких реакторах достаточно высок для их практического применения.

6. Выводы

1. Показана высокая протонная проводимость сложных оксидов на основе вольфраматов, молибдатов, ниобатов и танталатов лантаноидов, не допированных катионами щелочноземельных материалов, что делает их перспективными для использования в дизайне мембран для выделения водорода, обладающих устойчивостью в рабочих условиях.

2. На примере нанокомпозитов из сплавов никеля с медью и вольфраматов лантаноидов отработаны процедуры их синтеза с использованием методов Пекини, механической активации и ультразвукового диспергирования. Разработаны методы их нанесения на структурированные подложки из Ni-Al пеносплава и спекания, в том числе с использованием радиационно-термического спекания пучком электронов.

3. Показано, что полученные нанесенные асимметричные мембраны данного типа обладают высокой проницаемостью (до 3–4 см³ H₂ /см²мин. при 800–900°С) и стабильностью рабочих характеристик при использовании в качестве топлива как чистого водорода, так и продуктов паровой конверсии этанола в синтез-газ.

4. Для мембранных реакторов паровой конверсии этанола с получением чистого водорода наиболее высокая производительность по водороду была получена при их оснащении блочными катализаторами паровой конверсии этанола.

Данный обзор проведен в рамках выполнения работ по проекту РНФ 23-73-00045, а также проектам бюджетного финансирования АААА-А21-121011390009-1 и АААА-А21-121011390007-7.

Список литературы

1. Sanz O., Velasco I., Pérez-Miqueo I., Poyato R., Odriozola J.A., Montes M. Intensification of hydrogen production by methanol steam reforming // International Journal of Hydrogen Energy. 2016. V. 41. P. 5250-5259.

2. *Patterkar A., Kothare M.* A microreactor for hydrogen production in micro fuel cell applications // Journal of Microelectromechanical Systems. 2004. V. 13. P. 7-18.

3. *Kolb G., Hessel V.* Micro-structured reactors for gas phase reactions // Chemical Engineering Journal. 2004. V. 98. P. 1–38.

4. Sadykov V.A., Mezentseva N.V., Bobrova L.N., Smorygo O.L., Eremeev N.F., Fedorova Yu.E., Bespalko Yu.N., Skriabin P.I., Krasnov A.V., Lukashevich A.I., Krieger T.A., Sadovskaya E.M., Belyaev V.D., Shmakov A.N., Vinokurov Z.S., Bolotov V.A., Tanashev Yu.Yu., Korobeynikov M.V., Mikhailenko M.A. Advanced materials for solid oxide fuel cells and membrane catalytic reactors // Advanced Nanomaterials for Catalysis and Energy. Synthesis, Characterization and Applications. Elsevier. 2019. P. 435–514.

5. Sadykov V.A., Eremeev N.F., Fedorova Yu.E., Krasnov A.V., Bobrova L.N., Bespalko Yu.N., Lukashevich A.I., Skriabin P.I., Smorygo O.L., Van Veen A.C. Design and performance of asymmetric supported membranes for oxygen and hydrogen separation // International Journal of Hydrogen Energy. 2021. V. 46. № 3. P. 20222–20239.

6. Садыков В.А., Симонов М.Н., Беспалко Ю.Н., Боброва Л.Н., Еремеев Н.Ф., Арапова М.В., Смаль Е.А., Мезенцева Н.В., Павлова С.Н. Дизайн и характеризация нанокомпозитных катализаторов трансформации биотоплив в синтез-газ и водород в структурированных реакторах и мембранах // Кинетика и катализ. 2019. Т. 60. № 5. С. 588–611.

7. Sakbodin M., Wu Y., Oh S.C., Wachsman E.D., Liu D. Hydrogen-permeable tubular membrane reactor: promoting conversion and product selectivity for non-oxidative activation of methane over an Fe©SiO₂ catalyst // Angewandte Chemie International Edition. 2016. V. 55. P. 16149–16152.

8. *Cardoso S.P., Azenha I.S., Lin Z., Portugal I., Rodrigues A.E., Silva C.M.* Inorganic membranes for hydrogen separation // Separation & Purification Reviews. 2018. V. 47. P. 229–266.

9. *De Meis D*. Overview on porous inorganic membranes for gas separation. Technical Report // Онлайн-доступ: https://doi.org/10.13140/RG.2.2.35571.53287 (дата обращения 26.04.2022).

10. *Pingelley C.N.* Membranes for Gas Separation. PHD thesis // University of Bath. 2015. P. 343.

11. Manohar. Development & characterization of ceramic membranes // International Journal of Modern Engineering Research. 2021. V. 2. № 4. P. 1492-1506.

12. Дмитриенко М.Е. Транспортные характеристики и физико-химические свойства мембран на основе поливинилового спирта, модифицированного полигидроксилированными фуллеренами. Дисс. на соискание уч. ст. канд. хим. наук: 02.00.04 – Физическая химия // СПбГУ. 2018. С. 249.

13. *Ismail A.F., David L.I.B.* A review on the latest development of carbon membranes for gas separation // Journal of Membrane Science. 2001. V. 193. P. 1–18.

14. *Thiam H.S., Daud W.R.W., Kamarudin S.K., Mohammad A.B., Kadhum A.A.H., Loh K.S., Majlan E.H.* Overview on nanostructured membrane in fuel cell applications // International Journal of Hydrogen Energy. 2011. V. 36. № 4. P. 3187-3205.

15. *Kanehashi S., Nagai K.* Gas and vapor transport in membranes // Membrane Characterization. Elsevier. 2017. P. 309-336.

16. *Adhikari S., Fernando S.* Hydrogen membrane separation techniques // Industrial & Engineering Chemistry Research. 2006. V. 45. № 3. P. 875–881.

17. *Phair J.W., Badwal S.P.S.* Materials for separation membranes in hydrogen and oxygen production and future power generation // Science and Technology of Advanced Materials. 2006. V. 7. № 8. P. 792–805.

18. Lundin S.T.B., Patki N.S., Fuerst T.F., Ricote S., Wolden C.A., Way J.D. Dense inorganic membranes for hydrogen separation // Membranes for Gas Separations. Hack-ensack: World Scientific Publishing. 2017. P. 271–363.

19. Caravella A., Scura F., Barbieri G., Drioli E. Sieverts law empirical exponent for Pd-based membranes: Critical analysis in pure H_2 permeation // The Journal of Physical Chemistry B. – 2010. V. 114. No 18. P. 6033–6047.

20. *Shu J., Grandjean B.P.A., Kaliaguine S., Giroir-Fendler A., Dalmon J.-A.* Hysteresis in hydrogen permeation through palladium membranes // Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions. 1996. V. 92. P. 2745–2751.

21. *Vadrucci M., Borgognoni F., Moriani A., Santucci A., Tosti S.* Hydrogen permeation through Pd-Ag membranes: Surface effects and Sieverts' law // International Journal of Hydrogen Energy. 2013. V. 38. № 10. P. 4144–4152.

22. Alraeesi A., Gardner T. Assessment of Sieverts law assumptions and 'n' values in palladium membranes: Experimental and theoretical analyses // Membranes. 2021. V. 11. N_{2} 10. P. 778.

23. *Geffroy P.-M., Blond E., Richet N., Chartier T.* Understanding and identifying the oxygen transport mechanisms through a mixed-conductor membrane // Chemical Engineering Science. 2017. V. 162. P. 245–261.

24. Bobrova L., Eremeev N., Vernikovskaya N., Sadykov V., Smorygo O. Effect of asymmetric membrane structure on hydrogen transport resistance and performance of a catalytic membrane reactor for ethanol steam reforming // Membranes. 2021. V. 11. N_{2} 5. P. 332:1–29.

25. Shelepova E., Vedyagin A., Sadykov V., Mezentseva N., Fedorova Yu., Smorygo O., Klenov O., Mishakov I. Theoretical and experimental study of methane partial oxidation to syngas in catalytic membrane reactor with asymmetric oxygen-permeable membrane // Catalysis Today. 2016. V. 268. P. 103–110.

26. *Wei Y., Yang W., Caro J., Wanga H.* Dense ceramic oxygen permeable membranes and catalytic membrane reactors // Chemical Engineering Journal. 2013. V. 220. P. 185–203.

27. *Lito P., Cardoso S., Rodrigues A., Silva C.* Kinetic modeling of pure and multicomponent gas permeation through microporous membranes: diffusion mechanisms and influence of isotherm type // Separation and Purification Reviews. 2015. V. 44. P. 283–307.

28. *Wang W., Olguin G., Hotza D., Seelro M.A., Fu W., Gao Y., Ji G.* Inorganic membranes for in-situ separation of hydrogen and enhancement of hydrogen production from thermochemical reactions // Renewable & Sustainable Energy Reviews. 2022. V. 160 P. 112124.

29. *Malavasi L., Fisher C.A.J., Islam M.S.* Oxide-ion and proton conducting electrolyte materials for clean energy applications: structural and mechanistic features // Chemical Society Reviews. 2010. V. 39. № 11. P. 4370–4387.

30. *Markov A.A., Nikitin S.S., Politov B.V., Shalaeva E.V., Tyutyunnik A.P., Leonidov I.A., Patrakeev M.V.* The impact of cerium content on oxygen stoichiometry, defect equilibrium, and thermodynamic quantities of $Sr_{1-x}Ce_xFeO_{3-\delta}$ // Journal of Alloys and Compounds. 2021. V. 875. P. 160051.

31. Hung I.-M., Fu K.-C., Khan A., Wang Y.-H., Lee S.-W., Lin J.-C., Tseng C.-J., Jang J.S.C. Preparation and characterization of high temperature $Sr(Ce_{0.6}Zr_{0.4})_{0.9}Y_{0.1}O_{3-8}/YBaCo_2O_{5+\delta}$ mixed proton-electron composite membrane // International Journal of Hydrogen Energy. 2019. V. 44. P. 29547–29553.

32. *Matsumoto H., Kawasaki Y., Ito N., Enoki M., Ishihara T.* Relation between electrical conductivity and chemical stability of BaCeO₃-based proton conductors with different trivalent dopants // Electrochemical and Solid-State Letters. 2007. V. 10. P. 2–6.

33. *Meulenberg W.A., Ivanova M.E., Serra J.M., Roitsch S.* Proton-conducting ceramic membranes for solid oxide fuel cells and hydrogen (H₂) processing // Advanced Membrane Science and Technology for Sustainable Energy and Environmental Applications. Elsevier: Cambridge. 2011. P. 541–567.

34. *Efimov K., Czuprat O., Feldhoff, A.* In-situ X-ray diffraction study of carbonate formation and decomposition in perovskite-type BCFZ // Journal of Solid State Chemistry. 2011. V. 184. № 5. P. 1085–1089.

35. *Hashim S.S., Somalu M.R., Loh K.S., Liu S., Zhou W., Sunarso J.* Perovskite-based proton conducting membranes for hydrogen separation: A review // International Journal of Hydrogen Energy. 2018. V. 43. P. 15281–15305.

36. Song J., Wang Z., Tan X., Cui Y., Kawi S., Liu S. Simultaneous hydrogen and oxygen permeation through $BaCe_{0.70}Fe_{0.10}Sc_{0.20}O_{3-\delta}$ perovskite hollow fiber membranes // Journal of Membrane Science. 2021. V. 635. P. 119513:1–9.

37. Yang M., He F., Zhou C., Dong F., Yang G., Zhou W., Shao Z. New perovskite membrane with improved sintering and self-reconstructed surface for efficient hydrogen permeation // Journal of Membrane Science. 2021. V. 620. P. 118980:1–8.

38. *Rashid N.L.R.M., Samat A.A., Jais A.A., Somalu M.R., Muchtar A., Baharuddin N.A., Isahak W.N.R.W.* Review on zirconate-cerate-based electrolytes for proton-conducting solid oxide fuel cell // Ceramics International. 2019. V. 45. P. 6605–6615.

39. *Sonu B.K., Sinha E.* Structural, thermal stability and electrical conductivity of zirconium substituted barium cerate ceramics // Journal of Alloys and Compounds. 2021. V. 860. P. 158471.

40. *Khalid Hossain M., Biswas M.C., Chanda R.K., Rubel M.H.K., Ishak Khan M., Hashizume K.* A review on experimental and theoretical studies of perovskite barium zirconate proton conductors // Emergent Materials. 2021. V. 4. P. 999–1027.

41. Shlyakhtina A.V., Avdeev M., Lyskov N.V., Abrantes J.C., Gomes E., Denisova K.N., Kolbanev I.V., Chernyak S.A., Volkova O.S., Vasiliev A.N. Structure, conductivity and magnetism of orthorhombic and fluorite polymorphs in MoO₃–Ln₂O₃ (Ln= Gd, Dy, Ho) systems // Dalton Transactions. 2020. V. 49. № 9. P. 2833–2842.

42. Shlyakhtina A.V., Avdeev M., Abrantes J.C.C., Gomes E., Lyskov N.V., Kharitonova E.P., Kolbaneva I.V., Shcherbakova L.G. Structure and conductivity of Nd_6MoO_{12} -based potential electron–proton conductors under dry and wet redox conditions // Inorganic Chemistry Frontiers. 2019. V. 6. Nº 2. P. 566–575.

43. Shlyakhtina A.V., Lyskov N.V., Avdeev M., Goffman V.G., Gorshkov N.V., Knotko A.V., Kolbanev I.V., Karyagina O.K., Maslakov K.I., Shcherbakova L.G., Sadovskaya E.M., Sadykov V.A., Eremeev N.F. Comparative study of electrical conduction and oxygen diffusion in the rhombohedral and bixbyite Ln_6MoO_{12} (Ln = Er, Tm, Yb) polymorphs // Inorganic Chemistry. 2019. V. 58. No 7. P. 4275–4288.

44. *Magrasó A., Haugsrud R.* Effects of the La/W ratio and doping on the structure, defect structure, stability and functional properties of proton-conducting lanthanum tungstate $La_{28-x}W_{4+x}O_{54+\delta}$. A review // Journal of Materials Chemistry A. 2013. V. 2. P. 12630–12641.

45. *Партин Г.С., Корона Д.В., Нейман А.Я., Белова К.Г.* Электропроводность и гидратация флюоритоподобных фаз La_{6-x}WO_{12-1.5x} (x = 0.4; 0.6; 0.8; 1) // Электрохимия. 2015. Т. 51. № 5. С. 444–454.

46. *Escolástico S., Solís C., Scherb T., Schumacher G., Serra J.M.* Hydrogen separation in $La_{5.5}WO_{11.25-\delta}$ membranes // Journal of Membrane Science. 2013. V. 444. P. 276–284.

47. *Escolástico S., Somacescu S., Serra J.M.* Solid state transport and hydrogen permeation in the system Nd_{5.5}W_{1-x}Re_xO_{11.25-δ} // Chemistry of Materials. 2014. V. 26. № 2. P. 982–992.
48. *Escolástico S., Serra J.M.* Nd_{5.5}W_{1-x}U_xO_{11.25-δ} system: Electrochemical charac-

48. *Escolástico S., Serra J.M.* Nd_{5.5}W_{1-x}U_xO_{11.25- δ} system: Electrochemical characterization and hydrogen permeation study // Journal of Membrane Science. 2015. V. 489. P. 112–118.

49. Escolástico S., Solís C., Haugsrud R., Magrasó A., Serra J.M. On the ionic character of H2 separation through mixed conducting $Nd_{5.5}W_{0.5}Mo_{0.5}O_{11.25-\delta}$ membrane // International Journal of Hydrogen Energy. 2017. V. 42. N. 16. P. 11392–11399.

50. *Liu H., Chen Y., Wei Y., Wang H.* CO₂-tolerant U-shaped hollow fiber membranes for hydrogen separation // International Journal of Hydrogen Energy. 2017. V. 42. № 7. P. 4208–4215.

51. *Escolástico S., Solís C., Serra J.M.* Study of hydrogen permeation in (La_{5/6}Nd_{1/6})_{5.5}WO_{12-δ} membranes // Solid State Ionics. 2012. V. 216. P. 31–35.

52. Sadykov V.A., Bespalko Yu.N., Krasnov A.V., Skriabin P.I., Lukashevich A.I., Fedorova Yu.E., Sadovskaya E.M., Eremeev N.F., Krieger T.A., Ishchenko A.V., Belyaev V.D., Uvarov N.F., Ulihin A.S., Skovorodin I.N. Novel proton-conducting nanocomposites for hydrogen separation membranes // Solid State Ionics. 2018. V. 322. P. 69-78.

53. Bespalko Yu., Sadykov V., Eremeev N., Skryabin P., Krieger T., Sadovskaya E., Bobrova L., Uvarov N., Lukashevich A., Krasnov A., Fedorova Yu. Synthesis of tung-states/Ni_{0.5}Cu_{0.5}O nanocomposite materials for hydrogen separation cermet membranes // Composite Structures. 2018. V. 202. P. 1263–1274.

54. Bespalko Yu., Eremeev N., Skryabin P., Krieger T., Chesalov Yu., Lapina O., Khabibulin D., Ulihin A., Uvarov N., Sadykov V. Structural and transport properties of neodymium tungstates prepared via mechanochemical activation // Ceramics International. 2019. V. 45. № 7 (B). P. 9529–9536.

55. Shlyakhtina A.V., Lyskov N.V., Šalkus T., Kežionis A., Patrakeev M.V., Leonidov I.A., Shcherbakova L.G., Chernyak S.A., Shefer K.I., Sadovskaya E.M., Eremeev N.F., Sadykov V.A. Conductivity and oxygen diffusion in bixbyites and fluorites $Ln_{6-x}MoO_{12-\delta}$ (Ln = Er, Tm; x = 0, 0.5) // International Journal of Hydrogen Energy. 2021. V. 46. № 32. P. 16965–16976.

56. Eremeev N.F., Bespalko Yu.N., Sadovskaya E.M., Skriabin P.I., Krieger T.A., Ishchenko A.V., Sadykov V.A. Structural and transport properties of Nd tungstates and their composites with Ni_{0.5}Cu_{0.5}O obtained by mechanical activation // Dalton Transactions. 2022 (in press). https://doi.org/10.1039/D2DT00498D

57. Sadykov V., Shlyakhtina A., Sadovskaya E., Eremeev N., Skazka V., Goncharov V. 2D diffusion of oxygen in $Ln_{10}Mo_2O_{21}$ (Ln = Nd, Ho) oxides // Solid State Ionics. 2020. V. 346. P. 115229:1–8.

58. *Haugsrud R., Norby T.* Proton conduction in rare-earth ortho-niobates and orthotantalates // Nature Materials. 2006. V. 5. № 3. P. 193–196.

59. *Xing W., Syvertsen G.E., Grande T., Li Z., Haugsrud R.* Hydrogen permeation, transport properties and microstructure of Ca-doped LaNbO₄ and LaNb₃O₉ composites // Journal of Membrane Science. 2012. V. 415. P. 878–885.

60. Алтынбекова Д.Т., Масалимова Б.К., Беспалко Ю.Н., Садыков В.А. Обзор электролитов на основе ортониобата лантана. Структура и протонная проводимость // Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университетінің хабаршысы. Химия. География. Экология сериясы. 2020. Т. 133. № 4 (133). С. 18–34.

61. *Fop S*. Solid oxide proton conductors beyond perovskites // Journal of Materials Chemistry A. 2021. V. 9. № 35. P. 18836–18856.

62. *Mokkelbost T., Kaus I., Haugsrud R., Norby T., Grande T., Einarsrud M.-A.* High-temperature proton-conducting lanthanum ortho-niobate-based materials. Part II: Sintering properties and solubility of alkaline earth oxides // Journal of the American Ceramic Society. 2008. V. 91. № 3. P. 879–886.

63. López-Conesa L., Rebled J.M., Chambrier M.H., Boulahya K., González-Calbet J.M., Braida M.D., Dezanneau G., Estradé S., Peiró F. Local structure of rare earth niobates (RE₃NbO₇, RE= Y, Er, Yb, Lu) for proton conduction applications // Fuel Cells. 2013. V. 13. № 1. P. 29–33.

64. Koroleva M.S., Krasnov A.G., Senyshyn A., Schökel A., Shein I.R., Vlasov M.I., Piir I.V. Effect of Li and Li-RE co-doping on structure, stability, optical and electrical properties of bismuth magnesium niobate pyrochlore // Materials Research Bulletin. 2022. V. 145. P. 111520.

65. Sadykov V.A., Koroleva M.S., Piir I.V., Chezhina N.V., Korolev D.A., Skriabin P.I., Krasnov A.V., Sadovskaya E.M., Eremeev N.F., Nekipelov S.V., Sivkov V.N. Structural and Transport properties of doped bismuth titanates and niobates // Solid State Ionics. 2018. V. 315. P. 33–39.

66. Shlyakhtina A.V., Pigalskiy K.S., Belov D.A., Lyskov N.V., Kharitonova E.P., Kolbanev I.V., Borunova A.B., Karyagina O.K., Sadovskaya E.M., Sadykov V.A., Eremeev N.F. Proton and oxygen ion conductivity in the pyrochlore/fluorite family of $Ln_{2-x}Ca_xScMO_{7-\delta}$ (Ln = La, Sm, Ho, Yb; M = Nb, Ta; x = 0, 0.05, 0.1) niobates and tantalates // Dalton Transactions. 2018. V. 47. No 7. P. 2376–2392.

67. Sadykov V.A., Krasnov A.V., Fedorova Yu.E., Lukashevich A.I., Bespalko Yu.N., Eremeev N.F., Skriabin P.I., Valeev K.R., Smorygo O.L. Novel nanocomposite materials for oxygen and hydrogen separation membranes // International Journal of Hydrogen Energy. 2020. V. 45. № 25. P. 13575–13585.

68. Uvarov N.F., Ulihin A.S., Bespalko Yu N., Eremeev N.F., Krasnov A.V., Skriabin P.I., Sadykov V.A. Study of proton conductivity of composite metal-ceramic materials based on neodymium tungstates using a four-electrode technique with ionic probe // International Journal of Hydrogen Energy. 2018. V. 43. № 42. P. 19521-19527.

69. Eremeev N., Krasnov A., Bespalko Y., Bobrova L., Smorygo O., Sadykov V. An experimental performance study of a catalytic membrane reactor for ethanol steam reforming over a metal honeycomb catalyst // Membranes. 2021. V. 11. № 10. P. 790:1–21.

70. Nguyen V.-H., Delbari S.A., Asl M.S., Namini A.S., Kakroudi M.G., Azizian-Kalandaragh Y., Van Le Q., Mohammadi M., Shokouhimehr M. Role of hot-pressing temperature on densification and microstructure of ZrB₂–SiC ultrahigh temperature ceramics // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. 2020. V. 93. P. 105355.

71. Agrawal D., Cheng J., Fang Y., Roy R. Microwave processing of ceramics, composites and metallic materials // Microwave Solutions for Ceramic Engineers. Westerville, Ohio: The American Ceramic Society. 2005. P. 205–228.

72. Sadykov V.A., Eremeev N.F., Bolotov V.A., Tanashev Yu.Yu., Fedorova Yu.E., Amanbayeva D.G., Bobin A.S., Sadovskaya E.M., Muzykantov V.S., Pelipenko V.V., Lukashevich A.I., Krieger T.A., Ishchenko A.V., Smirnova A.L. The effect of microwave sintering on stability and oxygen mobility of praseodymium nickelates-cobaltites and their nanocomposites // Solid State Ionics. 2016. V. 288. P. 76–81.

73. *Klimov A.S., Bakeev I.Y., Oks E.M., Zenin A.A.* Electron-beam sintering of an Al_2O_3/Ti composite using a forevacuum plasma-cathode electron source // Ceramics International. 2020. V. 46. No 14. P. 22276–22281.

74. Xie H., Zhuang L., Wei Y., Xue J., Wang H. CO_2 -tolerant Ni-La_{5.5} $WO_{11.25-\delta}$ dualphase membranes with enhanced H₂ permeability // Ceramics International. 2017. V. 43. P. 14608–14615.

Технологии получения водорода из аммиака

Борисов В.А¹., Федорова З.А.², Темерев В.Л.¹, Шляпин Д.А.¹, Снытников П.В.²

¹Центр новых химических технологий ИК СО РАН, Институт катализа СО РАН, ²Институт катализа СО РАН

Аннотация

Рассмотрены способы получения водорода из аммиака – одного из наиболее крупнотоннажных продуктов химической промышленности. Проанализированы преимущества использования аммиака как источника водорода, связанные с его логистической доступностью, возможностями долговременного хранения, высоким удельным содержанием водорода. Описаны особенности кинетики каталитического разложения аммиака, состояние дел в области разработки катализаторов разложения аммиака на основе наиболее активных в этом процессе химических элементов – рутения и никеля. Кратко рассмотрены внедренные и находящиеся в настоящее время на стадии внедрения технологические процессы получения водорода из аммиака.

Аммиак как один из базовых продуктов экономики

Синтетический аммиак используется при производстве азотных удобрений, азотной кислоты и взрывчатых веществ. Кроме того, жидкий аммиак является наиболее важным коммерческим хладагентом [1], используется в качестве недорогой щелочи в химических процессах, для упрочнения некоторых стальных сплавов [2] и очистки воды [3]. Аммиачная промышленность является одной из ключевых отраслей, определяющих национальную безопасность. Ежегодное производство аммиака превышает 160 млн т, предприятия по производству аммиака расположены во всех регионах мира, существует хорошо отлаженный мировой рынок потребления этого стратегического продукта.

Использование азотных удобрений оказывает сильное влияние на рост производительности сельского хозяйства и обеспечение населения Земли продуктами питания. Около 40% населения мира зависит от синтеза аммиака (рис. 1).

Очевидно, что глобальное потребление аммиака будет и далее расти. Рынок аммиака отличается большими объемами, хорошо отлаженной инфраструктурой, что позволяет, в перспективе, достаточно быстро реагировать на изменение спроса при появлении новых сфер применения, в том числе – в качестве продукта – хранителя водорода в энергетике будущего. Как прогнозируется в [4], аммиак будет играть ключевую роль в декарбонизированной энергетической системе для торговли энергией. Например, Австралия имеет огромный избыток ветровой и солнечной энергии, и доставка аммиака является единственным жизнеспособным вариантом по экспорту большого количества возобновляемой энергии из этой страны по всему миру.



Рис. 1. Производство аммиака по регионам мира по состоянию на конец 10-х годов 21-го века (млн т $\rm NH_3/rog)$

Преимущества использования аммиака в качестве «хранителя» водорода

Водородная энергетика, основанная на использовании водорода в качестве топлива, а также для генерации электрической энергии, считается перспективной заменой современной энергетике, основанной на использовании ископаемого топлива [5, 6]. Для генерации электроэнергии в топливных элементах с протонообменной мембраной (ПОМТЭ) во избежание отравления электрода и снижения его эффективности требуется водород высокой чистоты [5, 6]. Получать такой водород можно посредством разложения аммиака, и соответствующая технология является предметом активного исследования [7–11].

NH₃ имеет высокую удельную энергию по сравнению с другими видами топлива (в три раза выше, чем у сжатого водорода и метанола) и может использоваться для хранения энергии, потребление которой не приводит к эмиссии CO₂ [12]. Использование аммиака является примером реализации концепции «хранения» энергии и ее транспортировки потребителям в виде химических соединений, которые можно хранить, транспортировать к месту потребления и использовать в нужное время и в нужном месте.

Большие объемы аммиака обычно хранятся и транспортируются в жидком состоянии при атмосферном давлении и температуре около –33°С (точка кипения аммиака). Системы хранения представляют собой сосуды сферической формы вместимостью от 500 до 3000 тонн. Также существует система трубопроводов для аммиака в России, США, Европе и т.д.

Работа таких возобновляемых источников (ВИЭ), как ветрогенераторы и солнечные генераторы, характеризуется ярко выраженными колебаниями мощности. Следовательно, энергия ВИЭ, вырабатываемая на пике их мощности, может быть использована для производства соединений – «хранителей» энергии, а при достижении минимума выработки может быть преобразована обратно путем разложения этих химических соединений и отдана обратно в сеть для компенсации недостающей мощности. Кандидатами в химические соединения - «хранители» энергии чаще всего называют аммиак и метанол. Однако производство метанола невозможно сделать полностью «зеленым» (соответствующий цикл будет углеродно-нейтральным только в случае применения процессов улавливания образующегося диоксида углерода), тогда как для аммиака возможность реализации углероднонейтрального цикла существует, и в этом его существенное преимущество.

В сравнении с другими видами топлива аммиак характеризуется:

- Энергоемкостью: NH₃ имеет на 45% большую объемную плотность энергии, чем Н₂.

- Простотой хранения: NH₃ хранится под давлением при температуре окружающей среды (например, NH₃ является жидким при 1000 кПа).

- Нулевым «углеродным следом»: отсутствие выбросов CO₂ при использовании аммиака.

- Гибкостью: экономия энергии на пике ее выработки ВИЭ за счет гибкого производства NH₃ когда избыток доступной возобновляемой энергии не может быть возвращен в сеть.

- Стабильностью: NH₃ решает проблему длительного хранения энергии, в отличие от аккумуляторов, которые разряжаются со временем.

Таким образом, использование аммиака в качестве «хранителя» возобновляемой энергии обеспечивает ее логистическую доступность для потребителей и стабильность выработки, не зависящую от колебаний мощности ВИЭ.

Получение водорода из аммиака

Рутений (Ru) является наиболее активным катализатором для низкотемпературного разложения аммиака [7, 9–11]. Однако дефицит и высокая стоимость этого металла являются основными факторами, сдерживающими его промышленное применение в этом качестве. В качестве альтернативы рутениевым катализаторам применяют катализаторы на основе никеля, который является лучшим катализатором среди неблагородных металлов, опережая Со и Fe [13, 14].

Некоторые аспекты кинетики процесса каталитического разложения аммиака

Разложение аммиака – эндотермическая реакция (уравнение (1)), протекающая через ступенчатое дегидрирование адсорбированного NH₃ на активной поверхности металла с последующей рекомбинацией двух атомов N(ad) и двух атомов H(ad) с образованием N₂ и H₂ и десорбцией. $\Delta H_0 =$ 46,22 кДж/моль

$$2NH_{3(g)} \rightarrow N_{2(g)} + 3H_{2(g)}$$
 (1) $2N_{(ad)} \rightarrow N_{2(ad)}$ (6)

$$\mathrm{NH}_{3(g)} \rightarrow \mathrm{NH}_{3(\mathrm{ad})}$$
 (2)

$$\begin{array}{ll} \mathrm{NH}_{3(\mathrm{ad})} \rightarrow \mathrm{NH}_{2(\mathrm{ad})} + \mathrm{H}_{(\mathrm{ad})} & (3) & \mathrm{N}_{2(\mathrm{ad})} \rightarrow \mathrm{N}_{2(\mathrm{g})} & (8) \\ \mathrm{NH}_{2(\mathrm{ad})} \rightarrow \mathrm{NH}_{(\mathrm{ad})} + \mathrm{H}_{(\mathrm{ad})} & (4) & \mathrm{H}_{2(\mathrm{ad})} \rightarrow \mathrm{H}_{2(\mathrm{g})} & (9) \end{array}$$

 $2H_{(ad)} \rightarrow H_{2(ad)}$

(7)

(9)

$$NH_{2(ad)} \rightarrow NH_{(ad)} + H_{(ad)}$$
 (4)

$$NH_{(ad)} \rightarrow N_{(ad)} + H_{(ad)}$$
 (5)

Скорость реакции разложения NH_3 (r_{NH3}) описывается степенной моделью следующим образом:

$$r_{NH_3} = k' P_{NH_3}^a P_{H_2}^\beta \tag{10}$$

где $P_{NH_3}^{\alpha}$ и $P_{H_2}^{\beta}$ – парциальные давления NH₃ и H₂; α и β – порядок реакции по NH₃ и H₂ соответственно.

Таблица 1. Кинетические параметры разложения NH₃ на катализаторах на основе Ru [16]

Катализатор	T(°C)	Р(NH ₃), кПа	Еа(кДж/моль)	α	β
Ru/Al ₂ O ₃	400-800	20,3–101,3	138	0-1	-
Ru/Al ₂ O ₃	350-400	80,0–106,7	130	0,6	-0,9
пленка Ru	270–465	1,3–7,1	188	1,2	-2
Ru/C	350-450	1,3–12,0	96	0,69–0,75	-2-1,6

Как видно из данных, представленных в табл. 1, значения порядка реакции по H_2 отрицательны, что указывает на то, что водород ингибирует реакцию разложения аммиака, конкурируя с аммиаком за активные центры катализатора. В большей степени этот эффект проявляется при низкой температуре и высоком парциальном давлении H_2 [15–17].

В литературе выделяют две лимитирующие стадии: разрыв первой связи N-H, приводящий к образованию форм $NH_{2(ad)}$ и $H_{(ad)}$ (уравнение (3)), и рекомбинация формы $N_{(ad)}$ с последующей десорбцией N_2 (уравнение (8)). Энергия связи атома $N_{(ad)}$ на активной поверхности металла является хорошим индикатором его способности активировать разложение NH_3 [18–20]. Величина энергии связи должна быть достаточно высокой для того, чтобы происходило дегидрирование адсорбированных форм NH_x и достаточно малой для того, чтобы рекомбинирующий азот десорбировался с поверхности катализатора для завершения каталитического цикла. Разрыв первой связи N-H в молекуле аммиака требует большей энергии, чем разрыв оставшихся связей, поэтому, если энергия диссоциации первой связи NH в молекуле NH₃ выше, чем энергия рекомбинативной десорбции атомов $N_{(ad)}$, процесс, описываемый уравнением (3), становится лимитирующим, в ином случае таковым является рекомбинативная десорбция атома $N_{(ad)}$ (уравнение (8)).

Такаhashi, Fujitani и др. [17] изучали разложение аммиака на Ni/MgO и Ru/MgO и обнаружили, что для катализатора на основе Ru лимитирующей является рекомбинативная десорбция N_2 , в то время как для катализатора на основе Ni скорость разложения NH₃ определяется скоростью дегидрирования частиц NH_x. Ganley с соавторами [21] на основе компьютерных исследований также пришли к выводу о лимитировании скорости разложения аммиака этапом дегидрирования частиц NH_x для катализаторов на основе Ni, но, согласно их данным, и для Ru эта стадия определяет скорость всего процесса.

Исследуя влияние размерного эффекта на механизм, Zheng с коллегами установили оптимальный размер частиц Ru для Ru/Al₂O₃, равный 2.2 нм [22]. Однако в другом исследовании для Ru/Al₂O₃ Karim и соавторы установили, что значения частоты оборотов (TOF) для разложения NH₃ увеличиваются почти на два порядка при увеличении размера частиц Ru c 0.8 до 7 нм [23]. Авторы установили, что предварительная термическая обработка является критически важным этапом, определяющим размер и форму частиц катализатора. Введение этой стадии приводит к появлению плоских наночастиц Ru и максимальному количеству активных центров особой структуры, так называемых B₅-центров (рис. 2). Считается, что эти центры обладают оптимальной энергией адсорбции N₂ [24]. Снижение степени превращения аммиака с увеличением размера кристаллитов Ni от 1,5 до 6 нм для катализатора Ni/Al₂O₃ было продемонстрировано Zhang и соавторами (рис. 2) с максимумом TOF в интервале 1,8–2,9 нм [16]. Дуан и др. [25] нашли для катализатора Ni/MCM-41 оптимальный размер частиц никеля, равный 3,1–3,6 нм.



Рис. 2. Примерная структура B-5 центра катализатора разложения аммиака. Штрихпунктиром выделены участки закрепления атомов азота

У никелевых катализаторов с увеличением размера частиц ТОF падает более чем на порядок, в то время как для рутениевых, наоборот, возрастает (рис. 3). Однако данные результаты были получены в очень разных условиях.



Рис. 3. Величины TOF (c⁻¹) для разложения NH₃ в зависимости от размера частиц активного компонента для катализаторов Ru/Al₂O₃ (1 атм, 350°C) [23] и Ni/Al₂O₃ (0,15 атм, 540 °C) [16]

Рутениевые катализаторы разложения аммиака

Активность рутениевых катализаторов в процессе разложения аммиака выше, чем других катализаторов, однако она сильно варьируется в зависимости от природы носителя. С помощью носителя можно регулировать распределение частиц по размерам, морфологию, электронное состояние активного металла, и, таким образом, влиять на его каталитические свойства. Из литературы известно, что использование высокоосновных носителей, таких как MgO [26–28], или нейтральных носителей, таких как yrлеродные нанотрубки (УНТ) [29] или мезопористый углеродный материал Сибунит [30], предпочтительнее, по сравнению с амфотерными Cr_2O_3 [31], TiO_2 [7] или высококислотными носителями, такими как Al_2O_3 [7, 28, 32–35], ZrO_2 [36] и SiO_2 [37, 38]. В последнее время внимание исследователей привлекли оксиды редкоземельных металлов, CeO_2 [34, 39–41], La₂O₃ [42, 43] и Pr₆O₁₁ [44, 45] из-за их особых структурных и электронных свойств. В работе [42] показано, что Ru, нанесенный на La₂O₃, Er₂O₃, проявляет лучшую активность по сравнению с катализатором на основе Zr₂O₃, Al₂O₃, SiO₂ и TiO₂ [42].

Углеродные нанорубки (УНТ) считаются наиболее подходящим носителем для рутения, в основном из-за высокой электронной проводимости этого носителя [7, 29, 46].

Авторы расположили катализаторы по эффективности в следующий ряд: Ru/ГУ (графитоподобный углерод) > Ru/УНТ > Ru/АТУ (ацетиленовый технический углерод) > Ru/ПТУ (печной технический углерод) > Ru/ТМУ (темплатный мезопористый углерод) ≈ Ru/AC. Оптимальный размер частиц Ru соответствовал 3–4 нм. Критически важным, по мнению авторов, явилось наличие графитоподобной структуры у носителя, варьирование площади поверхности носителя не оказывает существенного влияния [47].

Так как при всех указанных выше плюсах использование углеродных материалов в качестве носителя всегда предполагает протекание побочной реакции метанирования, использование неуглеродного материала в качестве носителя катализатора является все же предпочтительным. Среди таких носителей можно упомянуть оксиды металлов [35, 49, 54, 58–60]. Рутений на гексаалюминате бария (BHA) превалирует над катализатором Ru/УНТ [35]. Сильный эффект взаимодействия рутения с носителем в системе Ru/CaAlO_x, усиливает каталитические свойства при низких температурах [54]. В работе [55] в качестве потенциальных носителей для Ru катализаторов упоминаются материалы La_xCe_{1-x}O_y. Катализатор Ru/La_{0,33}Ce_{0,67} показал отличную активность при температуре ниже 450°С и сохранял свои лучшие показатели в течение более 100 ч.

Хорошие каталитические характеристики продемонстрировал рутений, нанесенный на носители на основе цеолита Y. Авторы расположили катализаторы по активности в следующий ряд: Ru/Rb-Y > Ru/KY > Ru/Na-Y > Ru/HY [57]. Наличие структуры с открытыми порами и высокая основность цеолита Rb-Y позволили достигнуть высокой дисперсности рутения и обеспечили сильный эффект взаимодействия металл-носитель. Весьма перспективны для разложения аммиака амиды лития и натрия, которые могут выступать одновременно как носители и как катализаторы в комплексе с нанесенным рутением [61].

Катализатор	С _{Ru} (мас.%)	Т _{р-ции} (°С)	GHSV (мл _{NH3} · ч/г _{кат})	X _{NH3} (%)	г _{H2} (ммоль · г _{кат} /мин.)	TOF _{H2} (c ⁻¹)	Ист.
Ru/fumed-SiO ₂ Ru/SBA-15	5,0	450	30,000	49,7 49,0	16,7 16,4	-	[37]
Ru/c-MgO	2,9	450	30,000	75,0	25,1	3,9	[26]
Ru-Cs/ANF Ru-Cs/ANFC	4,0	500	45,600 244,300	19,1 6,7	9,6 18,3	0,38 1,26	[8]
Ru/CNTs Ru/AC Ru/ZrO ₂	5,0	450	30,000	43,7 28,7 24,8	14,6 9,6 8,3	- - -	[48]
Ru/Cr ₂ O ₃	5,0	450	30,000	10,0	3,3	0,3	[31]
Ru/TiO ₂ -w Ru/CNTs	4,8 4,8	450	30,000 60,000	5,3 18,8	1,7 12,9	1,3	[29]
Ru/Ba-ZrO ₂	3,0	450	30,000	23,6	7,9	5,2	[49]
Ru@La-ZrO ₂	3,0	450	30,000	80,0	27,3	-	[36]
Ru/La ₂ O ₃ -700-i Ru/Er ₂ O ₃	4,8	450	18,0000	58,2 51,8	11,7 10,4	2,4	[42]
Ru/La(20)-Al ₂ O ₃	1,1	450	5,000	81,0	4,5	0,7	[50]
Ru/CNTs Ru/BHA	2,5 2,7	400	30,000	17,0 40,0	5,8 13,8	1,1 2,9	[35]
Ru/CeO ₂	2,0	450	13,800	77,0	11,9	1,8	[34]
Ru/CeO ₂ (NR)	1,0	450	22,000	98,0	24,0	-	[40]
0,5Cs-Ru/Pr ₆ O ₁₁	5,0	350	3,000	76	2,5	0,3	[45]
Ru/Pr ₆ O ₁₁	1,0	450	3,000	95,4	3,2		[44]
Ru/N-CNT ₁ Ru/CNTs	7,0	400	6,000	48,0 33,9	3,2 2,3	4,3 3,1	[46]
Ru/MWCNTs	2,03	450	6,000	85,4	5,7	2,0	[51]
Ru/графит C	5,0	550	30,000	95,0	29,1	2,6	[47]
Ru/C	0,91	600	20,000	78,2	17,4	2,7	[52]
CS60 Ru/графен	42,0	450	20,000	90,1	20,1	-	[53]
Ru/CNFs	3,3	450	6,500	77,5	5,6	0,3	[10]
0.5Cs-Ru/Sib	4,0	500	34,000	77,2	29,4	-	[30]
Ru-Cs-Ba/ Sib1900	4,0	500	12,780	40,2	5,73	-	[11]
Ru/CaAlO _x -w	2,5	450	6,000	72,0	4,8	-	[54]
Ru/La _{0,33} Ce _{0,67}	1,8	450	6,000 30,000	100 79,3	6,7 26,5	-2,7 11,4	[55]
Ru/C ₁₂ A ₇ :e ⁻	2,2	450	15,000	70,0	11,7	11,5	[56]
Ru/Rb-Y Ru/H-Y	1,96 2,10	450	30,000	23,0 16,0	7,7 5,4	0,8 0,6	[57]
$ \begin{array}{c} Ru/Ba(NH_2)_2 \\ Ru/Ca(NH_2)_2 \end{array} $	4,4 4,6	400	60,000	18,0 7,0	8,1 4,6	1,3 0,4	[39]

Таблица 2. Каталитическая активность рутениевых катализаторов в процессе разложения аммиака

Чтобы увеличить скорость протекания стадии рекомбинативной десорбции N_2 , в качестве донора электронов в катализаторы добавляют промоторы. Так, кажущаяся энергия активации E_a реакции может быть снижена путем модификации электронного состояния Ru за счет введения элементов щелочной группы (электронных промоторов) [62]. Магний и кальций принадлежат к группе структурных промоторов, тогда как барий может играть две роли, участвуя и в электронном, и в структурном промотировании [63].

Введение La в MgO [43], ZrO₂ [36, 49] и Al₂O₃ [64] увеличивает активность рутениевого катализатора в разложении аммиака. Хотя модификация УНТ азотом способствует повышению каталитической активности Ru/N-УНТ [46], эффективность Ru, нанесенного на УНТ, допированного калием, оказалась выше, чем немодифицированного катализатора Ru/N-УНТ [29]. Уіп составил следующий ряд эффективности промоторов для катализатора Ru/УНТ: K > Na > Li > Ce > Ba > La > Ca [7]. Zhu установлен следующий порядок допантов для катализатора Ru/CMK-3 по снижению их эффективности: К > Na > Ca > Li [65]. По результатам работы Wang с коллегами ряд эффективности промоторов для катализатора Ru/УНТ имеет следующий вид: K> Na> Li> Ba> Ca с Се и La [29]. Сs₂О использовали также для промотирования катализатора Ru/CeO₂, проявившего высокую каталитическую активность [41]. При оптимальном соотношении Cs/Ru, равном 0,5-2, не наблюдался негативный эффект, связанный с блокировкой оксидом цезия поверхности рутения [45]. Повышение основности носителя ZrO₂ путем добавления La, K и Ba, улучшило характеристики нанесенного рутениевого катализатора в процессе разложения аммиака [36, 49, 66, 67]. От типа носителя зависит эффект промотирования катализаторов. Так, К-Ru/УНТ показал лучшие каталитические характеристики, чем К-Ru/MgO в разложении NH₃ [48]. Сравнительные данные по упомянутым в тексте промотированным катализаторам представлены в табл. 3.

Перспективным направлением в разработке эффективных катализаторов разложения аммиака является создание и исследование катализаторов, содержащих в составе активного центра несколько металлов. Li и др. [52] обнаружили, что катализаторы, содержащие кластеры Ru-Fe на углеродном носителе на основе пористого графита, более активны, чем монометаллические рутениевые кластеры. Аналогичный эффект был достигнут на биметаллических катализаторах на основе Ru и Fe на многостенных углеродных нанотрубках (MWCNT) [51]. Была получена высокая удельная скорость разложения аммиака, что авторы объяснили снижением покрытия поверхности сплава Ru-Fe формой $N_{(ad)}$ вследствие более высокой скорости десорбции $N_{(ad)}$.

129

Катализатор	С _{Ru} (мас.%)	Т _{р-ции} (°С)	GHSV (мл _{NH3} · ч/г _{кат})	X _{NH3} (%)	г _{H2} (ммоль · г _{кат} /мин.)	TOF _{H2} (c ⁻¹)	Е _а (кДж/моль)	Ист.
Li-Ru/CNTs Na-Ru/CNTs K-Ru/CNTs Ca-Ru/CNTs Ba-Ru/CNTs La-Ru/CNTs Ce-Ru/CNTs	4,8	450	60,000	50,4 64,8 84,8 24,1 30,1 27,8 41,0	34,3 44,0 57,5 16,1 20,5 18,8 27,4		63,8 60,8 54,2 70,2 65,2 66,7 62,7	3[29]
K-Ru/Ba-ZrO ₂ Cs-Ru/Ba-ZrO ₂	3,0	450	30,000	32,5 37,8	10,9 12,7		70,7 64,2	7[67]
K-Ru/MgO-DP	3,5	450	36,000	87,0	35,0	_	57,8	3[27]
Ru-K/CaO	5,0	450	9,000	91,0	9,1	3,6	75,0	6[62]
Cs-Ru/C Ba-Ru/C	9,1	400	57,000	27,0 12,0	17,2 7,5	1,5 0,6	134,0 158,0	7[63]
Ru/CMK-3 Ru-Li/CMK-3 Ru-Na/CMK-3 Ru-K/CMK-3 Ru-Ca/CMK-3	5,0	550	30,000	22,7 15,2 50,8 78,9 48,5	7,0 4,7 15,6 24,2 14,9	- 0,3 - 1,6 -		7[65]
K-Ru/CNTs	5,0	450	30,000	97,3	32,6	_	-	7[48]
$\begin{array}{c} {\rm Ru-Cs/Pr}_{6}{\rm O}_{11} \\ {\rm Ru-Rb/Pr}_{6}{\rm O}_{11} \\ {\rm Ru-K/Pr}_{6}{\rm O}_{11} \\ {\rm Ru-Na/Pr}_{6}{\rm O}_{11} \\ {\rm Ru-Mg/Pr}_{6}{\rm O}_{11} \\ {\rm Ru-Mg/Pr}_{6}{\rm O}_{11} \\ {\rm Ru-Ca/Pr}_{6}{\rm O}_{11} \\ {\rm Ru-Pr/Pr}_{6}{\rm O}_{11} \\ {\rm Ru-La/Pr}_{6}{\rm O}_{11} \\ {\rm Ru-Gd/Pr}_{6}{\rm O}_{11} \end{array}$	5,0	400	3,000	100 97,7 95,7 87,1 68,7 60,3 67,4 67,4 65,4	3,3 3,3 3,2 2,9 2,3 2,0 2,3 2,3 2,3 2,2		- - - - - - - -	5[45]
Ru-Cs/CeO ₂ -0,43	5,0	400	2,000	100	2,2	-	77,8	4[41]
Ru/K-ZrO ₂ -KOH Ru/K-MgO-CNTs	4,85 4,85	350	60,000	44,3 39,3	29,6 26,3	4,9 4,5	47,2 48,1	7[66]
Ru/La ₂ O ₃ -700-i-K	4,8	450	18,000	72,8	14,6	8,3	34,7	4[42]
Ru ₃ Fe/MWCNTs	1,98	450	6,000	81,8	5,5	1,5	_	7[51]
Ru/Fe-C	0,97	600	20,000	97,5	21,7	3,3	85,6	7[52]
Ru-Ni/CeO ₂	2,0	450	6,000	90,0	6,0	_	_	3[34]
Ru ₂ La Ru ₂ Zr Ru ₂ Ce	59,3 52,6 59,1	500	18,000	46,0 38,0 42,0	9,3 7,6 8,5	- - -	- - -	7[68]

Таблица 3. Каталитическая активность промотированных рутениевых катализаторов разложения аммиака

Никелевые катализаторы разложения аммиака

Никель является одним из наиболее распространенных элементов, используемых в катализаторах разложения аммиака. Активность катализаторов на основе никеля не так высока, как у контактов на основе благородных металлов, однако они являются наиболее эффективными среди катализаторов на основе неблагородных металлов [13, 34]. Были выполнены многочисленные исследования, посвященные выбору носителей и промоторов [64, 69–71], исследованию интерметаллических соединений [72–76], выбору способов приготовления катализаторов [77–80]. Из литературы известно, что важными факторами, которые значительно влияют на общие характеристики катализаторов на основе никеля, являются дисперсность активного компонента, текстура, морфология, кислотно-основные свойства, характер взаимодействия частиц активного металла с носителем (рис. 4).



Рис. 4. Удельная скорость образования H_2 (моль · $\Gamma_{Ni}/c \cdot M^2_{Ni} \cdot 10^6$) на никелевых катализаторах без носителя и нанесенных никелевых катализаторах в зависимости от площади поверхности никеля [81]

Как правило, в качестве носителей никелевых катализаторов используют материалы с большой площадью поверхности, высокой основностью, высокой термической стабильностью и большой способностью к переносу электронов. Примеры представлены в табл. 4.

Катализатор	С _{Ni} (мас.%)	Т _{р-ции} (°С)	GHSV (мл _{NH3} · ч/г _{кат})	X _{NH3} (%)	r _{H2} (ммоль · г _{кат} /мин.)	TOF _{H2} (c ⁻¹)	Е _а (кДж/моль)	Ист.
Ni/SBA-15	23,4	600	46,000	96,2	32,2	0,67	_	[80]
$\begin{array}{c} \text{Ni/TiO}_2\\ \text{Ni/BaTiO}_2\\ \text{Ni/SrTiO}_2\\ \text{Ni/CaTiO}_2\\ \text{Ni/CaTO}_2\\ \text{Ni/BaZrO}_3\\ \text{Ni/SrZrO}_3\\ \text{Ni/CaZrO}_3\\ \end{array}$	40	550	6,000	30,0 75,0 80,0 37,0 27,0 94,0 90,0 50,0	2,0 5,0 5,4 2,5 1,8 6,3 6,0 3,3			[58]
$\begin{array}{c} Ni/Al_2O_3 \\ Ni/Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2 \\ Ni/Al-Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2 \end{array}$	8,9 10,7 8,0	500	9,000	27,0 4,8 58,0	2,7 4,8 5,9	0,39 0,34 0,48	91,5 73,8 66.8	[60]
Ni/SiO ₂	5	600	30,000	53,7	18,8	_	-	[37]
Ni/Al ₂ O ₃	9	450	6,000	10,0	0,7	0,22	-	[64]
Ni/Al ₂ O ₃	10	500	9,500	60	0,4	_	-	[82]
Ni/Y ₂ O ₃	40	500	6,000	64,0	4,3	_	-	[70]
Ni/Sepliolite	5,2	650	8,300	99,2	9,2	_	-	[13]
Ni/Mica	15,0	650	30,000	97,2	32,5	_	-	[83]
Ni/AC Ni/MWCNT	5	500	6,000	24,8 57,6	1,7 3,9	_		[84]
Ni/AC Ni/rGO NiMC	10	700	30,000	40,9 81,9 56,8	13,7 27,4 19,0	_	65,3 	[85]
$\begin{array}{c} \text{Ni/Al}_2\text{O}_3\\ \text{Ni/La}_2\text{O}_3\\ \text{Ni/CeO}_2\\ \text{Ni/Sm}_2\text{O}_3\\ \text{Ni/Gd}_2\text{O}_3\\ \text{Ni/Gd}_2\text{O}_3\\ \text{Ni/Y}_2\text{O}_3 \end{array}$	10	550	6,000	70,0 62,0 24,0 80,0 80,0 87,0	4,7 4,2 1,6 5,4 5,4 5,4 5,8			[86]
Ni/MRM	12	700	30,000	95,5	32,0	-	72,1	[87]
Ni/La ₂ O ₃ Ni/MgLa	10 40	550	30,000	59 82	19,8 27,5	1,6	53,9 -	[43]

Таблица 4. Каталитическая активность никелевых катализаторов на разных носителях в процессе разложения аммиака

Muroyama с соавторами [77] исследовали разложение аммиака на никелевых катализаторах, нанесенных на оксиды металлов (Al₂O₃, CeO₂, La₂O₃, MgO, SiO₂, TiO₂, ZrO₂). Ni/Al₂O₃ показал самую высокую конверсию аммиака, что, по мнению авторов, определялось значительной площадью поверхности этого носителя (200 м²/г). Несмотря на небольшую площадь поверхности, оксиды редкоземельных элементов также являются перспективными носителями из-за их способности увеличивать скорость рекомбинативной десорбции водорода [58]. По данным, представленным в [77], активность катализатора Ni/La₂O₃ была сравнима с показателем Ni/Al₂O₃, несмотря на небольшую площадь поверхности носителя La₂O₃ (4,7 м²/г). Okura с соавторами [86] синтезировали никелевые катализаторы, нанесенные на оксиды редкоземельных элементов (CeO₂, Gd₂O₃, La₂O₃, Sm₂O₃ и Y₂O₃). Наиболее высокая конверсия NH₃ достигалась для Ni/Y₂O₃, что, по мнению авторов работы, связано с тем, что стадии дегидрирования NH, и десорбции водорода протекают быстрее. Nakamura и Фудзитани [81] сообщили, что Ni/Y_2O_3 показал самую высокую активность среди серии образцов на носителях Al₂O₃, CeO₂, La₂O₃, MgO, Y₂O₃ и ZrO₂. Было сделано заключение, что энергия связи Ni-N является основным фактором, определяющим лимитирующую стадию реакции. Никель, нанесенный на совместный оксид церия и циркония ($Ce_{0.8}Zr_{0.2}O_{2}$), также обладает хорошими каталитическими свойствами, относительно катализаторов на исходных оксидах, по причине увеличения площади поверхности и снижения эффекта водородного ингибирования [88]. Введение алюминия в структуру Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ привело к появлению большего количества кислородных вакансий на поверхности и дальнейшему росту каталитической активности Ni/Al-Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ [60]. Положительный эффект присутствия поверхностных кислородных вакансий также был подтвержден в [64].

Еще одним эффективным носителем для никелевых катализаторов являются слоистые двойные гидроксиды (LDH). Так, у Zhao [89] никель был прочно и равномерно нанесен на бруситоподобные слои LDH. В полученных катализаторах сформировалось большое количество центров со структурой B_5 (рис. 2), что и привело к высокой активности в процессе разложения аммиака [89].

В качестве носителя никелевых катализаторов изучали также многостенные углеродные нанотрубки. Установлено [84], что никель, нанесенный на MWCNT, проявляет лучшие свойства, чем нанесенный на активные угли (AC), хотя фаза никеля в катализаторах была практически идентичной. Хорошие каталитические свойства Ni/MWCNT могут быть следствием синергетического эффекта взаимодействия Ni с носителем и уникальных электронных свойств самого носителя MWCNT. Аналогично, Meng с коллегами [85] отмечали, что восстановленный оксид графена (rGO) имел хорошие каталитические свойства, обусловленные высокой дисперсностью Ni и хорошей проводимостью графена.

Щелочные, щелочноземельные и редкоземельные металлы широко используются в качестве промоторов катализаторов на основе никеля [58, 64, 70]. Считается, что введение этих компонентов способствует изменению морфологии, электронного состояния активных центров никеля, а также уменьшению энергии связи между частицами никеля и атомами азота изза их электронодонорного характера [37, 64, 70, 71, 90]. В работе [90] Іт с коллегами изучал влияние основности никелевого катализатора, используя в качестве промоторов алюминатные соединения щелочноземельных металлов. Авторы показали, что основность катализаторов изменяется в порядке Ni/Mg–Al–O < Ni/Ca–Al–O < Ni/Sr–Al–O < Ni/Ba–Al–O, в таком же порядке возрастает и скорость разложения аммиака.

В работе Okura [70] упоминается о различном влиянии добавок щелочноземельных металлов на катализатор Ni/Y₂O₃. Так, добавление Sr или Ba значительно повышает активность катализатора, а присутствие Ca и Mg не оказывает эффекта. Влияние присутствия Sr и Ba авторы [70] объясняли увеличением электронной плотности в металлическом Ni и сильным взаимодействием Ni-Sr, Ni-Ba. Введение лантана в катализатор Ni/Al₂O₃ влияло на морфологию и электронные свойства катализаторов, способствовало изменению локализации частиц Ni, уменьшению размера активных центров Ni и снижению стабильности промежуточных продуктов реакции [16, 64].

Катализаторы на основе интерметаллических соединений никеля характеризуются физико-химическими и электронными свойствами, отличающимися от свойств исходных металлов [72, 76, 79, 91–93]. Так, Simonsen с коллегами [75] разработали катализатор Ni-Fe/Al₂O₃, который продемонстрировал значительное повышение каталитической активности по сравнению с Ni/Al₂O₃ и Fe/Al₂O₃, что авторы связали с меньшим размером частиц Ni-Fe, чем Ni или Fe. Данные по активности никелевых катализаторов в разложении аммиака представлены ниже (табл. 5).

Катализатор	С _{Ni} (мас.%)	С промотора (мас.%) / мольное соотношение	Т _{р-ции} (°C)	GHSV (мл _{NH3} · ч/г _{кат})	X _{NH3} (%)	г _{Н2} (ммоль · г _{кат} /мин.)	TOF _{H2} (c ⁻¹)	Ист.
K-Ni/SiO ₂	5	K:Ni=2	600	30,000	62,0	20,8	_	[37]
$\begin{array}{c} \text{Y-Ni/Al}_2\text{O}_3\\ \text{La-Ni/Al}_2\text{O}_3\\ \text{Ce-Ni/Al}_2\text{O}_3\\ \text{Pr-Ni/Al}_2\text{O}_3\\ \text{Nd-Ni/Al}_2\text{O}_3\\ \text{Sm-Ni/Al}_2\text{O}_3\\ \text{Eu-Ni/Al}_2\text{O}_3\\ \text{Gd-Ni/Al}_2\text{O}_3\\ \end{array}$	10	12	450	6,000	18,8 20,2 15,4 19,7 19,7 18,2 15,9 15,8	1,3 1,4 1,0 1,3 1,3 1,2 1,1 1,1	0,38 0,38 0,29 0,43 0,37 0,38 0,31 0,31	[64]
Mg-Ni/Y ₂ O ₃ Ca-Ni/Y ₂ O ₃ Sr-Ni/Y ₂ O ₃ Ba-Ni/Y ₂ O ₃	40	5	500	6,000	60,0 43,0 81,0 76,0	4,0 2,9 5,4 5,1		[70]
Ir-Ni/Al ₂ O ₃	10	0,7	450	9,500	76,6	0,5	-	[82]

Таблица 5. Каталитическая активность промотированных никелевых катализаторов разложения аммиака

Fe-Ni/Al ₂ O ₃	10	Ni:Fe=0,2	650	28,500	99,7	31,7	_	[72]
Ni-Co/SiO ₂	10	Ni:Co=1,0	550	30,000	76,8	25,7	-	[76]
NiMoN	23,0	Ni:Mo=0,8	650	21,600	100	24,1	-	[79]
Ni ₃ Mo ₃ N	36,8	Ni:Mo=1,0	550	6,000	83	5,6	-	[93]
Fe ₁₀ Ni ₁₀ Cu ₁₀ Co ₅₅ Mo ₁₅ / CNF	9,3	_	500	36,000	100	40,2	7,0	[73]
Ni-Fe/SiO ₂	10	Ni:Fe=0,7	600	14,000	99,9	16,0	_	[91]
Ni-Co/CZY	10	_	500	6,000	100	_	_	[92]
Ni-Al alloy	80,1	_		30,000	43,0	14,4	_	[94]

Технологии получения водорода из аммиака на основе никелевых и рутениевых катализаторов

Существует несколько систем разложения аммиака среднего размера для стационарного производства водорода и электроэнергии на его основе, с уровнем TRL не ниже 4. Одним из лучших решений является разработка компании GenCell, предназначенная для автономного или резервного питания вышек сотовой связи. Недавно разработанные установки GenCell Fox и GenCell Rex могут производить электроэнергию (4-5 кВт) за счет разложения аммиака непрерывно в течение года при отключении от электросе-ти, для чего потребуется не более 15 тонн жидкого аммиака. Единственным источником энергии является аммиак, часть из которого окисляется кислородом воздуха, а выделяемое тепло идет на разложение аммиака при температуре не выше 700°С. Система уже коммерчески эксплуатируется и имеет более низкую стоимость, чем дизельная система тех же размеров [95]. Компания AFC Energy испытала систему разложения аммиака, подключенную к AFC мощностью 240 кВт, которая успешно прошла 18-месячные полевые испытания. В Соединенном Королевстве Совет по научным и технологическим установкам (STFC), который уже разработал прототип для производства энергии в транспортных средствах за счет разложения аммиака, содержащегося в амидах, совместно с Siemens, Ecuity и Engie приступил к реализации проекта по поставке дешевой стационарной энергии из H₂, полученного при разложении NH₃ [96]. Такие крупные игроки, как CSIRO [97], Hyundai [98] и Toyota [99], внедряют водородные заправки, на которых водород получают разложением аммиака.

Что касается портативных приложений очень малых размеров (от 50 до 150 Вт), то существуют проекты в масштабе прототипа или на первых этапах их коммерциализации. Компактная система, разработанная Meso Systems Technology, Inc. (MTI), использует микроканальный реактор (MesoChannel) для разложения аммиака и получения 50 Вт, интегрируя его в PEMFC [100]. Новая компания в Дании (Rencat) коммерциализирует технологию производства недорогого высокочистого водорода из аммиака для использования в топливных элементах, в которой одновременно используются каталитическое разложение и окисление аммиака [72, 101]. Другие организации, такие

как CSIRO в Австралии [97] и Bettergy Corp. в США [102], разрабатывают системы разложения аммиака для выработки энергии с использованием водородоселективных мембранных реакторов.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011390009-1).

Список литературы

1. Pearson A. // Int. J. Refrig. V. 31. P. 545-551. doi: 10.1016/j.ijrefrig.2007.11.011

2. Kusmanov S.A., Smirnov A.A., Kusmanova Y.V., Belkin P.N. // Surf. Coatings Technol. V. 269. P. 308–313. doi: 10.1016/j.surfcoat.2014.12.033

3. Kristiana I., Lethorn A., Joll C., Heitz A. // Water Res. V. 59. P. 90–98. doi: 10.1016/j.watres.2014.04.006

4. *Lucentini I., Garcia X., Vendrell X., Llorca J. //* Ind. Eng. Chem. Res. V. 60. P. 18560–18611. doi: 10.1021/acs.iecr.1c00843

5. Staffell I., Scamman D., Velazquez Abad A., Balcombe P., Dodds P. E., Ekins P., Shah N., Ward K. R. // Energy Environ. Sci. V. 12. P. 463–491. doi: 10.1039/c8ee01157e

6. Schmidt Rivera X. C., Topriska E., Kolokotroni M., Azapagic A. // J. Clean. Prod. V. 196. P. 863–879. doi: https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.06.033

7. Yin S.F., Xu B.Q., Zhou X.P., Au C.T. // Applied Catalysis A: General, V. 277. Elsevier. P. 1–9. doi: 10.1016/j.apcata.2004.09.020

8. Borisov V.A., Iost K.N., Temerev V.L., Simunin M.M., Leont'eva N.N., Mikhlin Y.L., Volochaev M.N., Shlyapin D.A. // Mater. Lett. V. 306. P. 130842. doi: 10.1016/j.mat-let.2021.130842

9. *Hill A.K., Torrente-Murciano L.* // Int. J. Hydrogen Energy. V. 39. P. 7646–7654. doi: 10.1016/j.ijhydene.2014.03.043

10. Duan X., Zhou J., Qian G., Li P., Zhou X., Chen D. // Chinese J. Catal. V. 31. P. 979–986. doi: https://doi.org/10.1016/S1872-2067(10)60097-6

11. Iost K.N. // React. Kinet. Mech. Catal. V. 127. P. 85–102. doi: 10.1007/s11144-019-01555-3

12. Kiendl I., Klemm M., Clemens A., Herrman A. // Fuel. V. 123. P. 211–217. doi: 10.1016/j.fuel.2014.01.036

13. Kurtoğlu S.F., Sarp S., Yılmaz Akkaya C., Yağcı B., Motallebzadeh A., Soyer-Uzun S., Uzun A. // Int. J. Hydrog. Energy. V. 43. P. 9954

14. Bell T.E., Torrente-Murciano L. // Top. Catal. V. 59. P. 1438–1457. doi: 10.1007/s11244-016-0653-4

15. Bradford M.C.J., Fanning P.E., Vannice M.A. // J. Catal. V. 172. P. 479–484. doi: https://doi.org/10.1006/jcat.1997.1877

16. *Zhang J., Xu H., Li W. //* Appl. Catal. A Gen. V. 296. P. 257–267. doi: 10.1016/J. APCATA.2005.08.046

17. Takahashi A., Fujitani T. // J. Chem. Eng. Japan. V. 49. P. 22–28. doi: 10.1252/ jcej.14we431

18. Boisen A., Dahl S., Norskov J.K., Christensen C.H. // J. Catal. V. 230. P. 309–312. doi: 10.1016/j.jcat.2004.12.013

19. Jacobsen C.J.H., Dahl S., Clausen B.S., Bahn S., Logadottir A., Norskov J.K. // J. Am. Chem. Soc. V. 123. P. 8404–8405. doi: 10.1021/ja010963d

20. Hansgen D.A., Vlachos D.G., Chen J.G. // Nat. Chem. V. 2. P. 484

21. Ganley J.C., Thomas F.S., Seebauer E.G., Masel R.I. // Catal. Lett. V. 96. P. 117 22. Zheng W., Zhang J., Xu H., Li W. // Catal. Lett. V. 119. P. 311

23. M. Karim A., Prasad V., Mpourmpakis G., W. Lonergan W., I. Frenkel A., G. Chen

J., G. Vlachos D. // J. Am. Chem. Soc. V. 131. P. 12230–12239. doi: 10.1021/ja902587k 24. García-García F.R., Guerrero-Ruiz A., Rodríguez-Ramos I. // Top. Catal. V. 52. P. 758–764. doi: 10.1007/s11244-009-9203-7

25. Duan X., Qian G., Liu Y., Ji J., Zhou X., Chen D., Yuan W. // Fuel Process. Technol. V. 108. P. 112

26. Ju X., Liu L., Zhang X., Feng J., He T., Chen P. // ChemCatChem. V. 11. P. 4161–4170. doi: 10.1002/cctc.201900306

27. Ju X., Liu L., Yu P., Guo J., Zhang X., He T., Wu G., Chen P. // Appl. Catal. B Environ. V. 211. P. 167–175. doi: 10.1016/j.apcatb.2017.04.043

28. Ogura Y., Sato K., Miyahara S. I., Kawano Y., Toriyama T., Yamamoto T., Matsumura S., Hosokawa S., Nagaoka K. // Chem. Sci. V. 9. P. 2230–2237. doi: 10.1039/c7sc05343f

29. Wang S.J., Yin S.F., Li L., Xu B.Q., Ng C.F., Au C.T. // Appl. Catal., B. V. 52. P. 287

30. Borisov V.A.// Kinet. Catal. V. 60. P. 372–379. doi: 10.1134/S0023158419030029

31. Li L., Wang Y., Xu Z. P., Zhu Z. // Appl. Catal., A. V. 467. P. 246

32. *Mukherjee S., Devaguptapu S.V., Sviripa A., Lund C.R.F., Wu G. //* Appl. Catal. B Environ. V. 226. P. 162–181. doi: 10.1016/j.apcatb.2017.12.039

33. *Yao L.H., Li Y.X., Zhao J., Ji W.J., Au C.T. //* Catal. Today. V. 158. P. 401–408. doi: 10.1016/j.cattod.2010.05.009

34. *Lucentini I., Casanovas A., Llorca J.* // Int. J. Hydrogen Energy. V. 44. P. 12693–12707. doi: 10.1016/J.IJHYDENE.2019.01.154

35. *Wang Z., Cai Z., Wei Z.* // ACS Sustain. Chem. & amp; Eng. V. 7. P. 8226–8235. doi: 10.1021/acssuschemeng.8b06308

36. Lorenzut B., Montini T., Pavel C.C., Comotti M., Vizza F., Bianchini C., Fornasiero P. // ChemCatChem. V. 2. P. 1096–1106. doi: 10.1002/cctc.201000097

37. *Li X.-K., Ji W.-J., Zhao J., Wang S.-J., Au C.-T.* // J. Catal. V. 236. P. 181–189. doi: https://doi.org/10.1016/j.jcat.2005.09.030

38. Varisli D., Elverisli E.E. // Int. J. Hydrogen Energy. V. 39. P. 10399–10408. doi: 10.1016/j.ijhydene.2014.04.207

39. *Yu P., Guo J., Liu L., Wang P., Chang F., Wang H., Ju X., Chen P. //* J. Phys. Chem. C. V. 120. P. 2822–2828. doi: 10.1021/acs.jpcc.5b11768

40. *Hu X.-C., Fu X.-P., Wang W.-W., Wang X., Wu K., Si R., Ma C., Jia C.-J., Yan C.-H.* // Appl. Catal. B Environ. V. 268. P. 118424. doi: 10.1016/j.apcatb.2019.118424

41. *Furusawa T., Kuribara H., Kimura K., Sato T., Itoh N. //* Ind. Eng. Chem. Res. V. 59. P. 18460–18470. doi: 10.1021/acs.iecr.0c03112

42. *Huang C., Yu Y., Yang J., Yan Y., Wang D., Hu F., Wang X., Zhang R., Feng G. //* Appl. Surf. Sci. V. 476. P. 928–936. doi: 10.1016/j.apsusc.2019.01.112

43. Yu Y., Gan Y.-M., Huang C., Lu Z.-H., Wang X., Zhang R., Feng G. // Int. J. Hydrogen Energy. V. 45. P. 16528–16539. doi: https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.04.127

44. Nagaoka K., Honda K., Ibuki M., Sato K., Takita Y. // Chem. Lett. V. 39. P. 918–919. doi: 10.1246/cl.2010.918

45. *Nagaoka K., Eboshi T., Abe N., Miyahara S. I., Honda K., Sato K. //* Int. J. Hydrogen Energy. V. 39. P. 20731–20735. doi: 10.1016/j.ijhydene.2014.07.142

46. *Bell T.E., Zhan G., Wu K., Zeng H.C., Torrente-Murciano L. //* Top. Catal. V. 60. P. 1251–1259. doi: 10.1007/s11244-017-0806-0

47. Li L., Zhu Z.H., Yan Z.F., Lu G.Q., Rintoul L. // Appl. Catal., A. V. 320. P. 166

48. *Yin S.F., Xu B.Q., Ng C.F., Au C.T.* // Appl. Catal. B Environ. V. 48. P. 237–241. doi: 10.1016/j.apcatb.2003.10.013

49. Wang Z., Qu Y., Shen X., Cai Z. // Int. J. Hydrogen Energy. V. 44. P. 7300–7307. doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.01.235

50. Cha J., Jo Y. S., Jeong H., Han J., Nam S. W., Song K. H., Yoon C. W. // Appl. Energy. V. 224. P. 194–204. doi: https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2018.04.100

51. Chen C., Chen Y., Ali A. M., Luo W., Wen J., Zhang L., Zhang H. // Chem. Eng. Technol. V. 43. P. 719

52. Li L., Chen F., Dai Y., Wu J., Shao J.L., Li H.Y. // RSC Adv. V. 6. P. 102336–102342. doi: 10.1039/C6RA21211E

53. Li G., Kanezashi M., Tsuru T. // Catalysts. V. 7. doi: 10.3390/catal7010023

54. Zhao J., Xu S., Wu H., You Z., Deng L., Qiu X. // Chem. Commun. V. 55. P. 14410

55. Le T.A., Kim Y., Kim H.W., Lee S.-U., Kim J.-R., Kim T.-W., Lee Y.-J., Chae H.-J. // Appl. Catal. B Environ. V. 285. P. 119831. doi: https://doi.org/10.1016/j.ap-catb.2020.119831

56. Hayashi F., Toda Y., Kanie Y., Kitano M., Inoue Y., Yokoyama T., Hara M., Hosono H. // Chem. Sci. V. 4. P. 3124–3130. doi: 10.1039/c3sc50794g

57. *Cha J.* // Appl. Catal. B Environ. V. 283. P. 119627. doi: https://doi.org/10.1016/j. apcatb.2020.119627

58. Okura K., Miyazaki K., Muroyama H., Matsui T., Eguchi K. // RSC Adv. V. 8. P. 32102–32110. doi: 10.1039/c8ra06100a

59. Zheng W., Zhang J., Ge Q., Xu H., Li W. // Appl. Catal., B. V. 80. P. 98

60. Sima D. // Int. J. Hydrog. Energy. V. 45. P. 9342

61. Gao W., Guo J., Chen P. // Chinese J. Chem. V. 37. P. 442–451. doi: https://doi. org/10.1002/cjoc.201800586

62. Sayas S., Morlanés N., Katikaneni S. P., Harale A., Solami B., Gascon J. // Catal. Sci. Technol. V. 10. P. 5027

63. Raróg-Pilecka W., Szmigiel D., Kowalczyk Z., Jodzis S., Zielinski J. // J. Catal. V. 218. P. 465–469. doi: 10.1016/S0021-9517(03)00058-7

64. Okura K., Okanishi T., Muroyama H., Matsui T., Eguchi K. // Appl. Catal., A. V. 505. P. 77

65. *Li L., Zhu Z.H., Lu G.Q., Yan Z.F., Qiao S.Z.* // Carbon N. Y. V. 45. P. 11–20. doi: 10.1016/j.carbon.2006.08.017

66. Yin S.F., Xu B.Q., Wang S.J., Au C.T. // Appl. Catal. A Gen. V. 301. P. 202–210. doi: 10.1016/j.apcata.2005.12.005

67. *Miyamoto M., Hamajima A., Oumi Y., Uemiya S.* // Int. J. Hydrogen Energy. V. 43. P. 730–738. doi: 10.1016/j.ijhydene.2017.11.041

68. Li L. // Chem. Lett. V. 45. P. 158–160. doi: 10.1246/cl.151036

69. Zhang L.F., Li M., Ren T.Z., Liu X., Yuan Z.Y. // Int. J. Hydrogen Energy. V. 40. P. 2648–2656. doi: 10.1016/j.ijhydene.2014.12.079

70. Okura K., Okanishi T., Muroyama H., Matsui T., Eguchi K. // RSC Adv. V. 6. P. 85142–85148. doi: 10.1039/C6RA19005G

71. Henpraserttae S., Charojrochkul S., Lawtrakul L., Toochinda P. // ChemistrySelect. V. 3. P. 11842

72. Silva H., Nielsen M.G., Fiordaliso E.M., Damsgaard C.D., Gundlach C., Kasama T., Chorkendorff I., Chakraborty D. // Appl. Catal. A Gen. V. 505. P. 548–556. doi: https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.07.016

73. Xie P. // Nat. Commun. V. 10. P. 1-12. doi: 10.1038/s41467-019-11848-9

74. *Shimoda N., Yoshimura R., Nukui T., Satokawa S. //* J. Chem. Eng. JAPAN. V. 52. P. 413–422. doi: 10.1252/jcej.18we226

75. Simonsen S.B., Chakraborty D., Chorkendorff I., Dahl S. // Appl. Catal. A Gen. V. 447–448. P. 22–31. doi: 10.1016/J.APCATA.2012.08.045

76. Wu Z.-W., Li X., Qin Y.-H., Deng L., Wang C.-W., Jiang X. // Int. J. Hydrogen Energy. V. 45. P. 15263–15269. doi: https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.04.007

77. *Muroyama H., Saburi C., Matsui T., Eguchi K. //* Appl. Catal. A Gen. V. 443–444. P. 119–124. doi: 10.1016/J.APCATA.2012.07.031

78. Hu Z.-P., Weng C.-C., Chen C., Yuan Z.-Y. // Appl. Catal., A. V. 562. P. 49

79. Leybo D.V., Baiguzhina A.N., Muratov D.S., Arkhipov D.I., Kolesnikov E.A., Levina V.V, Kosova N.I., Kuznetsov D.V. // Int. J. Hydrog. Energy. V. 41. P. 3854

80. *Liu H., Wang H., Shen J., Sun Y., Liu Z.* // Appl. Catal. A Gen. V. 337. P. 138–147. doi: 10.1016/J.APCATA.2007.12.006

81. Nakamura I., Fujitani T. // Appl. Catal. A Gen. V. 524. P. 45–49. doi: 10.1016/ j.apcata.2016.05.020

82. *Han X., Chu W., Ni P., Luo S. Z., Zhang T. //* J. Fuel Chem. Technol. V. 35. P. 691–695. doi: 10.1016/S1872-5813(08)60004-3

83. *Hu Z.-P., Weng C.-C., Yuan G.-G., Lv X.-W., Yuan Z.-Y.* // Int. J. Hydrogen Energy. V. 43. P. 9663–9676. doi: https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.04.029

84. Zhang H., Alhamed Y.A., Kojima Y., Al-Zahrani A.A., Miyaoka H., Petrov L.A. // Int. J. Hydrog. Energy. V. 39. P. 277

85. *Meng T., Xu Q.-Q., Li Y.-T., Chang J.-L., Ren T.-Z., Yuan Z.-Y. //* J. Ind. Eng. Chem. V. 32. P. 373

86. Okura K., Okanishi T., Muroyama H., Matsui T., Eguchi K. // ChemCatChem. V. 8. P. 2988

87. Cao J.-L. // Int. J. Hydrog. Energy. V. 39. P. 5747

88. *Deng Q.F., Zhang H., Hou X.X., Ren T.Z., Yuan Z.Y.* // Int. J. Hydrogen Energy. V. 37. P. 15901–15907. doi: 10.1016/J.IJHYDENE.2012.08.069

89. *Zhao J., Deng L., Zheng W., Xu S., Yu Q., Qiu X. //* Int. J. Hydrog. Energy. V. 45. P. 12244

90. *Im Y., Muroyama H., Matsui T., Eguchi K. //* Int. J. Hydrogen Energy. V. 45. P. 26979–26988. doi: https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.07.014

91. Yi Y., Wang L., Guo Y., Sun S., Guo H. // AIChE J. V. 65. P. 691–701. doi: https:// doi.org/10.1002/aic.16479

92. Huang C., Li H., Yang J., Wang C., Hu F., Wang X., Lu Z.-H., Feng G., Zhang R. // Appl. Surf. Sci. V. 478. P. 708–716. doi: https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.01.269

93. Srifa A., Okura K., Okanishi T., Muroyama H., Matsui T., Eguchi K. // Catal. Sci. Technol. V. 6. P. 7495–7504. doi: 10.1039/c6cy01566b

94. Lee Y.-J. // Int. J. Hydrogen Energy. V. 45. P. 19181–19191. doi: https://doi. org/10.1016/j.ijhydene.2020.05.025

95. // Fuel Cells Bull. V. 2021. P. 10. doi: https://doi.org/10.1016/S1464-2859(21)00651-9

96. // Fuel Cells Bull. V. 2019. P. 11–12. doi: 10.1016/S1464-2859(19)30250-0

97. Lamb K.E., Dolan M.D., Kennedy D.F. // Int. J. Hydrogen Energy. V. 44. P. 3580–3593. doi: 10.1016/j.ijhydene.2018.12.024

98. Cha J. // Renew. Sustain. Energy Rev. V. 152. doi: 10.1016/j.rser.2021.111562

99. Yamazaki K., Matsumoto M., Kubo H., Fujitani T., Ishikawa M., Sato A. // Ind. Eng. Chem. Res. doi: 10.1021/acs.iecr.2c00565

100. *Powell M.R., Chellappa A.S., Vencill T.R.* P. 9. Online.. Available: http://oai.dtic. mil/oai/oai?verb=getRecord&metadataPrefix=html&identifier=ADA433359

101. *Chakraborty D.* // Angew. Chemie Int. Ed. V. 56. P. 8711–8715. doi: https://doi.org/10.1002/anie.201703468

102. Bank G. // Fuel Cells Bull. V. 2017. P. 12–13. doi: 10.1016/s1464-2859(17)30030-5

Перспективные направления производства и хранения водорода

Мансуров 3.^{1,2}, Даулбаев Ч.³, Султанов Ф.^{1,2,3}, Бакболат Б.¹

¹Институт проблем горения, Алматы, Казахстан ²Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан ³Назарбаев Университет, Нур-Султан, Казахстан

Аннотация

Водородная энергетика может стать решением мировых энергетических проблем, связанных в первую очередь с изменением климата и загрязнением окружающей среды. Устойчивое развитие водородной энергетики является приоритетной задачей на пути возможного выхода из глобального энергетического кризиса. Водород – чистый и возобновляемый источник энергии, используемый сегодня исключительно в виде сжатого или сжиженного газа, что препятствует его широкому применению. Хранение водорода в твердотельных системах не только увеличивает его насыпную плотность и весовую емкость, но и положительно влияет на безопасность его применения. В обзоре рассматриваются последние исследования в области применения углеродных наноматериалов для хранения водорода. Несмотря на высокую публикационную активность в этой области, возможности использования углеродных наноматериалов для хранения водорода до конца не исследованы. В обзоре также рассмотрены современные разработки в области получения и хранения водорода с использованием композитных фотокаталитических систем на основе Sr- TiO_3 и углеродных структур, обсуждаются проблемы и перспективы их будущего использования.

Ключевые слова: водород, фотокатализ, 1D материалы, электроспиннинг.

Введение

В настоящее время водород рассматривается как топливо будущего. По сравнению с углеродным топливом водород считается возобновляемым и экологически чистым источником энергии. Существуют различные способы получения водорода в промышленных масштабах. Однако все известные способы характеризуются высокой энергоемкостью, что делает невыгодным процесс получения водорода в больших масштабах. Получение водорода фотокаталитическим путем из воды вызывает большой научный интерес, так как его производство технологически просто, а продукты процесса – отходящие газы – экологически безопасны.

Использование фотокатализаторов для преобразования солнечной энергии с получением водорода представляет собой перспективный метод получения экологически чистой энергии [1, 2]. Однако применение большинства существующих фотоэлектрохимических систем, используемых на сегодняшней день для этой цели, ограничено рядом нерешенных проблем, таких как низкая эффективность разделения зарядов [3], низкая эффективность преобразования солнечного излучения, обусловленная шириной запрещенной зоны используемого полупроводника и морфологией его поверхности [4], низкая подвижность фотогенерируемых зарядов [5], а также высокой стоимостью получаемого водорода [6]. Решением данных проблем может стать создание сложных композитных многокомпонентных фотокаталитических структур, основанных на благородных [7] и переходных металлах [8–10], а также неметаллических элементах [11–13]. Совокупность прогрессивных методов получения фотокализаторов и нанотехнологии могут позволить получить новые эффективные системы для разложения воды с получением водорода.

Растущий интерес к решению технологических проблем хранения газов на основе применения новейших твердофазных материалов инициировал исследование возможности применения в качестве таких материалов наноструктурированных аллотропных форм углерода и стал стимулом для развития соответствующих технологий. Возможность заполнения внутреннего объема новых углеродных наноматериалов веществами различной природы привлекла внимание исследователей сразу же после их синтеза. Интерес к сорбционным свойствам углеродных материалов обусловлен большими возможностями создания различных технологических элементов на их основе, что определяется, прежде всего, их структурами и существенно зависит от условий синтеза.

Получение водорода путем расщепления воды с помощью фотокатализаторов на основе SrTiO₃

Оксиды металлов перовскитного типа с общей формулой ABO_3 являются потенциальными кандидатами для эффективного фотокатализа. Титанат стронция (SrTiO₃) с простой кубической структурой при комнатной температуре является известным представителем семейства перовскитов. Как и анатаз TiO₂, SrTiO₃ является полупроводником n-типа с шириной запрещенной зоны около 3.2 эВ на уровнях, благоприятных для расщепления воды. Его превосходные свойства, такие как термическая стабильность и устойчивость к окислению, позволяют использовать его для многих целей, включая солнечные элементы, датчики газа и фотокатализ. Существует несколько методов синтеза SrTiO₃: гидротермальный, сольвотермальный, расплав солей, твердофазная реакция, золь-гель и другие. Следовательно, могут быть получены различные структуры SrTiO₃. Эффективность их практического применения зависит от кристаллической структуры, размера, фазы, морфологии, свойств поверхности и т.д.

В работе [14] фотокаталитическое расщепление воды под действием солнечного света было исследовано как потенциально масштабируемое и экономически целесообразное средство получения возобновляемого водорода. Был продемонстрирован работающий на солнечной энергии реактор с расщеплением воды, использующий неподвижный фотокатализатор на основе SrTiO₃, легированного Al. Также были рассматрены ключевые вопросы конструкции реактора, связанные с увеличением его масштаба (рис. 1).



Рис. 1. Схема панельного фотореактора на основе SrTiO₃, легированного Al, для производства водорода под воздействием солнечного света [14]

Панельный реактор, заполненный слоем воды толщиной всего 1 мм, был способен к быстрому выделению в виде продукта пузырьков газа без принудительной конвекции (рис. 2). Плоскопанельный реактор с площадью светопринимающей области 1 м² сохранил внутреннюю активность фотокатализатора и достиг эффективности преобразования солнечной энергии в водород 0.4% при расщеплении воды под воздействием естественного солнечного излучения. Как показали результаты этих исследования, такие панели для расщепления воды могут служить средством для крупномасштабного производства недорогого возобновляемого водорода.



Рис. 2. Панель для фотокаталитического расщепления воды размером 1 х 1 м, содержащая листы SrTiO₃, допированные Al [14]

Группа ученых из Инстиута проблем горения (г. Алматы, Казахстан) получила фотокатализаторы в виде волокон на основе $SrTiO_3$ с добавками частиц металлов. Для исследования фотокаталитических свойств полученных волокон на основе $SrTiO_3$ была собрана экспериментальная установка, схема которой представлена на рис. 3. В реактор 5 загружалась суспензия из смеси воды, органической жидкости (метанол) и фотокатализатора на основе $SrTiO_3$ с легирующими добавками. Добавление метанола необходимо для исключения возможной рекомбинации полученных водорода и кислорода. Кислород, полученный в результате фотокаталитической реакции расщепления воды, вступает в реакцию с метанолом, образуя углекислый газ.



Рис. 3. Схема экспериментальной установки для фотокаталитического расщепления смеси «вода – органическая жидкость»

Вся система продувалась инертным газом (аргоном) для исключения присутствия воздуха во всех узлах установки. После этого реактор с фотокатализатором подвергался облучению ультрафиолетовыми лампами 4 с длиной волны излучения 320 нм. В результате фотокаталитического расщепления смеси «вода – органическая жидкость» в пробоотборнике 7 накапливался водород. Пробоотборник представлял собой объединенный сосуд, в котором под слоем запирающей жидкости находилась газообразная проба.

Для нанесения фотокаталитического покрытия на внутреннюю поверхность кварцевого реактора был приготовлен раствор следующего состава: 40 мг фотокатализатора на основе SrTiO₃ с добавками частиц металлов и 40 мл дистиллированной воды. Предварительно раствор был подвергнут обработке в течение 20 минут ультразвуком с частотой 32 кГц. После обработки раствор покапельно вводился во вращающийся фотореактор, который нагревали до температуры 80°C. Этот процесс повторяли несколько раз, после чего проводили термическую обработку фотореактора при температуре 600°C в воздушной среде в течение 30 минут. Схема процесса нанесения фотокаталитического покрытия представлена на рис. 4.



Рис. 4. Схема нанесения фотокаталитического покрытия на поверхность фотокаталитической ячейки

На фотокаталитическую активность выделения водорода при разложении водных смесей с использованием различных типов фотокатализаторов влияет ряд факторов, таких как: ширина запрещенной зоны полупроводника или всей системы в случае использования гетероструктурных типов фотокатализаторов, поверхностная морфология фотокатализаторов, мощность источника света; использование различных жертвенных реагентов (таких как метанол, глицерин), а также форма и тип фотореактора, в котором проходят окислительно-восстановительные реакции фотокаталитического процесса. Показано, что для достижения высокой эффективности фотокаталитического расщепления смеси «вода-органический спирт» на водород и кислород с использованием волокон на основе $SrTiO_3$, необходимо проводить их легирование частицами металлов, позволяющее не только сузить ширину запрещенной зоны $SrTiO_3$ (3.2 eB), но и улучшить поглощение и отражение света формируемой морфологией поверхности определенного типа [15].

Проведенные исследования показали, что значения ширины запрещенных зон фотокатализаторов на основе SrTiO₃ с добавками частиц хрома, меди и железа составляют 2.89, 2.84 и 3.11 эВ, соответственно. Установлено, что скорость фотокаталитического выделения водорода из смеси «вода–органический спирт» с использованием волокон на основе SrTiO₃ в ходе УФ облучения мощностью 40 Вт составляла 305.96 µмоль/час, для волокон на основе SrTiO₃ с добавлением частиц железа – 344.67 µмоль/час, для волокон на основе SrTiO₃ с добавлением частиц хрома – 398.93 µмоль/час и для волокон на основе SrTiO₃ с добавлением частиц меди – 420.82 µмоль/час.

Дальнейшее увеличение эффективности полученных фотокатализаторов на основе SrTiO₃ с добавками частиц металлов было достигнуто за счет применения разработанных опытных фотокаталитических ячеек для получения водорода с оптимальными параметрами режима его фотоката-
литического выделения. Основными типами таких систем являются фотокаталитические ячейки с суспендированным и иммобилизованным фотокатализатором.

Фотокаталитическая ячейка с иммобилизованным фотокатализатором представляет собой фотореактор с внутренним покрытием из полученных фотокатализаторов на основе SrTiO₃ с добавками частиц металлов. Для нанесения фотокаталитического покрытия полученные фотокатализаторы были диспергированы в дистиллированной воде, после чего полученная суспензия вводилась во вращающийся фотореактор. Вращение фотореактора при постоянном нагреве до температуры 80°С позволило равномерно распределить фотокаталитическое покрытие по всей внутренней поверхности фотореактора. Принципиальная схема и фотография данного типа фотореактора с иммобилизованным фотокаталитическим покрытием для получения водорода представлена на рис. 5.



Рис. 5. Схема (а) и фотография (б) фотокаталитической ячейки с иммобилизованным фотокатализатором

Разница в показателях преломления фотокаталитического покрытия на основе SrTiO₃ с добавками частиц металлов и кварцевой трубки приводит к разделению падающего света на два луча при попадании на внутреннюю поверхность нанесенного слоя, что увеличивает эффективность его поглощения. Свет, многократно отражаясь, возбуждает фотокатализатор, что, в свою очередь, позволяет образовывать электрон-дырочные пары, которые участвуют в реакциях окисления и восстановления. Фотокаталитические ячейки с иммобилизованным фотокатализатором имеют следующие преимущества: равномерное распределение света, высокая площадь светопоглощающей зоны фотореактора, высокая степень взаимодействия между облучением и поверхностью катализатора, а также возможность их многократного использования. Ввиду того, что основные процессы фотокаталитического разложения воды на водород и кислород представляют собой поверхностные окислительные и восстановительные реакции, увеличение активной зоны

фотореактора положительно влияет на эффективность выделения водорода [16–18]. Так, например, в работе [14] продемонстрирован реактор панельной конструкции толщиной 1 мм и площадью активной зоны 1 м² с нанесенным фотокатализатором на основе SrTiO₃, легированного алюминием. При этом квантовая эффективность такого типа реактора достигла 0.4% при облучении солнечным светом, что свидетельствует о влиянии типа фотореактора на скорость выделения водорода при фотокаталитическом разложении воды.

Фотореактор изготовлен из кварцевого стекла со следующими параметрами: толщина стенок – 3 мм, высота реактора – 120 мм, при этом диаметр реактора составляет 15 мм. Для определения толщины нанесенного слоя фотокатализатора на основе SrTiO₃ с добавками частиц металлов приготовленные растворы были также нанесены на предметные стекла, с последующим замером толщины формируемого слоя на цифровом оптическом микроскопе (KarlZanger&Sohne, Германия).

Фотокаталитическая ячейка с нанесенным слоем заполнялась водно-спиртовым раствором (15% метанола) с последующим УФ облучением четырьмя лампами мощностью 40 Вт каждая. Предварительная откачка системы до давления 98.07 кПа проводилась вакуумным насосом, после чего для создания инертной среды напускали аргон. Фотореактор был подключен напрямую к хроматографу Хромос 1000, что позволило точно проанализировать качественный и количественный составы выделяющейся газовой смеси. Зависимость скорости выделения водорода и кислорода от времени облучения для полученных фотокатализаторов, нанесенных на стенки реактора, представлена на рис. 6.



Рис. 6. Зависимость активности фотокатализаторов, нанесенных на стенки фотореактора, при разложении водно-спиртовых смесей. а – выделение водорода, б – выделение кислорода. 1 – фотокатализатор из волокон на основе SrTiO₃; 2 – фотокатализатор из волокон на основе SrTiO₃ с добавлением частиц хрома; 3 – фотокатализатор из волокон на основе SrTiO₃ с добавлением частиц железа; 4 – фотокатализатор из волокон на основе SrTiO₃ с добавлением частиц меди

Как видно из рис. 6 а, после 24 часов УФ облучения фотореакторов значение максимальной скорости выделения водорода для полученных фотокатализаторов, нанесенных на стенки фотоячеек, составляет: 560 µмоль/час для волокон на основе SrTiO₃, 833 µмоль/час для волокон на основе SrTiO₃ с добавлением частиц железа, 845 µмоль/час для волокон на основе SrTiO₃ с добавлением частиц хрома и 996 µмоль/час для волокон на основе SrTiO₃ с добавлением частиц меди. Низкая скорость выделения кислорода обусловлена использованием жертвенного реагента (метанола), который, вступая в реакцию с полученным кислородом, образует углекислый газ (рис. 6 б).

Применение фотокаталитической ячейки с иммобилизированным катализатором оказывает существенное влияние на скорость выделения водорода при разложении воды на водород и кислород под действием УФ-излучения. Высокое значение скорости выделения водорода связано в первую очередь с увеличением площади фотопоглощающей зоны, что дает высокую плотность тока при воздействии УФ-излучения. Формирование композитной фотокаталитической системы с небольшим содержанием углеродных волокон приводит к значительному улучшению скорости фотокаталитического выделения водорода под действием УФ-излучения за счет эффективного поглощения света.

Однако фотокаталитические ячейки с иммобилизированным катализатором имеют ряд недостатков, которые связаны с низкой адгезией каталитического слоя на поверхности кварцевого стекла. Как уже было отмечено выше, наличие в полученной фотокаталитической системе металлических частиц не только влияет на ширину запрещенной зоны фотокатализатора, но также позволяет добиться улучшения адгезионных свойств при нанесении фотокаталитического покрытия на кварцевое стекло, что, в свою очередь, способствует многократному использованию разработанной фотокаталитической ячейки.

В отличие от фотокаталитической ячейки с иммобилизованным фотокатализатором, фотореактор с суспендированным фотокатализатором, представляет собой ячейку, в которой катализатор, представленный в виде порошка, диспергирован в смеси «вода–органический спирт». На рис. 7 представлена схема процесса фотокаталитического разложения воды с использованием данного типа фотореактора и его фотография.





Рис. 7. Схема (а) и фотография (б) фотокаталитической ячейки с суспендированным фотокатализатором

Характерной особенностью данного типа фотокаталитической ячейки является простота конструкции, химическая и механическая стабильность. При использовании фотокаталитической ячейки с суспендированным катализатором квантовая эффективность, абсорбционные свойства и интенсивность облучения определяют скорость прохождения реакции разложения воды на водород и кислород, т. е. определяют эффективность фотокаталитического выделения водорода. Несмотря на то что конструкция фотокаталитической ячейки с суспендированным фотокатализатором обеспечивает высокую степень загрузки катализатора и имеет простую конструкцию, она имеет ряд недостатков, препятствующих их широкому использованию. В первую очередь они связаны с тем, что большая часть УФ-излучения рассеивается и поглощается водно-спиртовым раствором, что снижает эффективность выделения водорода. Во-вторых, такой тип фотореактора не позволяет многократно использовать фотокаталитическую систему, так как после одного цикла требуется отделение фотокатализатора от раствора, что является дорогостоящим и трудоемким процессом.

Для определения эффективности выделения водорода с применением фотокаталитической ячейки с суспендированным катализатором был приготовлен водно-спиртовой раствор с добавлением фотокатализатора (0.25 г), который был подвергнут ультразвуковой обработке в течение 30 минут для интенсификации процессов его гомогенизации и диспергирования. После этого проводилось УФ-облучение фотокаталитической ячейки при мощности потока излучения 40 Вт. Зависимость скорости выделения водорода и кислорода от времени облучения для ячейки с суспендированным фотокатализатором представлена на рис. 8.



Рис. 8. Зависимость активности суспендированных в ячейке фотокатализаторов от времени облучения при разложении водно-спиртовых смесей: а – выделение водорода; б – выделение кислорода. 1 – фотокатализатор из волокон на основе SrTiO₃; 2 – фотокатализатор из волокон на основе SrTiO₃ с добавлением частиц хрома; 3 – фотокатализатор из волокон на основе SrTiO₃ с добавлением частиц железа; 4 – фотокатализатор из волокон на основе SrTiO₃ с добавлением частиц железа; 4 – фотокатализатор из волокон на основе SrTiO₃ с добавлением частиц железа; 4 – фотокатализатор из волокон на основе SrTiO₃ с добавлением частиц железа; 4 – фотокатализатор из волокон на основе SrTiO₃ с добавлением частиц меди.

Как видно из рис. 8 а, значение максимальной скорости выделения водорода при использовании ячейки с суспендированными фотокатализаторами после 24 часов обработки УФ-излучением составляет: 310 µмоль/час для волокон на основе SrTiO₃, 364 μ моль/час для волокон на основе SrTiO₃ с добавлением частиц железа, 403,5 μ моль/час для волокон на основе SrTiO₃ с добавлением частиц хрома и 432.1 μ моль/час для волокон на основе SrTiO₃ с добавлением частиц меди. Полученные результаты свидетельствуют о влиянии типа фотокаталитической ячейки на эффективность выделения водорода при разложении воды под действием УФ-излучения. Установлено, что скорость выделения водорода для фотокаталитической ячейкой с суспендированным фотокатализатором приблизительно в два раза меньше по сравнению со скоростью выделения водорода для фотореактора с иммобилизированным фотокатализатором при одинаковых параметрах эксперимента. Полученные результаты показали, что использование фотокаталитической системы с суспендированным фотокатализатором приводит к резкому снижению эффективности поглощения света, что оказывает прямое влияние на образование фотоиндуцированных зарядов. Однако, как и в случае с фотокатилитической ячейкой с иммобилизованным фотокатализатором, существующие типы фотореакторов пока малопригодны для широкомасштабного производства водорода.

Проведенный сравнительный анализ различных фотокаталитических систем показал, что для возможного использования фотокатализаторов в промышленном производстве водорода необходима разработка новых или усовершенствование существующих фотокаталитических систем с учетом указанных ниже требований. Во-первых, для достижения максимального поглощения света ширина запрещенной зоны фотокатализатора должна быть сравнима с энергией фотонов в видимой области спектра солнечного света (2.0-2.4 эВ). При этом минимальная ширина запрещенной зоны, термодинамически необходимая для возбуждения окислительно-восстановительных реакции, составляет 1.23 эВ. Более того, ввиду энергетических потерь, вызванных рекомбинацией электронов и дырок, изменением энтропии, кинетических потерь и т.д., минимальная энергия фотонов должна быть выше 1.23 эв [19]. Во-вторых, дно зоны проводимости должно иметь более отрицательный потенциал, чем потенциал восстановления H^+ до H_2 (0 В при рН 0), тогда как верхняя часть валентных зон должна быть позиционирована более положительно, чем потенциал окисления от H_2O до O_2 (1.23 В при рН 0), что положительно влияет на эффективность окисления кислорода и восстановления водорода, обеспечивая беспрепятственную транспортировку электронов и дырок [20]. В-третьих, фотокатализаторы должны иметь высокую степень кристалличности для снижения числа рекомбинаций электрондырочных пар и обеспечения их высокой подвижности [21]. В-четвертых, для эффективного разделения воды на водород и кислород фотокатализатор должен быть устойчивым к водной среде, температуре и к кислотно-щелочным растворам. При этом для эффективного разделения воды на водород и кислород фотокатализатор должен обладать высокой удельной площадью поверхности, что способствует свободной диффузии молекул воды. С другой стороны, уменьшение размеров частиц позволяет эффективно переносить электроны и дырки к поверхности фотокатализатора [22, 23]. В-пятых, необходимы исследования в области получения и улучшения фотореакторов с иммобилизированным катализатором, требуются улучшения

адгезионных свойств с учетом типа фотокатализатора. И наконец, с экономической точки зрения основными трудностями практического применения фотокатализаторов являются фотокоррозия, использование дорогостоящих полупроводниковых материалов и низкая стабильность при многократном использовании, что приводит к высокой рыночной стоимости водорода.

Хранение водорода в углеродных наноструктурах

При анализе методов хранения водорода рассматривают два основных показателя: гравиметрическую плотность хранимого водорода (отношение массы водорода, удерживаемого материалом, к общей массе водорода и самого материала) и насыпную плотность хранимого водорода (массу водорода, удерживаемого в единице объема системы) [24–26]. Сегодня для хранения водорода активно используется ряд пористых наноматериалов, таких как нанотрубки, наностержни и нанопроволока. Особое внимание следует уделить углеродным наноматериалам, которые представляют большой интерес для хранения водорода из-за их низкой массовой плотности и высокой удельной поверхности. Углеродные нанотрубки [27–30], графен [31, 32], фуллерены и многие другие наноразмерные материалы исследуются на предмет возможности их использования для эффективного хранения водорода. В свою очередь, металлоорганические каркасы также представляют интерес для хранения водорода благодаря контролируемому размеру пор и структурной стабильности [33–35]. Еще одним классом материалов, представляющих интерес с точки зрения возможного применения в области хранения водорода, являются гидриды металлов [36–40]. Особенностью этого класса наноматериалов является высокая емкость хранения водорода при низких давлениях.

На сегодняшний день хранение водорода возможно тремя способами: в газообразном виде (компримированный водород), в виде жидкости (сжиженный водород) и в твердом состоянии (различные носители) [41, 42]. Несомненно, хранение водорода в твердом носителе является энергетически и экономически предпочтительным вариантом [43]. Основные варианты твердотельного хранения водорода основаны на физсорбции (хранение в виде молекулярного водорода) и хемосорбции (в виде атомарного водорода). В основе физсорбции лежат силы Ван-дер-Ваальса, поэтому энергия адсорбции для такого механизма чрезвычайно мала и, согласно правилу Чахина [44], чем больше удельная поверхность материала, тем выше эффективность адсорбции водорода. В отличие от физической сорбции хемосорбция предполагает образование связей водорода с элементами сорбента, поэтому при адсорбции могут образовываться металлические, ковалентные и ионные типы связи. Этот механизм позволяет значительно увеличить объемную плотность водорода. Сравнительные анализы показывают, что на основе этого механизма 1 кг водорода можно хранить в объеме до 8 литров в зависимости от типа материала. В отличие от других способов хранения водорода, твердотельное хранение не требует колоссальных затрат энергии и низких температур, однако разработка и подбор эффективных для этого материалов – чрезвычайно сложная задача.

Первые работы по исследованию сорбции новыми углеродными наноматериалами проводились при низких температурах, однако получить желательные параметры для создания эффективных систем хранения и транспортировки водорода не удалось [45]. Углеродный материал, исследованный в одной из первых работ при комнатной температуре [46], был получен электродуговым методом и состоял на 80% из аморфного углерода, содержащего 7–14 пучков однослойных нанотрубок диаметром 12Å и 20% частиц катализатора (Со). Исследования проводились при давлениях 2.5-30 МПа и температурах от 293 К до 90 К. Данный материал адсорбирует в пересчете на чистые нанотрубки 5-10 мас.% H₂, причем водород десорбируется из нанотрубок и активированного угля при температуре 133 К. Однако после термообработки образца, открывающей торцы нанотрубок, на кривой термодесорбции наблюдается второй пик выделения водорода при температуре 290 К. Обычно его объясняют выделением водорода из внутреннего канала углеродных нанотрубок (УНТ), образовавшегося там в результате проникновения молекул Н₂ через открытые торцы. Высокотемпературный пик не наблюдается при десорбции водорода из активированного угля или фуллереновой сажи. Авторы считают, что основное количество «высокотемпературного» водорода находится именно внутри УНТ, а «низкотемпературный» водород адсорбируется на аморфном углероде и на внешней поверхности УНТ, а также в пространстве между трубками. Авторы пишут, что полученные ими результаты указывают на возможность создания, в соответствии со стандартом, адсорбата из углеродного материала, который будет наполняться при высоких давлениях и температурах.

В работе [47] нанотрубки были синтезированы электродуговым методом в присутствии водорода и катализаторов – никеля, кобальта и железа. Содержание одностенных нанотрубок в полученном углеродном материале составило 60%, средняя длина нанотрубок – 1.85 нм, диаметр пучков 20. После обработки образцов, включающей их прогрев при 770 К, количество адсорбированного водорода (99.9999 % чистоты) при комнатной температуре и давлении водорода 10 МПа составляло 4.2 % масс. H₂, что соответствует отношению H/C = ~0.52. До 78% водорода десорбировалось при нормальных условиях. Оставшийся водород (от 0.52 до 0.95 масс. % для разных образцов) десорбировался при нагревании образца до 423 К.

Количество водорода, поглощаемое УНТ диаметром 50–100 нм, синтезированными при плазменном разложении углеродных нановолокон, при комнатной температуре и давлении в 1 Мпа, составляет 5–7 % масс. Н₂. Обработка, которая включала прогрев образцов до 573 К и удаление металлических частиц, позволила повысить водородсорбционную способность нанотрубки до 13% [48].

Большинство экспериментов проводятся при высоких и сверхвысоких давлениях газа, необходимых для того, чтобы обеспечить проникновение молекул водорода в мельчайшие поры и полости в углеродных структурах, размер которых соизмерим с диаметром молекулы водорода. Альтернативный путь решения этой задачи связан с использованием электрохимических процессов: проникновение молекул в поры обеспечивается за счет воздействия электрического поля на заряженную частицу. Взаимодействие газа с

поверхностью проводящего электрода приводит к образованию молекулы или атома водорода вблизи этой поверхности. Такой подход демонстрирует работа [49], в которой осуществлено обратимое заполнение многослойными УНТ (внешний диаметр пучков от 10 до 12 нм, внутренний 5–7 нм, расстояние между стенками 0.34 нм) атомарным водородом в результате электролиза воды. Для закрытых нанотрубок наибольшее значение сорбционной емкости составило 0.1 масс. % H_2 , для нанотрубок, подвергнутых предварительной термообработке, – 0.27 масс. % H_2 . Однако, как показано в эксперименте, примерно около 40% сорбированного таким образом водорода в течение короткого времени самопроизвольно покидает образец, что свидетельствует в пользу физической сорбции водорода графитовыми структурами при нормальных условиях.

Графитовые нановолокна (ГНВ), обладающие развитой системой упорядоченных плоских щелей с большим количеством открытых краев, имеют идеальную конфигурацию для адсорбции водорода. Причем примерно 2/3 поглощаемого этими структурами водорода может быть легко извлечено обратимым образом. Однако опубликованных данных для ГНВ существенно меньше.

Самые высокие показатели сорбционной емкости были получены в работе [50]. Авторы изучали графитовые нановолокна, полученные каталитическим пиролизом углеродсодержащих газов на наночастицах металлического катализатора (железо, никель, медь). Приготовленные образцы ГНВ длиной 10–100 мкм и сечением 3–50 нм относятся к типу параллельно пластинчатых или конусно-слоистых структур, в которых расстояние между графеновыми листами равно 0.337 нм. Воспроизвести данный эксперимент не удалось.

В работе [51], целью которой была проверка данных [50], параллельно изучались сорбционные способности высокопористых активированных углей и комплекса ГНВ, синтезированных в присутствии катализатора. Величина адсорбции водорода активированным углем, измеренная при 296 К и давлении водорода 12 МПа, составила 1.6 масс. % H₂, что соответствует значению сорбции для активированных углей 1.63 масс. % H₂ из работы [50].

Исследованы также водородсорбционные свойства допированного литием и калием углеродного материала, приготовленного каталитическим разложением метана и содержащего после удаления катализатора до 90 % ГНВ с наружным диаметром 25–30 нм. Структура материала либо поперечнослоистая, либо конусно-слоистая. Поскольку материал представляет собой свернутые в виде усеченных конусов графеновые листы, авторы работы [52] называют его УНТ. Однако в соответствии с принятой терминологией его следует отнести к графитовым нановолокнам. Допирование литием и калием при отношении Li(K)/C = ~1/15 происходило в условиях твердофазной реакции между ГНВ и Li(K)–содержащими соединениями – карбонатами и нитратами. Поглощение водорода достигает при 653 К 20 масс. % для Li-ГНВ, а при комнатной температуре 14 масс. % для K-ГНВ, что соответствует 160 и 112 кг H₂/м³. Циклическая адсорбция-десорбция H₂ ведет к незначительной потере сорбционной способности материала. Образцы, допированные Li, обладают большей химической стабильностью при обычных условиях. Авторы также исследовали сорбцию водорода графитом, допированным Li и K, которая составила соответственно 20 и 14 масс. % H₂ при температуре 473–673 K и давлении 0,1 МПа. Измеренное авторами значение водородсорбционной емкости чистого графитового нановолокна составило всего 0.4 масс. % H₂. Высокую сорбционную способность Li(K) ГНВ образцов авторы работы связывают, во-первых, со слоистой структурой и относительно большим межплоскостным расстоянием (0.347 нм) между низкоразмерными (порядка 50 нм) графеновыми листами в ГНВ, и, во-вторых, с присутствием катализатора – щелочного металла, без которого поглощение водорода резко уменьшается [53].

Для объяснения высокой сорбции водорода допированными структурами ГНВ авторы рассмотрели возможность диссоциативного гидрирования углеродного сорбента, в котором атомы щелочного металла являются каталитически активными центрами. Эта гипотеза основана на том, что в инфракрасном спектре (ИК) обработанном водородом образца Li-ГНВ появляется полоса частот, характерная для колебаний связи Li-H (1420 см⁻¹). В исследуемом интервале температур (473-673 К) интенсивность этой полосы растет с ростом поглощения водорода нановолокном. Образующиеся при диссоциации атомы водорода присоединяются к атомам углерода графеновой поверхности. Появление поглощения в области валентных колебаний С-Н подтверждает этот механизм сорбции водорода в Li(К) допированных системах при высоких температурах. Повышение температуры приводит к десорбции водорода и соответственно исчезновению полос С-Н. На основании данного эксперимента сделан вывод о том, что при достаточно высокой температуре процесс хемосорбции имеет место в углеродных наноматериалах, допированных щелочными металлами, и обеспечивает возможность хранения водорода при высоких температурах [53].

Признавая качественные результаты этой работы, автор статьи [54] указал, что на эти результаты влияет присутствие влаги в использованном водороде. В частности, сравнительные эксперименты по поглощению чистого (99.9999 %) абсолютно сухого и влажного водорода ГНВ (образцы допировались щелочными металлами по методике [52]) показали, что для Li-ГНВ величины адсорбции составляют от 2 до 12 масс. % H₂ соответственно. Такие большие различия могут быть объяснены образованием во влажной атмосфере гидроксидов и гидратов щелочных металлов.

Как и для УНТ, при сорбции газов ГНВ большое значение имеет предварительная термическая обработка образцов [55]. ГНВ, синтезированные путем каталитического пиролиза СО в присутствии Co/La₂O₃ при предварительном прогреве до 1073 К, поглощают водород на 0.25 % массы образца больше, чем при прогреве до 673 К. В то же время графит при идентичных условиях является совершенно инертным. Также было показано, что предварительная двукратная обработка образцов, такая как механохимическая обработка (30 мин.), травление (H₂SO₄), промывание водой, высушивание (373 К в течение 2 ч) и прокаливание (823 К в течение 1 ч), приводит к увеличению удельной поверхности углеродного нановолокна. Обработанный таким способом образец показал стабильное значение водородсорбционной емкости – 5.15 масс. % H_2 [55]. Другие образцы нановолокон, подвергнутые менее тщательной обработке, дают значения гораздо ниже – 1.16 масс. % H_2 .

Графитовое волокно, полученное пиролизом ацетилена и этилена при температуре 873 К, в присутствии Ni поглощает до 10 масс. % H_2 [57]. Изотерма адсорбции при T = 300 К и давлении водорода от 0 до 12 МПа демонстрирует, что при 8 МПа наступает насыщение до этого предельного значения. Обобщенные данные по водородсорбционной емкости ГНВ представлены в табл. 1.

	N/ 11	T 14	
Материал	Максимальная емкость, масс. % Н ₂	I, K	P _{H2} , MIIa
ГНВ	11.26–67.55	298	12
ГНВ	1.1–1.25	296	12
ГНВ	0.4	298–773	0.1
К-ГНВ	14	473–673	0.1
Li-FHB	200	473–673	0.1
	12		
ГНВ	5.15	293	10
ГНВ	12.38	393	0.9
	12.82		0.7
	10.03		0.75
	10.1		1.52
ГНВ	4–5.7	300	10
ГНВ	10	300	8-12
ГНВ	17	300	8
ГНВ	1.3	300	6

Таблица 1. Сорбционные характеристики углеродных нановолокон [22]

Вопрос о том, являются ли углеродные наноструктуры подходящими объектами для создания водородного аккумулятора, и как скоро удастся это сделать, еще не решен. Как видно из табл. 1, ряд экспериментов дает вполне оптимистичные ответы, другие - опровергают саму эту возможность. Результаты экспериментов с углеродными наноматериалами сильно зависят от технологии предварительной обработки образцов. Наибольшей проблемой является выбор оптимальных процессов их синтеза, очистки, термообработки, а также устойчивость образцов и отсутствие общепринятой системы классификации. Отметим также отсутствие на сегодняшний день полномасштабных экспериментов по графитовым нановолокнам (в отличие от нанотрубок), в которых были бы получены изотермы адсорбции в широком диапазоне температур и давлений. Тем не менее на основании проведенных экспериментов можно сказать, что и нанотрубки и нановолокна характеризуются действительно высокой водородсорбционной емкостью, и «решение проблемы требует нетривиального подхода как к технологии получения наноструктур, так и к способам их заполнения молекулярным водородом».

Список литературы

1. *Lin Z., Du C., Yan B., Yang G.* Two-dimensional amorphous CoO photocatalyst for efficient overall water splitting with high stability // Journal of Catalysis. 2019. 372. P. 299–310. https://doi.org/10.1016/j.jcat.2019.03.025.

2. *Li Y., Tsang S.C.E.* Recent progress and strategies for enhancing photocatalytic water splitting // Materials Today Sustainability. 2020. 9. P. 100032. https://doi.org/10.1016/j. mtsust.2020.100032.

3. *Hisatomi T., Domen K.* Progress in the demonstration and understanding of water splitting using particulate photocatalysts // Current Opinion in Electrochemistry. 2017. 2. P. 148–154. https://doi.org/10.1016/j.coelec.2017.04.005.

4. Zhao Y., Zhang S., Shi R., Waterhouse G.I.N., Tang J., Zhang T. Two-dimensional photocatalyst design: A critical review of recent experimental and computational advances // Materials Today. 2020. 34. P. 78–91. https://doi.org/10.1016/j.mattod.2019.10.022.

5. *Gupta N.M.* Factors affecting the efficiency of a water splitting photocatalyst: A perspective // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2017. 71. P. 585–601. https:// doi.org/10.1016/j.rser.2016.12.086.

6. *Hitam C.N.C., Jalil A.A.* A review on exploration of Fe2O3 photocatalyst towards degradation of dyes and organic contaminants // Journal of Environmental Management. 2020. 258. P. 110050. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.110050.

7. *Kavitha R., Nithya P.M., Girish Kumar S.* Noble metal deposited graphitic carbon nitride based heterojunction photocatalysts // Applied Surface Science. 2020. 508. P. 145142. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.145142.

8. Zou Z., Ye J., Abe R., Sayama K., Arakawa H. 29 Effect of 3d transition-metal (M) doping in In1-xMx TaO4 photocatalysts on water splitting under visible light irradiation // in: Studies in Surface Science and Catalysis, Elsevier. 2003. P. 165–168. https://doi. org/10.1016/S0167-2991(03)80186-6.

9. Rosman N.N., Yunus R.M., Minggu L.J., Arifin K., Salehmin M.N.I., Mohamed M.A., Kassim M.B. Photocatalytic properties of two-dimensional graphene and layered transition-metal dichalcogenides based photocatalyst for photoelectrochemical hydrogen generation: An overview // International Journal of Hydrogen Energy. 2018. 43. P. 18925–18945. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.08.126.

10. *Ragupathi V., Raja M.A., Panigrahi P., Subramaniam N.G.* CuO/g-C3N4 nanocomposite as promising photocatalyst for photoelectrochemical water splitting // Optik. 2020. 208. P. 164569. https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2020.164569.

11. *Bellamkonda S., Thangavel N., Hafeez H.Y., Neppolian B., Rao G.R.* Highly active and stable multi-walled carbon nanotubes-graphene-TiO2 nanohybrid: An efficient non-noble metal photocatalyst for water splitting // Catalysis Today. 2019. 321–322. P. 120–127. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.10.023.

12. Fang X., Song J., Pu T., Wang C., Yin C., Wang J., Kang S., Shi H., Zuo Y., Wang Y., Cui L. Graphitic carbon nitride-stabilized CdS@CoS nanorods: An efficient visiblelight-driven photocatalyst for hydrogen evolution with enhanced photo-corrosion resistance // International Journal of Hydrogen Energy. 2017. 42. P. 28183–28192. https://doi. org/10.1016/j.ijhydene.2017.09.075.

13. *Islam A., Teo S.H., Awual Md.R., Taufiq-Yap Y.H.* Assessment of clean H2 energy production from water using novel silicon photocatalyst // Journal of Cleaner Production. 2020. 244. P. 118805. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.118805.

14. Goto Y., Hisatomi T., Wang Q., Higashi T., Ishikiriyama K., Maeda T., Sakata Y., Okunaka S., Tokudome H., Katayama M., Akiyama S., Nishiyama H., Inoue Y., Takewaki T., Setoyama T., Minegishi T., Takata T., Yamada T., Domen K. A Particulate Photocata-

lyst Water-Splitting Panel for Large-Scale Solar Hydrogen Generation // Joule. 2018. 2. P. 509–520. https://doi.org/10.1016/j.joule.2017.12.009.

15. Султанов Ф., Мансуров З., Даулбаев Ч., Бакболат Б., Койбагаров М. Разработка и создание эффективных трехмерных нанопористых фотокаталитических покрытий для производства водорода // Институт проблем горения. Алматы. 2019.

16. *Alves S.A., Goulart L.A., Mascaro L.H.* A novel WO3/MoS2 photocatalyst applied to the decolorization of the textile dye Reactive Blue 198 // J Solid State Electrochem. 2018.22. P. 1449–1458. https://doi.org/10.1007/s10008-017-3771-4.

17. Sultanov F., Daulbayev C., Bakbolat B., Daulbayev O., Bigaj M., Mansurov Z., Kuterbekov K., Bekmyrza K. Aligned composite SrTiO3/PAN fibers as 1D photocatalyst obtained by electrospinning method // Chemical Physics Letters. 2019. 737. P. 136821. https://doi.org/10.1016/j.cplett.2019.136821.

18. Akbari A., Sabouri Z., Hosseini H.A., Hashemzadeh A., Khatami M., Darroudi M. Effect of nickel oxide nanoparticles as a photocatalyst in dyes degradation and evaluation of effective parameters in their removal from aqueous environments // Inorganic Chemistry Communications. 2020. 115. P. 107867. https://doi.org/10.1016/j.inoche.2020.107867.

19. *Li R*. Latest progress in hydrogen production from solar water splitting via photocatalysis, photoelectrochemical, and photovoltaic-photoelectrochemical solutions // Chinese Journal of Catalysis. 2017. 38. P. 5–12. https://doi.org/10.1016/S1872-2067(16)62552-4.

20. *Fadlallah M.M.* Magnetic, electronic, optical, and photocatalytic properties of nonmetal- and halogen-doped anatase TiO 2 nanotubes // Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures. 2017. 89. P. 50–56. https://doi.org/10.1016/j.physe.2017.02.003.

21. *Lianos P.* Review of recent trends in photoelectrocatalytic conversion of solar energy to electricity and hydrogen // Applied Catalysis B: Environmental. 2017. 210. P. 235–254. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.03.067.

22. Bakbolat B., Daulbayev C., Sultanov F., Beissenov R., Umirzakov A., Mereke A., Bekbaev A., Chuprakov I. Recent Developments of TiO2-Based Photocatalysis in the Hydrogen Evolution and Photodegradation: A Review // Nanomaterials. 2020. 10. P. 1790. https://doi.org/10.3390/nano10091790.

23. Sultanov F., Daulbayev C., Azat S., Kuterbekov K., Bekmyrza K., Bakbolat B., Bigaj M., Mansurov Z. Influence of Metal Oxide Particles on Bandgap of 1D Photocatalysts Based on SrTiO3/PAN Fibers // Nanomaterials. 2020. 10. P. 1734. https://doi. org/10.3390/nano10091734.

24. *Suyetin M.* Rht-MOFs with triptycene-modified linkers for balanced gravimetric/ volumetric hydrogen storage: A molecular simulation study // International Journal of Hydrogen Energy. 2017. 42. P. 3114–3121. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.01.062.

25. *K A., Pillai N.G., K V S.S., Chauhan P.K., Sujith R., Rhee K.Y., A A.* Enhanced isosteric heat of adsorption and gravimetric storage density of hydrogen in GNP incorporated Cu based core-shell metal-organic framework // International Journal of Hydrogen Energy. 2020. 45. P. 33818–33831. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.09.137.

26. *Liu M., Zhao S., Xiao X., Chen M., Sun C., Yao Z., Hu Z., Chen L.* Novel 1D carbon nanotubes uniformly wrapped nanoscale MgH2 for efficient hydrogen storage cycling performances with extreme high gravimetric and volumetric capacities // Nano Energy. 2019. 61. P. 540–549. https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2019.04.094.

27. *Li Y., Liu H.* Grand canonical Monte Carlo simulation on the hydrogen storage behaviors of the cup-stacked carbon nanotubes at room temperature // International Journal of Hydrogen Energy. 2021. 46. P. 6623–6631. https://doi.org/10.1016/j. ijhydene.2020.11.139.

28. Zhao Z., Zhu Z., Wang F., Li S., Bao X., Zhang L., Lin S., Yang Y. Bimetallic carbides embedded in heteroatom-doped carbon nanotubes for efficient electrocatalytic

hydrogen evolution reaction and high-performance lithium storage // Chemical Engineering Journal. 2021. 415. P. 128885. https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.128885.

29. Lu X., Zhang L., Yu H., Lu Z., He J., Zheng J., Wu F., Chen L. Achieving superior hydrogen storage properties of MgH2 by the effect of TiFe and carbon nano-tubes // Chemical Engineering Journal. 2021. 422. P. 130101. https://doi.org/10.1016/j. cej.2021.130101.

30. Sultanov F., Bakbolat B., Mansurov Z., Pei S.-S., Ebrahim R., Daulbayev C., Urazgaliyeva A., Tulepov M. Spongy Structures Coated with Carbon Nanomaterialsfor Efficient Oil/Water Separation // Eurasian Chem. Tech. J. 2017. 19. P. 127. https://doi. org/10.18321/ectj286.

31. *Kag D., Luhadiya N., Patil N.D., Kundalwal S.I.* Strain and defect engineering of graphene for hydrogen storage via atomistic modelling // International Journal of Hydrogen Energy. 2021. S0360319921014476. https://doi.org/10.1016/j. ijhydene.2021.04.098.

32. *Öztürk Z*. Lithium decoration characteristics for hydrogen storage enhancement in novel periodic porous graphene frameworks // International Journal of Hydrogen Energy. 2021. 46. P. 11804–11814. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.01.073.

33. *Qingrong Z., Weidong Z., Xuan Z., Mengbo W., Shengping L.* Evaluation of the effects of heat conducting enhancement measures on MOFs hydrogen storage system for ship's propulsion plant // International Journal of Hydrogen Energy. 2021. 46. P. 18412–18422. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.02.210.

34. *Prasetyo N., Pambudi F.I.* Toward hydrogen storage material in fluorinated zirconium metal-organic framework (MOF-801): A periodic density functional theory (DFT) study of fluorination and adsorption // International Journal of Hydrogen Energy. 2021. 46. P. 4222–4228. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.10.222.

35. *Huang T., Huang X., Hu C., Wang J., Liu H., Xu H., Sun F., Ma Z., Zou J., Ding W.* MOF-derived Ni nanoparticles dispersed on monolayer MXene as catalyst for improved hydrogen storage kinetics of MgH // Chemical Engineering Journal. 2020. P. 127851. https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127851.

36. Tarasov B.P., Fursikov P.V., Volodin A.A., Bocharnikov M.S., Shimkus Y.Y., Kashin A.M., Yartys V.A., Chidziva S., Pasupathi S., Lototskyy M.V. Metal hydride hydrogen storage and compression systems for energy storage technologies // International Journal of Hydrogen Energy. 2021. 46. P. 13647–13657. https://doi.org/10.1016/j. ijhydene.2020.07.085.

37. *Wang C.-S., Brinkerhoff J.* Is there a general time scale for hydrogen storage with metal hydrides or activated carbon? // International Journal of Hydrogen Energy. 2021. 46. P. 12031–12034. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.01.067.

38. Yartys V.A., Lototskyy M.V., Linkov V., Pasupathi S., Davids M.W., Tolj I., Radica G., Denys R.V., Eriksen J., Taube K., von Colbe J.B., Capurso G., Dornheim M., Smith F., Mathebula D., Swanepoel D., Suwarno S. HYDRIDE4MOBILITY: An EU HORIZON 2020 project on hydrogen powered fuel cell utility vehicles using metal hydrides in hydrogen storage and refuelling systems // International Journal of Hydrogen Energy. 2021. S0360319921003608. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.01.190.

39. *Eisapour A.H., Eisapour M., Talebizadehsardari P., Walker G.S.* An innovative multi-zone configuration to enhance the charging process of magnesium based metal hydride hydrogen storage tank // Journal of Energy Storage. 2021. 36. P. 102443. https://doi.org/10.1016/j.est.2021.102443.

40. Urunkar R.U., Patil S.D. Enhancement of heat and mass transfer characteristics of metal hydride reactor for hydrogen storage using various nanofluids, International Journal of Hydrogen Energy. 2021. S0360319921010016. https://doi.org/10.1016/j. ijhydene.2021.03.090.

41. *Kariya N., Fukuoka A., Utagawa T., Sakuramoto M., Goto Y., Ichikawa M.* Efficient hydrogen production using cyclohexane and decalin by pulse-spray mode reactor with Pt catalysts // Applied Catalysis A: General. 2003. 247. P. 247–259. https://doi. org/10.1016/S0926-860X(03)00104-2.

42. *Fakiolu E*. A review of hydrogen storage systems based on boron and its compounds // International Journal of Hydrogen Energy. 2004. 29. P. 1371–1376. https://doi. org/10.1016/j.ijhydene.2003.12.010.

43. *Chen Z., Ma Z., Zheng J., Li X., Akiba E., Li H.-W.* Perspectives and challenges of hydrogen storage in solid-state hydrides // Chinese Journal of Chemical Engineering. 2021. 29. P. 1–12. https://doi.org/10.1016/j.cjche.2020.08.024.

44. *Bénard P.* Modeling of adsorption storage of hydrogen on activated carbons // International Journal of Hydrogen Energy. 2001. 26. P. 849–855. https://doi.org/10.1016/ S0360-3199(01)00018-0.

45. *Dillon A.C., Heben M.J.* Hydrogen storage using carbon adsorbents: past, present and future: // Appl Phys A. 2001. 72. P. 133–142. https://doi.org/10.1007/s003390100788.

46. Dillon A.C., Jones K.M., Bekkedahl T.A., Kiang C.H., Bethune D.S., Heben M.J. Storage of hydrogen in single-walled carbon nanotubes // Nature. 1997. 386. P. 377–379. https://doi.org/10.1038/386377a0.

47. *Liu C., Fan Y.Y., Liu M., Cong H.T., Cheng H.M., Dresselhaus M.S.* Hydrogen Storage in Single-Walled Carbon Nanotubes at Room Temperature // Science. 1999. 286. P. 1127–1129. https://doi.org/10.1126/science.286.5442.1127.

48. *Chen Y., Shaw D.T., Bai X.D., Wang E.G., Lund C., Lu W.M., Chung D.D.L.* Hydrogen storage in aligned carbon nanotubes // Appl. Phys. Lett. 2001. 78. P. 2128–2130. https://doi.org/10.1063/1.1341224.

49. *Chen X.* Electrochemical hydrogen storage of carbon nanotubes and carbon nanofibers // International Journal of Hydrogen Energy. 2004. 29. P. 743–748. https://doi. org/10.1016/j.ijhydene.2003.08.010.

50. Lueking A.D., Yang R.T., Rodriguez N.M., Baker R.T.K. Hydrogen Storage in Graphite Nanofibers: Effect of Synthesis Catalyst and Pretreatment Conditions // Langmuir. 2004. 20. P. 714–721. https://doi.org/10.1021/la0349875.

51. *Ströbel R., Jörissen L., Schliermann T., Trapp V., Schütz W., Bohmhammel K., Wolf G., Garche J.* Hydrogen adsorption on carbon materials // Journal of Power Sources. 1999. 84. P. 221–224. https://doi.org/10.1016/S0378-7753(99)00320-1.

52. *Chen P., Wu X., Lin J., Tan K.L.* High H₂ Uptake by Alkali-Doped Carbon Nanotubes Under Ambient Pressure and Moderate Temperatures // Science. 1999. 285. P. 91– 93. https://doi.org/10.1126/science.285.5424.91.

53. *Liu C., Yang Q.H., Tong Y., Cong H.T., Cheng H.M.* Volumetric hydrogen storage in single-walled carbon nanotubes // Appl. Phys. Lett. 2002. 80. P. 2389–2391. https://doi. org/10.1063/1.1466517.

54. *Yang R.T.* Hydrogen storage by alkali-doped carbon nanotubes-revisited // Carbon. 2000. 38. P. 623–626. https://doi.org/10.1016/S0008-6223(99)00273-0.

55. *Wu X*. Hydrogen uptake by carbon nanotubes // International Journal of Hydrogen Energy. 2000. 25. P. 261–265. https://doi.org/10.1016/S0360-3199(99)00037-3.

56. Fan Y.-Y., Liao B., Liu M., Wei Y.-L., Lu M.-Q., Cheng H.-M. Hydrogen uptake in vapor-grown carbon nanofibers // Carbon. 1999. 37. P. 1649–1652. https://doi. org/10.1016/S0008-6223(99)00165-7.

57. *Gupta B.* Synthesis and hydrogenation behaviour of graphitic nanofibres, International Journal of Hydrogen Energy. 2000. 25. P. 825–830. https://doi.org/10.1016/S0360-3199(99)00104-4.

Фотокаталитическое получение водорода из водных растворов, содержащих компоненты биомассы

Потапенко К.О., Куренкова А.Ю., Козлова Е.А.*

ФГБУН ФИЦ «Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН», просп. Акад. Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090 Россия *e-mail: kozlova@catalysis.ru

Фотокаталитическое получение водорода в последнее время привлекает большой интерес исследователей в России и в мире благодаря возможности преобразования световой энергии в энергию химических связей. В будущем это позволит перейти на альтернативные источники энергии с использованием только возобновляемых компонентов: солнечного излучения, воды и биомассы. В настоящее время наиболее распространенными фотокатализаторами являются материалы на основе диоксида титана, основным недостатком которых является поглощение излучения лишь УФ-диапазона, тогда как более перспективным выглядит использование видимого света. Перспективными фотокатализаторами, функционирующими под действием видимого света, являются сульфид кадмия и материалы на его основе, такие как Cd_{1-x}Zn_xS и Cd_{1-x}Mn_xS. В данной работе рассмотрены синтетические методы получения подобных материалов, обладающих высокой активностью и стабильностью в целевом процессе получения водорода. Показана возможность применения этих фотокатализаторов для получения водорода с использованием сложных субстратов, моно- и полисахаридов, использование которых представляет большой практический интерес.

1. Введение

В настоящее время большая часть энергии, потребляемой человечеством, производится посредством сжигания ископаемого сырья, которое является исчерпаемым природным ресурсом [1]. Согласно статистическим данным, в последние годы в мире наблюдается общая тенденция к росту экономики, что влечет за собой увеличение потребления энергии на единицу валового внутреннего продукта. По прогнозам на 2030 год потребляемая человечеством энергия составит порядка 20 ТВт в год, однако для накопления такого количества энергоресурсов природе требуется один миллион лет [2]. В связи с этим остро стоит вопрос диверсификации топливного баланса, использования неисчерпаемых и возобновляемых источников энергии.

Кроме того, наблюдается тенденция ежегодного повышения температуры, что, вероятно, связано с увеличением в атмосфере количества углекислого газа, который образуется в процессах сжигания ископаемого сырья. Концентрация атмосферного CO_2 уже увеличилась от 275 до 370 млн⁻¹ и в течение следующего столетия может вырасти до 550 млн⁻¹. Это в итоге может привести к глобальному потеплению, сравнимому по величине изменения температуры, но с противоположным знаком, глобальному по-холоданию последнего ледникового периода [3]. Наиболее эффективным

способом сокращения выбросов CO₂ является разработка новых технологий производства, аккумулирования и преобразования энергии [4]. В связи с этим переход на альтернативные источники энергии является важнейшей задачей современного общества [5].

Технологии возобновляемой энергетики включают в себя использование биомассы, солнечной и фотоэлектронной энергии, гидроэнергетики, тепловой энергии океана и энергии приливов. В данном случае солнечная энергия – стратегически важный ресурс, являющийся крупнейшим доступным источником возобновляемой энергии. Основными сдерживающими факторами в развитии новых технологий превращения солнечной энергии непосредственно в электричество являются проблемы с аккумулированием (хранением) и транспортировкой полученной электроэнергии [6]. Поэтому одним из наиболее перспективных направлений развития солнечной энергетики будет являться прямое преобразование световой энергии в энергию химических связей. Эффективным способом в данном случае может стать воспроизведение функций всех видов природного фотосинтеза путем создания фотокаталитических систем. Конечной целью здесь может стать фотокаталитическое получение водорода [7, 8].

Впервые эксперименты по фотокаталитическому разложению воды были проведены японскими учеными Fujishima и Honda в 1972 году [9], после чего началось активное исследование данного процесса, поскольку продуктом фотокаталитического разложения воды является водород, а ресурсы, затрачиваемые на осуществление данного превращения, относятся к возобновляемым.

Водород является идеальным энергоносителем, поскольку имеет высокую (33 кВт·ч кг⁻¹) гравиметрическую плотность энергии по сравнению с бензином и дизельным топливом (12 кВт·ч кг⁻¹) [10]. Кроме того, продуктом горения водорода является вода. Таким образом, происходит формирование цикла «вода-водород-вода» [11]. С этой точки зрения разработка новых эффективных технологий получения водорода за счет создания систем, воспроизводящих функцию природного фотосинтеза, является актуальной для решения задач водородной энергетики [12]. Для достижения высокой эффективности процесса фотокаталитического выделения водорода необходима разработка материалов, удовлетворяющих соответствующим требованиям по стоимости, стабильности и эффективности под действием видимого света, на который приходится около 43 % энергии всего спектра солнечного излучения, падающего на поверхность [5].

Сульфид кадмия является перспективным катализатором для получения водорода, во-первых, из-за ширины запрещенной зоны, позволяющей поглощать излучение с длиной волны менее 520 нм, а во-вторых, из-за положений валентной зоны и зоны проводимости, подходящих для выделения водорода [3, 4]. Однако применение CdS ограничено быстрой рекомбинацией фотогенерированных носителей заряда и фотокоррозией, происходящей вследствие выхода в раствор ионов Cd²⁺. Эффективным способом увеличения активности сульфида кадмия является формирование твердых растворов с более широкозонными проводниками, такими как MnS или ZnS. Твердый раствор $Cd_{1-x}Mn_xS$ в последние время привлекает к себе значительное внимание не только из-за настраиваемой ширины запрещенной зоны в зависимости от параметра х (2.1–2.4 эВ), но и из-за более отрицательного положения валентной зоны по сравнению с CdS [6; 7]. Последующее модифицирование поверхности $Cd_{1-x}Mn_xS$ позволяет значительно увеличить скорость протекания процесса. Наиболее распространенным способом увеличения активности твердых растворов сульфидов кадмия и марганца является нанесение драгоценных металлов или их соединений на поверхность $Cd_{1-x}Mn_xS$, а именно Ag, Pt [13], PdS [14–16] и т.д. Однако нанесение данных сокатализаторов требует значительных затрат, что нерелевантно для масштабного производства водорода. Поэтому интересным в данном случае является исследование других сокатализаторов, которые, во-первых, будут синтезированы с использованием недорогих реагентов, а во-вторых, будут проявлять активность, сопоставимую с активностью фотокатализаторов с нанесенными соединениями благородных металлов.

Для протекания реакции фотокаталитического выделения водорода необходимо добавление в раствор доноров электронов, которые окисляются фотогенерированными дырками, тем самым увеличивая эффективность протекания целевого процесса. Эквимолярная смесь Na₂SO₃ и Na₂S является одной из распространенных систем для выделения водорода, но с практической точки зрения интересным считается использование более доступных доноров электронов, например, полисахаридов из растительной биомассы, основным структурным мономером которых является глюкоза. При использовании биомассы в качестве доноров электронов возможно получение водорода только с использованием возобновляемых источников энергии: воды, солнечного излучения и биомассы. Углекислый газ, образующийся в процессе окисления биомассы, может быть снова преобразован в биомассу через фотосинтез растений, таким образом, выделившийся CO₂, во-первых, не увеличивает нагрузку на атмосферу, а во-вторых, не способствует глобальному потеплению.

1.1. Принцип и механизм работы полупроводниковых фотокатализаторов

Фотокатализ описывается как изменение скорости или возбуждение химических реакций под действием света в присутствии веществ – фотокатализаторов, которые, поглощая кванты света, участвуют в химических превращениях реагентов, но регенерируют свой состав после каждого цикла взаимодействий [17].

Как известно из зонной теории твердых тел, энергетический спектр электронов состоит из валентной зоны (ВЗ), зоны проводимости (ЗП) и запрещенной зоны (ЗЗ) [17]. При облучении квантом света фотокатализатора происходит генерация носителей заряда посредством возбуждения электронов из валентной зоны в зону проводимости с образованием сопряженной пары электрон и дырка. Фотогенерированные дырки при выходе на поверхность катализатора окисляют адсорбированные гидроксид-анионы с образованием O_2 , в то время как электроны также могут диффундировать к поверхности материала и восстанавливать протоны H^+ до H_2 [18–20]. Однако как в объеме, так и на поверхности материала возможна рекомбинация зарядов, что является одной из проблем данного процесса. На рис. 1 схематически изображен принцип работы полупроводниковых фотокатализаторов.



Рис. 1. Принцип работы полупроводникового фотокатализатора

В общем процесс фотокаталитического выделения водорода описывается следующими превращениями:

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2(r)$$
 $E^0 = 0 \ 3B$ (oth HB3, pH=0), (1.1.1)

 $2H_2O(x) \rightarrow O_2(r) + 4H^+ + 4e^ E^0 = 1.23 \ 3B$ (oth HB3, pH=0), (1.1.2)

 $H_2O(x) \rightarrow H_2(r) + \frac{1}{2}O_2(r)$ $E^0 = -1.23 \text{ B(oth HB3, pH=0)}.$ (1.1.3)

Следовательно, для протекания реакции выведения H_2 положение ЗП должно быть более отрицательным, чем потенциал H^+/H_2 , а уровень ВЗ должен быть выше 1.23 эВ для протекания реакции восстановления H_2O [17].

Учитывая границы области видимого излучения, минимальная ширина запрещенной зоны фотокатализатора должна составлять 1.23 эВ (λ =1000 нм), а максимальная, в свою очередь, 3.0 эВ (λ =420 нм) [21].Однако реальная минимальная ширина запрещенной зоны отличается от теоретически рассчитанной вследствие неизбежных энергетических затрат на транспорт электронов и дырок к поверхности катализатора и должна составлять более 2.0 эВ [17].

1.2. Фотокаталитическое получение водорода из компонентов биомассы

Фотокаталитическое получение водорода из компонентов биомассы рассматривается как перспективный метод получения H_2 , поскольку в данном случае водород получается только с использованием возобновляемых источников: вода, биомасса и солнечное излучение. Процесс фоториформинга рассматривается как промежуточный процесс между фотокаталитическим разложением воды и фотоокислением. Изменение энергии Гиббса для полного разложения воды составляет 237.1 кДж моль⁻¹. Однако при использовании фотокатализатора термодинамический барьер понижается, а значит, снижаются энергозатраты на протекание целевого процесса [18]. Например, при проведении целевого процесса в присутствии типичного катализатора Pt/TiO₂ (донор электронов – этанол) происходит совмещение двух процессов: этанол окисляется на платине (рис. 2) [22]. Избыточная солнечная энергия запасается в виде энергии химических связей молекулы водорода [23].



Рис. 2. Схематическое изображение разложения воды, окисления органического субстрата

Таким образом, преобразование оксигенированных органических веществ путем фоториформинга делает возможным получение H₂ только с помощью энергии солнечного излучения [19]. В последние несколько десятилетий было проведено большое количество исследований фоториформинга компонентов биомассы, что указывает на осуществимость рассматриваемого процесса. Стоит отметить, что селективность в данном случае выше, чем для термокаталитических превращений, что связано с более мягкими условиями протекания процесса.

1.2.1. Фотокаталитический риформинг глюкозы

Распространенными компонентами биомассы являются глюкоза ($C_6H_{12}O_6$) и сахароза ($C_{12}H_{22}O_{11}$), получаемые из целлюлозы и крахмала, соответственно. Рассмотрим фотокаталитический риформинг на примере глюкозы. В ходе целевого процесса происходит дегидрирование глюкозы с образованием углекислого газа [20] (уравнение 1.2.1) :

$$C_6 H_{12} O_6 + 6 H_2 O \to 12 H_2 + 6 C O_2$$
 (1.2.1)

В щелочной среде циклическая форма α -D-глюкозы превращается в открытоцепную форму и депротонируется с образованием аниона RHCO⁻ (уравнение 1.2.3) [24]. В диссоциированной форме глюкоза более эффективно «захватывает» дырки, по сравнению с молекулярной формой, поэтому степень превращения глюкозы резко возрастает при увеличении значения рН раствора и достигает 90 % при добавлении 0.15 М NaOH [25]. Скорость определяется адсорбцией анионов на поверхности фотокатализатора, а лимитируется окислением RHCO⁻ фотогенерированными дырками с образованием глюконолактона (RC=O) (уравнение 1.2.4), который в конечном итоге превращается в углекислый газ CO₂ [18].

$$2H_2O + 2e^- \to H_2 + 2OH^-$$
 (1.2.2)

$$RHCOH + OH^{-} \rightarrow RHCO^{-} + H_2O \tag{1.2.3}$$

$$RHCO^{-} + 2h^{+} + OH^{-} \rightarrow RC = O + H_2O$$

$$(1.2.4)$$

1.3. Полупроводниковые катализаторы для выделения водорода

Гетерогенные полупроводниковые материалы, использующиеся в настоящее время для создания фотокаталитических систем, можно разделить на 4 группы: оксиды металлов, сульфиды металлов, оксисульфиды и оксинитриды [19, 26].

Большинство металлооксидных, сульфидных и нитридных фотокатализаторов состоят из катионов металлов в высшей степени окисления (конфигурация d⁰ и d¹⁰), а атомы O, N и S находятся в низшей степени окисления. Фотокатализаторы с конфигурацией d¹⁰ имеют преимущество перед фотокатализаторами с конфигурацией d⁰ из-за того, что верхняя часть валентной зоны состоит из 2p-орбиталей кислорода, а нижняя часть зоны проводимости из гибридизованных s-p-орбиталей, которые обладают большей дисперсией, что приводит к увеличению подвижности фотогенерированных носителей заряда в зоне проводимости и, следовательно, высокой фотокаталитической активности [27]. Некоторые катионы переходных металлов, имеющие частично заполненные d–орбитали, могут образовывать примесные уровни в запрещенной зоне и выступать в качестве центров рекомбинации [28].

Начиная с 1990-х годов ведется активная разработка материалов, работающих при видимом свете, что позволяет использовать в качестве источника фотонов солнечное излучение. Первыми фотокаталитически активными материалами, работающими при видимом свете, принято считать CdS и WO₃[27].

1.3.1. Сульфид кадмия и твердые растворы сульфидов переходных металлов

Со времен первых экспериментов по разложению воды в 1972 году было найдено большое количество полупроводниковых материалов для реакции фотокаталитического образования водорода [9]. Среди них особый интерес вызывает сульфид кадмия, благодаря узкой ширине запрещенной зоны (около 2.4 эВ), что позволяет ему поглощать видимый свет длиной волны ниже 520 нм [21, 28]. С точки зрения термодинамики окислительного-восстановительного процесса потенциал зоны проводимости CdS более отрицательный по сравнению с большинством металлоксидных фотокатализаторов [29].

Несмотря на свои преимущества, в водных растворах сульфид кадмия подвергается фотокоррозии, происходящей вследствие необратимого окисления фотогенерируемыми дырками с образованием поверхностного слоя серы и переходом катионов Cd²⁺ в реакционную суспензию [30]. Кроме того, из-за узкой ширины запрещенной зоны происходит сверхбыстрая поверхностная и объемная рекомбинация электронов и дырок, что значительно уменьшает его фотокаталитическую активность. Следовательно, важной проблемой является повышение разделения фотовозбужденных носителей заряда [29]. Одним из перспективных методов является допирование сульфида кадмия и образование твердых растворов с более широкозонными проводниками.

Для образования твердого раствора необходима схожесть кристаллических структур и относительно небольшие различия в радиусах катио-нов металлов [31]. Так, катион Mn^{2+} может встроиться в решетку CdS, по-скольку радиус иона Mn^{2+} (0,83 Å) [32] меньше, чем у Cd²⁺ (0,97 Å) [33], что способствует образованию твердого раствора. Кроме того, электроотрицательность для Cd (1.69) близка к электроотрицательности Mn (1.55 по шкале Полинга), что благоприятно для образования твердого раствора $Cd_{1-x}Mn_xS$ [32].

1.3.2. Фотокатализаторы на основе твердых растворов $Cd_{I-x}Mn_xS$ Как уже отмечалось ранее, формирование твердых растворов на основе CdS и других широкозонных полупроводников позволяет повысить эффективность использования солнечного света [34]. В 2010 году в группе Масато Мачида [35] впервые синтезировали фотокатализаторы Cd_{1-x}Mn_xS гидротер-мальным методом и показали, что данная система, в отличие от чистых CdS и MnS, является достаточно эффективной в реакциях фотокаталитического получения водорода,. Был показан монотонный рост ширины запрещенной зоны с ростом параметра х в Cd_{1-r}Mn_rS [36].

В настоящее время предложены следующие способы получения твердых растворов Cd_{1-x}Mn_xS: гидротермальный синтез, соосаждение [37], термолиз молекулярных предшественников, химическое осаждение паров из газовой фазы (CVD) [38].

Данные по фотокаталитической активности образцов на основе $Cd_{1-x}Mn_xS$ в процессе фотокаталитического получения водорода и условиям синтеза систематизированы в табл. 1.

Так, образцы, полученные методом гидротермальной обработки при 200°С в течение 24 часов, показывают высокую активность под видимым светом в реакции фотокаталитического выделения водорода с использованием сульфид-сульфитной смеси в качестве донора электронов [39]. Было показано, что при введении катионов марганца в структуру сульфида кадмия скорость фотокаталитической реакции возрастает, достигая максимума, а далее падает. Это связано с увеличением ширины запрещенной зоны, благодаря чему уменьшается рекомбинация электрон-дырочных пар, что в свою очередь повышает активность фотокатализатора. Максимальная кажущаяся квантовая эффективность достигала 9.5 % для фотокатализатора состава Cd_{0.76}Mn_{0.24}S [32]. Стоит отметить, что в качестве серосодержащего компонента чаще всего используют дорогие органические соединения, такие как тиоацетамид [5; 6; 21; 22; 27; 31; 40] и L-цистеин [32; 41]. Также в случае гидротермальной обработки удельная поверхность образцов мала и лежит в диапазоне $1 - 40 \text{ м}^2 \text{г}^{-1}$. Добиться высокого значения удельной поверхности, превышающего 200 м $^2 \text{г}^{-1}$, удалось при гидротермальной обработке Cd_{0.2}Mn_{0.8}S в присутствии стабилизирующего агента – поливинилпирролидона [42].

Авторы работы [37] применяли метод соосаждения для получения твердых растворов $Cd_{1-x}Mn_xS$. Данные фотокатализаторы показали сравнительно невысокие скорости выделения водорода. Низкие значения скорости, вероятно, связаны с достаточно небольшим диапазоном варьирования х, максимально достигавшим 0.05, что приводило к образованию примесных уровней катионами марганца, а формирование твердого раствора $Cd_{1-x}Mn_xS$ не наблюдалось. При этом морфология образцов представляла собой частицы порядка 5 нм, а удельная поверхность достигала 40 м² г⁻¹. К сожалению, исследование образцов, полученных методом соосаждения, рассматривается лишь в одной публикации [37].

	Ссылка	[43]						[44]				[45]		
	Φ,%			20.2				1.8	5	6.9	3.5	2.37		
	W, mmojið y ⁻¹ t ⁻¹	20	42	99	38	35	43	1.4	4.9	6.7	3.4	6.7	10	
×	Донор электронов	$0.35 \text{ M Na}_2 \text{S/}$	0.22 M M 22.0					0.1 M Na ₂ S/ 0.5 M Na ₂ SO ₃				0.35 M Na ₂ S/ 0.25 M Na ₂ SO ₃		
	Полоса пропускания светофильтра	λ≥420 нм					λ≥420 нм				λ ≥ 420 нм			
	Источник излучения	300 Вт ксеноновая лампа						300 Вт ксеноновая лампа				300 Вт ксеноновая лампа		
	Метод синтеза	идрогермальная обработка су- пензии, полученной раствореннем Ап(CH ₃ COO) ₂ , Cd(CH ₃ COO)2, ТАА, Vi(CH ₃ COO)2 в ЭДТА, в течение 24 ч ри 200°С. Немодифицированный твер- цый раствор был получен аналогично.					Гидротермальная обработка суспензии, полученной осаждением $Mn(CH_3COO)_2$, $Cd(CH_3COO)_2$, $CS(NH_2)_2$, в течение 12 ч при 190°С.	Гидротермальная обработка суспензии,	с полученнои растворением Na_2MOU_4 , $CS(NH_2)_2$, $Cd_{0.8}Mn_{0.2}S$ в H_2O , в течение	24 ч при 180°С.	Гидротермальная обработка суспензии, полученной осаждением Мп(СН ₃ СОО) ₂ , Cd(CH ₃ COO) ₂ , CS(NH ₂) ₂ в растворе ЭДГА, в течение 24 ч при 160°С.	Гидротермальная обработка суспензии, полученной растворением Na_2MOQ_4 , $Mn(CH_3COO)_2$, $Cd(CH_3COO)_2$, $CS(NH_2)_2$ в ЭДГА, в течение 24 ч при 160° C.		
	Образец	$\mathrm{Cd}_{0.7}\mathrm{Mn}_{0.3}\mathrm{S}$	0.5 масс. % NiS/ Cd _{0.7} Mn _{0.3} S	1 macc. % NiS/ Cd _{0.7} Mn _{0.3} S	3 масс. % NiS/ Cd _{0.7} Мn _{0.3} S	5 macc. % NiS/ Cd _{0.7} Mn _{0.3} S	1 macc. % Pt/ $Cd_{0.7}Mn_{0.3}S$	$\mathrm{Cd}_{0.8}\mathrm{Mn}_{0.2}\mathrm{S}$	1 масс. % MoS ₂	3 macc. $\%$ MoS ₂	5 macc. % MoS_2	Cd _{0.5} Mn _{0.5} S	1 macc. % $MoS_2/Cd_{0.5}Mn_{0.5}S$	
	Ne						7				m			

Таблица І. Данные по выделению водорода из водных растворов доноров электронов при использовании катализаторов на основе Cd1_,Mn,S

Ссылка						[46]									
Φ, %			30.2										16.27		
W, mmojib y ⁻¹ r ⁻¹	12.6	14	20	11.4	17.4	2.8	4	6.2	5.2	4.3	7.8	10.5	16.5	13.1	8.47
Донор электронов						$0.5 \text{ M Na}_2 \text{S/}$	0.02 M M C.U								
Полоса пропускания светофильтра						λ ≥ 420 нм									
Источник излучения						300 Вт ксеноновая лампа									
Метод синтеза					Фотоосаждение частиц платины рас- твором Н ₂ PtCl ₆ при облучении 500 Вт ксеноновой лампой в течение 3 ч.	Гидротермальная обработка суспензии,	Mn(CH ₃ COO) ₂ , Cd(CH ₃ COO) ₂ , TAA	в ЭДГА, в течение 24 ч при 200°С. Твердый раствор Cd _{0.8} Mn _{0.2} S был син-	тезирован аналогично без добавления Na ₂ MoO ₄ .		Гидрогермальная обработка суспензии, полученная растворением свежепри-	готовленного $Cd_{0,8}Mn_{0,2}$ > (или $MOs_2/Cd_{0,8}Mn_{0,2}$ S) в этаноле с последующим добавлением $Co(NO_3)_2$, в течение 6 ч	при 200°С.		
Образец	5 macc. % MoS ₂ / Cd _{0.5} Mn _{0.5} S	10 масс. % MoS ₂ / Cd _{0.5} Mn _{0.5} S	15 масс. % MoS ₂ / Cd _{0.5} Mn _{0.5} S	20 масс. % MoS ₂ / Cd _{0.5} Mn _{0.5} S	1 macc. % Pt/ $Cd_{0.5}Mn_{0.5}S$	Cd _{0.8} Mn _{0.2} S	0.43 macc. % $MoS_2/Cd_{0.8}Mn_{0.2}S$	0.62 масс. % MoS ₂ / Cd _{0.8} Mn _{0.2} S	0.79 масс. % MoS ₂ / Cd $_{0.8}$ Mn $_{0.2}$ S	$1.83 \text{ macc. } \% \text{ MoS}_2 / \text{ Cd}_{0.8} \text{Mn}_{0.2} \text{S}$	$\frac{0.79}{MoS_2^{\prime}}Cd_{0.8}Mn_{0.2}S$	$\begin{array}{c} 0.99 \mbox{ macc. } \% \mbox{ Co}_3 \mbox{ O}_4 / \mbox{ 0.62 macc. } \% \\ MoS_2 / \mbox{ Cd}_{0.8} \mbox{ Mn}_{0.2} \mbox{ S} \end{array}$	$\frac{1.51}{MoS_2^{\prime}} Cd_{0.8} Mn_{0.2} S_{0.4^{\prime}}^{\prime} 0.62 \text{ macc.}\%$	$\frac{1.76}{MoS_2} Co_3O_4 / 0.62 \text{macc.} \% \\ MoS_2 / Cd_{0.8} Mn_{0.2} S$	2.24 масс. % $\rm Co_{3}O_{4}/$ 0.62 масс.% $\rm MoS_{2}/$ Cd $_{0.8}\rm Mn_{0.2}S$
Ň		1	1	1	L	4		1			I	I	I	L	L

Ссылка	[45]						[47]								[46]		
Φ,%			29.2					1.1			3.3						
W, MMOJIB 4 ⁻¹ r ⁻¹	4.5	7	9.8	8.8	7	8.2	12.1	13.7	11.6	19.2	28	23	23	0.44	11.8	8.4	4.7
Донор электронов	0.35 M Na ₂ S/							2002 BNI INI 02.0		$0.35 \text{ M Na}_2 \text{S/}$	2002 BNI INI 02.0						
Полоса пропускания светофильтра	$\lambda \ge 420 \text{ HM}$	λ>420 нм									$\lambda > 420 \text{ HM}$						
Источник излучения	$300 \ BT$	ксеноновая лампа					$300 \mathrm{Br}$	300 Вт ксеноновая лампа								ксеноновая лампа	
Метод синтеза	Гидротермальная обработка су-	цротермальная обработка су- ензии, полученной растворени- имп(СН ₃ COO), Cd(CH ₃ COO), илстеин в воде с последующим добав- нием Na ₂ MoO ₄ , в течение 10 ч при 0°C. Твердый раствор Cd _{0.25} Mn _{0.75} S ил получен аналогично, без добавле- а Na ₂ MoO ₄ . Эгоосаждение частиц платины рас- ором H ₂ PtCl ₆ при облучении 500 Вт утной лампой в течение 3 ч. дученной осаждением Mn(CH ₃ COO) ₂ , (CH ₃ COO) ₂ , CS(NH ₃) ₂ в растворе H ₂ O, ечение 24 ч при 160°C. и полученной растворением NiSO ₄ волученной растворением NiSO ₄ (CH ₃ COO) ₂ , CS(NH ₃) ₂ в растворе H ₂ O, ечение 24 ч при 160°C.									Гидротермальная обработка су-	мп(CH ₃ COO) ₂ , Cd(CH ₃ COO) ₂ TAA	в н ₂ О, в течение 24 ч при 200°С.				
Oбразец	$\mathrm{Cd}_{0.25}\mathrm{Mn}_{0.75}\mathrm{S}$	0.1 масс. % MoS ₂ / Cd _{0.25} Mn _{0.75} S	0.5 масс. % MoS ₂ / Cd _{0.25} Mn _{0.75} S	1.0 масс. % MoS ₂ / Cd _{0.25} Mn _{0.75} S	3.0 масс. % MoS ₂ / Cd _{0.25} Mn _{0.75} S	1.0 масс. % PV Cd _{0.25} Mn _{0.75} S	$\mathrm{Cd}_{0.6}\mathrm{Mn}_{0.4}\mathrm{S}$	$\mathrm{Cd}_{0.5}\mathrm{Mn}_{0.5}\mathrm{S}$	$\mathrm{Cd}_{0.4}\mathrm{Mn}_{0.6}\mathrm{S}$	2 масс. % NiSe/ Cd _{0.5} Mn _{0.5} S	5 macc. % NiSe/ Cd _{0.5} Mn _{0.5} S	7 macc. % NiSe/ Cd _{0.5} Mn _{0.5} S	10 macc. % NiSe/ Cd _{0.5} Mn _{0.5} S	100 масс. % NiSe/ Cd _{0.5} Mn _{0.5} S	$\mathrm{Cd}_{0.7}\mathrm{Mn}_{0.3}\mathrm{S}$	$\mathrm{Cd}_{0.5}\mathrm{Mn}_{0.5}\mathrm{S}$	Cd _{0.9} Mn _{0.1} S
Ñ	5	1	I	I	I	L	9				I			I	7	L	

Ссылка						[48]					[49]						
Φ,%		29.3					17.56				8.79			46.58			
W, MMOJI5 4 ⁻¹ r ⁻¹	33.2	46.7	28	26	0	11.9	17.8	15	11	6	13.6	46.2	53.2	71.1	57.2	50	0
Донор электронов						$0.5 \text{ M Na}_2 \text{S/}$	0.0 M Na2003				0.25 M Na ₂ S/ 0.35 M Na ₂ SO ₃						
Полоса пропускания светофильтра						$\lambda > 420 \text{ HM}$					Λ > 420 нм						
Источник излучения						$300 \ BT$	ксеноновая лампа				300 Вт ксеноновая лампа						
Метод синтеза	цротермальная обработка суспензии, ллученной растворением CoCl2, Na ₂ S- 3, в этиленгликоле с последующим бавлением свежеприготовленного 4 _{0.7} Mn _{0.3} S, в течение 24 ч при 180°C.					Гидрогермальная обработка суспен-	зии, состоящеи из мю1 ₂ , ма ₂ w O ₄ и Cd _{0.8} Mn _{0.2} S, в течение 12 часов при	130°C.			Гидротермальная обработка суспензии, полученной осаждением Мп(СН ₃ COO) ₂ , Cd(CH ₃ COO) ₂ , ТАА в растворе ЭДА, в течение 24 ч при 200°С.	Осаждение Ni(OH) ₂ на поверхность ка-	тализаторов путем дооавления NI(NU ₃) ₂ в суспензию, содержащую NaOH	и $Cd_{0.7}Mn_{0.3}S.$			
Образец	3 масс. % Со _{0.85} Se/ Cd _{0.7} Mn _{0.3} S	7 macc. % Co _{0.85} Se/ Cd _{0.7} Mn _{0.3} S	10 macc. % Co _{0.85} Se/ Cd _{0.7} Mn _{0.3} S	20 macc. % Co _{0.85} Se/ Cd _{0.7} Mn _{0.3} S	100 масс. % Со _{0.85} Se/ Cd _{0.7} Mn _{0.3} S	10 масс. % NiWO ₄ / Cd _{0.8} Mn _{0.2} S	30 macc. % NiWO ₄ / Cd _{0.8} Mn _{0.2} S	50 macc. % NiWO ₄ / Cd _{0.8} Mn _{0.2} S	70 macc. % NiWO ₄ / Cd _{0.8} Mn _{0.2} S	90 macc. % NiWO ₄ / Cd _{0.8} Mn _{0.2} S	Cd _{0.7} Mn _{0.3} S.	5 мол. % Ni(OH) ₂ / Cd _{0.7} Mn _{0.3} S.	10 мол. % Ni(OH) ₂ / Cd _{0.7} Mn _{0.3} S.	15 мол. % Ni(OH) ₂ / Cd _{0.7} Mn _{0.3} S.	20 мол. % Ni(OH) ₂ / Cd _{0.7} Mn _{0.3} S.	25 мол. % Ni(OH) ₂ / Cd _{0.7} Mn _{0.3} S.	100 мол. % Ni(OH) ₂ / Cd _{0.7} Mn _{0.3} S.
Ň		L	1	1	1	~					6	L	I		I	L	L

Ссылка	[39]									[43]						[14]			
Φ,%							18.32					20.2					5.2		
W, mmojið y ⁻¹ f ⁻¹		23	18	6	14	47	94	75	52	20	42	99	38	35	43	0.45	8.4		
Донор электронов	0.25 M Na ₂ S/										0.35 M Na ₂ SV 0.25M Na ₂ SO ₃						0.1M Na ₂ S/ 0.1M Na ₂ SO ₃		
Полоса пропускания светофильтра	λ > 420 нм									λ ≥ 420 нм						λ≥420 нм			
Источник излучения	300 Вт ксеноновая лампа									300 Вт ксеноновая лампа						$300 \ BT$	ксеноновая лампа		
Метод синтеза	идротермальная обработка суспензии, юлученной осаждением Мп(СН ₃ COO) ₂ , сd(CH ₃ COO) ₂ , ТАА в растворе ЭДА, : течение 24 ч при 200°С. течение 24 ч при 200°С. саждение СuS из раствора Cu(NO ₃) ₂ утем добавления к свежеприготовлен- ому твердому раствору Cd _{0.3} Мn _{0.7} S.									Гидротермальная обработка суспензии,	$[1]$ полученнои растворением MII($CH_3COO)_2$, Cd($CH_3COO)_2$, TAA, Ni($CH_3COO)_2$	в ЭДТА, в течение 24 ч при 200°С. Немодифицированный твердый раствор	был получен аналогично.			Гидротермальная обработка суспензии,	полученнои растворением мит.Сн.3.COU), Cd(CH,SCOD), в течение 10 ч при 130 °C. Нанесение NiS проводили методом ионно- го обмена между катионами Ni ²⁺ и аниона- ми S ² . Полученные образцы высушивали при температуре 60°С в течение 6 часов.		
Oбразец	$\mathrm{Cd}_{0.9}\mathrm{Mn}_{0.1}\mathrm{S}$	$\mathrm{Cd}_{0.7}\mathrm{Mn}_{0.3}\mathrm{S}$	$\mathrm{Cd}_{0.5}\mathrm{Mn}_{0.5}\mathrm{S}$	$\mathrm{Cd}_{0.9}\mathrm{Mn}_{0.1}\mathrm{S}$	$\mathrm{Cd}_{0.3}\mathrm{Mn}_{0.7}\mathrm{S}$	0.1 мол. % CuS/ Cd _{0.3} Mn _{0.7} S	1 мол. % CuS/ Cd _{0.3} Mn _{0.7} S	3 мол. % CuS/ Cd _{0.3} Mn _{0.7} S	5 мол. % CuS/ Cd _{0.3} Mn _{0.7} S	$\mathrm{Cd}_{0.7}\mathrm{Mn}_{0.3}\mathrm{S}$	0.5 macc. % NiS/ Cd _{0.7} Mn _{0.3} S	1 macc. % NiS/ Cd _{0.7} Mn _{0.3} S	3 macc. % NiS/ Cd _{0.7} Mn _{0.3} S	5 macc. % NiS/ Cd _{0.7} Mn _{0.3} S	1 macc. % Pt/ $Cd_{0.7}Mn_{0.3}S$	$\mathrm{Cd}_{0.5}\mathrm{Mn}_{0.5}\mathrm{S}$	0.3 масс. % NiS/ Cd _{0.5} Мп _{0.5} S		
Ñ	10	1	1	1	1	1	1	1	1	11		1		1	1	12	I		

Ссылка	[50]		[51]		[52]
Φ,%		6.1		1.1	5.4
W, mmojib y ⁻¹ r ⁻¹	0.05	1.1	0.3	0.8	10.8
Донор электронов	$0.35M \text{ Na}_{2}S/$	0.2003	0.012M α-D	0.1M NaOH	0.1M Na ₂ S/ 0.1M Na ₂ SO ₃
Полоса пропускания светофильтра	$\lambda \ge 420 \text{ HM}$		$\lambda \ge 450 \text{ HM}$		λ≥425 нм
Источник излучения	$300 \text{ B}_{\mathrm{T}}$	ксеноновая лампа	450 LED		425 LED
Метод синтеза	Гидротермальная обработка суспензии,	полученнои растворением Са(NU ₃) ² и тио- мочевины в течение 24 ч при 160°С. Нанесение NIS проводили гидротер- мальной обработкой суспензии CdS, Ni(CH ₃ COO) ₂ и тиомочевиной в течение 12 ч при 140°С.	Растворение CdCl ₂ , Zn(NO ₃) ₂ в дистилли-	рованнои воде с последующим осажде- нием избытком Na ₂ S. Нанесение Pt проводили методом химического восстановления H ₂ PtCl ₂ боргидридом натрия NaBH ₄ .	Гидротермальная обработка суспензии, полученной растворением $Cd(NO_{3})_{2}$, $Mn(NO_{3})_{2}$ и Na ₃ S в течение 20 ч при 120°C.
Образец	CdS	o Macc. % Mis/Cds	Cd _{0.6} Zn _{0.4} S/ZnS	1	$\mathrm{Cd}_{0.4}\mathrm{Mn}_{0.6}\mathrm{S}$
Ň	13		14		15

1.3.3. Модифицирование поверхности твердых растворов Cd_{1-x}Mn_xS сульфидами металлов

К сожалению, большинство синтезируемых фотокатализаторов обладают существенным недостатком – быстрой рекомбинацией фотогенерируемых электронов и дырок. Одним из способов решения данной проблемы является осаждение платины или других благородных металлов на поверхность катализаторов, что позволяет эффективно разделять фотогенерируемые носители заряда. Наночастицы платины, осажденные на поверхность исследуемых образцов, выступают в качестве так называемых «ловушек» электронов вследствие образования барьера Шоттки на границе металл-полупроводник. Данное явление приводит к значительному увеличению скорости фотокаталитического выделения водорода. Однако с точки зрения экономики модифицирование поверхности благородными металлами является нерелевантным методом увеличения активности исследуемых материалов.

Модифицирование поверхности материалов сокатализаторами, не содержащими благородых металлов, можно рассматривать в качестве альтернативного метода увеличения скорости фотокаталитического выделения водорода. Среди изученных ранее сокатализаторов осаждение сульфидов переходных металлов, таких как NiS, CoS, WS₂, MoS₂, вызывает значительный интерес для дальнейшего их применения. Оказалось, что использование сульфида меди в качестве сокатализатора значительно увеличивает скорость фотокаталитического выделения водорода в реакции разложения воды под действием излучения видимого диапазона [41]. Данная зависимость обусловлена узкой шириной запрещенной зоны CuS, чувствительностью к видимому излучению, а также положением валентной зоны и зоны проводимости сульфида кадмия (E_{3II} = -0,09 эВ и E_{B3} = 1,65 эВ по сравнению с НВЭ). Кроме того, CuS имеет низкий коэффициент отражения в видимой области спектра и относительно высокий коэффициент отражения в ближней инфракрасной области, что также благоприятно влияет на его фотокаталитическую активность [53].

Yanling Han и соавт. [39] синтезировали фотокатализаторы состава CuS/ Mn_{0.3}Cd_{0.7}S методом ионного обмена. Авторы изучали зависимость скорости фотокаталитического разложения воды от содержания сульфида меди на поверхности исследуемого образца. Так, модифицирование поверхности твердого раствора привело к увеличению скорости образования водорода, максимальное значение которой составило 95 ммоль г⁻¹ч⁻¹ при добавлении 1% CuS/Mn_{0.3}Cd_{0.7}S, что почти в 5 раз выше, чем при добавлении немодифицированного образца. Увеличение активности связано с образованием гетероперехода, который позволяет эффективно разделять фотогенерируемые носители заряда, тем самым уменьшая рекомбинацию электронов и дырок и, следовательно, увеличивая скорость реакции целевого процесса.

Среди сульфидных сокатализаторов также стоит выделить NiS. Сульфид никеля представляет собой полупроводник р-типа, имеет узкую ширину запрещенной зоны, а также обладает низкой стоимостью, что достаточно привлекательно с экономической точки зрения. Авторами работы [43] были синтезированы фотокатализаторы NiS/Mn_{0.3}Cd_{0.7}S методом гидротермальной обработки. Наилучшую активность в процессе фотокаталитического выделения водорода на уровне 66 ммоль г⁻¹ч⁻¹ показал катализатор 1% NiS/

 $Mn_{0.3}Cd_{0.7}S$, что в 3 раза выше, чем при добавлении чистого твердого раствора. Высокие значения скоростей реакции связаны с образованием p-n гетероперехода на границе полупроводник-полупроводник, благодаря чему происходит разделение носителей заряда

Заключение

В связи с истощением запасов ископаемого топлива и загрязнением окружающей среды остро стоит вопрос разработки альтернативных источников энергии. Водород является идеальным энергоносителем, поскольку теплота сгорания велика, а продуктом горения является вода – экологически чистый продукт.

Среди различных способов получения водорода значительное внимание уделяется фотокаталитическому разложению воды, поскольку в данном случае возможно получение водорода посредством преобразования энергии солнечного света в энергию химических связей. На сегодняшний день разработано множество материалов для проведения данного процесса, однако большинство из них функционируют в УФ-диапазоне, что не выгодно с точки зрения эффективности использования солнечного света, 43% энергии которого составляет видимое излучение. Следовательно, поиск катализаторов, работающих под действием видимого света, является актуальной задачей, стоящей перед исследователями.

Сульфид кадмия интересен благодаря узкой ширине запрещенной зоны, но скорость выделения водорода низка вследствие быстрой рекомбинации электрон-дырочных пар и его фотокоррозии, происходящей в водных суспензиях. В последние время исследователи отмечают перспективность использования твердых растворов $Cd_{1-x}Mn_xS$, во-первых, из-за высокой каталитической активности, а во-вторых, из-за чувствительности к видимому свету. В процессе синтеза данных катализаторов можно варьировать ширину запрещенной зоны, изменяя соотношение сульфида кадмия и марганца. Однако в качестве серосодержащего компонента используют дорогие органические субстраты, что значительно увеличивает затраты при синтезе твердых растворов.

Модифицирование поверхности Cd1-xMnxS позволяет увеличить эффективность преобразования солнечного излучения. К сожалению, на сегодняшний день предложены сложные и дорогостоящие методики осаждения сокатализаторов, поскольку в большинстве случаев используются драгоценные металлы. Исследуется в основном целевой процесс на основе раствора Na₂S/Na₂SO₃, в то время как наиболее интересно получение водорода только на основе возобновляемых источников: воды, солнечного излучения и биомассы. Одним из распространенных моносахоридов является глюкоза, которая была исследована в качестве модельного субстрата биомассы для фотокаталитического получения H₂. Данный подход не только открывает перспективы создания экологически чистой и безопасной технологии, но и позволяет проводить риформинг биомассы при комнатной температуре и атмосферном давлении. Стоит отметить доступность и низкую стоимость глюкозы, поскольку получают ее из целлюлозы и крахмала. Безусловно, исследование процессов получения водорода с использованием моно- и полисахаридов представляет большой интерес и потенциал для практического применения.

Список литературы

1. *Ran J., Zhang J., Yu J., Jaroniec M., Qiao S.Z.* Earth-abundant cocatalysts for semiconductor-based photocatalytic water splitting // Chemical Society Reviews. 2014. T. 43. № 22. C. 7787–7812.

2. *Wu L.Z., Chen B., Li Z.J., Tung C.H.* Enhancement of the efficiency of photocatalytic reduction of protons to hydrogen via molecular assembly // Accounts of Chemical Research. 2014. T. 47. № 7. C. 2177–2185.

3. *Hoffert M.I.* Engineering: Advanced technology paths to global climate stability: Energy for a greenhouse planet // Science. 2002. T. 298. № 5595. C. 981–987.

4. *Hoffert M.I.* Energy implications of future stabilization of atmospheric CO2 content // Nature 1998 395:6705. 1998. T. 395. № 6705. C. 881–884.

5. *Matsumura M., Saho Y., Tsubomura H.* Photocatalytic hydrogen production from solutions of sulfite using platinized cadmium sulfide powder // Journal of Physical Chemistry. 1983. T. 87. № 20. C. 3807-3808.

6. *Li X., Yu J., Low J., Fang Y., Xiao J., Chen X.* Engineering heterogeneous semiconductors for solar water splitting // Journal of Materials Chemistry A. 2015. C. 2485–2534.

7. Zamaraev K.I., Parmon V.N. Potential Methods and Perspectives of Solar Energy Conversion via Photocatalytic Processes // Catalysis Reviews. 1980. T. 22. № 2. C. 261–324.

8. *Parmon V.N.* Chemistry for the energy future // International Union of Pure and Applied Chemistry. Blackwell Science. 1999. C. 236.

9. *Fujishima A., Honda K.* Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode // Nature. 1972. T. 238. № 5358. C. 37–38.

10. *Wang X*. Sulfone-containing covalent organic frameworks for photocatalytic hydrogen evolution from water // Nature Chemistry. 2018. T. 10. № 12. C. 1180–1189.

11. *Hu Z., Shen Z., Yu J.C.* Phosphorus containing materials for photocatalytic hydrogen evolution // Green Chemistry. 2017. T. 19. № 3. C. 588–613.

12. *Stroyuk O.L., Kuchmy S.Y.* Photocatalysis: Fundamentals, Applications and Prospects // New York: Nova Science. 2015. C. 31–84.

13. *Ikeue K., Shiiba S., MacHida M.* Hydrothermal synthesis of a doped Mn-Cd-S solid solution as a visible-light-driven photocatalyst for H2 evolution // ChemSusChem. 2011. T. 4. № 2. C. 269–273.

14. *Liu X*. Highly efficient and noble metal-free NiS modified MnxCd1-xS solid solutions with enhanced photocatalytic activity for hydrogen evolution under visible light irradiation // Applied Catalysis B: Environmental. 2017. T. 203. C. 282–288.

15. *Huang Q.Z., Xiong Y., Zhang Q., Yao H.C., Li Z.J.* Noble metal-free MoS_2 modified $Mn_{0.25}Cd_{0.75}S$ for highly efficient visible-light driven photocatalytic H₂ evolution // Applied Catalysis B: Environmental. 2017. T. 209. C. 514–522.

16. *Li H*. Rational synthesis of MnxCd1-xS for enhanced photocatalytic H2 evolution: Effects of S precursors and the feed ratio of Mn/Cd on its structure and performance // Journal of Colloid and Interface Science. 2019. T. 535. C. 469–480.

17. *Козлова Е.А., Пармон В.Н.* Гетерогенные полупроводниковые фотокатализаторы процессов получения водорода из водных растворов доноров электронов // Успехи в химии. 2017. Т. 86. № 9. С. 870–906.

18. *Puga A.V.* Photocatalytic production of hydrogen from biomass-derived feedstocks // Coordination Chemistry Reviews. 2016. T. 315. C. 1–66.

19. *Huber G.W., Iborra S., Corma A.* Synthesis of transportation fuels from biomass: Chemistry, catalysts, and engineering // Chemical Reviews. 2006. T. 106. № 9. C. 4044–4098.

20. Fu X. Photocatalytic reforming of biomass: A systematic study of hydrogen evolution from glucose solution // International Journal of Hydrogen Energy. 2008. T. 33. N 22. C. 6484–6491.

21. *Chen S., Takata T., Domen K.* Particulate photocatalysts for overall water splitting // Nature Reviews Materials. 2017. T. 2. № 10. C. 1–17.

22. *Reece S.Y.* Wireless solar water splitting using silicon-based semiconductors and earth-abundant catalysts // Science. 2011. T. 334. № 6056. C. 645–648.

23. *Ma Y., Wang X., Jia Y., Chen X., Han H., Li C.* Titanium dioxide-based nanomaterials for photocatalytic fuel generations // Chemical Reviews. 2014. T. 114. № 19. C. 9987–10043.

24. Nguyen V.C. Photocatalytic reforming of sugar and glucose into H2 over functionalized graphene dots // Journal of Materials Chemistry A. 2019. T. 7. N_{2} 14. C. 8384–8393.

25. *Kurenkova A.Y., Kozlova E.A., Kaichev V.V.* The Influence of Reaction Conditions on the Rate of Hydrogen Evolution in Aqueous Solutions of Glycerol over Pt/TiO2 Photocatalysts // Kinetics and Catalysis. 2021. T. 62. № 1. C. 62–67.

26. Wang M., Liu Q., Xu N., Su N., Wang X., Su W. An amorphous CoS: X modified $Mn_{0.5}Cd_{0.5}S$ solid solution with enhanced visible-light photocatalytic H₂-production activity // Catalysis Science and Technology. 2018. T. 8. No 16. C. 4122–4128.

27. *Maeda K., Domen K.* New non-oxide photocatalysts designed for overall water splitting under visible light // Journal of Physical Chemistry C. 2007. T. 111. N_{2} 22. C. 7851–7861.

28. *Kudo A., Miseki Y.* Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting // Chemical Society Reviews. 2009. T. 38. № 1. C. 253–278.

29. Li Q., Li X., Wageh S., Al-Ghamdi A.A., Yu J. CdS/Graphene Nanocomposite Photocatalysts // Advanced Energy Materials. 2015. T. 5. № 14. C. 1500010.

30. *Frank A.J., Honda K.* Visible-light-induced water cleavage and stabilization of n-type CdS to photocorrosion with surface-attached polypyrrole-catalyst coating // Journal of Physical Chemistry. 1982. T. 86. C. 1933–1935.

31. *Zhu J., Zäch M.* Nanostructured materials for photocatalytic hydrogen production // Current Opinion in Colloid and Interface Science. 2009. T. 14. № 4. C. 260–269.

32. *Liu M.* L-Cystine-assisted hydrothermal synthesis of $Mn_{1-x}Cd_xS$ solid solutions with hexagonal wurtzite structure for efficient photocatalytic hydrogen evolution under visible light irradiation // Journal of Materials Chemistry A. 2014. T. 2. No 13. C. 4619–4626.

33. *Liu G., Zhao L., Ma L., Guo L.* Photocatalytic H2 evolution under visible light irradiation on a novel CdxCu_yZn1-x-yS catalyst // Catalysis Communications. 2008. T. 9. № 1. C. 126–130.

34. *Li Q*. $Zn_{1-x}Cd_xS$ solid solutions with controlled bandgap and enhanced visiblelight photocatalytic H₂-production activity // ACS Catalysis. 2013. T. 3. C. 882–889.

35. *Ikcue K., Shiiba S., Machida M.* Novel visible-light-driven photocatalyst Based on Mn-Cd-S for efficient H_2 evlution // Chemistry of Materials. 2010. T. 22. No 3. C. 743–745.

36. *Chen R., Ao Y., Wang C., Wang P.* 2D ultrathin CoP modified Mn: $Mn_xCd_{1-x}S$ with controllable band structure and robust photocatalytic performance for hydrogen generation // Dalton Transactions. 2019. T. 48. No 39. C. 14783–14791.

37. *Liu M., Du Y., Ma L., Jing D., Guo L.* Manganese doped cadmium sulfide nanocrystal for hydrogen production from water under visible light // International Journal of Hydrogen Energy. 2012. T. 37. № 1. C. 730–736.

38. *Na C.W.* Photoluminescence of $Cd_xMn_{1-x}S$ (x ≤ 0.3) Nanowires // The Journal of Physical Chemistry B. 2006. T. 110. No 13. C. 6699–6704.

39. *Han Y., Dong X., Liang Z.* Synthesis of $Mn_xCd_{1-x}S$ nanorods and modification with CuS for extraordinarily superior photocatalytic H_2 production // Catalysis Science and Technology. 2019. T. 9. No 6. C. 1427–1436.

40. Chen J. One-pot Synthesis of CdS Nanocrystals Hybridized with Single-Layer Transition-Metal Dichalcogenide Nanosheets for Efficient Photocatalytic Hydrogen Evolution // Angewandte Chemie International Edition. 2015. T. 54. № 4. C. 1210–1214.

41. *Dang H.* Room-temperature synthesis of CuxS (x = 1 or 2) co-modified TiO2 nanocomposite and its highly efficient photocatalytic H2 production activity // Journal of Alloys and Compounds. 2017. T. 709. C. 422–430.

42. *Liu H., Meng J., Zhang J.* Self-assembled three-dimensional flowerlike Mn0.8Cd0.2S microspheres as efficient visible-light-driven photocatalysts for H₂ evolution and CO₂ reduction // Catalysis Science and Technology. 2017. T. 7. No 17. C. 3802–3811.

43. *Han Y., Zhang Q., Liang Z., Geng J., Dong X.* Mn0.3Cd0.7S nanorods modified with NiS clusters as photocatalysts for the H2 evolution reaction // Journal of Materials Science. 2020. T. 55. № 13. C. 5390–5401.

44. *Lu J., Zhang Z., Cheng L., Liu H.* MoS 2 -wrapped Mn 0.2 Cd 0.8 S nanospheres towards efficient photocatalytic H 2 generation and CO 2 reduction // New Journal of Chemistry. 2020. – T. 44. № 32. C. 13728–13737.

45. Zeng P., Luo J., Wang J., Peng T. One-pot hydrothermal synthesis of MoS 2 -modified Mn 0.5 Cd 0.5 S solid solution for boosting H 2 production activity under visible light // Catalysis Science & Technology. 2019. T. 9. № 3. C. 762–771.

46. *Feng H.Q., Xi Y., Xie H.Q., Li Y.K., Huang Q.Z.* An efficient ternary Mn0.2Cd0.8S/ MoS2/Co3O4 heterojunction for visible-light-driven photocatalytic H2 evolution // International Journal of Hydrogen Energy. 2020. T. 45. № 18. C. 10764–10774.

47. Jiang X., Gong H., Liu Q., Song M., Huang C. In situ construction of NiSe/ Mn0.5Cd0.5S composites for enhanced photocatalytic hydrogen production under visible light // Applied Catalysis B: Environmental. 2020. T. 268. C. 118439.

48. *Feng H., Xi Y., Huang Q.* A novel p–n Mn 0.2 Cd 0.8 S/NiWO 4 heterojunction for highly efficient photocatalytic H 2 production // Dalton Transactions. 2020. T. 49. N_{2} 35. C. 12242–12248.

49. *Zhang J., Cheng C., Xing F.S., Chen C., Huang C.* 0D β-Ni(OH)2 nanoparticles/1D Mn0.3Cd0.7S nanorods with rich S vacancies for improved photocatalytic H2 production // Chemical Engineering Journal. 2021. T. 414. C. 129157.

50. *Zhang J., Qiao S.Z., Qi L., Yu J.* Fabrication of NiS modified CdS nanorod p-n junction photocatalysts with enhanced visible-light photocatalytic H2-production activity // Physical Chemistry Chemical Physics. 2013. T. 15. № 29. C. 12088–12094.

51. *Kurenkova A.Y., Kozlova E.A.* CdS-based photocatalyst for hydrogen evolution from the cellulose aqueous suspension // AIP Conference Proceedings. 2020. T. 2313. N 1. C. 060009.

52. Potapenko K.O., Kurenkova A.Y., Bukhtiyarov A.V., Gerasimov E.Y., Cherepanova S.V., Kozlova E.A. Comparative Study of the Photocatalytic Hydrogen Evolution over Cd1–xMnxS and CdS-β-Mn3O4-MnOOH Photocatalysts under Visible Light // Nanomaterials. 2021. V. 11. № 2. P. 355.

53. *Zhang L.J.* Noble-metal-free CuS/CdS composites for photocatalytic H2 evolution and its photogenerated charge transfer properties // International Journal of Hydrogen Energy. 2013. T. 38. № 27. C. 11811–11817.

Извлечение и очистка водорода с применением полимерных газоразделительных мембран

Рыжих В.Е.¹, Алентьев А.Ю.¹, Пономарев И.И.², Шалыгин М.Г.¹, Анохина Т.С.¹, Баженов С.Д.¹

¹ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН), г. Москва

² Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН), г. Москва sbazhenov@ips.ac.ru

Введение

В процессе перехода современной промышленности на экологически чистое водородное топливо крайне актуальной задачей становится разработка высокоэффективных технологий извлечения водорода из промышленных газовых потоков. Водородсодержащие смеси газов, образующиеся в процессах паровой конверсии природного газа, газификации угля и биомассы, пиролиза и каталитического риформинга углеводородов, а также в качестве побочного продукта жизнедеятельности водород-синтезирующих бактерий (биогаз), требуют разделения и очистки перед использованием водорода в низкотемпературных топливных элементах для задач энергетики.

Разработан спектр технологических подходов к указанной задаче: химические методы извлечения и очистки водорода (очистка от CO_2 с применением хемосорбентов на основе алканоламинов, разделение с использованием гидридов металлов, различные каталитические методы), физические методы – в первую очередь адсорбционные (короткоцикловая адсорбция (КЦА): безнагревная адсорбция – pressure swing adsorption (PSA), и ее разновидность – вакуумная адсорбция – vacuum swing adsorption (VSA); адсорбция при переменной температуре – temperature swing adsorption(TSA)), низкотемпературное разделение (низкотемпературная адсорбция и криогенная дистилляция), мембранное разделение с применением органических и неорганических мембран.

Технология извлечения водорода и его очистки напрямую связана с процессом получения и обусловлена требованиями к его чистоте. Например, в крупнотоннажном производстве водорода паровой конверсией природного газа мощностью более 10 000 Hm³/ч в основном используют КЦА. Данная технология надежна, позволяет получить водород высокой чистоты, отличается низкими эксплуатационными затратами и широко распространена. Однако на практике степень извлечения водорода методом КЦА сравнительно невысока и варьируется в диапазоне 75–85%, что обусловлено резким ростом затрат на проведение процесса очистки водорода при увеличении степени его извлечения. Для разделения смесей, содержащих водород и диоксид углерода, также используют хемосорбцию с применением водных растворов алканоламинов. Технология хорошо отработана (уровень готовности технологии 9), однако энергозатратна (десорбция CO_2 из абсорбентов осуществляется при повышенных температурах $100-120^{\circ}C$) и осложнена проблемами деградации аминовых растворов и коррозии технологического оборудования.

Что касается средне- и маломасштабных производств кэптивного водорода (мощность $\leq 1000 \text{ Hm}^{3/4}$), КЦА и аминная очистка малоприменимы из-за низкой адаптируемости, малой гибкости и требуемых больших производственных площадей. Низкотемпературная адсорбция может эффективно разделять водородсодержащие смеси и удалять различные агрессивные примеси (сульфиды, НСНО, НСООН, др.), но также энергозатратна и сложна в эксплуатации. Получение высокочистого (99,9%) водорода может быть реализовано с применением гидридов металлов или металлических мембран, однако пока такие материалы дороги в получении, и не решена проблема утраты их эксплуатационных свойств в результате необратимых реакций с примесями в водородсодержащих газах. В частности, для металлических мембран критичным является потеря прочности в результате водородного охрупчивания.

Мембранное газоразделение с применением полимерных водород-селективных мембран рассматривается в качестве альтернативы существующим процессам. В данном случае используют полупроницаемые мембраны, через которые водород под действием движущей силы (разница парциальных давлений H₂) в сравнении с остальными компонентами смеси диффундирует в несколько раз быстрее. При этом главную роль играют транспортные (проницаемость) и разделительные (селективность по водороду) параметры используемых мембранных материалов. Важным аспектом является схема организации газоразделительного процесса (количество ступеней разделения, каскады и др.). В сочетании с модульностью, компактностью и мобильностью мембранного разделительного оборудования, простотой масштабирования, низкими эксплуатационными затратами на обслуживание и относительно низкими энергозатратами (фазовый переход отсутствует), мембранное газоразделение рассматривается как перспективное технологическое решение для разделения водородсодержащих смесей в условиях средне-и малотоннажных производств.

1. Фундаментальные основы мембранного газоразделения

Мембранное разделение с использованием полимерных материалов основано на механизме «растворения-диффузии» [1–4]. Проникающий газ (пенетрант) сорбируется на поверхности мембраны, диффундирует под действием градиента концентрации в направлении противоположной поверхности мембраны (где концентрация пенетранта ниже), а затем десорбируется на противоположной поверхности мембраны.

Перенос пенетранта через мембрану описывается законом Фика:

$$\mathbf{J} = \mathbf{D} \times \Delta \mathbf{c} / \mathbf{l},\tag{1}$$

где J – поток пенетранта через мембрану; D – коэффициент диффузии пенетранта через материал мембраны; ∆с – градиент концентрации пенетранта; 1 – толщина мембраны.

При малых давлениях изотерма сорбции газа, характеризующая связь давления и концентрации пенетранта, подчиняется закону Генри и $\Delta c = S \times \Delta p$, где S – коэффициент растворимости газа, а Δp – перепад давления на мембране. Таким образом, выражение (1) можно переписать следующим образом:

$$\mathbf{J} = \mathbf{D} \times \mathbf{S} \times \Delta \mathbf{p}/\mathbf{l} \tag{2}$$

При этом произведение D × S называют коэффициентом проницаемости и обозначают как Р. Коэффициент проницаемости широко используют в мембранном газоразделении для определения производительности мембраны, тогда как для оценки эффективности разделения используют такой параметр, как идеальная селективность α:

$$\alpha_{ij} = P_j / P_j, \tag{3}$$

где α_{ij} – идеальная селективность разделения газов і и j; P_i – коэффициент проницаемости газа і через материал мембраны; P_j – коэффициент проницаемости газа ј через материал мембраны.

Комбинация коэффициента проницаемости более легко проникающего компонента и идеальной селективности для заданной пары газов является показателем того, насколько тот или иной материал пригоден для конкретных задач мембранного газоразделения. В 1991 году Ллойдом М. Робсоном был предложен критерий, который можно было использовать для сравнения новых мембранных материалов с уже существующими: для основных пар газов были построены диаграммы «коэффициент проницаемости - селективность», на которых было отмечено подавляющее большинство полученных к тому времени полимерных материалов (диаграммы Робсона), а затем по нескольким верхним точкам были построены верхние границы таких диаграмм, описываемые степенной зависимостью $P_i = k \cdot \alpha_{ii}^n$ [5]. Это позволило обозначить перспективное направление развития мембранного газоразделения, так как движение в сторону превышения верхней границы диаграммы Робсона предполагает улучшение комбинации производительности и разделительной способности полимерного материала. Со временем верхние границы были пересмотрены как самим Робсоном [6], так и другими исследователями из области мембранной науки [7-9]. Далее будем рассматривать полимеры, которые можно использовать для разделения основных пар газов, содержащих водород (H₂-CH₄ и H₂-CO₂), именно с точки зрения их положения на диаграммах Робсона.

Для процессов выделения водорода из смесей с метаном или углекислым газом важно понимать вклад диффузии и растворимости этих газов в полимерном материале в величину коэффициента проницаемости. Растворимость водорода как газа, имеющего меньшее значение потенциала
парного взаимодействия Леннарда-Джонса (62,2 К для H₂; 154,7 К для CH₄; 213,4 К для CO₂ [10]), ниже, соответственно, растворимость всегда работает в пользу большей проницаемости метана и углекислого газа. С диффузией же ситуация обратная. Так как диффузия определяется эффективным кинетическим диаметром газа, то для меньшей по размеру молекулы водорода (2,14 Å для H₂; 3,18 Å для CH₄; 3,02 Å для CO₂ [10]) коэффициент диффузии выше, чем для метана или углекислого газа. Поскольку вклады растворимости и диффузии в проницаемость рассматриваемых газов противоположны, значение имеет их соотношение. В случае пары газов Н₂/СН₄ различие размеров молекул оказывает большее влияние, чем различие потенциалов Леннарда-Джонса, и поэтому коэффициент проницаемости водорода всегда выше, чем таковой метана [11]. В случае же пары Н₂/СО₂ все не так однозначно. Для многих полимеров коэффициенты проницаемости водорода и углекислого газа сравнимы и селективность H₂/CO₂ составляет менее 2-4, а диаграмма Робсона проходит через линию инверсии селективности α = 1 (см. диаграмму на рис. 2). Именно поэтому данная пара газов считается значительно более сложной с точки зрения разделения, однако очень важной, так как содержание водорода в синтез-газе является достаточно высоким, что делает выделение водорода из синтез-газа актуальной задачей водородной энергетики. Далее рассмотрим материалы для разделения вышеуказанных пар газов.

2. Полимерные материалы для водород-селективных мембран

2.1. Материалы для разделения смесей «водород-метан»

Газовые смеси «водород-метан» характерны для процессов получения «бирюзового» водорода пиролизом природного газа. Процесс заключается в прямом разложении метана на водород и углерод без применения окислителей. Важнейшим достоинством процесса в сравнении с паровой конверсией углеводородов является отсутствие в продуктах реакции CO_2 и связанных с этим затрат на его выделение. Практическая реализация процесса осложнена термодинамическими ограничениями, приемлемая конверсия метана достижима при низких давлениях и повышенной температуре, что приводит к значительному потреблению электроэнергии на компримирование и рециркуляцию. Образующийся углерод может быть ценным продуктом в зависимости от его структуры.

Для выделения водорода из смесей с метаном, как правило, применяют низкопроницаемые и высокоселективные полимеры. Именно поэтому многие коммерческие мембраны являются приемлемыми для осуществления процессов разделения такого рода (табл. 2.1). На диаграмме Робсона для пары H₂-CH₄ материалы коммерческих мембран лежат ниже верхней границы 1991 г. (рис. 2.1). Исключением является полимер Upilex компании Ube, который располагается на верхней границе 1991 г. Таким образом, то, что полиимиды обладают оптимальным соотношением проницаемости и селективности (а также их механическая прочность, термическая и химическая устойчивость), обосновывает их лидирующую позицию среди остальных коммерческих мембран для выделения водорода из смесей H₂-CH₄. В последние годы фирмой MTR разрабатываются высокотемператур-

ные мембраны ProteusTM, функционирующие при 250°C [13]. Материал этих мембран не раскрывается. В рамках разработки данных мембран были представлены два поколения изделий различной степени технологической готовности, при этом оба поколения уже показали себя в довольно выгодном свете.

Производитель	Материал мембраны / тип модуля	Коэффициент проницаемости или проницаемость по H ₂	α(H ₂ /CH ₄)	Ссылка
Ube	Полиимид BPDA-pp'ODA/ Половолоконный	50 Баррер*	125	[3]
Evonik	Полиимид Р84 / Половолоконный	7,2 Баррер	300	[14]
Air Liquide	Полиарамид (полиимид) / Половолоконный	100 GPU**	>200	[3]
Air products	Полисульфон / Половолоконный	14 Баррер	56	[3]
Honeywell UOP	Ацетат целлюлозы / Рулонный	200 GPU	60-80	[3]
MTR Inc	Информация отсутствует / рулонный	300 GPU	>100	[13]
Generon	Тетрабромполикарбонат / Половолоконный	16 Баррер	133,3	[15]
Parker-Hannifin	Полифениленоксид / Половолоконный	63 Баррер	16	[16]
DIC Corp	Полиметилпентен / Половолоконный	114 Баррер	8,7	[17]

Таблица 2.1. Коммерческие мембраны и их газоразделительные свойства для пары газов H₂-CH₄

*1 Баррер = $10^{-10} \times \text{см}^3(\text{н.y.}) \times \text{см} \times \text{см}^{-2} \times \text{c}^{-1}$ (см рт. ст)⁻¹ = $3,35 \times 10^{-16} \times \text{моль} \times \text{м} \times \text{м}^{-2} \times \text{c}^{-1}$ Па⁻¹. **1 GPU (Gas Permeance Unit) = $10^{-6} \times \text{см}^3(\text{н.y.}) \times \text{см}^{-2} \times \text{c}^{-1}$ (см рт. ст)⁻¹ = $3,35 \times 10^{-10} \times \text{моль} \times \text{м}^{-2} \times \text{c}^{-1}$ Па⁻¹.



Рис. 1. Диаграмма «коэффициент проницаемости – селективность» для полимерных материалов для разделения пары газов H₂-CH₄. На диаграмме отмечены верхние границы диаграммы Робсона 1991 г. [5], 2008 г. [6], а также верхняя граница диаграммы «коэффициент проницаемости – селективность» 2015 г. [8]

Отдельно стоит рассмотреть и коммерчески доступные полимеры, производство мембран из которых может быть реализовано. Такие полимеры представлены в таблице 2.2.

Полимер	Поставщик	Коэффициент проницаемости по Н ₂ , Баррер	$\alpha(\mathrm{H_2/CH_4})$	Ссылка
Matrimid 5218	Ciba Specialty Chemicals; Huntsman; Alfa Aesar	27	83	[18]
Hyflon AD	Solvay	160–190	6,1–56	[19]
AF2400	DuPont	2400	5,5	[20]
AF1600	DuPont	500	12,2	[20]
ULTEM 1000B	SABIC	8,9	168	[21]
Ultrason E	BASF	12,5	58	[21]
Celazole	PBI Performance Products	0,77	>400	[21]
Celazole (250°C)	PBI Performance Products	20	500	[22]

Таблица 2.2. Коммерческие полимеры и их газоразделительные свойства для пары газов H₂-CH₄

Из таблицы 2.2 и рисунка 2.1 видно, что для разделения пары газов H_2/CH_4 наиболее перспективны перфторированные полимеры Hyflon AD, AF2400 и AF1600 [19,20]. Однако перфторированные полимеры обладают высокой стоимостью, что в значительной степени ограничивает их применимость в качестве материалов для разделения пары газов H_2/CH_4 . Как и в случае коммерческих полимерных мембран, наиболее эффективными оказываются полимиды, например, Matrimid 5218 [18] и ULTEM 1000 [21]. Несмотря на то что высокотемпературный и низкопроницаемый полибензимидазол Celazole обладает наиболее выдающимися свойствами именно для пары газов водород-углекислый газ (см. далее в **разделе 2.2**), из таблицы 2.2 видно, что при повышении температуры до 250°C [21,22] проницаемость водорода для данного полимера значительно возрастает, тогда как селективность остается на высоком уровне. Таким образом, полимер Celazole является перспективным полимером для разделения тройной смеси H_2 -CO₂-CH₄.

Как видно из рисунка 2.1, коммерческие полимеры и мембраны не приближаются к верхним границам диаграммы 2008 г. и 2015 г., эти границы формируют полимеры, синтезированные научно-исследовательскими лабораториями. Приближаются к верхней границе 2015 г. перфторированные полимеры (рис. 2.1). Вероятно, такое поведение наблюдается из-за более низких в сравнении с другими полимерами коэффициентами растворимости углеводородов в такого рода полимерах [23]. Однако на сегодняшний день многие из перфторированных полимеров так и остаются на этапе лабораторных исследований, получение промышленных мембран из них затруднено по ряду причин: специфика синтеза (например, синтез отечественного полигексафторпропилена [24] осуществляют в жестких условиях при высоких давлении и температуре), сложность или невозможность получения

мембран по растворной технологии, высокая стоимость синтеза мономеров и полимеров. Кроме того, верхние границы на диаграмме Робсона для пары газов Н₂/СН₄, как и для других пар газов, определяют полимеры с жесткими изломами цепи, так называемые молекулярные сита (или же материалы с внутренней микропористостью) [7,25,26]. К таким полимерам относятся, например, РІМ-подобные полимеры (со спиро-фрагментами) [27–31], полимеры с основанием Трегера [32-35] и триптиценовые полимеры [31,36-38]. Для вышеуказанных полимеров характерны низкая плотность упаковки цепей, высокая доля свободного объема и высокая газопроницаемость. Для полимеров с внутренней микропористостью характерно изменение газоразделительных характеристик при набухании в нерастворителях, или при физическом старении [29,39,40], что позволяет регулировать эти характеристики для приближения к оптимальному поведению при решении конкретных газоразделительных задач. Также осуществляют введение спиро-фрагментов, основания Трегера, иптиценовых фрагментов в поликонденсационные полимеры для повышения газопроницаемости. Тем не менее в процессе эксплуатации транспортные характеристики полимеров с жесткими изломами могут изменяться, что не позволяет их использовать для разделения смеси Н₂-СН₄. Поэтому внимание исследователей обращено на способы уменьшения эффектов физического старения высокопроницаемых полимеров с внутренней микропористостью [41].

Аналогично ситуации с коммерческими мембранами и полимерами перспективное положение на диаграмме занимают полиимиды, в частности полиимиды с гексафторизопропилиденовым (6FDA) диангидридом (рис. 2.1). Стоит отметить, что низкопроницаемые и высокоселективные полиимиды, наблюдаемые на рисунке 1 (селективность более 1000 [42,43]), могли бы быть применены для разделения пары газов H_2/CH_4 , но в тонких слоях мембран не удалось реализовать таких свойств, поэтому их использование не представляется возможным.

2.2. Материалы для разделения смесей «водород-углекислый газ»

Газовые смеси «водород-диоксид углерода» характерны для процесса паровой конверсии природного газа. В будущей инфраструктуре энергетики, построенной на водороде, технология паровой конверсии углеводородов максимально приоритетна в краткосрочной перспективе за счет высокого уровня готовности технологии в РФ (7–9, основа производства «кэптивно-го» водорода). Выделение CO₂ из продуктов реакции является важным этапом данной технологии.

Однако, как правило, разделение смеси «водород-диоксид углерода» является и наиболее сложной для мембранного разделения, поскольку величины коэффициентов проницаемости H_2 и CO₂ для большинства полимеров сравнимы.

Разделение пары газов H₂-CO₂ (в первую очередь – синтез-газ) на полимерных мембранах является сложной задачей по причине компенсирующих друг друга диффузии (D_{H2} > D_{CO2}) и растворимости (S_{CO2} > S_{H2}). Так как диаграмма Робсона проходит через линию инверсии селективности $\alpha = 1$ (рис. 2.2), все полимеры можно разделить на H₂-селективные (для которых

основной вклад в разделение вносит различие коэффициентов диффузии) и на СО₂-селективные (для которых основной вклад в разделение вносит различие коэффициентов растворимости). К последним относятся, например, высокоэластические полимеры [44, 45], а также высокопроницаемые стеклообразные полимеры: полиацетилены [44, 46-48], полинорборнены [49–57], лестничные РІМ-полимеры [58–61]. Так как содержание Н₂ выше содержания CO₂ в синтез-газе, накопление CO₂ в пермеате при использовании CO₂-селективных полимеров, технологически выгодно, однако для его реализации требуется достаточно высокая селективность СО₂/H₂. Способы повышения проницаемости СО2 основаны на специфических взаимодействиях молекул СО₂ с фрагментами полимерной матрицы. Один из способов предполагает применение сополимеров на основе алифатических эфиров [62-64]. Эти материалы определяют положение верхних границ на диаграммах СО₂/H₂. Кроме того, перспективны мембраны с активным транспортом СО₂ [65–67], которые также располагаются вблизи верхних границ [68]. Для Н₂-селективных мембран водород оказывается в пермеате, что при больших концентрациях водорода в смеси технологически невыгодно.

Производитель	Материал мембраны / тип модуля	Коэффициент проницаемости или проницаемость по H ₂	α(H ₂ /CO ₂)	Ссыл- ка
Ube	Полиимид BPDA-pp'ODA / Половолоконный	50 Баррер	3,8	[3]
Evonik	Полиимид Р84 / Половолоконный	7,2 Баррер	6,0	[14]
Air products	Полисульфон / Половолоконный	14 Баррер	2,5	[3]
MTR Inc	Информация отсутствует / рулонный	300 GPU	32	[13]
Generon	Тетрабромполикарбонат / Половолоконный	16 Баррер	3,6	[15]
DIC Corp	Полиметилпентен / Половолоконный	114 Баррер	1,4	[17]

Таблица 2.3. Коммерческие мембраны и их газоразделительные свойства
для пары газов H2-CO2

Из рисунка 2.2 и таблицы 2.3 видно, что материалы коммерческих газоразделительных мембран малопригодны для разделения смеси H₂-CO₂. Тем не менее для выделения водорода из тройной смеси H₂-CO₂-CH₄ можно использовать полиимидные мембраны Ube или Evonik, так как сочетание проницаемости H₂ и селективностей H₂-CO₂ и H₂-CH₄ удовлетворительно. Именно по этой причине в процессах выделения водорода из смесей продуктов паровой конверсии метана используют водородселективные полиимидные мембраны. Высокотемпературные мембраны ProteusTM компании MTR, о которых уже говорилось ранее, в первую очередь интересны именно для задачи выделения водорода из смеси с CO₂ (при повышенных темпе-



Рисунок 2. Диаграмма «коэффициент проницаемости – селективность» для полимерных материалов для разделения пары газов H₂-CO₂. На диаграмме отмечены верхние границы диаграммы Робсона 1991 г. [5], 2008 г. [6]

ратурах 250°С). Эти мембраны являются перспективными для разделения обеих пар газов H_2 -CH₄ и H_2 -CO₂. В процессе, описанном в открытых ресурсах [68], планируется применять мембрану ProteusTM в виде рулонного модуля в процессе получения синтез-газа посредством газификации угля на этапе высокотемпературного (при 150–250°С) разделения смеси, поступающей из реактора для выделения водорода. Затем из ретентата, содержащего водород и углекислый газ, уже при комнатной температуре выделяют CO₂ с использованием CO₂-селективных мембран Polaris (MTR).

Полимер	Поставщик	Коэффициент проницаемости по Н ₂ , Баррер	α(H ₂ /CO ₂)	Ссылка
Matrimid 5218	Ciba Specialty Chemicals; Huntsman; Alfa Aesar	27	3,9	[18]
Hyflon AD	Solvay	160–190	0,9–2,3	[19]
AF2400	DuPont	2400	0,92	[20]
AF1600	DuPont	500	0,94	[20]
ULTEM 1000B	SABIC	8,9	4,1	[21]
Ultrason E	BASF	12,5	3,8	[21]
Celazole	PBI Performance Products	0,77	3,0	[21]
Celazole (250°C)	PBI Performance Products	20	20	[22]

Таблица 2.4. Коммерческие полимеры и их газоразделительные свойства для пары газов H₂-CO₂

Среди коммерческих полимеров перспективным для разделения смеси H_2 -CO₂ является только низкопроницаемый термостойкий полибензимидазол Celazole (рис. 2.2, табл. 2.4). С повышением температуры для него наблюдается увеличение селективности H_2/CO_2 , которое связано с ростом проницаемости водорода при сохранении проницаемости углекислого газа [21, 22]. Несмотря на то что данный полимер является барьерным при комнатной температуры (табл. 2.4), при повышении температуры его коэффициент проницаемости по H_2 возрастает, достигая вполне удовлетворительных значений ~20 Баррер для чистого H_2 и ~14 Баррер для смеси H_2 -CO₂ при 250°C [22]. Так как селективность H_2/CH_4 сохраняется при повышении температуры, полибензимидазол Celazole является перспективным для разделения как смесей H_2 -CO₂, так и для разделения тройной смеси H_2 -CO₂-CH₄.

Среди новых исследуемых полимеров (рис. 2.2), аналогично ситуации со смесями водород-метан, некоторые из перфторированных полимеров [70–73] и 6FDA-полиимидов [33, 74–76] демонстрируют приемлемые данные для разделения пары газов H₂-CO₂. Однако, как уже было сказано в предыдущем разделе, производство данных полимеров сопряжено с рядом трудностей, которые на данный момент не представляется возможным решить.

Стоит отметить, что полимеры с жесткими изломами цепи, которые неплохо проявляют себя при разделении смеси H_2 -CH₄ находятся вблизи верхней границы диаграммы Робсона и для пары H_2 -CO₂, однако в той области диаграммы, где селективность разделения для данной пары газов составляет ~1. Это делает такие полимеры вовсе не пригодными для разделения.

Как и в случае с полибензимидазолом Celazole, на рисунке 2.2 особо выделяются точки для полибензимидазолов различных химических структур, которые были получены при высоких температурах (150–250°C) [22, 77–80]. Именно при повышенных температурах газоразделительные характеристики данных материалов являются рекордно высокими. Главной проблемой реализации процессов разделения с использованием полибензимидазолов является отсутствие достаточного количества разработок в области мембранного газоразделения, проводимого при таких жестких условиях (организация потоков, подбор высокотемпературных компаундов).

2.3 Полинафтоиленбензимидазолы – материалы для высокотемпературного газоразделения

Лестничные и частично-лестничные полинафтоиленбензимидазолы (ПНБИ, рис. 2.3) хорошо известны как полимеры [81, 82], которые характеризуются предельно высокими значениями термостойкости (до 400°С), огнестойкости (КИ: 50–95), высокой химической, гидролитической и радиационной стабильностью, механической прочностью (σ: 150–400 МПа, Е: 1,9–2,8 ГПа), а также хорошими пленко- и волокнообразующими свойствами. В 70-х годах XX века жаропрочное волокно «Лола», изготовленное в СССР из полимеров этой группы, благодаря высоким эксплуатационным характеристикам, было использовано в программе СОЮЗ-АППОЛОН в качестве комплексной нити в скафандрах, а затем в проекте «Буран» для теплоизоляции корпуса челнока. Однако применение этих полимеров было крайне ограничено из-за высокой стоимости синтеза из раствора полимера в полифосфорной кислоте. В последние годы в ИНЭОС РАН был освоен новый экологически безопасный метод синтеза полностью циклизованных ПНБИ, представленных на рис. 2.3, из растворов преполимеров в N-метилпирролидоне.



Рис. 3. Структура частично-лестничных ПНБИ. R= – (о-связь), –О-, –СН₂-. –С(CF₃)₂-

Деформационно-прочностные свойства пленок на основе синтезированных полимеров после термической циклизации при температуре 350 °C в среде аргона на стеклянной подложке представлены в табл. 2.5.

N⁰	R	σ, MPa	ε,%	E, x10 ⁻² MPa
1	- (с-связь)	174 ± 3	24 ± 4	24 ± 3
2	-0-	162 ± 8	47 ± 15	17 ± 1
3	CH2	102 ± 5	20 ± 2	19 ± 2
4	-C(CF ₃) ₂ -	95 ± 3	10 ± 3	15 ± 2

Таблица 2.5. Механические характеристики пленок ПНБИ после циклизации при 350 °C

Все полученные ПНБИ пленки обладают отличными прочностными свойствами: их прочность на разрыв находится в диапазоне 95–174 МРа, а относительное удлинение при разрыве 10–47% и не уступают по комплексу свойств многим известным полиимидам [83]. Характеристики волокон, полученных из ПНБИ с R = -O- в ИНХС РАН, оказались на одном уровне и выше по отношению к ранее известным характеристикам волокна «Лола», полученных из серной кислоты [84].

В ИНХС РАН впервые были исследованы газотранспортные параметры пленок ПНБИ, представленных на рис. 2.3 [85]. Все эти полимеры продемонстрировали уникальные газоразделительные характеристики. В табл. 2.6 и 2.7 приведены коэффициенты проницаемости и идеальные селективности полученных пленок ПНБИ при 35°С.

No D		2 7/22/3	EEV 0/	P, Barrer					
JN⊡	K	ρ, 1/cm ⁻	FF V, 70	Не	Н2	O ₂	N ₂	CO_2	CH_4
1	- (о-связь)	1,429	8,9	21	30	2	0,25	10	0,2
2	-0-	1,448	8,7	13	15	0,67	0,075	3,2	0,045
3	-CH2-	1,42	8,0	15	18	0,83	0,1	4	0,061
4	-C(CF ₃) ₂ -	1,445	16,0	273	396	80,4	20,8	453	19,4

Таблица 2.6. Коэффициенты проницаемости ПНБИ при 35°С.

N⁰	R	O_2/N_2	$\rm CO_2/CH_4$	CO_2/N_2	He/N ₂	H_2/CH_4	He/CH ₄	H_2/N_2	H_2/CO_2
1	– (о-связь)	8	50	40	84	150	105	120	3
2	-0-	8,9	71	43	170	330	290	200	4,7
3	CH2-	8,3	66	40	150	300	250	180	4,5
4	-C(CF ₃) ₂ -	3,9	23	22	13	20	14	19	0,9

Таблица 2.7. Идеальная селективность $\alpha = P_i/P_i$ ПНБИ при 35 °С.

На рис. 2.4–2.7 представлены диаграммы Робсона, на которых отображено расположение количественных газоразделительных характеристик ПНБИ (круги) и промыщленных полиимидных материалов Upilex-R [86, 87] (треугольники) и Matrimid 5218 [88,89] (квадраты) для мембран, используемых в промышленности в настоящее время для выделения водорода, по отношению к верхней границе диаграммы 1991 г. Из диаграмм Робсона (рис. 2.4–2.7) видно, что данные для ПНБИ, исследованных в данной работе, группируются вдоль верхних границ 1991 г, в отличие от исследованных в работах [86–89]. При этом на диаграмме O_2/N_2 (рис. 2.4) ПНБИ-1 лежит на верхней границе, а ПНБИ 2–4 вблизи верхней границы. На диаграммах H_2/N_2 (рис. 2.5) и H_2/CH_4 (рис. 2.6) все ПНБИ, исследованные в данной работе, лежат на верхней границе, а на диаграмме CO_2/CH_4 (рис. 2.7) ПНБИ-6F располагается выше верхней границы 1991 г.



Рис. 4. Фрагмент диаграммы Робсона для пары газов O₂/N₂ для ПНБИ, исследованных в работе [85] (круги), данные для Upilex-R (треугольники), данные для Matrimid 5218 (квадраты)



Рис. 5. Фрагмент диаграммы Робсона для пары газов H₂/N₂ для ПНБИ, исследованных в работе [85] (круги), данные для Upilex-R (треугольники), данные для Matrimid 5218 (квадраты)



Рис. 6. Фрагмент диаграммы Робсона для пары газов H₂/CH₄ для ПНБИ, исследованных в работе [85] (круги), данные для Upilex-R (треугольники), данные для Matrimid 5218 (квадраты)



Рис. 7. Фрагмент диаграммы Робсона для пары газов CO₂/CH₄ для ПНБИ, исследованных в работе [85] (круги), данные для Upilex-R (треугольники), данные для Matrimid 5218 (квадраты)

Как видно из рис. 2.4–2.7, газоразделительные характеристики ПНБИ превышают данные для полиимидных мембранных материалов Upilex-R [86, 87] и Matrimid 5218 [88, 89]. Преимуществом ПНБИ перед другими мембранными материалами является возможность их использования для разделения агрессивных высокотемепературных газовых потоков нефтехимических производств, например, при получении водорода паровой конверсией метана.

За 2021–2022 годы совместным коллективом из ИНХС РАН и ИНЭОС РАН проведен комплекс исследований, который позволил осуществить переход от сплошных пленок ПНБИ-2 к композиционным газоразделительным мембранам на металлокерамической подложке (нержавеющая сталь + TiO₂) с тонким селективным слоем (около 1 мкм, рис. 6), практически полностью реализующих в мембране свойства полимерного материала (табл. 2.8).



Рис. 8. СЭМ-изображение композиционной мембраны

Композиционные ПНБИ-2 мембраны (сред.)					
Газ	Р/l, л/(м²бар*ч)	Пары газов	$\alpha = P_i / P_j$		
H ₂	7,9	H_2/N_2	250		
0 ₂	0,37	H ₂ /CH ₄	230		
N ₂	0,032	H ₂ /CO ₂	3,4		
CO ₂	2,3	CO ₂ /CH ₄	68		
CH ₄	0,034	O ₂ /N ₂	12		

Таблица 2.8. Газоразделительные данные для композиционной мембраны

Как видно из табл. 2.8, по селективности $\rm H_2/N_2$, $\rm H_2/CH_4$, $\rm CO_2/CH_4$ и $\rm H_2/CO_2$ свойства композиционной мембраны близки к свойствам пленки. Для некоторых пар газов селективность мембраны выше [90].

3. Существующие газоразделительные мембраны и процессы для выделения водорода

В настоящее время мембранное газоразделение широко применяется для таких задач, как получение азота из воздуха, получение воздуха, обогащенного кислородом, кондиционирование природного газа, попутного нефтяного газа, биогаза, а также для выделения водорода из различных газовых смесей. Примерами процессов, требующих разделения водородсодержащих газовых смесей, являются:

- производство аммиака;
- производство метанола;
- гидрокрекинг;
- регенерация продувочного газа;
- десульфирование;
- синтез Фишера-Тропша;
- регулирование соотношения H₂/CO в синтез-газе;
- газожидкостная конверсия (GTL).

Кроме того, мембранное выделение водорода в ряде случаев рассматривается в комбинации с другими методами, такими как КЦА и криогенная технология, позволяя улучшить экономические показатели разделительного процесса в целом.

Несмотря на то что большинство полимерных мембранных материалов являются более проницаемыми для водорода по сравнению с такими газами, как азот, метан, прочие углеводороды, монооксид углерода, аммиак и др., для каждого конкретного применения мембран необходимо рассматривать совокупность различных характеристик материала. Например, присутствие в газовой смеси диоксида углерода может существенно ухудшить показатели разделения как вследствие сравнимой с водородом проницаемости, так и вследствие возможной пластификации материала мембраны, снижающей селективность разделения для всех компонентов. Выпускаемые мембраны и технологические решения, предлагаемые для разделения водородсодержащих смесей различными коммерческими компаниями, рассмотрены ниже.

3.1. Air Liquide

Компания Âir Liquide предлагает линейку мембранных модулей и систем под торговой маркой MEDALTM, позиционируемых для решения широкого спектра задач [91].

Половолоконные модули MEDAL^{тм} из полиимида/полиарамида могут быть адаптированы, в том числе под задачу очистки водорода. Для выделения водорода компанией были специально разработаны мембранные модули диаметром 12 дюймов, способные функционировать при давлении более 90 бар. Характеристики модулей, поставляемых компанией Air Liquide, представлены в таблице 3.6.

Достоинствами решений компании Air Liquide являются: высокая степень извлечения водорода (более 90%); высокая чистота водорода в продукте (более 90 %, для некоторых смесей до 99,9%); низкие эксплуатационные затраты; модули могут работать параллельно. К недостаткам можно отнести: невысокую предельную рабочую температуру; невысокое предельное рабочее давление..

Помимо систем MEDAL^{тм} компания Air Liquide поставляет полиимидные мембранные модули IMS (ранее компании Praxair), которые также пригодны для разделения водородсодержащих смесей.

3.2. Air Products

Компания Air Products предлагает линейку систем мембранного разделения газовых смесей под торговой маркой PRISM®, которая много лет используется в различных технологических процессах. Компания Air Products представляет мембранные модули [92] по трем направлениям:

- мембранные модули для обогащения воздуха кислородом или азотом;

 мембранные модули для приложений с высокими давлениями (биогаз, нефтегазовые потоки, синтез-газ, потоки с производства аммиака);

– мембранные модули для осушки газовых потоков.

Для задач выделения водорода подходят мембранные модули второго направления. Мембранные модули на основе полисульфона с ПДМС выпускают с диаметром 4" и 8" и корпусами из алюминия или ABS пластика с алюминиевыми муфтами. Мембраны из полисульфона могут выдерживать температуры до 90°С. Характеристики модулей, поставляемых компанией Air Products, представлены в таблице 3.6. Операционные параметры и показатели процессов разделения водородсодержащих газовых смесей с использованием мембран PRISM[®] представлены в таблице 3.7.

Достоинствами решений компании Air Products являются: высокая степень извлечения водорода (до 95 %); высокая чистота водорода в продукте (до 98 %); низкие эксплуатационные затраты; компактность; длительный срок эксплуатации. К недостаткам относится невысокая предельная рабочая температура и возможность достижения большей чистоты H₂ только в комбинированных процессах.

3.3. Evonik

Компания Evonik предлагает специализированное решение для выделения и очистки водорода – мембранные модули под торговой маркой SEP-URAN® Noble [93]. Заявленные области применения мембран: рекуперация водорода из продувочных газов производства аммиака и метанола, после процесса гидрокрекинга; комбинация с процессом очистки водорода методами КЦА и криогенного разделения; регулирование соотношения H2/CO; процессы GTL; синтез Фишера-Тропша. Мембранные модули SEPURAN® Noble производятся на основе полых волокон из полиимида P84 и предназначены для выделения водорода из смесей с метаном и азотом. Кроме того, мембранные модули могут быть использованы для разделения смесей гелия с метаном и азотом. Основные характеристики поставляемых модулей представлены в таблице 3.6.

К достоинствам решений компании Evonik можно отнести: получение водорода чистотой более 90 %; высокую селективность мембран; низкое энергопотребление (зависит от исходного состава и требований по чистоте). К недостаткам относится снижение эффективности при наличии CO₂ в составе исходного потока и невысокая предельная рабочая температура.

3.4. Generon

Половолоконные модули из тетрабромполикарбоната (ТБПК) от компании Generon предназначены для разделения воздуха, осушки газовых потоков, а также разделения целого ряда технологических газовых потоков [94]. В том числе компания представляет собственные решения для выделения водорода и регулировки соотношения H₂/CO в синтез-газе. Основные характеристики поставляемых модулей представлены в таблице 3.6. Схема системы выделения водорода представлена на рис. 3.1.



Рис. 3.1. Схема системы выделения водорода

Достоинствами решений компании Generon являются: высокая степень извлечения водорода (90–99%); высокая чистота водорода в продукте (до 99,9%); широкий диапазон обрабатываемых потоков (от 12 до 120 000 м³/ч); низкие эксплуатационные затраты. К недостаткам можно отнести низкую селективность разделение пары H₂/CO₂ и невысокую максимальную рабочую температуру.

Компания Generon также предлагает технологию КЦА для получения водорода с чистотой более 99,9%.

3.5. Honeywell UOP

Компания Honeywell UOP производит рулонные мембранные элементы на основе ацетата целлюлозы (АЦ) под торговой маркой Separex [95], которые в основном предназначены для очистки углеводородов от CO_2 , H_2S , H_2O .

² Мембранные модули Separex, поставляемые компанией UOP, это рулонные модули из ацетата целлюлозы. Кроме того, компания Honeywell UOP предоставляет специализированное мембранное решение для выделения водорода – мембранные системы Polysep с половолоконными модулями. Характеристики модулей Separex и Polysep представлены в таблице 3.6.

Достоинствами решений компании Honeywell UOP являются: высокая степень извлечения водорода (до 98 %); чистота водорода в продукте до 95 %; низкие эксплуатационные затраты. К недостаткам можно отнести: получение водорода более высокой чистоты невозможно без комбинирования с другими процессами; невысокая максимальная рабочая температура; низкая селективность разделения H₂/CH₄ и H₂/CO₂ мембраны Separex.

Кроме мембранного решения компания UOP предлагает систему КЦА Polybed. Сравнение показателей двух технологических процессов приведено в таблице 3.1.

Система	Polysep (мембраны)	Polybed (КЦА)	
Чистота Н2	90–95 %	99,9-99,9999 %	
Извлечение H ₂	70–98 %	60–90 %	
Давление исходного потока H ₂	15–80 бар	7—41 бар	
Давление пермеата H ₂	5–30 бар	6–40 бар	

Таблица 3.1. Сравнение параметров продукта, получаемого в двух технологических процессах [95]

3.6. Membrane Technology and Research, Inc. (MTR)

Компания MTR разрабатывает водород-селективные мембраны нового поколения Proteus, имеющие принципиальные отличия от других производителей: высокую селективность H_2/CO_2 и возможность работать при температурах 200°С и выше. Смеси газов, содержащие одновременно H_2 и CO_2 , являются одними из самых сложных для разделения мембранными методами. Существует ограниченное количество полимеров, которые обладают приемлемым сочетанием селективности и проницаемости для этих компонентов, поэтому мембрана Proteus, имеющая селективность H_2/CO_2 более 30, вызывает большой интерес как у ученых, так и у технологов.

В рамках проекта, который МТR разрабатывает сейчас, предполагается внедрить технологию с двухстадийным мембранным процессом в парогазовую установку с внутрицикловой газификацией (IGCC). Мембраны Proteus являются ключевым элементом предложенной технологии получения водородного топлива и выделением CO_2 перед сжиганием водорода (pre-combustion CO_2 capture). Эту технологию, состоящую из двух стадий (рис. 3.2), компания MTR непрерывно дорабатывает в течение многих лет для обеспечения целевых показателей Департамента энергетики США.



Рис. 3.2. Двухстадийный процесс получения водородного топлива и выделения CO₂ перед сжиганием водорода (pre-combustion CO₂ capture) (адаптировано из [96])

Полевые испытания в Национальном центре улавливания CO₂ (NCCC) США проводили на пилотной установке [96] с газовой смесью, содержащей 13% H₂, 13% CO₂, 70% N₂, 2,5% CO и 1,5% CH₄ и 300–800 ppmv H₂S, при температуре смеси 120-140 °C. Было показано, что селективности H₂/ CH₄, H₂/N₂, H₂/CO составляли более 100, селективность H₂/H₂S – более 50, а средняя селективность H₂/CO₂ около 32. Эти результаты соответствовали данным, полученным ранее в лаборатории.

Мембраны Proteus Gen-1 (первое поколение) обладали рядом недостатков, в частности, высокой стоимостью и рабочей температурой ниже требуемой. Поэтому отдел исследований и разработок МТR продолжил совершенствование мембраны в рамках проекта Proteus Gen-2. Согласно информации в открытых источниках, компания МTR занималась проектом по разработке рулонного модуля второго поколения Proteus Gen-2 с 2018 по 2021 год, в результате должны были быть представлены коммерческие модули для испытаний в реальных условиях в 2021 году. Разработка данного модуля нацелена на разделение синтез-газа с получением потока ретентата с содержанием CO_2 99,5 % и потока пермеата, обогащенного водородом. Основные характеристики мембранного модуля Proteus представлены в таблице 3.2.

Несмотря на то что материал мембран Proteus является коммерческой тайной компании, в некоторых научных статьях можно найти его положение на диаграмме Робсона в области полимеров, относящихся к классу полибензимидазолов. Это позволяет сделать предположение, что мембраны Proteus относится к данному классу полимеров.

Достоинствами решений компании MTR являются: повышенная рабочая температура (способствует уменьшению затрат на теплообмен); устойчивость материала к кислым газам; получаемый концентрат CO_2 (ретентат) находится под высоким давлением и не содержит паров воды (отводятся через мембрану в пермеат), что снижает затраты на дальнейшую компрессию и осушку. К недостаткам можно отнести необходимость снижать стоимость мембранного модуля для экономически выгодного процесса.

Параметр	Значение		
Материал подложки	Проприетарный полимер		
Материал селективного слоя	Проприетарный полимер		
Толщина селективного слоя	<1 мкм		
Геометрия мембраны	Плоская		
Максимальное трансмембранное давление	75 бар		
Время без снижения свойств	1 месяц		
Стоимость мембранного материала	500 \$/м ²		
Параметры процесса			
Рабочая температура	200 °C		
Поток H ₂ , отнесенный к давлению	225 GPU		
Селективность Н ₂ /Н ₂ О	0,4		
Селективность Н ₂ /СО ₂	30		
Селективность H ₂ /H ₂ S	>50		
Дизайн модуля			
Тип модуля	Рулонный		
Плотность упаковки	1000 м ² /м ³		
Площадь мембраны в модуле	20–50 м ²		
Поток со стороны корпуса	Синтез-газ		
Извлечение/чистота/давление СО2	90%/99,5%/153 бар		
Извлечение/чистота/давление Н2	99,4%/44% в N ₂ (сдувка)/30 бар		
Оценочная стоимость затрат на выделение (включая производство и установку модуля)	15\$/(кг/ч)		

Таблица 3.2. Основные характеристики модуля Proteus (адаптировано из [96])

Указанные выше недостатки, касающиеся стоимости мембранного модуля, менее заметны для мембран Proteus Gen-2, однако целевые экономические показатели Департамента энергетики США еще не достигнуты. Стоимость CO₂ в \$/тонну в зависимости от селективности мембраны H₂/CO₂ представлена на рисунке 3.3.



Рис. 3.3. Зависимость стоимости выделения CO₂ от селективности мембраны. Показана стоимость при использовании абсорбционной технологии с абсорбентом Selexol (UOP) и целевой показатель DOE (адаптировано из [96]).

3.7. Ube

Компания Ube представляет ряд мембранных решений для разделения воздуха, осушки, разделения CO₂-содержащих смесей газов и выделения водорода. Мембраны Ube производятся из полиимида BPDA. Для выделения водорода компания предлагает три типа половолоконных мембран, характеристики которых представлены в таблице 3.3.

Тип мембраны	А	B-L	B-H
Рабочее давление	до 35 бар	до 35 бар	до 100 бар
Рабочая температура	до 150 °С	до 150 °С	до 100 °С

Таблица 3.3. Характеристики половолоконных мембран Ube для выделения водорода [97]

Мембраны всех этих типов могут быть установлены в модули, поставляемые в четырех исполнениях (таблица 3.4).

Тип модуля	D=4", L=2000 мм	D=4", L=4000 мм	D=8", L=2000 мм	D=8", L=4000 мм
Материал корпуса	Сталь	Сталь	Сталь	Сталь
Максимальное давление, бар	40 или 150	40 или 150	40 или 150	40 или 150

Таблица 3.4. Мембранные модули Ube [97]

Достоинствами решений компании Ube являются: высокая степень извлечения водорода (до 85%); чистота водорода в продукте до 90%; низкие эксплуатационные затраты; длительные сроки эксплуатации; высокие рабочие температура и давление. К недостаткам можно отнести получение водорода невысокой чистоты в одностадийном процессе.

3.8. НПК Грасис

Российская компания НПК Грасис предоставляет специализированные решения для ряда задач мембранного газоразделения: разделение воздуха, подготовка природного и попутного нефтяного газа, выделение водорода.

Компания Грасис имеет собственное производство половолоконных мембран для своих систем в г. Дубна. Информацию о материале мембран компания не разглашает, заявляя, что они используют новейшие полимеры. Толщина селективного слоя в производимых асимметричных мембранах составляет менее 0,1 мкм. Основные характеристики установок для выделения водорода компании Грасис представлены в таблице 3.5.

Таблица 3.5. Основные характеристики установок для выделения водорода компании Грасис (адаптировано из [98])

Производительность	1000-50000 м ³ /ч
Максимальное рабочее давление	10–120 бар
Рабочая температура	5–40 °C
Чистота Н2	90-99.9%
Точка росы	-4060 °C

Схема процесса гидроочистки нефти совместно с мембранной установкой для выделения водорода из продувочных газов представлена на рисунке 3.4.



Рис. 3.4. Схема процесса гидроочистки нефти совместно с мембранной установкой для выделения водорода из продувочных газов (адаптировано из [98]). 1 – колонна каталитического риформинга; 2,3,4 – аппараты для гидроочистки нефти, легкой и тяжелой масляных фракций; 5 – мембранная установка; 6 – компрессоры

Помимо мембранного разделения компания Грасис предлагает также для выделения водорода разделительные системы сверхкороткоцикловой адсорбции (СКЦА), позволяющие получить чистоту 98–99,9995%.

3.9. ПАО «Криогенмаш»

Одним из немаловажных достижений мембранной науки и технологии в СССР был синтез полимера поливинилтриметилсилана (ПВТМС) и произволство плоских асимметричных газоразделительных мембран на его основе в 1970-х годах. Работы по созданию ПВТМС-мембран проводились ИНХС АН СССР (сегодня ИНХС РАН) в рамках межправительственного Соглашения о проведении научных исследований между СССР и Французской Республикой. Работы в этом направлении были поддержаны на всех этапах ГКНТ СССР и Министерством химической промышленности. Был осуществлен весь цикл работ от лабораторных исследований до организации промышленного производства. Были организованы производства мономера винилтриметилсилана на Редкинском опытном химическом заводе и поливинилтриметилсилана на Кусковском опытном химическом заводе. Совместно с НПО «НИИХИММАШ» была разработана технология и установка для производства асимметричных газоразделительных мембран, запущенная на Кусковском химзаводе. НПО «КРИОГЕНМАШ» осуществлял разработку и изготовление газоразделительных аппаратов и установок. Помимо разделения воздуха, данную мембрану также успешно применяли для выделения водорода. В 1986 году в г. Гродно был осуществлен запуск установки по выделению водорода с чистотой 99% из смеси с азотом и метаном, производительность установки составляла 9 м³/ч. В Невинномысском ПО «АЗОТ» была запущена мембранная установка для регенерации водорода из продувочных газов производства аммиака производительностью 10000 м³/ч.

В настоящее время НПО «Криогенмаш» не производит установки с использованием мембран ПВТМС, однако на сайте компании есть информация об использовании в производстве газоразделительных установок половолоконных мембран нового поколения. По имеющимся данным половолоконная мембрана состоит из пористого полимерного волокна с нанесенным на его поверхность тонким газоразделительным слоем, заявленный срок службы мембран составляет более 10 лет. Для задачи концентрирования водорода установки имеют диапазон производительности от 100 до 25000 Hм³/ч, достигаемая чистота H2 до 99,5 %, в зависимости от исходной смеси. В открытых источниках отсутствует информация об используемом мембранном материале.

3.10. ОАО «НПО «Гелиймаш»

Компания «Гелиймаш» осуществляет опытно-промышленное производство половолоконных мембран и мембранных модулей. Тем не менее, в открытых источниках не сообщается о том, какой материал используется в данных модулях, а также отсутствует информация о характеристиках и успешном применении этих модулей для конкретных задач.

3.11. Сравнение мембран и технологических процессов с их использованием

Характеристики рассмотренных мембран и мембранных модулей для разделения водородсодержащих газовых смесей представлены в таблице 3.6. Характеристики процессов разделения водородсодержащих газовых смесей, информация о которых представлена в открытых источниках, приведены в таблице 3.7.

Компания	Марка мембраны	Модель мембранного модуля	Тип мембраны	Материал мембраны	Максимальное рабочее давление, бар	Максимальная рабочая температура, °C	Ссылка
Air Liquide	MEDAL TM	4240/ 4640	ПВ?	полиимид/ полиарамид	25/ 17	65	[91]
Air Products	PRISM®		ПВ	ПСФ	130	90	
Evonik	SEPURAN® Noble	2"/ 4"/ 6"/ 8"	ПВ	P84	25/ 40/ 25/ (80/70)	70/ 70/ 70/ (50/70)	[93]
Generon		6150 ННР-Н	ПВ	тбпк	35	65	[94]
		6800 HHP-H			35	65	
		7200 HHP-H			25	65	
		1080 HHP			55	65	
		1480 HHP			55	65	
Honeywell UOP	Separex		пло- ская	AЦ	140	65	[101]
Honeywell UOP	Polysep		ПВ		80	82	[101]
MTR	Proteus		пло- ская		75	200	[96]
Ube	A/ B-L/ B-H		ПВ	BPDA	35/35/100	150/150/100	
НПК Грасис			ПВ		130	80	

Таблица 3.6. Характеристики мембран и мембранных модулей для разделения водородсодержащих газовых смесей

Таблица 3.7. Характеристики процессов разделения водородсодержащих газовых смесей

Ссылка	[91]					[93]	[101]		
Примечание			Чистота Н ₂ до 98%	Концентрирование СО (целе- вой компонент)		Снижение эффективности процесса при наличии СО ₂		Высокие рабочие температура и давление	Производительность до 150 000 м ³ /ч
Степень извлечения Н ₂ , %	06<	<i>L</i> 97	80-95		80-95	06<	86-02	<85	
Чистота Н ₂ , %	>90		9094	88 (CO: 85–95)	85–98	06<	90–95	06>	%6.66-06
Давление питания/ пер- меата, бар	06		110/ 26	59/ 1,5	125/ 55		15-80/ 5-30		<130 бар
Состав потока, обогащенного Н ₂			$\begin{array}{l} H_2; \ 93.8\% \\ N_2; \ 3.7\% \\ C\dot{H}_4; \ 1.5\% \\ Ar: \ 1.0\% \end{array}$	$\begin{array}{l} H_2:\ 88\%\\ CO:\ 10.7\%\\ N_2:\ <0.5\ \%\\ H_2O:\ <0.5\ \%\end{array}$	${f H_2:}\ 97\% \\ {f CH_4:}\ 2\% \\ {f C_3:}\ <1\% \\ {f C_2:}\ <1\% \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \$				
Состав входного потока			$\begin{array}{c} H_2: 66.5\%\\ N_2: 22.2\%\\ CH_4: 8.4\%\\ Ar: 2.9\%\\ \end{array}$	Н ₂ : 48% CO: 51% N ₂ : <1% Н ₂ O: нас. пары	H ₂ : 85% CH ₄ : 10% C ₃ : 4% C ₂ : 1%				5-40 °C
Водород- содержащая смесь		Потоки продувки систем КЦА	Продувочные потоки производ- ства аммиака	Синтез-газ	Продувочные по- токи процессов гидрирования				
Компания	Air Liquide	Air Products	1	1		Evonik	Honeywell UOP / Polysep	Ube	НПК Грасис

4. Комбинированные процессы

4.1. Технология HISELECT® компаний Evonik и Linde для выделения водорода из природного газа

Компании Linde и Evonik предлагают общее интегрированное решение, предназначенное для выделения водорода из природного газа, поступающего по сети трубопроводов – технологию HISELECT[®]. Предлагаемое решение основано на комбинации мембранного метода разделения с КЦА.

Технология включает 2 стадии: 1) введение водорода в магистральный трубопровод с природным газом для транспортировки до потребителя; 2) выделение водорода из смеси с природным газом с использованием мембранного разделения и КЦА. Схема процесса Evonik и Linde для выделения водорода из природного газа представлена на рисунке 3.5.



Рис. 3.5. Схематическое представление процесса Evonik+Linde для выделения водорода из природного газа (адаптировано из [102])

Предлагаемый процесс может обеспечивать чистоту выделяемого водорода до 99,9999 %. Водород такой чистоты предполагается использовать, например, для топливных элементов или химической промышленности. Данная технология позиционируется как энергоэффективная и экономичная, однако, пока она находится на этапе разработки. Для демонстрации технологии планируется запуск пилотного завода в Дормагене (Германия).

4.2. Комбинированное решение компании Honeywell UOP для выделения водорода

Компания Honeywell UOP предлагает комбинированные варианты процессов мембранного разделения и КЦА, позволяющие достичь наибольшей эффективности и высокой чистоты водорода.

Компания предлагает собственные схемы парогазовой установки с внутрицикловой газификацией для выделения H₂, системы газификации для производства метанола (выделение H₂ для синтеза), систему производства синтез-газа для получения оксо-спиртов (выделение высокочистого H₂). В рамках данных процессов используют три разных технологии компании UOP: удаление кислых газов по технологии Selexol, мембранное разделение Polysep и КЦА Polybed. Пример такого процесса, используемого в парогазовой установке с внутрицикловой газификацией (IGCC), для выделения высокочистого H_2 представлен на рисунке 3.6, характеристики приведены в таблице 3.8.



Рис. 3.6. Схема IGCCс выделением водорода (адаптировано из [103])

	Поток, входящий на Selexol	Кислый газ, направляемый на процесс Клауса	Ретентат с мембранного разделения	Водород
Поток, м ³ /ч	188 000	8000	146 000	24 000
Давление, бар	51	1	\geq 48	16.5-23.5
Температура, °С	38	40	46	50
Состав, об.%				
H ₂	43.4	0.22	36.5	≥ 99.95
СО	42	0.98	52.4	10 ppm
CO ₂	10.3	48.6	8.4	_
H ₂ S	2	46.2	20 ppm	_
CH ₄ +Ar+N ₂	2.15	0.08	2.7	
H ₂ O	0.12	3.7	0.06	_
COS, ppmv	40	427	22	_

Таблица З.8. Составы и характеристики смесей, получаемых в таком процессе

Стоит отметить, что системы Polybed (КЦА) и Selexol (абсорбция) являются довольно дорогостоящими, что подталкивает искать альтернативные способы решения задач выделения H₂.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИНХС РАН и ИНЭОС РАН.

Список литературы

1. Мулдер М. Введение в мембранную технологию. М.: Мир, 1999.

2. *Matteucci S., Yampolskii Y., Freeman B.D., Pinnau I.* Transport of Gases and Vapors in Glassy and Rubbery Polymers. In Materials Science of Membranes for Gas and Vapor Separation; Yampolskii Y., Pinnau I., Freeman B., Eds.; John Wiley & Sons, Ltd: Chichester, UK, 2006; pp 1–47.

3. *Baker R.W.* Membrane Technology and Applications; PAPERBACKSHOP UK IMPORT, 2012.

4. Paul D.R., Yampol'skii Yu.P. Polymeric Gas Separation Membranes. 2018.

5. *Robeson L.M.* Correlation of Separation Factor versus Permeability for Polymeric Membranes // Journal of Membrane Science 1991, 62 (2), 165–185.

6. *Robeson L.M.* The Upper Bound Revisited // Journal of Membrane Science. 2008. 320 (1–2), 390–400.

7. Comesaña-Gándara B., Chen J., Bezzu C.G., Carta M., Rose I., Ferrari M.-C., Esposito E., Fuoco A., Jansen J.C., McKeown N.B. Redefining the Robeson Upper Bounds for CO2/CH4 and CO2/N2 Separations Using a Series of Ultrapermeable Benzotripty-cene-Based Polymers of Intrinsic Microporosity // Energy Environ. Sci. 2019, 12 (9), 2733–2740. https://doi.org/10.1039/C9EE01384A.

8. Swaidan R., Ghanem B., Pinnau I. Fine-Tuned Intrinsically Ultramicroporous Polymers Redefine the Permeability/Selectivity Upper Bounds of Membrane-Based Air and Hydrogen Separations // ACS Macro Letters 2015, 4 (9), 947–951.

9. *Wu A.X., Drayton J.A., Smith Z.P.* The Perfluoropolymer Upper Bound // AIChE J 2019, 65 (12).

10. *Teplyakov V., Meares P.* Correlation Aspects of the Selective Gas Permeabilities of Polymeric Materials and Membranes // Gas Separation & Purification 1990, 4 (2), 66–74.

11. ИНХС РАН. База данных «Газоразделительные параметры стеклообразных полимеров», Информрегистр РФ, 1998, № 3585.

12. Schneider S., Bajohr S., Graf F., Kolb T. State of the Art of Hydrogen Production via Pyrolysis of Natural Gas // Chem. Ing. Tech. 2020, 92, No. 8, 1023–1032

13. *Merkel T*. Pre-Combustion CO2 Capture with Membranes: Lessons Learned from Field Trials, 2019.

14. Escorihuela S., Tena A., Shishatskiy S., Escolástico S., Brinkmann T., Serra J., Abetz V. Gas Separation Properties of Polyimide Thin Films on Ceramic Supports for High Temperature Applications // Membranes 2018, 8 (1), 16.

15. Shalygin M.G., Abramov S.M., Netrusov A.I., Teplyakov V.V. Membrane Recovery of Hydrogen from Gaseous Mixtures of Biogenic and Technogenic Origin // International Journal of Hydrogen Energy 2015, 40 (8), 3438–3451.

16. *Wright C.T., Paul D.R.* Gas Sorption and Transport in UV-Irradiated Poly(2,6-Dimethyl-1,4-Phenylene Oxide) Films // Journal of Applied Polymer Science 1998, 67 (5), 875–883.

17. *Mohr J.M., Paul D.R., Mlsna T.E., Lagow R.J.* Surface Fluorination of Composite Membranes. Part I. Transport Properties // Journal of Membrane Science 1991, 55 (1–2), 131–148.

18. *Castro-Muñoz R., Martin-Gil V., Ahmad M.Z., Fíla V.* Matrimid® 5218 in Preparation of Membranes for Gas Separation: Current State-of-the-Art // Chemical Engineering Communications 2018, 205 (2), 161–196.

19. *Macchione M., Jansen J.C., De Luca G., Tocci E., Longeri M., Drioli E.* Experimental Analysis and Simulation of the Gas Transport in Dense Hyflon® AD60X Membranes: Influence of Residual Solvent // Polymer 2007, 48 (9), 2619–2635.

20. Alentiev A.Yu., Yampolskii Yu.P., Shantarovich V.P., Nemser S.M., Platé N.A. High Transport Parameters and Free Volume of Perfluorodioxole Copolymers // Journal of Membrane Science 1997, 126 (1), 123–132.

21. Yáñez M., Ortiz A., Gorri D., Ortiz I. Comparative Performance of Commercial Polymeric Membranes in the Recovery of Industrial Hydrogen Waste Gas Streams // International Journal of Hydrogen Energy 2021, 46 (33), 17507–17521.

22. *Pesiri D.R., Jorgensen B., Dye R.C.* Thermal Optimization of Polybenzimidazole Meniscus Membranes for the Separation of Hydrogen, Methane, and Carbon Dioxide // Journal of Membrane Science 2003, 218 (1–2), 11–18.

23. *Merkel T.C., Pinnau I., Prabhakar R., Freeman B.D.* Gas and Vapor Transport Properties of Perfluoropolymers. In Materials Science of Membranes for Gas and Vapor Separation; Yampolskii Y., Pinnau I., Freeman B., Eds.; John Wiley & Sons, Ltd: Chichester, UK, 2006; pp 251–270.

24. Belov N.A., Zharov A.A., Shashkin A.V., Shaikh M.Q., Raetzke K., Yampolskii Y.P. Gas Transport and Free Volume in Hexafluoropropylene Polymers // Journal of Membrane Science 2011, 383 (1–2), 70–77.

25. Алентьев А.Ю., Рыжих В.Е., Белов Н.А. Современные тенденции дизайна химической структуры высокопроницаемых полигетероариленов для мембранного газоразделения // Высокомолек. соед. Сер. С. 2020. № 62 (2). С. 245–266.

26. Sanaeepur H., Ebadi Amooghin A., Bandehali S., Moghadassi A., Matsuura T., Van der Bruggen B. Polyimides in Membrane Gas Separation: Monomer's Molecular Design and Structural Engineering // Progress in Polymer Science. 2019, 91, 80–125.

27. Shamsipur H., Dawood B.A., Budd P.M., Bernardo P., Clarizia G., Jansen J.C. Thermally Rearrangeable PIM-Polyimides for Gas Separation Membranes // Macromolecules 2014, 47 (16), 5595–5606.

28. *Zhang J., Kang H., Martin J., Zhang S., Thomas S., Merkel T. C., Jin J.* The Enhancement of Chain Rigidity and Gas Transport Performance of Polymers of Intrinsic Microporosity via Intramolecular Locking of the Spiro-Carbon // Chem. Commun. 2016, 52 (39), 6553–6556.

29. *Ma X., Ghanem B., Salines O., Litwiller E., Pinnau I.* Synthesis and Effect of Physical Aging on Gas Transport Properties of a Microporous Polyimide Derived from a Novel Spirobifluorene-Based Dianhydride // ACS Macro Letters 2015, 4 (2), 231–235.

30. *Ma X., Salinas O., Litwiller E., Pinnau I.* Novel Spirobifluorene- and Dibromospirobifluorene-Based Polyimides of Intrinsic Microporosity for Gas Separation Applications // Macromolecules 2013, 46 (24), 9618–9624.

31. *Ghanem B.S., Alghunaimi F., Wang Y., Genduso G., Pinnau I.* Synthesis of Highly Gas-Permeable Polyimides of Intrinsic Microporosity Derived from 1,3,6,8-Tetrameth-yl-2,7-Diaminotriptycene // ACS Omega 2018, 3 (9), 11874–11882.

32. *Hu X., Lee W. H., Bae J.Y., Zhao J., Kim J.S., Wang Z., Yan J., Lee Y.M.* Highly Permeable Polyimides Incorporating Tröger's Base (TB) Units for Gas Separation Membranes // Journal of Membrane Science 2020, 615, 118533.

33. Lee M., Bezzu C.G., Carta M., Bernardo P., Clarizia G., Jansen J.C., McKeown N.B. Enhancing the Gas Permeability of Tröger's Base Derived Polyimides of Intrinsic Microporosity // Macromolecules 2016, 49 (11), 4147–4154.

34. *Abdulhamid M.A., Ma X., Miao X., Pinnau I.* Synthesis and Characterization of a Microporous 6FDA-Polyimide Made from a Novel Carbocyclic Pseudo Tröger's Base Diamine: Effect of Bicyclic Bridge on Gas Transport Properties // Polymer. 2017, 130, 182–190.

35. Lasseuguette E., Malpass-Evans R., Carta M., McKeown N.B., Ferrari, M.-C. Temperature and Pressure Dependence of Gas Permeation in a Microporous Tröger's Base Polymer // Membranes. 2018, 8 (4), 132.

36. *Alaslai N., Ghanem B., Alghunaimi F., Pinnau I.* High-Performance Intrinsically Microporous Dihydroxyl-Functionalized Triptycene-Based Polyimide for Natural Gas Separation // Polymer 2016, 91, 128–135.

37. Alghunaimi F., Ghanem B., Alaslai N., Mukaddam M., Pinnau I. Triptycene Dimethyl-Bridgehead Dianhydride-Based Intrinsically Microporous Hydroxyl-Functionalized Polyimide for Natural Gas Upgrading // Journal of Membrane Science 2016, 520, 240–246.

38. *Alaslai N., Ma X., Ghanem B., Wang Y., Alghunaimi F., Pinnau I.* Synthesis and Characterization of a Novel Microporous Dihydroxyl-Functionalized Triptycene-Diamine-Based Polyimide for Natural Gas Membrane Separation // Macromolecular Rapid Communications 2017, 38 (18), 1700303.

39. *Starannikova L., Belov N., Shantarovich V., Zhang J., Jin J., Yampolskii Y.* Effective Increase in Permeability and Free Volume of PIM Copolymers Containing Ethanoanthracene Unit and Comparison between the Alternating and Random Copolymers // Journal of Membrane Science 2018, 548, 593–597.

40. Seong J.G., Zhuang Y., Kim S., Do Y.S., Lee W.H., Guiver M.D., Lee Y. M. Effect of Methanol Treatment on Gas Sorption and Transport Behavior of Intrinsically Microporous Polyimide Membranes Incorporating Tröger's Base // Journal of Membrane Science 2015, 480, 104–114.

41. Corrado T.J., Huang Z., Huang D., Wamble N., Luo T., Guo R. Pentiptycene-Based Ladder Polymers with Configurational Free Volume for Enhanced Gas Separation Performance and Physical Aging Resistance // Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 2021, 118 (37), e2022204118.

42. *Kobayashi Y., Kasai T.* Tetra-Substituted Aromatic Polyimide Useful Materials Forfor Gas Separation Membranes. In Proceedings of International Congress on Membranes and Membrane Processes; Chicago, USA, 1990; p 1407.

43. *Yosihiro Y., Kaniji M., Toshimune Y.* Preparation of Asymmetric Polyimide Hollow Fiber Membrane. In Proceedings of International Congress on Membranes and Membrane Processes; Chicago, USA, 1990; p 1407.

44. *Yampol'skii Y.P.; Finkelshtein E.Sh.* Membrane Materials for Gas and Vapor Separation: Synthesis and Application of Silicon-Containing Polymers; John Wiley & Sons, Inc: Chichester, West Sussex, United Kingdom, 2017.

45. *Robb W.L.* THIN SILICONE MEMBRANES-THEIR PERMEATION PROPER-TIES AND SOME APPLICATIONS // Annals of the New York Academy of Sciences 1968, 146 (1 Materials in), 119–137.

46. *Matson S.M., Kossov A.A., Makrushin V.P., Levin I.S., Zhilyaeva N.A., Litvino-va E.G., Khotimskiy V.S.* Synthesis, Structure and Properties of Poly(1-Trimethylsilyl-1-Propyne) Obtained with NbBr5- and TaBr5-Based Catalytic Systems // Polym. Sci. Ser. C. 2019, 61 (1), 76–85.

47. *Matson S.M., Makrushin V.P., Levin I.S., Litvinova E.G., Khotimskiy V.S.* Effect of Thermally Activated Relaxation on Gas Transport Properties of Poly(1-Trimethyls-ilyl-1-Propyne) with Different Configuration // Membr. Membr. Technol. 2020, 2 (6), 383–390.

48. *Matson S.M., Litvinova E.G., Chernikov V.K., Bondarenko G.N., Khotimskiy V.S.* Preparation and Characterization of Poly(1-Trimethylsilyl-1-Propyne) Cross-Linked by Aliphatic Diamines // Polymer 2021, 236, 124308.

49. Karpov G.O., Bakhtin D.S., Bermeshev M.V., Borisov I.L., Bulgakov B.A., Volkov V.V., Finkelstein E.Sh. Synthesis and Metathesis Polymerization of Cycloadduct Based on Quadricyclane and Perfluoro-1-Octene // Polym. Sci. Ser. B. 2019, 61 (3), 387–394.

50. Karpov G.O., Bermeshev M.V., Borisov I.L., Sterlin S.R., Tyutyunov A.A., Yevlampieva N.P., Bulgakov B.A., Volkov V.V., Finkelshtein E.S. Metathesis-Type Poly-ExoTricyclononenes with Fluoroorganic Side Substituents: Synthesis and Gas-Transport Properties // Polymer 2018, 153, 626–636.

51. *Karpov G.O., Borisov I.L., Volkov A.V., Finkelshtein E.Sh., Bermeshev M.V.* Synthesis and Gas Transport Properties of Addition Polynorbornene with Perfluorophenyl Side Groups // Polymers 2020, 12 (6), 1282.

52. Bermesheva E.V., Wozniak A.I., Borisov I.L., Yevlampieva N.P., Vezo O.S., Karpov G. O., Bermeshev M. V., Asachenko A.F., Topchiy M.A., Gribanov P.S., Nechaev M.S., Volkov V.V., Finkelshtein E.Sh. Synthesis, Molecular, and Gas-Transport Properties of Homopolymers Based on 5-Ethylidene-2-Norbornene and 5-Vinyl-2-Norbornene // Polym. Sci. Ser. C 2019, 61 (1), 86–101.

53. Dujardin W., Van Goethem C., Steele J.A., Roeffaers M., Vankelecom I.F. J., Koeckelberghs G. Polyvinylnorbornene Gas Separation Membranes // Polymers 2019, 11 (4), 704.

54. Morontsev A.A., Zhigarev V.A., Nikiforov R.Y., Belov N.A., Gringolts M.L., Finkelshtein E.S., Yampolskii Y.P. A New Approach to Improvement of Gas Permeation Properties of Olefin Metathesis Derived Poly(Norbornenes): Gem-Difluorocyclopropanation of Backbone Double Bonds // European Polymer Journal 2018, 99, 340–349.

55. Wozniak A.I., Bermesheva E.V., Borisov I.L., Petukhov D.I., Bermeshev M.V., Volkov A.V., Finkelshtein E.Sh. Addition Polyalkylnorbornenes: A Promising New Class of Si-Free Membrane Materials for Hydrocarbons Separation // Macromolecular Rapid Communications 2019, 40 (20), 1900206.

56. Wozniak A.I., Bermesheva E.V., Andreyanov F.A., Borisov I.L., Zarezin D.P., Bakhtin D.S., Gavrilova N.N., Ilyasov I.R., Nechaev M.S., Asachenko A.F., Topchiy M.A., Volkov A.V., Finkelshtein E.Sh., Ren X.-K., Bermeshev M.V. Modifications of Addition Poly(5-Vinyl-2-Norbornene) and Gas-Transport Properties of the Obtained Polymers // Reactive and Functional Polymers. 2020, 149, 104513.

57. Alentiev D.A., Egorova E.S., Bermeshev M.V., Starannikova L.E., Topchiy M.A., Asachenko A.F., Gribanov P.S., Nechaev M.S., Yampolskii Y.P., Finkelshtein E.Sh. Janus Tricyclononene Polymers Bearing Tri(n-Alkoxy)Silyl Side Groups for Membrane Gas Separation // J. Mater. Chem. A 2018, 6 (40), 19393–19408.

58. Comesaña-Gándara B., Chen J., Bezzu C.G., Carta M., Rose I., Ferrari M.-C., Esposito E., Fuoco A., Jansen J.C., McKeown N.B. Redefining the Robeson Upper Bounds for CO 2 /CH 4 and CO 2 /N 2 Separations Using a Series of Ultrapermeable Benzotriptycene-Based Polymers of Intrinsic Microporosity // Energy Environ. Sci. 2019, 12 (9), 2733–2740.

59. *Halder K., Georgopanos P., Shishatskiy S., Filiz V., Abetz V.* Investigation of Gas Transport and Other Physical Properties in Relation to the Bromination Degree of Polymers of Intrinsic Microporosity // J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. 2018, 56 (24), 2752–2761.

60. Bezzu C.G., Carta M., Ferrari M.-C., Jansen J.C., Monteleone M., Esposito E., Fuoco A., Hart K., Liyana-Arachchi T.P., Colina C.M., McKeown N.B. The Synthesis, Chain-Packing Simulation and Long-Term Gas Permeability of Highly Selective Spirobifluorene-Based Polymers of Intrinsic Microporosity // Journal of Materials Chemistry A. 2018, 6 (22), 10507–10514.

61. *Caliskan E., Shishatskiy S., Neumann S., Abetz V., Filiz V.* Investigation of the Side Chain Effect on Gas and Water Vapor Transport Properties of Anthracene-Maleimide Based Polymers of Intrinsic Microporosity // Polymers 2021, 14 (1), 119.

62. Alentiev D.A., Nikiforov R.Yu., Rudakova M.A., Zarezin D.P., Topchiy M.A., Asachenko A.F., Alentiev A.Yu., Bolshchikov B.D., Belov N.A., Finkelshtein E.Sh., Bermeshev M.V. Polynorbornenes Bearing Ether Fragments in Substituents: Promising Membrane Materials with Enhanced CO2 Permeability // Journal of Membrane Science 2022, 648, 120340. 63. *Liu J., Zhang S., Jiang D., Doherty C.M., Hill A.J., Cheng C., Park H.B., Lin H.* Highly Polar but Amorphous Polymers with Robust Membrane CO2/N2 Separation Performance // Joule. 2019, 3 (8), 1881–1894.

64. *Hossain I., Kim D., Al Munsur A.Z., Roh J.M., Park H.B., Kim T.-H.* PEG/PPG–PDMS-Based Cross-Linked Copolymer Membranes Prepared by ROMP and In Situ Membrane Casting for CO 2 Separation: An Approach to Endow Rubbery Materials with Properties of Rigid Polymers // ACS Appl. Mater. Interfaces 2020, 12 (24), 27286–27299.

65. *Tomé L.C., Guerreiro D.C., Teodoro R.M., Alves V.D., Marrucho I.M.* Effect of Polymer Molecular Weight on the Physical Properties and CO2/N2 Separation of Pyrrolidinium-Based Poly(Ionic Liquid) Membranes // Journal of Membrane Science. 2018, 549, 267–274.

66. Yu Y, Wang J., Wang Y, Pan W., Liu C., Liu P., Liang L., Xu C., Liu Y. Polyethyleneimine-Functionalized Phenolphthalein-Based Cardo Poly(Ether Ether Ketone) Membrane for CO2 Separation // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 2020, 83, 20–28.

67. *Teodoro R.M.* Mixing Poly(Ionic Liquid)s and Ionic Liquids with Different Cyano Anions_Membrane Forming Ability and CO2/N2 Separation Properties // Journal of Membrane Science 2018, 8.

68. Алентьев А.Ю., Рыжих В.Е., Белов Н.А. Полимерные материалы для мембранного разделения смесей газов, содержащих СО₂ // Высокомолек. соед. Сер. С. 2021, 63 (2), 171–189.

69. [68] Bench-Scale Development of a Transformative Membrane Process for Pre-Combustion CO2 Capture https://www.netl.doe.gov/sites/default/files/2018-11/J-Kniep-MTR-Transformative-Membrane-Process%5B1%5D.pdf.

70. Yavari M., Fang M., Nguyen H., Merkel T.C., Lin H., Okamoto Y. Dioxolane-Based Perfluoropolymers with Superior Membrane Gas Separation Properties // Macro-molecules. 2018, 51 (7), 2489–2497.

71. *Fang M., He Z., Merkel T.C., Okamoto Y.* High-Performance Perfluorodioxolane Copolymer Membranes for Gas Separation with Tailored Selectivity Enhancement // J. Mater. Chem. A. 2018, 6 (2), 652–658

72. Okamoto Y., Zhang H., Mikes F., Koike Y., He Z., Merkel T.C. New Perfluoro-Dioxolane-Based Membranes for Gas Separations // Journal of Membrane Science. 2014, 471, 412–419.

73. Nikiforov R., Belov N., Zharov A., Konovalova I., Shklyaruk B., Yampolskii Yu. Gas Permeation and Diffusion in Copolymers of Tetrafluoroethylene and Hexafluoropropylene: Effect of Annealing // Journal of Membrane Science. 2017, 540, 129–135.

74. *Wang Z., Wang D., Zhang F., Jin J.* Tröger's Base-Based Microporous Polyimide Membranes for High-Performance Gas Separation // ACS Macro Letters. 2014, 3 (7), 597–601.

75. *Tanaka K., Osada Y., Kita H., Okamoto K.* Gas Permeability and Permselectivity of Polyimides with Large Aromatic Rings // Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics. 1995, 33 (13), 1907–1915.

76. *Tanaka K., Okano M., Toshino H., Kita H., Okamoto K.-I.* Effect of Methyl Substituents on Permeability and Permselectivity of Gases in Polyimides Prepared from Methyl-Substituted Phenylenediamines // Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics. 1992, 30 (8), 907–914.

77. *Li X., Singh R.P., Dudeck K.W., Berchtold K.A., Benicewicz B.C.* Influence of Polybenzimidazole Main Chain Structure on H2/CO2 Separation at Elevated Temperatures // Journal of Membrane Science. 2014, 461, 59–68.

78. *Zhu, L., Swihart, M. T., Lin, H.* Unprecedented Size-Sieving Ability in Polybenzimidazole Doped with Polyprotic Acids for Membrane H_2 /CO₂ Separation // Energy Environ. Sci. 2018, 11 (1), 94–100. 79. *Zhu, L., Swihart, M. T., Lin, H.* Tightening Polybenzimidazole (PBI) Nanostructure via Chemical Cross-Linking for Membrane H₂/CO₂ Separation // J. Mater. Chem. A. 2017, 5 (37), 19914–19923.

80. *Naderi, A., Asadi Tashvigh, A., Chung, T.-S.* H₂/CO₂ Separation Enhancement via Chemical Modification of Polybenzimidazole Nanostructure // Journal of Membrane Science. 2019, 572, 343–349.

81. Rusanov A.L., Serkov B.B., Bulycheva E.G., Kolosova T.N., Lekae T.V., Ponomarev I.I., Matvelashvili N.G. Flame-resistant polynaphthoylenebenzimidazoles. // Macromolecular Symposia. 1993. V. 74. P. 189–192.

82. *Rusanov A.L., Komarova L.G.* High-Performance HeterocyclicPolymers. Ch. 5.21. // Polymer Science: A Comprehensive Reference. K. Matyjaszewski, M. Möller Eds. V. 5. Polycondesation. Ch. 5. Chemistry and Technology of Polycondensates. Elsevier, 2012. P. 537-596.

83. Бессонов М.И., Котон М.М., Кудрявцев В.В., Лайус Л.А. Полиимиды – класс термостойких полимеров. Л.: Наука, 1983. 328 с.

84. Skvortsov I.Y., Ponomarev I.I., Varfolomeeva L.A., Kuzin M.S., Razorenov D.Y., Skupov K.M., Ponomarev Iv.I., Zuev K.V., Levin I.S., Shandryuk G.A., Kulichikhin V.G. A more environmentally friendly path to the family of the flame-resistant semi-ladder «Lola» fibers // Polymer. 2022. V. 247. 124793.

85. Ponomarev I.I., Volkova Yu.A., Ponomarev Iv.I., Razorenov D.Y., Skupov K.M., Nikiforov R.Yu., Chirkov S.V., Ryzhikh V.E., Belov N.A., Alentiev A.Yu. Polynaphthoylenebenzimidazoles for gas separation – unexpected PIM relatives // Polymer. 2022. V. 238. 124396.

86. J. Hao, K. Tanaka, H. Kita, K. Okamoto, J. Polym // Sci. Part A: Polym. Chem., 36, 485 (1998)

87. K. Okamoto, K. Tanaka, H. Kita, M. Ishida, M. Kakimoto, Y. Imai // Polymer J., 24, 451 (1992)

88. S. Shishatskiy, C. Nistor, M. Popa, S.P. Nunes, K.V. Peinemann // Adv. Eng. Mater., 8, 5, 390-397 (2006)

89. W.F. Yong, T.-S. Chung // Polymer. 2015. 59. 290-297.

90. *Anokhina T.S., Borisov I.L. et al.* TFC Polynaphthoylene benzimidazole – based polymer-ceramic membranes for hydrogen recovery from gas mixtures with methane. Manuscript submitted to Membranes.

91. URL: https://www.airliquideadvancedseparations.com/syngas-ratio-adjustment-applications

92. URL: https://www.airproducts.com/supply-modes/prism-membranes

93. URL: https://www.membrane-separation.com/en/hydrogen/recovery-with-sepuran-noble

94. URL: https://www.generon.com/product/hydrogen-recovery-packages/

95. URL: https://www.honeywell-uop.cn

96. URL: https://www.netl.doe.gov

97. URL: https://www.ube.com/contents/en/chemical/separation/index.html

98. URL: https://www.grasys.ru

99. URL: https://www.cryogenmash.ru/

100. URL: http://geliymash.ru/production/membrannoe-oborudovanie/

101. URL: https://www.honeywell-uop.cn

102. URL: https://www.linde-engineering.ru/ru/process-plants/adsorption-and-membrane-plants/references/index.html

103. URL: http://opac.tistr.or.th

Раздел 2. Хранение водорода и вопросы безопасности его использования

Гидриды переходных металлов и сплавов – конденсированные носители водорода

Долуханян С.К.

Институт химической физики Национальной Академии наук Армении им. А.Б. Налбандяна. E-mail: seda@ichph.sci.am

Гидриды переходных металлов и сплавов являются конденсированными носителями водорода. Интерес к водороду и металлогидридам связан с проблемами: охраны окружающей среды и истощения запасов ископаемого углеводородного топлива. Спектр применения гидридов металлов и их сплавов очень широк. В Институте химической физики АН Республики Армения впервые были спрогнозированы и реализованы процессы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) в системе Ме-Н. Синтезировано более 200 бинарных и многокомпонентных гидридов и дейтеридов металлов и сплавав. Эти исследования стали физикохимической основой СВС процессов в системах Ме-Н и привели к постановке технологических работ, имеющих хорошие промышленные перспективы. Разработан принципиально новый метод синтеза сплавов и интерметаллидов переходных металлов (метод гидридного цикла – ГЦ). В режиме ГЦ синтезировано более 100 сплавов и интерметаллидов в системах Ti-Zr, Ti-Hf, Ti-Nb, Ti-V, Zr-Hf, Ti-Zr-Hf, Ti-Ni, Zr-Co, Ti-Al, Nb-Al и др. Некоторые полученные компактные сплавы без предварительного измельчения взаимодействуют с водородом в режиме СВС, образуя гидриды с высоким содержанием водорода. Разработанные технологии на основе ГЦ представляют коммерческий интерес и имеют большие преимущества перед традиционными технологиями. Метод получения сплавов в гидридном цикле в сочетании с СВС процессом может успешно использоваться для создания технологических процессов получения сплавов в системах Ti-Hf, Zr-Hf, Ti-Zr-Hf и др. и их гидридов.

Ключевые слова: самораспространяющийся высокотемпературный синтез, гидриды металлов и сплавов.

Гидриды переходных металлов

Когда ресурсы угля и нефти станут дефицитными, одним из вариантов их замены может стать разложение воды на водород и кислород. Использование водорода имеет большое будущее. В настоящее время газообразный водород хранят в баллонах под давлением 150 атм. Водород можно сжижать при температуре от -252.76° С и хранить в криогенных танках. Но более выгодно внедрять водород в металл, где он может длительное время храниться без потерь. В нужное время водород можно выделить из металла путем нагревания. При этом выделяемый водород имеет высокую чистоту – 99.99 %, т.к. при этих температурах никакие другие газы или примеси из металла не выделяются. Существует богатая литература, посвященная соединениям

металлов с водородом – гидридам металлов. Название «гидриды» объединяет обширные классы веществ с кардинально различающимися свойствами, химическим составом и типом межатомной связи.

Предметом настоящей работы являются гидриды переходных металлов и сплавов, имеющие металлический тип связи, т.н. металлические гидриды. Водород, внедренный в металл, может радикально изменить свойства последнего. В результате взаимодействия переходных металлов с водородом образуются структуры, в которых атомы водорода размещаются в междоузлиях металлической подрешетки, например в тетрапорах. На рис. 1 представлена элементарная кристаллическая решетка гидрида титана TiH₂.



(0,0,0; 0, 1/2,1/2; 1/2, 0,1/2;1/2,1/2, 0) + ● Ti:4 0,0,0. ● H:8 1/4,1/4,1/4; 3/4,3/4,3/4.



Гидриды переходных металлов как крупный класс соединений, обладающий уникальными физико-химическими характеристиками, вызывают широкий интерес. В табл. 1. представлены важнейшие характеристики некоторых гидридов.

Соединение	Атомная концентрация $H_2, N_H \times 10^{22} / \text{см}^3$	Содержание H ₂ , вес. %	Температура диссоциации, °С
ZrH ₂	7.34	2.01	800
TiH ₂	9.5	4.02	600
MgH ₂	6.7	7.6	
ZrNiH ₃	7.73	1.96	250-350
ZrCoH ₃	7.64	1.95	250-350
TiFeH ₂	5.5	1.5	80
LaNi ₅ H ₇	7.6	1.5	30–50
Mg ₂ NiH ₄	5.9	3.8	200–250
Газ Н ₂ при 100 атм	0.65	_	_
Жидкий H ₂	4.2	_	—
H ₂ O	6.7	_	
Парафин C _n H _{2n+2}	7.8-8.0	0.87–0.91	—
Боргидрид лития LiBH ₄	7.6	18.5	Более 300
Ароматические углеводороды	4.7–6.7	0.85-1.05	_
Полистирол (C ₈ H ₉) _n	5.4	1.05	_

Таблица 1. Характеристики некоторых гидридов

Как видно из табл. 1, содержание водорода в единице объема гидридов металлов выше многих водородсодержащих материалов, даже жидкого водорода и воды.

Гидриды переходных металлов и сплавов представляют большую ценность как конденсированные носители водорода [1-4]. Гидриды являются многофункциональными материалами. Интерес к водороду и металлогидридам связан с двумя глобальными проблемами: охрана окружающей среды и истощение запасов ископаемого углеродного и углеводородного топлива. Спектр применения гидридов металлов и сплавов на их основе очень широк. В водородной энергетике гидриды металлов рассматриваются как аккумуляторы водорода и перспективные компоненты экологически чистого топлива. В этом смысле особый интерес представляют гидриды с температурами диссоциации ниже 300°С [1]. В ядерной энергетике они используются в качестве биологической защиты от ионизирующего излучения, от потока быстрых нейтронов. В порошковой металлургии гидриды используются как наиболее удобный источник для быстрого диспергирования тугоплавких металлов. Известно, что внедрение водорода в кристаллическую решетку металла приводит к его охрупчиванию [2]. Гидриды переходных металлов легко измельчаются до микронных и субмикронных размеров зерен, состоящих из кристаллитов наномасштабных размеров. В металлургии изве-стен термин «водородное охрупчивание» – явление, крайне нежелательное в сталях и чугунах, т.к. сильно ухудшает их свойства. Гидриды также успешно используются как катализаторы в химической промышленности. В литературе описано много других оригинальных применений гидридов металлов.

Гидриды как источник чистого водорода

Традиционный метод получения гидридов: термическая обработка металлов при высоких (~1000°С) температурах в инертной атмосфере и медленное ступенчатое охлаждение в атмосфере водорода. Процесс длится от 10 до 40 ч в зависимости от гидрируемого металла. Для достижения стехиометрических составов требуется многократное циклирование, глубокая очистка водорода и т.д. Трудность получения богатых водородом однофазных гидридов не позволяет широко использовать их в промышленности, исследовать их физико-химические свойства, расширять и находить новые области их применения [1–4].

Перспективным направлением синтеза гидридов переходных металлов и сплавов стал метод CBC [5]. Сущность метода CBC заключается в использовании тепла экзотермической реакции, протекающей после локального мгновенного ее инициирования в тонком слое ненагретой смеси металл-твердый неметалл (С, В, Si) или металл-газообразный неметалл (N₂). В результате этого во фронте горения, перемещающемся по веществу за счет теплопередачи от слоя к слою с постоянной линейной скоростью, достигаются высокие температуры. Процесс протекает без внешних энергозатрат, лишь за счет тепла химической реакции.

В Институте химической физики АН Республики Армения в лаборатории высокотемпературного синтеза впервые были спрогнозированы и реа-

лизованы CBC процессы в системе Me-H [6–10]. В результате систематических исследований процессов горения металлов в водороде в режиме CBC были синтезированы гидриды ряда переходных металлов. Взаимодействие переходных металлов с водородом происходит с выделением значительного количества тепла, обеспечивающего распространения фронта горения по не нагретой таблетке гидрируемого металла. Например, в реакции:



Рис. 2. Схема протекания экзотермической реакции в системе Ti – H₂

На рис. 3 представлено фото образца ТіН₂, полученного методом СВС.

TiH₂



Рис. 3. Фото образца TiH₂, полученного методом CBC

На рис. 4 показаны термограммы процессов горения циркония (1), титана (2) и интерметаллида ZrCo (3) в атмосфере водорода при P = 3 атм.



Рис. 4. Термограммы процессов горения циркония (1), титана (2), и интерметаллида ZrCo (3) в атмосфере водорода при P = 3 атм

Были исследованы процессы горения в многочисленных водородсодержащих системах, таких как Me–H; Me¹–Me²–H; Me–неметалл (C, N)–H. В частности, исследовали следующие системы:

1) металлы III, IV и V групп и редкоземельные металлы-водород (дейтерий) [6];

2) металлы IV и V групп-углерод-водород [7];

3) металлы IV и V групп-азот-водород [8];

4) интерметаллиды (Zr₂Ni; Zr₂Co, ZrNi; ZrCo,Ti₂Co и др.) – водород [9–10].

В результате проведенных исследований, представленных в [6-12]:

– методом CBC были синтезированы бинарные гидриды и дейтериды переходных металлов III–V групп и лантаноидов (TiH₂, ZrH₂, HfH₂, NbH_{1.23}, PrH₂ и др.), а также карбогидриды, гидридонитриды, гидриды интерметаллидов на основе титана, циркония, никеля, кобальта и др. (всего более 200 соединений);

– разработаны научные основы CBC процессов, протекающих в различных конденсированных системах в атмосфере водорода;

 выявлены факторы, управляющие характером и скоростью распространения волны горения, температурой и полнотой сгорания, знание которых обеспечило получение соединений заданного химического и фазового составов;

 установлен двухстадийный механизм горения и формирования гидридов в режиме СВС: в первой стадии во фронте горения формируется твердый раствор водорода в металлическом образце, во второй стадии происходит насыщение водородом (догидрирование), в результате которого формируется стехиометрический гидрид;

– исследованы физико-химические характеристики (термостойкость, кинетика разложения и др.) полученных гидридов.

Для аттестации образцов использовали химический, дифференциально-термический (ДТА, дериватограф Q-1500) и рентгенофазовый (РФА, дифрактометр ДРОН-0.5) методы анализа. Дифракционные картины идентифицировали с помощью Международной картотеки ASTM. Параметры кристаллических решеток рассчитывались по известным формулам. Количественный фазовый анализ проводился путем расчета нормированной интенсивности самого высокого дифракционного пика каждой фазы. Ошибки в количественном анализе были определены повторением расчетов 3 раза для параллельных образцов. Микроструктуру образцов исследовали сканирующим электронным микроскопом SEM Prisma E. На рис. 5 представлены микроструктуры TiH₂ и TiC_{0.45}H_{1.17}, синтезированных в режиме CBC.



Рис. 5. Микроструктура полученных образцов: a) TiH₂; б) TiC_{0.45}H_{1.17}

В табл. 2 и 3 приведены характеристики некоторых бинарных гидридов и дейтеридов, синтезированных при горении переходных металлов в атмосфере водорода или дейтерия, карбогидридов, синтезированных при горении смеси металлов с углеродом в атмосфере водорода, и гидридонитридов, синтезированных при горении металлов в смеси азота и водорода.

Таблица 2.	Характеристики некоторых синтезированных методом СВС
	бинарных гидридов и дейтеридов

Металл	Содержание H ₂ и D ₂ , масс. %	Кристаллическая структура	Параметры кристаллической решетки, Å	Расчетная формула		
Sc	4.25	ГЦК	a=4.782	ScH ₂		
	3.01	ГЦК	a =4.698	ScD _{0.73}		
Y	3.255	ГПУ	a=3.661; c= 6.630	YH _{2.9}		
	4.41	ГЦК	a= 5.197	YD _{2.1}		
Ti	4.01	ГЦК	a= 4.460	TiH ₂		
	7.03	ГЦК	a = 4.51	TiD _{1.82}		
Zr	2.16	Тетрагон.	a= 3.527; c= 4.476	ZrH ₂		
	4.16	Тетрагон.	a= 3.520; c= 4.476	ZrD _{1.96}		
Hf	1.09	Тетрагон.	a= 4.911; c= 4.405	HfH ₂		
	2.11	Тетрагон.	a= 4.911; c= 4.405	HfD _{1.93}		
V	1.71	Тетрагон.	a= 3.310; c= 3.339	VH _{0.8}		
Nb	0.95	Орторомб.	a=4.451; b=4.878; c=3.453	NbH		
Nd	1.78	ГЦК	a=5.446	NdH _{2.6}		
	3.61	ГЦК	a=5.364	NdD _{2.5}		
Sm	1.87	ГПУ	a=3.771; c=6.782	SmH ₃		
Но	1.78	ГПУ	a=3.653	HoH ₃		
Gd	1.79	ГПУ	a=3.373; c=6.71	GdH _{2.88}		
Формула	Содержание, масс.%			Кристаллическая структура	Температуры лиссоциации	
--	--------------------	-------	----------------	---------------------------	----------------------------	--
- op.i.y.iu	H ₂	С	N ₂	и параметры решетки, А	°C	
TiC _{0.4} H _{1.2}	2.2	8.45	-	ГПУ; a=3.09; c= 5.08	400-840	
TiC _{0.45} H _{0.5}	0.95	10.08	-	ГЦК, а=4.296	380-840	
ZrN _{0.3} H _{1.52}	1.52	-	3.81	ГПУ; a=3.27; c= 5.519	370–795	
TiN _{0.28} H _{1.33}	2.2		7.6	ГПУ; a=3.044; c= 5.09	455–610	
Ti _{0.7} V _{0.3} C _{0.69}	-	14.42	-	ГЦК (FCC), а=4.272	_	
Ti _{0.7} V _{0.3} C _{0.60} N _{0.30}	-	12.65	6.78	ГЦК (FCC), а=4.205	_	
Ti _{0.7} V _{0.3} C _{0.7} H _{0.16}	0.28	14.57	-	ГЦК (FCC), a=4,249	_	
Ti _{0.7} V _{0.3} N _{0.69} H _{0.2}	-	14.39	3.35	ГЦК (FCC), a=4.252	_	
Ti _{0.7} V _{0.3} C _{0.7} N _{0.13} H _{0.1}	0.17	14.42	3.1	ГЦК (FCC), a=4.249		
Zr _{0.5} Nb _{0.5} C _{0.42} N _{0.34}	-	5.17	4.34	ГЦК (FCC), a=4.57	_	

Таблица 3. Характеристики синтезированных методом CBC карбогидридов и гидридонитридов

На рис. 6. представлены дифракционные картины CBC гидридов ${\rm TiH}_2$ и ${\rm TiC}_{0.4}{\rm H}_{1.2}$



Рис. 6. Дифракционные картины CBC гидридов: a) TiH₂, б) TiC_{0.4}H_{1.2}

Исследования процесса горения различных конденсированных систем в водороде стали физико-химической основой CBC процессов в системах металл-водород и привели к постановке технологических работ, имеющих большие промышленные перспективы. Разработаны не имеющие мировых аналогов выскопроизводительные технологические процессы синтеза различных гидридов, которые могут обеспечить синтез и производство большого ассортимента дешевых гидридов высокого качества. В этой связи особо надо отметить еще одно важное применение метода CBC гидрирования – высокопроизводительная переработка отходов тугоплавких металлов Ti, Zr, Hf, Nb, V и др., образующихся в больших количествах при механической обработке изделий и сплавов, путем их гидрирования и синтеза ценных материалов – гидридов. Более 20 тонн гидридов TiH₂ и ZrH₂ было изготовлено из стружки титана и циркония для оборонных нужд на Опытном заводе «АРМНИИЦВЕТМЕТ» (г. Ереван) (бывш. СССР 1990–92 гг.).

Радиационно-термические процессы

Радиационно-термические процессы (РТП) в системе металл–водород практически не изучены. Исследования радиационно-термических процессов проводились в системах Me-H; Me-N-H; Me-C-H; Me-Me-H и др. и позволили установить влияние потока ускоренных электронов на взаимодействие водорода с металлами. В результате впервые был реализован радиационно-термический синтез (РТС) гидридов переходных металлов и сплавов. Получено более 50 различных бинарных гидридов и сложных гидридов. Например, TiH₂ и ZrH₂ стехиометрического состава, сверхстехиометрический гидрид гафния HfH_{2.2-2.4} (параметры кристаллической решетки a = 4.911, c = 4.405, H/Me > 2), карбогидриды и гидридонитриды титана и циркония, гидриды интерметаллидов и др. Было разработано принципиально новое направление в области синтеза гидридов переходных металлов – радиационно-термический синтез (РТС) [11].

В ходе исследований был получен ряд неожиданных эффектов воздействия электронного пучка на процессы синтеза гидридов. При предварительном облучении переходных металлов в вакууме различными дозами было обнаружено, что после выключения пучка электронов и остывания образца через несколько секунд после подачи водорода в камеру термопара регистрировала резкий скачок температуры до 420–680°С. Этот скачок свидетельствовал о протекании экзотермической реакции взаимодействия металла с водородом при комнатной температуре. Дальнейший ход реакции был аналогичен процессу РТС. Эту реакцию мы назвали «холодный синтез» (ХС). На рис. 7 представлена термограмма, полученная при облучении титана в вакууме при 0,4 Мрад/сек. После достижения 650°С (первый экзо пик) поток электронов выключался и через час в каметру подавался водород. Второй скачок температуры до 680°С свидетельствует об экзотермическом взаимодействии титана с водородом. В результате этой реакции образуются гидриды титана TiH₂.



Рис. 7. Термограмма изменения температуры образца при «холодном синтезе» гидрида титана при облучении в вакууме при 0,4 Мрад/с

При облучении в кристаллической решетке металлического образца создается высокая (критическая) концентрация радиационных дефектов, т.е. происходит накопление избыточной энергии. После выключения потока электронов в остывшем образце сохраняется значительное превышение концентрации точечных дефектов над равновесным уровнем, что и обуславливает их взаимодействие с водородом при комнатной температуре. Неравновесное состояние кристаллической решетки металла сохраняется значительное время. Например, для титана активность сохраняется в течение 1 часа. Для циркония и гафния структурные искажения настолько глубоки, что они сохраняются не менее 3–4 часов. Было установлено, что способность сохранять возникшие радиационные повреждения (время жизни радиационных повреждений) зависит от дозы облучения, а возможно, от одновременного воздействия всех параметров радиационно-термического процесса: дозы и температуры, развиваемой при облучении в вакууме.

Компактирование гидридов

Одна из важнейших областей применения гидридов металлов – ядерная энергетика. Как известно, наилучшим замедлителем нейтронов является водород. Водород проявляет уникальные свойства при взаимодействии с нейтронами: масса атомов водорода ближе к массе нейтронов, чем масса других элементов. Атомы водорода лучше поглощают энергию нейтронов благодаря большому сечению рассеивания. Эффективность защитных свойств гидридов в замедлении нейтронов определяется концентрацией атомов H_2 в единице объема ($N_{\rm H}'10^{22}$ атомов H/cm^3) и является одной из важнейших характеристик гидридов (табл. 1).

Исследование физико-химических свойств СВС гидридов позволило установить их уникальную способность к пластической деформации. Было показано, что водород придает металлу высокую пластичность. Это свойство гидридов было использовано для их компактирования. Получение компактных гомогенных гидридов традиционными методами – прямым насыщением монолитных образцов – довольно сложно. Массовое использование гидридов в качестве защитных материалов ограничивается как экономическими причинами (например, высокая стоимость получения гидридов), так и некоторыми технологическими особенностями получения и эксплуатации гидридов. Синтезировать компактные однородные гидриды, полученные при прямом насыщении монолитных заготовок металлов в установках типа Сивертса, очень сложно. Самая большая опасность при гидрировании крупных изделий в том, что трудно организовать равномерную по объему диффузию водорода, сохраняя их геометрические размеры (монолитность) и прочность. Чаще всего компактные образцы имеют трещины, а содержание водорода в единице их объема недостаточно высокое.

Использование непосредственно порошков СВС гидридов в качестве защитных материалов не эффективно. Поэтому с целью изготовления компактных образцов с высокой атомной концентрацией водорода была исследована пластическая деформация порошков СВС гидридов под давлением. Как было указано выше, в гидридах переходных металлов III, IV, V и P3 групп содержание водорода очень высокое – 2–4% вес. (60% атомов). Внедрение водорода в кристаллическую решетку металлов позволяет их легко диспергировать до фракций размером частиц 3–5 мкм и ниже (субмикронные, включая наномасштабные размеры кристаллитов 120–500 нм [12]). Кроме того, прессование исходного гидрида под давлением (20000–30000 кгс) приводит к их дальнейшему интенсивному измельчению и получению прочных компактных образцов гидридов. Показано, что богатые водородом гидриды хорошо прессуются и компактируются до достижения теоретической плотности (например, TiH₂ – 3,71г/см³, ZrH₂ – 5,39г/см³).

Синтез сплавов и интерметаллидов переходных металлов методом гидридного цикла

В ходе наших исследований СВС процессов в системах Ме-Н и установления их уникальной способности к диспергированию и пластической деформации возникла идея использования порошков СВС гидридов тугоплавких металлов в качестве исходных материалов для синтеза сплавов тугоплавких металлов путем их компактирования и дегидрирования. Эти исследования привели к созданию принципиально нового метода синтеза сплавов и интерметаллидов переходных металлов, названного нами методом «гидридного цикла» (ГЦ) [13–16]. В основе метода ГЦ лежат следующие процессы:

1. Реакции взаимодействия двух гидридов металлов:

 $xMe'H_2 + (1-x)Me''H_2 \rightarrow$ сплав $Me'_xMe''_{(1-x)} + H_2\uparrow$

Например, реакции TiH₂ + ZrH₂ ↔ TiZr + H₂↑ или 50%TiH₂ + 50%NbH_{1.23} ↔ Ti_{0.5}Nb_{0.5} + H₂↑. На основе этой реакции синтезированы сплавы:

 $Ti_xZr_{(1-x)}, Ti_xHf_{(1-x)}, Zr_xHf_{(1-x)}, Ti_xNb_{(1-x)}, Ti_xV_{(1-x)}$ и др.

2. Реакции взаимодействия трех и более гидридов:

 $x \text{ Me'H}_2 + y \text{ Me''H}_2 + z \text{ Me'''H}_2 \rightarrow$ сплав $\text{Me'}_x \text{ Me''}_y \text{ Me'''}z + H_2 \uparrow$

В результате образуются тройные сплавы, например:

 $TiH_2 + ZrH_2 + HfH_2 \otimes Ti_{0.66}Zr_{0.22}Hf_{0.12} + H2\uparrow$

3. Реакции взаимодействия одного гидрида металлов из III, IV, V групп и металлов III, VI, VII и VIII групп [18–20]:

 $xMe'H_2 + (1-x)Me'' \rightarrow$ сплав $Me'_xMe''_{(1-x)} + H_2\uparrow$

(Me"- Al, Mn, Co, Ni, Fe, Re) (например, TiH₂ и Al, TiH₂ и Fe, TiH₂ и Re, ZrH₂ и Y, ZrH₂ и Co(Ni) и т.д.). Образуются интерметаллиды ZrCo, ZrNi, TiFe, TiAl, ZrAl и др.

Для проведения этих исследований предварительно методом CBC был синтезирован ряд гидридов: TiH₂ (сод. H₂ – 4.01% вес.), ZrH₂ (сод. H₂ – 2% вес.), NbH_{1.23} (сод. H₂ – 1.31% вес.) и др., которые измельчались до фракции <50 мкм. Тщательно перемешанная смесь двух-трех гидридов либо гидридов с алюминием, никелем или кобальтом и др. прессовалась в цанговых прессформах в цилиндрические таблетки диаметром 22–25 мм и высотой 8–10 мм на гидравлическом прессе (усилие прессования до 20000–45000 кгс). Исследования проводили в специально спроектированной герметичной установке, состоящей из кварцевого реактора, печи, приборов для контроля вакуума и температур в реакторе. Образцы устанавливали в реактор и вакуумировали, после чего включался нагрев. Процесс ГЦ проводили при температурах 700–1000°С.

Было показано, что при нагреве компактированной смеси двух и более гидридов удаление водорода при температурах чуть выше температуры диссоцации гидридов, но намного ниже температуры плавления соответствующих металлов, происходит образование прочных беспористых, компактных бинарных и тройных сплавов указанных металлов. В режиме ГЦ синтезировано более 100 сплавов и интерметаллидов в системах Ti-Zr, Ti-Hf, Ti-Nb, Ti-V, Zr-Hf, Ti-Zr-Hf, Ti-Ni, Zr-Co, Ti-Al, Zr-Al, Ti-Zr-Al, Ti-Nb-Al и др. [13–23]. Полученные компактные сплавы без предварительного измельчения взаимодействуют с водородом в режиме CBC, образуя гидриды с высоким содержанием водорода, но с более низкой, по сравнению с соответствующим им бинарными гидридам, температурой диссоциации.

В работах [13–29] представлены краткое описание разработанной методики и экспериментальные результаты по получению сплавов на основе металлов IV–V групп. В ходе исследований было установлено влияние различных параметров: соотношения гидридов металлов и порошков металлов в реакционной смеси, размер зерен порошков гидридов (микро- и наноразмеры), давления прессования при компактировании гидридов, а также режимов дегидрирования и спекания (температуры и скорости нагрева) на характеристики полученных сплавов и интерметаллидов – их кристалличе-

скую структуру, плотность, адсорбционные свойства и др. Исходя из экспериментальных результатов, полученных при исследовании процессов формирования сплавов и интерметаллидов в ГЦ, был предложен следующий механизм их формирования. В процессе нагрева компактированной смеси гидридов

$$xMe'H_2$$
 + (1- x)Me"H₂ → сплав Me'_xMe" (1- x) + H₂↑

при 800–1000°С происходит сильная активация металлов за счет разрушения связи Ме–Н. Одновременно при нагреве в атмосфере водорода происходит очистка от оксидной пленки, которая обычно присутствует на мелкодисперсных порошках. «Открытые связи» и очищенная поверхность порошков способствуют твердофазной диффузии тугоплавких металлов при указанных относительно низких температурах. Для более четкого описания и подтверждения твердофазного механизма формирования сплавов и интерметаллидов в ГЦ проводился термический анализ исходной шихты в условиях близких к ГЦ. Это позволяло выяснить природу термических эффектов при разложении гидридов и стадии формирования сплавов и интерметаллидов при температурах порядка 1000°С, минуя плавление исходных реагентов.

Синтез сплава 50% TiH₂ + 50% NbH_{1.23} \leftrightarrow Ti_{0.5}Nb_{0.5} + H₂ \uparrow .

На рис. 8 представлена термограмма ГЦ формирования сплава Ti_{0.6}Nb_{0.4} и кривая ДТА при нагреве шихты 60%TiH₂ + 40%NbH_{1.23} до 1000°C. При повышении температуры в ГЦ никакие тепловые эффекты на термограмме не наблюдаются. Через ~30 мин. выключался нагрев. После охлаждения, по данным РФА, образуется однофазный сплав Ti_{0.6}Nb_{0.4} [21]. Безусловно, при 1000°C используемые гидриды разлагаются, но на термограмме этот процесс не регистрируется из-за большой скорости нагрева. На ДТА (рис. 8 б, кривая 2) наблюдаются три эндоэффекта, обусловленные разложением гидридов титана и ниобия при 130, 470 и 580°C. С дальнейшим повышением температуры нагрева до 1000°C (рис. 8б) новых тепловых эффектов на кривой 2 не наблюдается.



Рис. 8. Термограмма ГЦ формирования сплава TiNb (а) и кривые ДТА (б) при нагреве шихты состава TiH₂ + NbH_{1,23} до1000°С. 1 – кривая температуры, 2 – дифференциально-термический анализ, 3 – кривая потери веса образца

На рис. 9 представлена дифракционная картина сплава TiNb.



Рис. 9. Дифрактограмма сплава TiNb

Сплав TiNb без дробления взаимодействует с водородом в режиме CBC, образуя гидрид сплава с ГЦК структурой. На рис. 10 представлена термограмма процесса:



Рис. 10 Термограмма горения в водороде сплава $Ti_{0.5}Nb_{0.5}$ при $P_{\rm H} = 5$ атм.

Содержание водорода в полученном гидриде сплава (рис. 11) 2.61% вес., температура его диссоциации 350°С.



Рис. 11. Фотография сплава TiNb и его гидрида

Аналогичная картина формирования сплавов в ГЦ наблюдалась в системах $xTiH_2-(1-x)ZrH_2$, $xTiH_2-(1-x)HfH_2$, $xTiH_2-(1-x)VH_{0,8}$, $xTiH_2-yZrH_2+z$ HfH₂ и др., в которых сплавы формируются по твердофазному механизму, минуя плавление [13–17].

Синтез интерметаллидов (ИМС)

Метод ГЦ оказался удобным для синтеза интерметаллидов (табл. 4):

 $xMeH_2 + y Me (Al; Ni; Co; Fe) \otimes Me_x Me_y + H_2$

Например, реакции взаимодействия гидридов металлов (например, титана или циркония) с любым из металлов VII или VIII групп (Ni, Co, Mn) [11, 18–23]:

$$\begin{split} \text{Ti}\text{H}_2 + \text{Ni} &\rightarrow \text{Ti}\text{Ni} + \text{H}_2\uparrow, \\ \text{Zr}\text{H}_2 + \text{Ni} &\rightarrow \text{Zr}\text{Ni} + \text{H}_2\uparrow, \\ \text{Ti}\text{H}_2 + \text{Co} &\rightarrow \text{Ti}\text{Co} + \text{H}_2\uparrow, \\ \text{Ti}\text{H}_2 + \text{Zr}\text{H}_2 + \text{Ni} &\rightarrow \text{Ti}_{44\text{-}52}\text{Zr}_{40\text{-}32}\text{Ni}_{16} + \text{H}_2\uparrow, \\ \text{Ti}\text{H}_2 + 1,2\text{VH} + 0,8\text{Mn} &\rightarrow \text{Ti}\text{V}_{1,2}\text{Mn}_{0,8} + \text{H}_2\uparrow \text{ M} \text{ др}. \end{split}$$

Синтезированные компактные образцы интерметаллидов в режиме горения (CBC) (T_r = 480–600°C) без дробления взаимодействовали с водородом при давлении 10–30 атм. В результате были синтезированы обратимые гидриды интерметаллидов с достаточно высоким содержанием водорода (табл. 4) и относительно низкими температурами диссоциации (300–350°C). Например:

 $TiNi+H_2 \leftrightarrow TiNiH_3$, $TiV_{1,2}Mn_{0,8} + H_2 \leftrightarrow TiV_{1,2}Mn_{0,8}H_{3,7}$

Соединение	Содерж. Н ₂ ,	Кристаллическая структура,	Температура
	вес.%	параметры, Å	диссоциации, °С
Ti ₂ Co	_	Кубическая, а = 11.31	
Ti ₂ CoH ₃	1.7	Кубическая, а = 11.89	
Zr ₂ Co Zr ₂ CoH ₅	2.02	Тетрагональная, а = 6.387, с = 5.542 Тетрагональная, а = 6.906, с = 5.55	
ZrCo		Кубическая, а = 3.197	300
ZrCoH ₃	1.68	Орторомбическая, а = 3.37, b = 10.57, с = 4.318	
Zr ₂ Ni Zr ₂ NiH ₅	2.08	Тетрагональная, а = 6.54, с = 5.34 Тетрагональная, а = 6.86, с = 5.657	170–250
ZrNi		Орторомбическая, a = 3.29, b = 9.998, c = 4.080	220–260
ZrNiH ₃	1.96	Орторомбическая, a = 3.53, b =10.62, c = 4.328	
Ti ₂ Co	_	Кубическая, а = 11.31	220–260
Ti ₂ CoH ₃	1.7	Кубическая, а = 11.89	
$\begin{bmatrix} Ti_{44-52}Zr_{40-32}Ni_{16}\\Ti_{44-52}Zr_{40-32}Ni_{16}H_3 \end{bmatrix}$	2.10-2.15	С14 гексагональная Лавес фаза	170–260
$ \begin{bmatrix} TiV_{1.2}Mn_{0.8} \\ TiV_{1.2}Mn_{0.8}H_{3.67} \end{bmatrix} $	2.36	ОЦК, (ГПУ следы), а = 3.039 (6) ОЦТ-моногидрид, а = 3.069(6), с = 3.510 (5)	280; 330

Таблица 4. Характеристики интерметаллидов, полученных методом ГЦ, и их гидридов, полученных методом СВС

В результате исследований формирования алюминидов в системах TiH₂-Al, ZrH₂-Al, NbH_{1.23}-Al методом ГЦ были синтезированы следующие алюминиды (табл. 5), известные по диаграммам состояния. В отличие от термограмм, снятых при синтезе сплавов переходных металлов, на термограммах процессов ГЦ и ДТА в алюминий содержащих системах наблюдаются экзоэффекты при нагреве исходной шихты до 670–900°С. Гидриды титана, циркония и ниобия и др. при этих температурах диссоциируют, после чего начинаются экзотермические реакции между активированными Ti, Zr, Nb с алюминием (рис. 12)

Таблица 5.	Характеристики	бинарных алюминид	(ов Ті, Ζі	'и Nb,
	полу	ченных в ГЦ		

Состав алюминидов	Кристаллическая структура	Параметры кристаллической решетки, Å
$Ti_{0.75}Al_{0.25} (\alpha_2 - Ti_3Al)$	Гексагональная P63 / mmc (194)	a=5.83, c=4.647
Ti _{0.5} Al _{0.5} (γ-TiAl)	Тетрагональная I4 / mmm (139)	a=3.986; c=4.065
Ti _{0.25} Al _{0.75} (TiAl ₃)	Тетрагональная I4 / mmm (139)	a=3.848; c=8.614
Zr ₃ Al	тв.р. Al в Zr Р6 ₃ / mmc (194)	a=3.239; c=5.168
ZrAl ₂	Гексагональная P6 ₃ /mmc (194)	a=5.279; c=8.736
ZrAl ₃	Тетрагональная D ¹⁷ 4M-I4 / MMM	a=4.015; c=17.35
Nb ₃ A1	Кубическая Nb ₃ Al; PM3M(223) Nb ₂ Al; тв.раст. Al в Nb (следы)	a=5.18
Nb ₂ Al	Тетрагональная P4 ₂ /mnm (136)	a=9.971; c=5.156
NbAl ₃	Тетрагональная P4 / mmm (D0 ₂₂)	a=5.447; c=8.579



Рис. 12. Термограммы, полученные при ГЦ при формировании алюминидов (a) и кривые ДТА (б), полученные при нагреве шихты до 1000°С: 75 at.% $TiH_2 + 25$ at.% Al (Ti_3Al)

Аналогичная картина формирования алюминидов по твердофазному механизму, минуя плавление, наблюдалась в системах, содержащих два гидрида металлов IV–V групп и алюминий. В результате были синтезированы $Ti_{0.35}Zr_{0.4}Al_{0.2}$, $Ti_{0.55}Zr_{0.2}Al_{0.25}$, $Ti_{0.15}Zr_{0.1}Al_{0.75}$, $Ti_{0.12}r_{0.15}Al_{0.75}$, $Ti_{0.5}Al_{0.23}Nb_{0.27}$, $Ti_{0.33}Al_{0.34}Nb_{0.33}$, $Ti_{0.125}Al_{0.75}Nb_{0.125}$, $Ti_{0.52}Al_{0.15}Nb_{0.33}$, $TiAl_6Nb$, $Ti_{0.25}Al_{0.5}Nb_{0.25}$, $Ti_{0.45}Al_{0.28}Nb_{0.27}$ и др.

На рис. 13 представлены термограмма ГЦ и кривая ДТА при формировании $Ti_{0.55}Al_{0.25}Zr_{0.2}$. Синтезированные в ГЦ компактные алюминиды без предварительного дробления взаимодействуют с водородом в режиме СВС при $P_{\rm H} = 5-10$ атм. ($T_{\rm rop.} = 300-500^{\circ}$ С), образуя гидриды с содержанием водорода 2.27–2.49 вес. %: $Ti_{0.9}$ $Al_{0.1}H_{1.17}$, $Ti_{0.8}Al_{0.2}$ $H_{1.15}$, $Ti_{075}Al_{0.25}H_{1.0}$, $Zr_{3}Al$ $H_{4.49}$ ($Zr_{0.75}Al_{0.25}$ $H_{1.12}$), $Nb_{3}AlH_{3.4}$, $Ti_{0.55}Al_{0.25}Zr_{0.2}H_{0.67}$. При этом температура их разложения находится в пределах ~300–380°С. Например:

$$Ti_{0.375}Al_{0.25}Zr_{0.375} + H_2 \leftrightarrow Ti_{0.375}Al_{0.25}Zr_{0.375}H_{0.99}$$
или

$$Ti_{0.5}Al_{0.25}Nb_{0.25} + H_2 \leftrightarrow Ti_{0.5}Al_{0.25}Nb_{0.25}H_{0.89}$$



Рис. 13. а) Термограмма формирования алюминида $Ti_{0.55}Al_{0.25}Zr_{0.2}$ в ГЦ; б) ДТА кривые при нагреве шихты 0.55 $TiH_2 + 0.2ZrH_2 + 0.25Al$.

На рис. 14 представлены фотографии алюминида $Ti_{0.5}Al_{0.25}Nb_{0.25}$ и гидрида $Ti_{0.5}Al_{0.25}Nb_{0.25}H_{0.89}.$



Рис. 14. Фотографии: a) алюминид Ti_{0.5}Al_{0.25}Nb_{0.25}, b) гидрид Ti_{0.5}Al_{0.25}Nb_{0.25}H_{0.89}

Применение сплавов тугоплавких металлов, интерметаллидов и их гидридов

Интерес к сплавам и алюминидам металлов IV–V групп связан с их многочисленными и важными практическими применениями. Они используются в высокотехнологичных отраслях атомной и водородной энергетики, аэрокосмической, судостроительной, химической, автомобильной, металлообрабатывающей промышленности, в машиностроении, станкостроении, инструментальном производстве, радиотехнике, электротехнике, электронике, как композиционные материалы в ядерно-энергетических установках, а также в медицине (биосовместимые материалы) и др. Особенно интересны сплавы на основе титана и циркония для получения конструкционных сплавов, способных работать в различных химически активных средах (морская вода, пар, высоких параметрах атмосферы, газовых турбинах) или при низких температурах, например в жидком кислороде. Основные достоинства титановых сплавов – легкость и сопротивляемость коррозии. Сплавы циркония и гафния используются в ядерном реакторостроении.

В современном материаловедении остро стоит проблема разработки новых легких жаропрочных сплавов с рабочими температурами более 550–600°С. С этой точки зрения алюминиды переходных металлов являются весьма перспективными конструкционными материалами, достоинства которых: малая плотность, высокие температуры плавления, высокая механическая прочность, жаропрочность, теплопроводность, электропроводность, сверхпроводимость, коррозионностойкость и др. Эти характеристики определили их использование в авиакосмическом и наземном двигателестроении, в оборонной промышленности, во многих ведущих отраслях машиностроения, химической и пищевой промышленности, электронике,

227

медицине, в качестве биосовместимых материалов и др. В качестве конструкционных материалов алюминиды титана используются для первой стенки термоядерного реактора (ТЯР). Алюминиды Me^{IV-V} в 3 раза дешевле материалов-конкурентов (никелевых сплавов).

Современные методы производства бинарных и многокомпонентных сплавов и интерметаллидов (в частности, алюминидов) основываются на технологиях плавки (индукционной, электродуговой или электроннолучевой), либо порошковой металлургии и механохимии. Каждое из этих направлений отличают заметная трудоемкость и аппаратурные сложности. Для техники порошковой металлургии характерна особая длительность процесса производства, т.к. результат взаимодействия металлов в исходных смесях в основном определяется скоростями диффузии в твердом состоянии. Специфические сложности получения качественных сплавов и интерметаллидов связаны также с наличием на поверхностях частиц тугоплавких металлов плотной оксидой пленки, препятствующей прохождению процессов взаимной диффузии. При механохимическом методе получения алюминидов исходные компоненты перемешиваются в барабанах в течение 10-40 часов и более, что приводит к прилипанию реакционной смеси к стенке барабана, изменению соотношения компонентов и загрязнению материалами шаров и барабана. Различие температур плавления, испарения и разница плотностей титана, ниобия, циркония и алюминия, в свою очередь, осложняют существующие технологии получения алюминидов переходных металлов.

Создание новых эффективных методов получения бинарных и многокомпонентных сплавов с заданными физико-техническими свойствами актуально для современного материаловедения. Таким перспективным направлением стал вышеописанный метод ГЦ. Существенные преимущества метода ГЦ относительно традиционных (индукционная и дуговая плавка и т.д.):

1. Снижение температуры процесса формирования сплавов и интерметаллидов (с 1800–2600°С до 600–1000°С) и длительности (с десятков часов до 1.5–2 ч). Как следствие – низкие энергозатраты, поскольку формирование сплавов происходит по твердофазному механизму (либо твердофазному реакционному механизму), минуя плавление.

2. Получение сплавов и интерметаллидов как бинарных, так и многокомпонентных заданного состава в одну технологическую стадию.

3. Вместо необходимых дорогих мелкодисперсных порошков тугоплавких металлов в качестве исходных материалов используются более дешевые СВС гидриды, полученные в высокоэффективном, энергосберегающем технологическом процессе из отходов, полученных при механической обработке тугоплавких металлов.

4. В ГЦ синтезировано более 100 сплавов, интерметаллидов и их гидридов. Среди них сплавы со структурой α-, β-, γ-, ω-, О фазами.

5. Большие преимущества разработанного высокоэффективного, безотходного и безопасного метода синтеза сплавов и интерметаллидов переходных металлов перед традиционными могут быть очень привлекательны для индустрии и представляют коммерческий интерес. 6. Сплавы и алюминиды на основе Me^{IV-V}-Al являются не только конструкционными материалами, но и способны в больших количествах поглощать водород, т.е. являются накопителями водорода [23–29].

Метод СВС при синтеза гидридов переходных металлов и сплавов имеет существенные преимущества перед традиционными – это высокая производительность, высокое качество гидридов, практически отсутствие энергозатрат, экологическая чистота и безопасность процесса и др. При синтезе гидридов методом СВС исключается ряд трудоемких операций, необходимых при традиционном методе их получения, таких как предварительное активирование исходного металла, глубокая очистка водорода, необходимость использования мелкодисперсных порошков металлов и сплавов и др. Особым преимуществом метода СВС гидридов является независимость процесса горения от дисперсности исходного металла: в водороде горят крупные фракции переходных металлов, губка и стружка титана и циркония. В этой связи особо надо отметить еще одно важное применение метода CBC гидрирования – высокопроизводительная переработка отходов тугоплавких металлов Ti, Zr, Hf, Nb, V и др., образующихся в огромных количествах при механической обработке изделий и сплавов из этих металлов, путем их гидрирования и синтеза из них ценных материалов – гидридов.

Работа выполняется при финансовой поддержке Министерства образования, науки, культуры и спорта Республики Армения в рамках базового финансирования (проект E-9) и тематического финансирования (проект 20DP-1D03 и проект 21AG-2F059).

Список литературы

1. Muller W. Metal Hydrides. New York and London. Academic Pess. 1968.

2. *Мюллер В., Блекледж Д., Любовиц Дж.* Гидриды металлов. М.: Атомиздат. 1973. С. 432.

3. Алефельд Г., Фелькль И. Водород в металлах. В 2 т. Т. 2. М.: Мир, 1981. С. 432.

4. Михеева В.И. Гидриды переходных металлов. М.: АН СССР, 1960. С. 210.

5. Самсонов Г.В. Тугоплавкие металлы. М.: Металлургия, 1976.

6. *Мержанов А.Г., Боровинская И.П.* Самораспространяющийся высокотемпературный синтез тугоплавких неорганических соединений // Доклады АН СССР. 1972. Т. 204. № 2. С. 336–369.

7. Долуханян С.К., Нерсесян М.Д., акад. АН Арм. ССР Налбандян А.Б., Боровинская И.П., Мержанов А.Г. Горение переходных металлов в водороде // Доклады АН СССР. 1976. Т. 231. № 3. С. 675–678.

8. *Мартиросян Н.А., Долуханян С.К., Мержанов А.Г.* Критические явления при горении смесей типа A_{тв}+B_{тв}+C_г (на примере системы титан-углерод-водород) // Физика горения и взрыва. 1981. № 4. С. 24–29.

9. Долуханян С.К., Алексанян А.Г., Сейранян Г.Б. Агаджанян Н.Н., Налбандян А.Б. Синтез гидридонитридов титана в режиме горения // Доклады АН СССР. 1984. Т. 276. № 1. С. 131–140.

10. *Dolukhanyan S.K.* Synthesis of Novel Compounds by Hydrogen Combustion // Journal of Alloys and Compounds. 1997. V. 253–254. P. 10–12.

11. *Dolukhanyan S.K.* SHS of Binary and Complex hydrides // «in Self-Propagating High-Temperature Synthesis of Materials», Borisov A.A., De luca L and Merzhanov A.G., Eds., translated by Yu.B. Scheck. New York: Taylor and Francis, 2002. P. 219.

12. Dolukhanyan S.K., Aleksanyan A.G., Shekhtman V.Sh., Hakobyan H.G., Mayilyan D.G., Aghajanyan N.N., Abrahamyan K.A., Mnatsakanyan N.L., Ter-Galstyan O.P. Synthesis of Transition Metal Hydrides and a New Process for Production of Refractory Metal Alloys: An Autoreview // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. 2010. V. 19. № 2. P. 85–93.

13. Shekhtman V.Sh., Dolukhanyan S.K., Abrosimova G.E., Abrahamyan K.A., Aleksanyan A.G., Aghajanyan N.N.. Ter-Galstyan O.P. The nanocrystalline forming by combustion syntesis of Ti (Zr) hydrides // Int. J. Hydrogen Energy. 2001. № 26. P. 435–440. ISSN: 0360-3199.

14. Долуханян С.К., Алексанян А.Г., Тер-Галстян О.П., Шехтман В.Ш., Сахаров М.К., Абросимова Г.Е. Особенности формирования структур сплавов в системе Ti-Zr-H // Химическая физика. 2007. V. 26. № 11. Р. 36–43.

15. Aleksanyan A.G., Dolukhanyan S.K., Shekhtman V.Sh., Khasanov S.S., Ter-Galstyan O.P., Martirosyan M.V. Formation of alloys in the Ti–Nb system by hydride cycle method and synthesis of their hydrides in self-propagating high-temperature synthesis // Int. J. Hydrogen Energy. 2012. № 37. P. 14234–14239.

16. Aleksanyan A.G., Dolukhanyan S.K., Shekhtman V.Sh., Huot J., Ter-Galstyan O.P., Mnatsakanyan N.L. Formation of alloys in Ti–V system in hydride cycle and synthesis of their hydrides in self-propagating high-temperature synthesis regime // J. Alloys Comp. 2011. № 509. P. 786–789.

17. Долуханян С.К., Алексанян А.Г., Шехтман В.Ш., Манташян А.А., Маилян Д.Г., Тер-Галстян О.П. Новый метод получения сплавов на основе переходных металлов // Химический журнал Армении. 2007. Т. 60. № 4. С. 545–559.

18. Aleksanyan A.G., Mayilyan D.G., Dolukhanyan S.K., Shekhtman V.Sh., Ter-Galstyan O.P. Formation of triple alloys and their hydrides in the Ti-Zr-Hf-H system // Int. J. of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. 2010. V. 19. № 1. P. 34.

19. Dolukhanyan S.K., Aleksanyan A.G., Ter-Galstyan O.P., Shekhtman V.Sh., Mnatsakanyan N.L. Synthesis of Titanium Aluminides by Hydride Cycle Process // Int. J. of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. 2014. V. 23. № 2. P. 78.

20. *Muradyan G.N.* Особенности формирования алюминидов циркония в режиме гидридного цикла // Chemical J. of Armenia. 2016. V. 69. № 4. Р. 416.

21. Долуханян С.К., Тер-Галстян О.П., Алексанян А.Г., Акопян А.Г., Мнацаканян Н.Л., Шехтман В.Ш. Исследование процесса формирования алюминидов ниобия в гидридном цикле // Химическая физика. 2015. Т. 34. № 9. С. 1–8.

22. Долуханян С.К., Тер-Галстян О.П., Алексанян А.Г., Мурадян Г.Н., Мнацаканян Н.Л. Формирование алюминидов титана и ниобия, индуцированных водородом в гидридном цикле // Химическая физика. 2017. Т. 36. № 4. С. 1–11.

23. *Мурадян Г.Н.* Механизм формирования триалюминидов на основе титана и циркония в гидридном цикле // Химический журнал Армении. 2017. Т. 70. № 3. С. 323–336.

24. Hakobyan H.G., Aleksanyan A.G., Dolukhanyan S.K., Mnatsakanyan N.L. Zirconium intermetallides and their hydrides as obtained by hydride cycle route // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. 2010. V. 19. \mathbb{N} 1. P. 49–51.

25. Aleksanyan A.G., Dolukhanyan S.K., Ter-Galstyan O.P., Mnatsakanyan N.L. Hydride cycle formation of ternary alloys in Ti-V- Mn system and their interaction with hydrogen // Int. J. Hydrogen Energy. 2016. V. 41. P. 13521–13530.

26. Dolukhanyan S.K., Aleksanyan A.G., Muradyan G.N., Shekhtman V.Sh., Ter-Galstyan O.P., Hakobyan H.G., Aghajanyan N.N., Mnatsakanyan N.L. Hydrides of transition metals and alloys are condensed carriers of hydrogen // Chemical Journal of Armenia. 2018. LXXI (71) (4). P. 495–516.

27. Мурадян Г.Н., Долуханян С.К., Алексанян А.Г., Тер-Галстян О.П., Мнацаканян Н.Л. Закономерности и механизм формирования алюминидов в системе TiH₂ – ZrH₂ – А1 в гидридном цикле // Химическая физика. 2019. Т. 38. № 1. С. 38–48.

28. Aleksanyan A.G., Dolukhanyan S.K., Ter-Galstyan O.P., Muradyan G.N., Mnatsakanyan N.L. Formation Ti6Al4V alloy by hydride cycle mode and its $Ti_6Al_4V)H_{1.606}$ hydride in self-propagating high-temperature synthesis mode // In. journal of hydrogen energy. 2021. V. 46. P. 15738–15747.

29. Долуханян С.К., Алексанян А.Г., Мурадян Г.Н., Тер-Галстян О.П., Мнацаканян Н.Л., Мнацаканян А.С. Получение сплавов на основе Ti-Nb-Zr перспективных для изготовления имплантов // Химическая физика. 2021. Т. 40. № 7. С. 1–9.

30. Aghajanyan N.N., Dolukhanyan S.K., Ter-Galstyan O.P., Muradyan G.N. Homogenizing Role of Hydrogen in the synthesis of multicomponent Carbohydrides and Nitridohydrides of transition Metals in the combustion mode // Journ. Ceramics International. 1 January 2022. V. 48. I. 1. P. 42–47.

Разработка термодинамических основ хранения и высвобождения водорода с использованием жидких органических носителей водорода

Востриков С.В., Коннова М.Е., Мартыненко Е.А., Веревкин С.П.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Самарский государственный технический университет», Россия, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244, 443100

Использование жидких органических носителей водорода (LOHC - Liquid Organic Hydrogen Carrier) является перспективным методом хранения водорода. Они позволяют использовать существующую инфраструктуру для жидкого топлива и обладают высокой емкостью водорода (до 6-7% масс. Н₂). Жидкие органические носители водорода представляют собой ароматические углеводороды, которые связывают и освобождают водород в ходе каталитической реакции гидрирования-дегидрирования. Оптимизацию и внедрение этих носителей трудно представить без надежных термодинамических и термохимических данных. В данной работе представлена информация о свойствах индивидуальных веществ, которая интересна не только с практической, но и с фундаментальной точки зрения. Информация по константам равновесия реакции гидрирования-дегидрирования и энтальпиям реакции может быть использована при оптимизации и внедрении концепции жидких органических носителей водорода. Приведенные термохимические и термодинамические свойства ключевых органических соединений, относящихся к N- и O-гетероциклам, полициклическим ароматическим углеводородам, помогут определить направления развития технологий хранения водорода с использованием жидких органических носителей.

Ключевые слова: LOHC, водород, термодинамика, гидрирование/дегидрирование, энтальпия образования, гетероциклы.

Одним из сдерживающих факторов развития водородной энергетики следует признать проблему безопасного хранения и транспортировки водорода, поскольку водород взрывоопасен и обладает высокими скоростями диффузии в газах, жидкостях и твердых материалах. Водород может быть сжат, сжижен или связан в твердые или жидкие материалы для хранения и последующего использования в турбинах, в двигателях внутреннего сгорания, высокоэффективных топливных элементах. Например, водород может быть физически адсорбирован в металлах и адсорбентах с большой площадью поверхности (углеродные нанотрубки, фуллерены, цеолиты, металло-органические каркасные структуры и др.) [1], или химически связан и таким образом накоплен в гидридах, боранах и жидких органических носителях водорода [2].

В настоящее время усилия ученых в основном сосредоточены на материалах, которые могут хранить физически или химически связанный водород. Материалы для хранения водорода должны обладать такими характеристиками, как высокая гравиметрическая емкость по водороду, быстрое высвобождение водорода, экономичность, низкая стоимость и безопасность.

Что скрывается за словом LOHC?

Жидкие органические носители водорода (общепринятым обозначением в иностранной литературе является аббревиатура «LOHC» – liquid organic hydrogen carriers) представляют собой ароматические или гетероциклические соединения, хранение и высвобождение водорода в которых реализуется за счет реакций каталитического гидрирования-дегидрирования. Основными преимуществами систем LOHC являются высокие значения объемной и гравиметрической плотности, обратимость, коммерческая доступность и умеренные температуры дегидрирования [1, 3–5].

В 1968 году Oswin впервые подал патент, описав обратимое гидрирование ароматических соединений для накопления водорода [6]. Пригодность этого класса углеводородов для этой задачи была продемонстрирована в 1980-х годах на примере системы толуол/метилциклогексан. Концепция LOHC позволяет безопасно хранить водород в достаточно больших объемах (до 5–8% масс.), при этом водород не испаряется и не происходит саморазрядки системы. Системы для хранения водорода работают на основе каталитического процесса гидрирования-дегидрирования (рис. 1), их основное преимущество – это возможность использования существующей распределительной инфраструктуры, так как LOHC могут храниться в резервуарах, подобных тем, которые уже используются для хранения жидких видов топлива, таких как дизельное топливо или бензин.



Рис. 1. Схема цикла гидрирования-дегидрирования жидких органических носителей водорода

На рис. 2 представлена схема организации процесса транспортировки и хранения водорода, основанной на применении концепции LOHC. Полученный электролизом воды водород используется для гидрирования ненасыщенных молекул (H₀-LOHC), а получаемые при этом насыщенные органические молекулы (H_n-LOHC) могут длительное время храниться при нормальных условиях без каких-либо потерь энергии. По мере надобности систему, содержащую водород в виде насыщенных водородом молекул, транспортируют (автомобильным, железнодорожным, морским транспортом или по существующим трубопроводам для сырой нефти) к потребителям энергии, где насыщенные молекулы подвергают дегидрированию с получением газообразного водорода, который затем используется для получения энергии [7].



Рис. 2. Схема транспортировки и хранения водорода в системе с жидким органическим носителем [7]

Выбирай с умом! LOHC на все случаи жизни

Жидкие органические носители водорода могут применяться в стационарных и в мобильных системах хранения. В зависимости от области применения требования к носителю водорода и катализатору процессов накопления и извлечения водорода могут варьироваться. Таким образом, возникает необходимость выбора системы «катализатор-носитель водорода» под конкретные задачи хранения водорода.

Существует ряд основных требований, предъявляемых к жидким органическим носителям водорода [8, 9]:

• Энтальпия гидрирования должна быть в пределах от 42 до 54 кДж/моль-Н₂.

• Система должна иметь высокую температуру кипения для снижения огне- и взрывоопасности.

• Гравиметрическая емкость больше 5.5 % масс.

• LOHC должен обладать низкой температурой плавления ($T_m < 233$ K), чтобы оставаться жидким даже при низких температурах.

- Нетоксичность.
- Низкая стоимость и доступность.
- Химическая и термическая стабильность.

Для выбора наиболее перспективных систем из большого множества органических соединений был разработан подход, представленный на рис. 3.

На рис. 3 модель исследований представлена в виде пирамиды, что объясняется количеством потенциальных LOHC, которые изучаются на каждой стадии исследований. При этом следует отметить, что исследования преимущественно выполняются последовательно-параллельно и взаимно дополняют друг друга.



Рис. 3. Подход к выбору перспективных LOHC

На первом уровне «пирамиды исследований» большое количество потенциальных LOHC рассматривается методами экспериментальной термохимии с дополнительным подтверждением результатов методами квантовой химии. В своей работе мы используем традиционные термохимические методы (калориметрия сгорания, дифференциальная сканирующая калориметрия, методы измерения давления пара) совместно с квантово-химическими методами G4 и G3MP2 для надежной оценки энергий Гиббса, тепловых эффектов и констант равновесия для процессов гидрирования/дегидрирования потенциальных LOHC.

Химическая реакция протекает в условиях термодинамического и/или кинетического контроля. Термодинамический анализ процессов гидрирования-дегидрирования позволяет определить движущие силы процесса и снизить затраты на экспериментальный подбор условий реакции. Реализуемость химического процесса с точки зрения термодинамики определяется значением энергии Гиббса для исследуемой реакции $\Delta_r G_m^\circ$ согласно следующему уравнению:

$$\Delta_r G_{\rm m}^{\circ} = -RT \ln K_{\rm p} = \Delta_r H_{\rm m}^{\circ} - \mathrm{T} \times \Delta_r S_{\rm m}^{\circ}, \qquad (1)$$

где $\Delta_r G_m^{\circ}$ – изменение энергии Гиббса химической реакции; $\Delta_r H_m^{\circ}$ – энтальпия реакции, $\Delta_r S_m^{\circ}$ – изменение энтропии химической реакции.

Отрицательный знак ($\Delta_r G_m^{\circ} < 0$) дает качественное указание на осуществимость данной реакции в стандартных условиях. Более того, величина константы термодинамического равновесия в газовой фазе K_p (при заданной температуре *T*) дает количественную оценку возможного выхода желаемого продукта (например, для $K_p > 10$ выход близок к 99%).

Как правило, реакции гидрирования-дегидрирования протекают в жидкой фазе, поэтому величина константы равновесия K_p , полученная для газовой фазы с помощью квантовой химии, должна быть пересчитана в константу термодинамического равновесия в жидкой фазе K_a при заданной температуре *Т*. Так, для реакции гидрирования константа равновесия K_a в жидкой фазе рассчитывается по формуле:

$$K_a = K_p \times \frac{p_{\text{сырья}} \times p_{\text{H2}}}{p_{\text{продуктов}}},$$
(2)

где p_i – давления пара чистых участников реакции, которые либо доступны в литературе, либо измеряются любым подходящим методом.

Термодинамические функции, используемые для оценки величин $\Delta_r G_m^{\circ}$, $\Delta_r H_m^{\circ}$ и K_p , обычно получают экспериментально. Однако современные квантово-химические (QC) методы высокого уровня также могут применяться для получения достоверной оценки данных величин. В наших работах [10, 11] было продемонстрировано, что высокоуровневые композитные методы семейства G* обеспечивают получение стандартных молярных энтальпий образования в газовой фазе, $\Delta_f H_m^{\circ}(g)$ на уровне «химической точности» (±4–5 кДж·моль⁻¹). Это повышает достоверность оценки теплоты реакции $\Delta_r H_m^{\circ}$, необходимой для оптимизации процессов гидрирования-дегидрирования LOHC. Действительно, теоретические энтальпии образования методы квантовой химии, могут быть пересчитаны в соответствующие величины для жидкой фазы, $\Delta_f H_m^{\circ}(liq)$, следующим образом:

$$\Delta_{\rm f} H^{\circ}_{\rm m}({\rm liq}) = \Delta_{\rm f} H^{\circ}_{\rm m}({\rm g})_{\rm OC} - \Delta^{\rm g}_{\rm l} H^{\circ}_{\rm m}, \qquad (3)$$

где $\Delta_l^g H_m^\circ$ – стандартная молярная энтальпия испарения соединения. Важно, что все термохимические параметры в уравнении 3, должны относиться к одной и той же температуре (например, к T = 298.15 K).

Значения $\Delta_{\rm f} H^{\circ}_{\rm m}$ (liq, 298.15 K), полученные с помощью QC методов, в дальнейшем используются для оценки теплоты реакции $\Delta_r H^{\circ}_{\rm m}$ (liq, 298.15 K) в соответствии с законом Гесса:

$$\Delta_r H^{\circ}_{\rm m}({\rm liq}) = \Delta_{\rm f} H^{\circ}_{\rm m}({\rm liq}, {\rm продукты}) - \Delta_{\rm f} H^{\circ}_{\rm m}({\rm liq}, {\rm исходные pearentus}).$$
(4)

Однако по нашему опыту более элегантным и надежным путем к необходимым величинам $\Delta_r H^{\circ}_{m}(\text{liq}, 298.15 \text{ K})$ является теоретический расчет энтальпией газофазной реакции, $\Delta_r H^{\circ}_{m}(g)$ методами QC. Данные величины рассчитываются по закону Гесса непосредственно из значений H_{298} , полученных подходящим QC методом. Величины $\Delta_r H^{\circ}_{m}(g)_{QC}$ для газофазной реакции взаимосвязаны с энтальпиями жидкофазных реакций $\Delta_r H^{\circ}_{m}(\text{liq})$ следующим образом:

$$\Delta_{\rm r} H^{\circ}_{\rm m}({\rm liq}) = \Delta_{\rm r} H^{\circ}_{\rm m}(g)_{\rm OC} - \Sigma_i v_i \Delta^{\rm g}_{\rm I} H^{\circ}_{\rm m,i} , \qquad (5)$$

где $\Delta_{l}^{g}H_{m,i}^{\circ}$ – молярные энтальпии испарения чистых соединений-участников реакции *i* при соответствующей температуре (*T* = 298.15 K).

Энтальпии испарения для этих соединений измеряются или оцениваются с достаточной точностью с помощью методов групповой аддитивности. Также важно отметить, что величины $\Delta_r H^{\circ}_{m}(g)_{QC}$ для реакций гидрирования-дегидрирования были рассчитаны на основании энтальпий образования H_{298} всех участников реакции, которые непосредственно доступны из расчетов в пакете Gaussian-16. Это преимущество является ценным для разрешения неопределенностей, связанных с QC методами, где используются изодесмические или гомодесмические реакции [12, 13]. Таким образом, разумное сочетание экспериментальных и теоретических методов открывает окно возможностей для быстрой и надежной оценки энергетических характеристик и реализуемости реакций, имеющих отношение к процессу хранения водорода путем химического связывания.

Совместное использование экспериментальных термохимических методов и надежных композитных квантово-химических методов G3MP2 и G4 для расчета термохимических свойств соединений LOHC, позволяет проводить скрининг возможных молекул и получать результаты для энтальпий реакции гидрирования-дегидрирования потенциальных жидких органических носителей водорода.

Следующий этап выбора оптимального LOHC, согласно условной пирамиде (рис. 3), заключается в изучении химического равновесия реакций гидрирования-дегидрирования. Задачей этих исследований является получение надежных данных по химическому равновесию реакций, влиянию температуры, давления и времени контакта на селективность и глубину протекания реакций гидрирования и дегидрирования, а также на состав продуктов превращений.

С практической точки зрения необходимо обладать информацией об условиях проведения процесса, его селективности, степени конверсии исходных реагентов и энергетики процесса. Всю эту информацию можно получить обработкой результатов эксперимента по изучению химического равновесия, которые будут показывать равновесные составы реакционных масс в зависимости от состава сырья, температуры и давления проведения реакции, а также позволят получить тепловые эффекты реакции. Результаты изучения химического равновесия гидрирования-дегидрирования дополнительно верифицируются с помощью квантово-химических методов и сопоставляются с результатами калориметрии.

Кроме того, информация о константах равновесия гидрирования-дегидрирования потенциальных LOHC на каждой стадии цикла позволяет рассчитать технологические условия (температура, давление, соотношение реагентов) исчерпывающего гидрирования или исчерпывающего дегидрирования.

На следующем уровне пирамиды проводятся кинетические исследования (рис. 3), задача которых – поиск оптимальных систем «катализатор-носитель водорода», которые будут отвечать требованиям высокой активности на протяжении длительного времени (не менее 4 циклов накопления и извлечения водорода без потери активности) и селективности. На этом этапе проводится изучение влияния природы носителя, его текстурных характеристик, химического состава активной фазы и ее морфологии на каталитическую активность и стабильность синтезированных катализаторов в реакциях гидрирования-дегидрирования потенциальных органических носителей водорода.

Завершающим этапом отбора LOHC являются ресурсные испытания на реальном сырье и рекомендованном катализаторе на экспериментальном стенде, который моделирует цикл накопления и извлечения водорода. Такие испытания проводятся под конкретные задачи для использования жидких органических носителей водорода с учетом объема водорода, который требуется накопить, а затем извлечь, времени каждого цикла и общего времени межрегенерационной работы катализатора.

Результатами полного цикла комплексных исследований являются:

 взаимосогласованные данные, включая экспериментальные значения термохимических (энтальпии сгорания, энтальпии испарения, энтальпии сублимации, энтальпии плавления) и термодинамических (энтропии, теплоемкости, изменения энергии Гиббса) свойств перспективных органических носителей водорода;

 образцы эффективных катализаторов, применяемых в водородном цикле: аккумулирование водорода (гидрирование) – высвобождение водорода (дегидрирование);

 данные по каталитической активности синтезированных образцов катализаторов в реакции гидрирования-дегидрирования потенциальных носителей водорода;

 данные о влияния температуры, давления, времени контакта на глубину протекания реакции и состав продуктов превращений, включая определение условий исчерпывающего селективного гидрирования-дегидрирования и исследование химического равновесия реакций гидрирования-дегидрирования с получением термодинамических характеристик реакций;

– сочетания «катализатор-органический носитель водорода» для различных систем хранения и транспортировки водорода в мобильных и стационарных системах.

Неустаревающая классика. Углеводороды

Среди всего многообразия перспективных LOHC ароматические углеводороды являются наиболее привлекательными с экономической точки зрения, хотя дегидрирование этих соединений неблагоприятно как кинетически, так и термодинамически.

Одним из способов снижения температуры дегидрирования может являться введение алкильного заместителя в молекулы циклоалкана. Температура дегидрирования оказывается ниже для алкилзамещенных циклов, что, вероятно, связано с индуктивным эффектом, благоприятствующим высвобождению водорода. Преимуществом данных систем является то, что все соединения, включая их дегидрированные продукты, представляют собой жидкости при обычных температурах и давлениях.

Высокая температура процесса дегидрирования метилциклогексана привела к более глубокому изучению полициклических ароматических систем. Среди полициклических соединений в литературе рассмотрены: декалин

[14, 15], бициклогексил, терциклогексан [16], пергидроантрацен, пергидропирен, пергидрофлуорен, пергидрофлуорантен [1]. А также гидрированные формы хризена, пицена, коронена и даже гексабензокоронена [17]. Гравиметрическая емкость для системы декалин/нафталин составляет 7.2% мас. и 7.4% мас. для системы пергидрокоронен/коронен [5]. Среди перечисленных соединений декалин является единственным жидким в условиях окружающей среды, в то время как остальные соединения являются твердыми. Продукты дегидрирования этих соединений, включая нафталин, имеют высокие температуры плавления, например, 148°С для пирена, 438°С для коронена. Вследствие этого необходимо использовать растворители, например, толуол, с целью получения растворов данных соединений, что влечет за собой снижение общего содержания водорода в молекуле и снижает безопасность технологических процессов. Ред [17] предлагает использовать смеси двух или более компонентов, которые могут образовывать эвтектические смеси. Также введение заместителей, например, н-алкильных, алкоксильных или эфирных групп, в кольцевую структуру полициклической молекулы, позволяет снизить их температуру плавления, но при этом снижается содержание выделяемого водорода [5].

Согласно данным [18], для соединений с высокими энтальпиями гидрирования, как правило, требуются высокие температуры дегидрирования, а в случае низких значений энтальпии соединения не могут быть повторно гидрированы. На рис. 4 показана зависимость энтальпии гидрирования для полиароматических углеводородов от числа конденсированных ароматических колец.



Рис. 4. Зависимость энтальпии гидрирования реакции от числа ароматических колец в молекуле. Адаптировано из [19]

Следует отметить, что для соединений с большим числом колец характерна относительно низкая энтальпия гидрирования. Экспериментальные данные по дегидрированию пентацена ($\Delta H_{hyd} = 73.2 \text{ кДж/ моль H}_2$) и коронена ($\Delta H_{hyd} = 57.7 \text{ кДж/ моль H}_2$) подтверждают это утверждение, однако для этих соединений показано, что пентацен и коронен способны выделить всего 0.15 масс.% и 1 масс. %, соответственно [19]. Также было показано, что π -сопряженные ароматические молекулы, содержащие пятичленные кольца, являются более эффективными водородными субстратами, поскольку они имеют более низкую энтальпию дегидрирования, чем соответствующая сопряженная система в шестичленном кольце.

Декалин является привлекательным носителем, поскольку является жидким в нормальных условиях и обладает высокой емкостью по водороду (7.2 масс. %), энергетическая плотность составляет 2.2 кВтч/л. При использовании в качестве растворителя толуола емкость и энергетическая плотность системы декалин/нафталин снижаются до 3.8 масс.% и 1.1 кВтч/л. [20]. Кроме того, потери в результате испарения при хранении малы из-за высоких температур кипения, но высокая температура реакции дегидрирования может привести к дезактивации катализатора.

Общим недостатком рассмотренных ароматических систем является низкая селективность на стадии реакции дегидрирования, которая вызвана реакциями гидрокрекинга и гидрогенолиза [5, 21]. Тем не менее эти циклоалканы при условии создания низкотемпературного процесса на суперактивном катализаторе подходят для крупномасштабной и междугородней доставки водорода из-за их низкой цены и высокой чистоты получаемого водорода.

В настоящее время как наиболее привлекательные углеводородные молекулы для хранения водорода рассматриваются соединения, приведенные в табл. 1.

№	LOHC	T _{nu} , °C	Содержание водорода		ЭР ^а извлечения водорода,	Лит.	
			% масс	г•л-1	кДж/мольН ₂		
1	Толуол	-95	6.2	47.4	68.3	[22]	
2	Нафталин	80	7.3	65.4	65.7	Наши данные	
3	1-Метилнафталин	-22	6.6	56.0	50.9	Наши данные	
4	Бифенил	69–71	7.3	62.8	66.5	Наши данные	
5	Дифенилметан	26	6.7	58.7	68.3	Наши данные	
6	Дибензилтолуол	-5	6.2		65.4	[22]	

Таблица 1. Перспективные углеводородные LOHC

^аЭР = энтальпия реакции.

Углеводороды, представленные в табл. 1, обладают высокой емкостью по водороду и низким давлением насыщенных паров (за исключением толуола). При этом все соединения обладают близкими значениями тепловых эффектов дегидрирования на моль водорода. Из всех соединений коммерчески был реализован только дибензилтолуол, не в последнюю очередь благодаря его низкой температуре плавления и невысокой рыночной стоимости (4 €/кг [22]).

Однако, на наш взгляд, бифенил ($C_{12}H_{10}$, БФ) особенно привлекателен для хранения водорода, поскольку он является дешевым (2.7 €/кг) и стабилен в условиях каталитических реакций даже при высоких температурах. Кроме того, бифенил обладает высокой гравиметрической и объемной плотностями хранения водорода (7,3 масс. % и 66,5 г/л соответственно).

Принимая во внимание ограниченность термодинамических данных по бифенилу и его частично и полностью гидрированных продуктах, химическое равновесие гидрирования-дегидрирования бифенила и его производных (см. рис. 5) было исследовано в широком диапазоне температур от 553 до 648 К [23].



Рис. 5. Реакции гидрирования R-I-R-IV, изученные в работе [23]

Исследование химического равновесия реакций гидрирования проводилось в сверхкритической жидкости (СКФ), а также в газовой фазе. Оказалось, что значения $\Delta_r H^{\circ}_{m}(g)$, полученные этими двумя способами, для каждой реакции R-1, R-II или R-III неразличимы в пределах экспериментальных погрешностей (см. табл. 2). Экспериментальные энтальпии реакций R-I–R-IV были подтверждены экспериментальными термохимическими данными для чистых реагентов, а также с помощью высокоуровневых квантово-химических расчетов. Таким образом, сочетание методов изучения химического равновесия, экспериментальной термохимии и квантовой химии позволило нам разработать алгоритм получения надежной термодинамической информации для LOHC из класса углеводородов.

	Реакция ^ь	$T_{\rm av}/{ m K}$	$\Delta_r H^{\circ}_{\mathrm{m}}(\mathbf{g})/\mathbf{k}$ Дж·моль ⁻¹	$\Delta_r S^{\circ}_{\mathrm{m}}(\mathbf{g})/$ Дж·моль- ¹ ·K- ¹
	СКФ	600.5	-202.1 ± 4.6	-362.8 ± 7.8
	Газ	610.5	-201.6 ± 6.8	-391 ± 11
DI	Frye [24]	650.0	-216 ± 45	-402 ± 36
IX-1	среднее		-202.0 ± 3.8 °	-373.1 ± 6.3
	TX	298.15	-198.2 ± 1.9	
	G4	298.15	-196.9 ± 3.5	
	СКФ	600.5	-202.3 ± 5.0	-376.5 ± 8.3
דו ס	Газ	610.5	-202.4 ± 7.5	-406 ± 12
K-11	среднее		-202.3 ± 4.2 °	-386.0 ± 6.8
	TX		-195.6 ± 2.2	
	СКФ	600.5	-399 ± 10	-730 ± 17
	Газ	610.5	-399 ± 13	-787 ± 22
ם ווו ס	Frye [24]	650.0	-462 ± 47	-864 ± 87
K-111	среднее		-400.7 ± 7.8 °	-754 ± 13
	TX	298.15	-393.4 ± 1.9	
	G4	298.15	-392.0 ± 3.5	
	СКФ	600.5	1.1 ± 0.8	14.2 ± 1.4
R-IV	Газ	610.5	2.8 ± 5.5	18.0 ± 9
	TX	298.15	-2.6 ± 2.9	
	G4	298.15	-1.8 ± 3.5	

Таблица 2. Термодинамические характеристики реакций газофазного гидрирования R-I–R-IV, полученные с помощью констант равновесия, приведенных в [23]^a

^а Погрешности в таблице выражены как расширенные погрешности (0.95 степень достоверности, k = 2). ^b Реакции приведены на рис. 5. СКФ – равновесие изучено в сверхкритическом флюиде; Газ – равновесие изучено в газовой фазе; ТХ – термохимия (получено в соответствии с законом Гесса); G4 – энтальпия реакции была рассчитана с использованием G4 непосредственно из *H*₂₉₈ участников реакции.

^с Средневзвешенное значение (в качестве весового коэффициента использовались экспериментальные погрешности).

Несмотря на преимущества бифенила, высокая температура плавления (70,5°С) сильно затрудняет его применение для хранения водорода. Одной из потенциальных стратегий снижения температуры плавления является использование бифенила в эвтектической смеси, которая будет сохранять жидкое состояние в условиях окружающей среды. Эвтектическая смесь, полученная добавлением дифенилметана ($C_{13}H_{12}$, ДФМ) в бифенил, является жидкой при комнатной температуре и 1 атм и может рассматриваться как потенциальный жидкий водородный носитель.

Азот – хит сезона. N-гетероциклы

При применении технологии LOHC для генерации водорода (энергии) прямо на борту транспортного средства величина энтальпии дегидрирования/гидрирования играет решающую роль для оптимизации температурного диапазона и повышения плотности энергии в блоке преобразования.

Известно, что включение атома азота в ароматическое кольцо позволяет снизить температуру дегидрирования (рис. 6).



Рис. 6. Зависимость температуры дегидрирования в молекуле циклогексана от содержания атома азота в молекуле [25]

Таким образом, гидрирование гетероциклических азотсодержаших соединений открывает новую страницу в истории LOHC. К сожалению, набор известных термохимических данных для различных N-содержащих LOHC очень ограничен. Следовательно, только применение современных квантово-химических методов может позволить провести скрининг подходящих LOHC-молекул. Наш опыт применения квантовой химии для бифенила и других углеводородов позволил надеяться на успех с азотными соединениями, тем не менее подход к получению необходимой информации с использованием уравнений 4 и 5 для оценки энтальпии реакции $\Delta_r H_m^{\circ}(liq)$ были тщательно проверены с применением достоверных данных перед дальнейшим применением для систематического термодинамического анализа исследуемых процессов для N-содержащих LOHC.

Для этого мы использовали модельные реакцию



где прецизионные экспериментальные термохимические данные для пиразина $\Delta_f H^{\circ}_m(\text{liq}, 298.15 \text{ K}) = (-18.8 \pm 0.8) \text{ кДж·моль}^{-1}$ [26] и пиперазина

 $\Delta_{\rm f} H^{\circ}_{\rm m}$ (liq, 298.15 K) = (160.2 ± 1.4) кДж·моль⁻¹ [27] были использованы для расчета экспериментальной энтальпии реакции $\Delta_{\rm r} H^{\circ}_{\rm m}$ при 298.15 К в соответствии с уравнением (5), согласно следующей реакции:

$$C_4H_4N_2(liq) + 3 H_2(g) = C_4H_{10}N_2(liq),$$
(6)

где $\Delta_r H^{\circ}_m(\text{liq}) = -179.0 \pm 1.6 \text{ кДж моль}^{-1}.$

Для сравнения значение $\Delta_r H^{\circ}_m(\text{liq}) = -178.7 \ \kappa \text{Дж моль}^{-1}$ (см. табл. 2) было рассчитано по формуле (4) с использованием энтальпии реакции в газовой фазе $\Delta_r H^{\circ}_m(g)_{\text{G4}}$, рассчитанной методом G4, в сочетании с энтальпией испарения, оцененной методом групповой аддитивности.

Для дополнительной проверки экспериментальные термохимические данные для 2,5-диметилпиразина $\Delta_f H^{\circ}_m(\text{liq}, 298.15\text{K}) = (67.0 \pm 2.0) \text{ кДж моль}^{-1}$ и для транс-2,5-диметилпиперазина $\Delta_f H^{\circ}_m(\text{liq}, 298.15\text{K}) = (-96.0 \pm 3.4) \text{ кДж моль}^{-1}$, измеренные нами в работе [28], использовали для расчета энтальпии реакции по формуле 7:

$$C_6H_8N_2(liq) + 3 H_2(g) = C_6H_{14}N_2(liq),$$
 (7)

где $\Delta_r H^{\circ}_m(\text{liq}) = -163.0 \pm 4.2 \text{ кДж·моль}^{-1}$

Теоретическое значение $\Delta_r H^{\circ}_m(\text{liq}) = -163.9 \text{ кДж моль}^{-1}$ (см. табл. 3), рассчитанное согласно формуле (5), прекрасно согласуется с данными, рассчитанными из экспериментальных энтальпий образования в соответствии с законом Гесса.

Таблица 3. Энтальпия реакций гидрирования/дегидрирования производных пиразина при T = 298.15 К (кДж·моль⁻¹)

Соединения ^а	$\Delta_l^g H_m^{\circ b}$	$\Delta^{g}_{I}H^{\circ c}_{m}$	$\Delta_{\rm r} H^{\circ}_{\rm m}({\rm g})_{{\rm G4}}{}^{\rm d}$	$\Delta_{\rm r} H^{\rm o}_{\rm m} ({\rm liq})_{\rm G4}^{\rm e}$	$\Delta_{\rm r} H_{\rm m}^{\rm o}/{\rm H_2})^{\rm f}$
пиразин	42.0	50.1[27]	-168.7	-178.7	-59.7
метилпиразин	44.0	50.9	-166.3	-173.2	-57.7
2,3-диметилпиразин	47.8	51.6	-157.8	-161.6	-53.9
2,5-диметилпиразин	48.0	52.4 ^h	-159.5	-163.9	-54.6
три-метилпиразин	51.8	53.0	-153.8	-155.0	-51.7
тетра-метилпиразин	57.6	53.6	-149.4	-145.4	-48.5
трет-бутилпиразин	50.5	66.5	-159.8	-175.8	-58.6
2,6-ди-трет-бутилпиразин	58.4 ^g	82.2	-132.3	-156.1	-52.0
1,3,5-триазин	41.2[29]	55.3	-129.0	-143.1	-47.7

^а Представлены только полностью дегидрированные молекулы.

^b Для полностью дегидрированных молекул. Данные из [28].

2-трет-бутил-пиразин + трет-бутил-бензол. Величины для трет-бутил-бензола из работы [30].

^h Измерено в работе [28].

^с Для полностью гидрированных молекул. Энтальпии испарения оценивались с помощью групповых вкладов.

^d Рассчитано напрямую из значений *H*₂₉₈ для участников реакции гидрирования.

е Рассчитано по уравнению 5.

^f Энтальпия реакции на один моль водорода (кДж·моль⁻¹/H₂).

^g Рассчитано согласно закону Гесса в применении к реакции: 2,6-ди-трет-бутил-пиразин + пиразин =

Полностью экспериментальные величины $\Delta_r H^{\circ}_m(liq)$, рассчитанные по закону Гесса, и теоретические значения, оцененные по формуле (5), для гидрирования пиразина и 2,5-диметилпиразина, прекрасно согласуются друг с другом. Это может служить успешным примером применения комбинации методов ОС и групповой аддитивности для надежного прогнозирования энтальпий реакции гидрирования-дегидрирования. Необходимо сделать важное замечание по квантово-химическим расчетам. Теоретические значения $\Delta_r H^{\circ}_m(g)_{G4}$ для приведенной выше реакции гидрирования в газовой фазе были рассчитаны в соответствии с законом Гесса из значений H_{208} , рассчитанных методом G4 и непосредственно доступных из выходного файла Gaussian 16. Этот способ получения значений $\Delta_r H^{\circ}_{m}(g)_{G4}$ является предпочтительным по сравнению с другими вариантами расчета энтальпии реакции на основе закона Гесса с применением теоретических энтальпий образования $\Delta_{\rm f} H^{\circ}_{\rm m}$ (g, 298.15 K), рассчитанных по любым общепринятым методикам (атомизация, изодесмические реакции, гомодесмические реакции и т. д.). Этот способ выгоден для преодоления неоднозначностей, связанных с квантово-химическими методами расчета $\Delta_{\rm f} H^{\circ}_{\rm m}({\rm g}, 298.15~{\rm K}),$ с использованием обычных реакций [12,13].

Гидрирование ароматических соединений – экзотермический химический процесс с выделением большого количества тепла, и поэтому, тщательное регулирование нагрева является его неотъемлемой составляющей с точки зрения безопасного практического применения. Для обнаружения зависимостей типа структура – энергетические свойства для реакций гидрирования были рассчитаны значения $\Delta_r H^{\circ}_m(liq)_{G4}$ для ряда производных пиразина (табл. 3), хиноксалина (табл. 4), пиридина (табл. 5) и анилина (табл. 6).

Соединения ^а	$\Delta_l^g\! H_m^{\circ \ b}$	$\Delta_l^g H_m^{\circ c}$	$\Delta_{\rm r} H^{\circ}_{\rm m}({\rm g})_{{\rm G4}}{}^{\rm d}$	$\Delta_{\rm r} H^{\circ}_{\rm m} ({\rm liq})_{\rm G4}^{\rm e}$	$\Delta_{\rm r} H_{\rm m}^{\circ}/{\rm H_2})^{\rm f}$
хиноксалин	58.7	63.7	-294.7	-299.7	-59.9
2-метилхиноксалин	64.4	65.1	-289.7	-290.4	-58.1
2,3-диметилхиноксалин	66.7	65.7	-280.3	-279.3	-55.9
2,6-диметил-1,5-нафтиридин	66.7	66.5	-280.6	-290.2	-58.0
феназин	78.7 ^g	77.9	-435.1	-434.3	-62.0

Габлица 4. Энтальпии реакций гидрирования-дегидрирования
производных хиноксалина при
T = 298.15 К (р° = 0.1 МПа) (кДж∙моль-1)

^а Представлены только полностью дегидрированные молекулы.

^b Для полностью дегидрированных молекул. Данные из [31].

е Рассчитано по уравнению 5.

^f Энтальпия реакции на один моль водорода (кДж·моль⁻¹/H₂).

^с Для полностью гидрированных молекул. Энтальпии испарения оценивались с помощью групповых вкладов.

^d Рассчитано напрямую из значений *H*₂₉₈ для участников реакции гидрирования.

Соединения ^а	$\Delta^{g}_{l}H^{\circ b}_{m}$	$\Delta_l^{\rm g} H_{\rm m}^{\rm o \ c}$	$\Delta_{\rm r} H^{\circ}_{\rm m}({\rm g})_{{\rm G4}}{}^{\rm d}$	$\Delta_{\rm r} H^{\rm o}_{\rm m} ({\rm liq})_{\rm G4}^{\rm e}$	$\Delta_{\rm r} H_{\rm m}^{\rm o}/{\rm H_2})^{\rm f}$
пиридин	40.2	39.3 ^g	-178.6	-177.7	-59.2
2-метилпиридин	42.5	40.5 ^g	-174.7	-172.7	-57.6
4-метилпиридин	44.9	40.6 ^h	-175.1	-170.8	-56.9
2,6-диметилпиридин	46.0	42.4 ^h	-170.9	-167.3	-55.8
2-трет-бутилпиридин	42.7	57.5	-169.1	-183.9	-61.3
4-трет-бутилпиридин	54.4	54.2	-170.0	-169.8	-56.6
2,6-ди-трет-бутилпиридин	56.6	77.1	-168.1	-188.6	-62.9

Таблица 5. Энтальпии реакций гидрирования/дегидрирования производных пиридина при T = 298.15 К (p° = 0.1 МПа) (кДж·моль⁻¹)

^а Представлены только полностью дегидрированные молекулы.

^b Для полностью дегидрированных молекул. Данные из [31].

^с Для полностью гидрированных молекул. Энтальпии испарения оценивались с помощью групповых вкладов.

^d Рассчитано напрямую из значений *H*₂₉₈ для участников реакции гидрирования.

^е Рассчитано по уравнению 5.

^f Энтальпия реакции на один моль водорода (кДж·моль⁻¹/H₂).

^g Данные из работы [32].

^h Данные из работы [33].

Таблица 6. Энтальпии реакций гидрирования/дегидрирования производных анилина при T = 298.15 К (p° = 0.1 МПа) (кДж·моль⁻¹)

Соединения ^а	$\Delta^{\rm g}_{\rm l} H^{\rm o \ b}_{\rm m}$	$\Delta^{g}_{l}H^{o\ c}_{m}$	$\Delta_{\rm r} H^{\circ}_{\rm m}({\rm g})_{{\rm G4}}{}^{\rm d}$	$\Delta_{\rm r} H^{\rm o}_{\rm m} ({\rm liq})_{\rm G4}^{\rm e}$	$\Delta_{\rm r} H_{\rm m}^{\rm o}/{\rm H_2})^{\rm f}$
анилин	55.8	43.9	-185.0	-173.1	-57.7
N-метиланилин	55.0	46.4	-183.0	-174.4	-58.1
N,N-диметиланилин	54.0	45.6	-188.6	-180.2	-60.1
N,N-дифениламин	79.0	64.1	-386.6	-371.7	-62.0
трифениламин	90.2	77.0 ^h	-558.0	-571.2	-63.5

^а Представлены только полностью дегидрированные молекулы.

^b Для полностью дегидрированных молекул. Данные из [31].

^с Для полностью гидрированных молекул. Энтальпии испарения оценивались с помощью групповых вкладов.

^d Рассчитано напрямую из значений H_{298} для участников реакции гидрирования.

^е Рассчитано по уравнению 5.

^fЭнтальпия реакции на один моль водорода (кДж·моль⁻¹/H₂).

^h Энтальпия испарения оценивалась с помощью групповых вкладов.

Было установлено, что последующее метилирование пиразинового кольца (метил-, диметил-, триметил- и тетраметил-) значительно понижает энтальпию реакции в жидкой фазе (с –178.7 кДж·моль⁻¹ для незамещенного пиразина до –145.4 кДж·моль⁻¹ для тетраметилпиразина). Удивительно, но стерически затрудненный трет-бутил-пиразин имеет энтальпию гидрирования (–175.8 кДж·моль⁻¹), сравнимую с незамещенным пиразином. При этом для значительно более напряженного 2,6-ди-трет-бутилпиразина это значение составляет –156.1 кДж·моль⁻¹. Эта особенность, характерная для стерически напряженных замещенных пиразинов, может быть интересна для последующей практической реализации технологии LOHC.

По сравнению с пиразиновым кольцом хиноксалиновое кольцо обладает в 1.7 раза более высокой способностью к накоплению водорода (5 моль H₂), но это преимущество энергетически нивелируется в 1.7 раза более отрицательной энтальпией гидрирования хиноксалина ($-299.7 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$). Последующее метилирование хиноксалинового кольца (метил- и диметилзамещенные), имеет сходный эффект с действием на пиразиновое кольцо, т.е. постепенно снижает энтальпию жидкофазной реакции (с $-299.7 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ для незамещенного хиноксалина до $-279.3 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ для 2,3-диметилхиноксалина). Изменение положения метильных заместителей и атомов азота на хиноксалиновом ароматическом кольце (например, результаты для 2,3-диметилхиноксалина и 2,6-диметил-1,5-нафтиридина приведены в табл. 4) также имеет термический эффект. Соответственно емкость накопления (7 моль H₂) и энтальпия гидрирования ($-434.3 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$) феназина значительно выше, чем у незамещенного пиразина и хиноксалина.

Гидрирование пиридина и его производных (см. табл. 5) представляется энергетически близким к алкилпиразинам (за исключением стерически затрудненных 2-трет-бутил- и 2,6-ди-трет-бутилпиридинов). Стерически затрудненные трет-бутилпиридины демонстрируют одни из самых высоких значений энтальпий гидрирования для производных пиридинового ряда. В то же время 2,6-ди-трет-бутилпиридин с энтальпией гидрирования $\Delta_r H_m^o(\text{liq})_{64} = -188.6 \text{ кДж моль}^{-1}$ – очевидный лидер в ряду моногетероциклических соединений, представленных в табл. 4.

Производные анилина можно рассматривать как недорогой азотсодержащий LOHC. В таблице 6 приведены энтальпии гидрирования анилина (-173.1 кДж·моль⁻¹), N-метиланилина (-174.4 кДж·моль⁻¹) и N,N-диметиланилина (-180.2 кДж·моль⁻¹) в жидкой фазе. Видно, что приведенные величины находятся на том же уровне, что и для пиразина и метилпиразина (см. табл. 3). Для дифениламина емкость накопления водорода составляет 6 моль H₂ при энтальпии гидрирования -371.7 кДж·моль⁻¹. Увеличение емкости хранения водорода до 9 моль H₂ для трифениламина приводит к значительным энергетическим затратам, так как энтальпия гидрирования возрастает до -571.2 кДж·моль⁻¹.

При реализации технологии хранения водорода важным показателем является «величина энтальпии реакции на моль водорода, кДж·моль⁻¹/ H₂» для процесса гидрирования-дегидрирования. Исходя из этого, мы рассчитали (см. табл. 3–6, последний столбец) энтальпии гидрирования производных пиразина, хиноксалина, пиридина и анилина. Были получены следующие значения энтальпии реакции на моль водорода –59.7 кДж·моль⁻¹/H₂ для незамещенного пиразина, –59.9 кДж·моль⁻¹/H₂ для незамещенного хиноксалина и –59.2 кДж·моль⁻¹/H₂ для гидрирования незамещенного пиридина. Анализ энтальпий реакции на моль водорода для разных кандидатов в LOHC, представленный в табл. 3–6, показал, что значения разбросаны в достаточно узком диапазоне между 52 и 63 кДж·моль⁻¹/H₂. Эти величины незначительно выше по сравнению с данными для N-этилкарбазола $\Delta_r H_m^o(liq)_{G4} = -50.5$ кДж·моль⁻¹/H₂ [34] (признанный кандидат из N-содержащих ароматических углеводородов) и сравнимы с чистыми углеводородными LOHC, такими как коммерчески доступные теплоносители: бифенил (-65.4 кДж·моль⁻¹/H₂) [35], бензилтолуолы (Marlothem LH®) и дибензилтолуолы (Marlotherm SH®) (-63.5 и -65.4 кДж·моль⁻¹/H₂ cooтветственно) [36].

Кислородный постмодернизм. (Кислород – эпоха возрождения)

Кислородсодержащие ароматические соединения вызывают интерес в качестве потенциальных LOHC, так как они могут быть получены из возобновляемых источников. К примеру, замещенные дифениловые эфиры могут быть получены из лигнина [37-39] и могут потенциально использоваться в качестве носителей водорода. Даже если некоторые из этих кандидатов являются твердыми при комнатной температуре, их можно использовать в виде смеси изомеров, температура плавания для которых обычно ниже температуры окружающей среды. Применение производных лигнина в качестве биотоплива и биорелевантного химического сырья требует знаний о термодинамической возможности протекания реакции и понимания механизмов реакции, ответственных за расшепление специфических связей, которые составляют структуру лигнина [39-41]. Следовательно, комплексные термохимические исследования дифениловых эфиров и структурно похожих соединений внесут свой вклад в оптимизацию производственных процессов валоризации лигнина, а также помогут обосновать выбор и оптимизацию реакций гидрирования-дегидрирования потенциальных LOHC.

В качестве примера, обратимая реакция гидрирования-дегидрирования 3-метилдифенилового эфира имеет следующий вид:

$$C_{13}H_{12}O(\mathfrak{m}) + 6 H_2(\mathbf{r}) = C_{13}H_{24}O(\mathfrak{m}),$$

где $\Delta_{\mathbf{r}}H_{\mathbf{m}}^\circ = (-405.1\pm6.1) \ \kappa \mbox{Д}\mathfrak{m} \cdot \mbox{моль}^{-1}$ (8)

Экспериментальные энтальпии образования в жидкой фазе дифениловых эфиров (в полностью дегидрированном виде) $\Delta_f H^{\circ}_{m}(x, 298, 15 \text{ K})$ были взяты из табл. 6. Энтальпии образования пергидродифенилового эфира в жидкой фазе были рассчитаны в нашей работе [42] на основе данных о дициклогексиловом эфире, полученных в нашей работе [43]. Подробности приведены в [42].

Компиляция энтальпий гидрирования-дегидрирования, $\Delta_r H_m^{\circ}$, для дифениловых эфиров по результатам наших исследований [44] приведена в таблице 7.

Соединение	$\Delta_{\rm f} H^{\circ}_{\rm m}({\mathbf x})$	$\Delta_{\mathrm{f}} H^{\mathrm{o}}_{\mathrm{m}} (\mathrm{x})^{\mathrm{b}}$	$\Delta_{\mathbf{r}} H^{o}_{m} (\mathbf{w})^{c}$	$\Delta_{\rm r} H^{\rm o}_{\rm m}({\rm m})/{\rm H_2}^{\rm d}$
дифиниловый эфир[43]	-15.8 ± 1.4	-427.9	-412.1	-68.6
3-метилдифиниловый эфир	-54.4 ± 3.5	-459.5	-405.1	-67.5
3-метоксидифиниловый эфир	-186.9 ± 4.1	-585.1	-398.2	-66.4
2-гидроксидифиниловый эфир	-197.7 ± 3.1	-606.4	-408.7	-68.1
3-гидроксидифиниловый эфир	$-214.5\pm2.8{}^{\rm f}$	-618.0	-403.5	-67.3
4-гидроксидифиниловый эфир	$-218.7 \pm 2.6 {\rm ^{f}}$	-618.0	-399.3	-66.7

Таблица 7. Термодинамика жидкофазной реакций гидрирования / дегидрирования при T = 298,15 К (p° = 0,1 МПа) для дифениловых эфиров (кДж·моль⁻¹)^а

^а Погрешность в этой таблице представлена как двойное стандартное отклонение.

^b Энтальпии образования полностью дегидрированных видов. Рассчитано в этой работе на основе данных для дициклогексилового эфира, полученных в нашей недавней работе.

^с Рассчитано в соответствии с законом Гесса.

^d Рассчитано на моль водорода.

^f Рассчитано на основе данных по $\Delta_f H_m^o(cr)$, приведенных в [42], и $\Delta_{\kappa n}^* H_m^o$ (298,15 K), приведенных в [42].

Рассчитанные для производных дифенилового эфира значения энтальпии реакции (на моль водорода) на уровне –67 кДж·моль⁻¹/H₂ неотличимы от значений для самого дифенилового эфира ($\Delta_r H_m^\circ = -68,6$ кДж·моль⁻¹/H₂) [43] Энтальпии гидрирования-дегидрирования производных дифенилового эфира несколько выше по сравнению с бифенилом (–65,4 кДж·моль⁻¹/H₂), [35] а также для коммерчески доступных теплоносителей – бензилтолуола (Marlothem LH®) и дибензилтолуола (Marlotherm SH®) (–63,5 и –65,4 кДж·моль⁻¹/H₂ соответственно) [36]. Энтальпии гидрирования-дегидрирования производных дифенилового эфира значительно выше по сравнению со значениями, опубликованными для N-алкилкарбазолов [34,45–47] (–50,5 для этил-, –49,4 для изопропил-, –50,4 для н-пропил-, для н-бутил –50,4 и для N-фенилкарбазола –57,7 кДж·моль⁻¹/H₂, соответственно).

Термодинамический анализ процессов гидрирования-дегидрирования позволяет определить движущие силы и может снизить экспериментальные усилия. Термодинамическая осуществимость химического процесса определяется знаком энергии Гиббса реакции $\Delta_r G_m^{\circ}$ согласно уравнению (1).

Равновесные процессы гидрирования-дегидрирования демонстрируют много общего с процессами полимеризации/деполимеризации, поскольку величина энтальпии также обуславливает направление полимеризации [48]. Согласно уравнению для расчета свободной энергии Гиббса, при низких температурах энтальпийный фактор доминирует над энтропийным, который позволяет протекать гидрированию или полимеризации.

Соединение	$\Delta_{ m r} G^{\circ}_{ m m}({ m r})^{ m a},$ кДж·моль ⁻¹	Δ _r H [°] _m (г) ^ь , кДж∙моль ⁻¹	Δ _r S [°] _m (г) ^b , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	T _{eq} ^с , К
Бензол	-97.8	-206.0	-363.0	567
дифениловый эфир	-190.9	-410.9	-738.4	556
метил-бензол	-95.0	-205.1	-369.4	555
3-метилдифениловый эфир	-182.4	-405.1	-747.3	542
метоксибензол	-91.2	-201.1	-368.7	545
3-метоксидифениловый эфир	-179.4	-399.4	-738.3	541
гидроксибензол	-84.4	-189.8	-353.8	536
4 гидроксидифениловый эфир	-182.4	-399.5	-728.6	548

Таблица 8. Термодинамический анализ газофазных реакций гидрированиядегидрирования потенциальных LOHC (при 298,15 К и *p*° = 0,1 МПа)

^а Оценено в соответствии с формулой 1.

^b Оценено по закону Гесса с использованием термодинамических данных для участников реакции.

^с Оценено по формуле 9.

В химии полимеров максимальная температура (T_c) является практической мерой тенденции полимера «деполимеризоваться» и возвращаться к его исходному(ым) мономеру(ам). При T_c вклад энтальпии $\Delta_r H_m^{\circ}$ и вклад энтропии $T \times \Delta_r S_m^{\circ}$ равны. Выше T_c деполимеризация начинает быть термодинамически более выгодной. В состоянии равновесия $\Delta_r G_m^{\circ} = 0$, уравнение (9) можно подставить в выражение $\Delta_r H_m^{\circ} = T \times \Delta_r S_m^{\circ}$, приводящее к определению T_c как отношение $T_c = \Delta_r H_m^{\circ}/\Delta_r S_m^{\circ}$. Используя эту аналогию с процессами полимеризации/деполимеризации, практически важно определить равновесную температуру T_{eq} , которая может подразумевать переход в термодинамической осуществимости от гидрирования к дегидрированию:

$$T_{\rm eq} = \frac{\Delta_r H_{\rm m}^{\rm o}}{\Delta_r S_{\rm m}^{\rm o}} \tag{9}$$

Эта температура может быть ценным показателем для выбора эффективного LOHC. Желательно, чтобы эта равновесная температура была не слишком низкой на стадии гидрирования для обеспечения приемлемой скорости реакции. В то же время ожидается, что для стадии дегидрирования $T_{\rm eq}$ будет не слишком высокой, но достаточной для достижения высоких значений конверсии и селективности. Результаты для расчетов $T_{\rm eq}$ по формуле (9) для бензола и монозамещенных бензолов, а также для дифенилового эфира и его монозамещенных производных приведены в таблице 8, столбец 5. Из этой таблицы видно, что все рассматриваемые кандидаты в LOHC демонстрируют очень похожие величины температуры $T_{\rm eq} \sim 550$ К. Однако по сравнению с бензолом и монозамещенными бензолами дифениловый эфир и его монозамещенные производные обладают значительно меньшей летучестью, что является одним из решающих факторов для применения этих реагентов для связанного хранения водорода.

Эффективность любой системы LOHC сильно зависит, с одной стороны, от кинетики и катализа реакции дегидрирования, но с другой стороны, положение равновесия реакции дегидрирования ограничивает степень превращения обогащенного водородом LOHC. Чтобы оценить реализуемость процесса дегидрирования, мы провели термодинамический анализ реакций дегидрирования для кислородсодержащих кандидатов в LOHC на основе фурфурилового спирта и фурана (рис. 7 и табл. 9).



Рис. 7. Реакции гидрирования фурфурилового спирта (1) и фурана (2)

Таблица 9.	Термодинамическ	хие свойства,	, используемые	е для расчета
равно	овесной температу	ры T_{eq} ($T = 2$	98.15 Кир°= ().1 MПа)

Соединения	Фаза	$\Delta_{\mathrm{f}} H^{\circ}_{\mathrm{m}},$ кДж·моль ⁻¹	$\Delta^{\scriptscriptstyle \Gamma}_{\scriptscriptstyle \mathcal{R}} S^{\circ}_{\mathrm{m}},$ Дж × К ⁻¹ × моль ⁻¹	S_{m}° , Дж × К ⁻¹ × моль ⁻¹	∆ _r H [°] _m ^a , кДж·моль ⁻¹	$\Delta_{\rm r} S^{\circ \ b}_{\rm m}$, Дж × К ⁻¹ × моль ⁻¹	T _{eq} °, K
1	2	3	4	5	6	7	8
фурфуриловый спирт	ж	-280.9 ± 1.1		215.5 [49]	-154.1 ± 1.7	-257.7	598
	Г	-221.6 ± 1.2	139.8 ± 1.1	355.3 ^d	$\begin{array}{c}-156.3\pm\\1.8\end{array}$	-263.8	592
тетрагидро	ж	-435.3 ± 1.3		219.2 [49]			
фурфуриловый спирт	Г	-377.9 ± 1.3	133.7 ± 0.5	352.9 ^d			
фуран	ж	$-62.3 \pm 0.7 \ [50]$		176.7 [51]	-153.8 ± 1.3	-234.3	656
	Г	$-34.9 \pm 0.7 \ [50]$		267.2 [52]	-149.3 ± 1.1	-226.2	660
тетрагидрофуран	ж	-216.1 ± 0.8 [50]		203.8 [53]			
	Г	-184.2 ± 0.8 [50]		302.4 [53]			

^а Энтальпия реакции дегидрирования (согласно реакциям 1 или 2 из рис. 7) рассчитаны из энтальпий образования, $\Delta_f H_m^\circ$, участников реакции, столбец 3 данной таблицы.

^с Оценено по уравнению 9.

^d Рассчитано как сумма $S_m^{\circ}(ж)$ из столбца 5 и $\Delta_x^r S_m^{\circ}$ из столбца 4 данной таблицы.

^b Изменение энтропии в реакции дегидрирования (согласно реакциям 1 или 2 из рис. 7), рассчитанные из абсолютных, S_m° , участников реакции, столбец 5 данной таблицы. Значение $S_m^{\circ}(\Gamma) = 130.7 \text{ Дж} \times \text{K}^{-1} \times \text{моль}^{-1}$ взято из работы Chase.[54]

Термодинамические характеристики (табл. 9) рассчитывали с использованием метода B3LYP/6-31G (d, p) и применили закон Гесса для экспериментальных энтальпий образования, $\Delta_f H_m^{\circ}$ (298,15 K) фурфурилового спирта и тетрагидрофурфурилового спирта (см. табл. 9, столбец 3), чтобы рассчитать энтальпии реакций, $\Delta_r H_m^{\circ}$ (298,15 K) для реакции 1 в жидкой и в газовой фазе (см. табл. 9, столбец 6). Для сравнения мы использовали экспериментальные энтальпии образования $\Delta_f H_m^{\circ}$ (298,15 K) фурана и тетрагидрофурана (см. табл. 9, столбец 3) для расчета энтальпии реакции, $\Delta_r H_m^{\circ}$ (298,15 K) для реакции 2 в жидкой и в газовой фазе (см. табл. 9, столбец 3) для расчета энтальпии реакции, $\Delta_r H_m^{\circ}$ (298,15 K) для реакции 2 в жидкой и в газовой фазе (см. табл. 9, столбец 6). Из табл. 9 видно, что энтальпии реакции 1 равны для газовой и жидкой фазы. Такая же тенденция наблюдается и для реакции дегидрирования 2 (см. табл. 9, столбец 6).

Другой пример – термодинамический анализ реакции дегидрирования дифениловых эфиров (табл. 10). Значения K_p могут служить индикатором термодинамической осуществимости реакции дегидрирования. Мы сознательно выбрали оптимистичную температуру дегидрирования T = 403,15 К, чтобы оценить термодинамическое ограничение при возможно низкой температуре, где эффективный катализ все еще способен привести систему LOHC в равновесие. Оказалось (табл. 10), что аминозамещенные дифениловые эфиры имеют самые высокие константы равновесия по сравнению с метил-, метокси- и гидроксипроизводными.

Таблица 10. Термодинамический анализ реакции дегидрирования дифениловых эфиров (газовая фаза, 298.15, 0.1 МПа) на основании расчетов методом B3LYP/6-31G(d,p)

	\checkmark	\checkmark	\checkmark	\checkmark	
D	298.15 K		403.	K./	
K-	$\Delta_{\rm r} H_{\rm m}^{\circ}(\Gamma)/кДж\cdotмоль^{-1}$	$\Delta_{\mathrm{r}}G_{\mathrm{m}}^{\circ}(\mathbf{r})/$ кДж·моль ⁻¹	$\Delta_{\mathbf{r}} H_{\mathbf{m}}^{\circ}(\mathbf{r})$ /кДж·моль ⁻¹	$\Delta_{\mathbf{r}} G_{\mathbf{m}}^{\circ}(\mathbf{r}) / \kappa$ Дж·моль-1	атм
2-CH ₃	353.9	130.0	366.5	49.3	4.1E-07
2-NH ₂	340.9	118.2	353.7	37.7	1.3E-05
2-OCH ₃	352.0	130.2	364.7	50.1	3.2E-07
2-OH	351.0	130.6	363.6	51.0	2.5E-07
3-CH ₃	356.9	132.5	369.4	51.5	2.1E-07
3-NH ₂	334.8	110.3	347.9	29.2	1.6E-04
3-OCH ₃	348.3	129.5	360.8	50.5	2.8E-07
3-ОН	355.4	131.4	368.3	50.5	2.8E-07
4-CH ₃	356.6	128.6	369.2	46.3	1.0E-06
4-NH ₂	341.0	116.4	353.9	35.3	2.7E-05
4-OCH ₃	351.5	131.0	364.1	51.4	2.2E-07
4-OH	350.2	128.6	362.8	48.5	5.2E-07

~~~				~	$\sim$
ŤŤ-	–}-R 👄	H ₂	+		R
$\checkmark$ $\checkmark$				$\checkmark$	
Уровень значений K_p, рассчитанных для замещенных дифениловых эфиров, представляется не очень высоким. Однако разумно сравнить уровень констант равновесия, приведенных в таблице 10, с константами, известными для дегидрирования этилбензола в стирол [55]:  $K_p = 3.3 \cdot 10^{-09}$  атм при 400 К и  $K_p = 7.1 \cdot 10^{-04}$  атм при 600 К. Константа равновесия для дегидрирования в этилбензол при 400 К значительно ниже по сравнению со всеми соединениями, приведенными в таблице 10. Более того, константа равновесия для дегидрирования до этилбензола при 600 К уже сопоставима с таковой для LOHC. Тем не менее дегидрирование до этилбензола представляет собой крупномасштабный промышленный процесс, даже несмотря на серьезные термодинамические ограничения. Практическая реализация циклов дегидрирования-гидрирования LOHC для мобильного и стационарного применений обычно подразумевает жидкофазный процесс, для которого константы равновесия, как ожидается, будут больше. В любом случае, расчеты, приведенные в табл. 8 и 9, показывают, что квантово-химические расчеты становятся ценным инструментом для выбора LOHC, а также для оптимизации технологических параметров циклов дегидрирования-гидрирования.

Значения энтальпии гидрирования для реакций (1) и (2) (рис. 7), пересчитанные на моль выделенного водорода из фурфурилового спирта и фурана, практически неразличимы, например, для жидкой фазы (–77,1 и –76,9 кДж·моль⁻¹/H₂, соответственно). Однако эти энтальпии гидрирования-дегидрирования заметно выше по сравнению с коммерчески доступными бензилтолуолом (Marlothem LH®) и дибензилтолуолом (Marlotherm SH®) (–63,5 и –65,4 кДж·моль⁻¹/H₂, соответственно) [36], а также по сравнению с бифенилом (–65,4 кДж·моль⁻¹/H₂) [35]. Тем не менее, принимая во внимание возможное биологическое происхождение фурфурилового спирта, его все еще можно рассматривать в качестве потенциального кандидата для LOHC.

Результаты для расчетов *T*_{еq} для гидрирования-дегидрирования по формуле (9) для фурана и фурфурилового спирта приведены в табл. 9, столбец 7. Из этой таблицы видно, что равновесная температура фурфурилового спирта значительно ниже данной величины для фурана. Так как приведенные температуры ниже *T*_{eq} = 590 K, фурфуриловый спирт можно рассматривать в качестве потенциального LOHC для хранения водорода.

Термодинамически согласованный набор термохимических данных для замещенных дифиниловых эфиров и фурфурилового спирта был получен и валидирован с помощью экспериментальных методик и квантовохимических методов высокого уровня. Термодинамические свойства этих соединений быди рекомендованы в качестве надежных референсных свойств для термохимических расчетов и термодинамического анализа химических процессов. Были рассчитаны энтальпии реакции гидрированиядегидрирования и проведено сравнение с доступными данными для других потенциальных LOHC. В связи с приемлемой водородной емкостью, а также доступностью замещенных дифиниловых эфиров и фурфурилового спирта из биомассы, эти соединения можно рассматривать в качестве перспективных кандидатов в LOHC.

#### Заключение

LOHC представляют собой потенциально недорогие и безопасные системы, которые обеспечивают долгосрочное накопление энергии без потерь, а также ее легко реализуемую транспортировку. Хорошо известно, что гидрирование ароматических молекул является экзотермическим и термодинамически благоприятным процессом, который обеспечивает высокую степень превращения в циклоалканы при относительно мягких условиях (100-200°С, 10-50 атм). Однако обратный процесс, т. е. дегидрирование циклоалканов, является неблагоприятным с термодинамической точки зрения и возможен только при температурах > 300°C. То есть хранение водорода с использованием LOHC химически и технически осуществимо, но прямое высвобождение водорода затруднено из-за термодинамических ограничений. Как преодолеть эти естественные ограничения? Один из способов заключается в снижении температуры дегидрирования за счет использования молекул другой структуры. Так, например, в качестве альтернативы могут применяться азот- и кислородсодержащие соединения. Первые демонстрируют приемлемые условия реакции, совместимые с практическими приложениями, а вторые могут быть получены из возобновляемого органического сырья.

Основная цель наших исследований состояла в том, чтобы собрать, проанализировать и систематизировать достаточное количество собственных экспериментальных и литературных данных. Дополнительная экспериментальная работа помогла установить согласованные наборы термодинамических свойств для гомологических рядов ароматических углеводородов, азот- и кислородсодержащих соединений. Полученные данные стали основой для разработки различных типов корреляций «структура-свойства» (например, для метода групповых вкладов) и проверки квантово-химических методов.

Разработанный алгоритм исследований позволяет определять энергетику реакций гидрирования/дегидрирования и термодинамических свойств для H₂-обедненных и H₂-обогащенных форм LOHC. Полученные результаты способствуют пониманию термодинамических свойств на молекулярном уровне и разработке корреляций «структура-свойство» для органических соединений, подходящих для использования в качестве LOHC.

#### Благодарность

Авторы выражают благодарность за финансовую поддержку в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (создание молодежной лаборатории НОЦ «Перспективные технологии и материалы водородной энергетики», тема № АААА-А12-1111100072-9).

#### Список литературы

1. *Kustov L.M., Kalenchuk A.N., Bogdan VI.* Systems for accumulation, storage and release of hydrogen // Russ. Chem. Rev. 2020. V. 89. № 9. P. 897–916.

2. Tegrotenhuis W.E., Humble P., Northwest P. Liquid Organic Hydrogen Carriers (LOHC): An Auspicious Alternative to Liquid Organic Hydrogen Carriers (LOHC): An auspicious al- ternative to conventional hydrogen storage technologies // Ess. Schriften des Forschungszentrums Jülich / Energy Environ. 2015. V. 78. № March. P. 189–197.

3. *Teichmann D., Arlt W., Wasserscheid P.* Liquid Organic Hydrogen Carriers as an efficient vector for the transport and storage of renewable energy // Int. J. Hydrogen Energy. Elsevier Ltd. 2012. V. 37. № 23. P. 18118–18132.

4. *Preuster P., Papp C., Wasserscheid P.* Liquid organic hydrogen carriers (LOHCs): Toward a hydrogen-free hydrogen economy // Acc. Chem. Res. American Chemical Society. 2017. V. 50. № 1. P. 74–85.

5. Bourane A. An overview of organic liquid phase hydrogen carriers // Int. J. Hydrogen Energy. Elsevier Ltd. 2016. V. 41. № 48. P. 23075–23091.

6. Oswin H.G. Patent US3416966 A. 1968.

7. *Макарян И.А*. Хранение Водорода С Использованием Жидких Органических Носителей (Обзор) // Журнал Прикладной Химии. 2020. V. 93. № 12. Р. 1716–1733.

8. *Sotoodeh F.* Hydrogenation and Dehydrogenation Kinetics and Catalysts for New Hydrogen Storage Liquids. 2011. № June. P. 223.

9. *Müller K., Völkl J., Arlt W.* Thermodynamic evaluation of potential organic hydrogen carriers // Energy Technol. John Wiley & Sons, Ltd. 2013. V. 1. № 1. P. 20–24.

10. *Emel'yanenko V.N.* Benchmark thermodynamic properties of methylanisoles: Experimental and theoretical study // J. Chem. Thermodyn. Academic Press. 2015. V. 85. P. 155–162.

11. Zaitseva K. V. Benchmark thermochemistry of methylbenzonitriles: Experimental and theoretical study // J. Chem. Thermodyn. Academic Press. 2015. V. 91. P. 186–193.

12. *Verevkin S.P.* Thermodynamic analysis of strain in the five-membered oxygen and nitrogen heterocyclic compounds // J. Phys. Chem. A. American Chemical Society. 2011. V. 115. № 10. P. 1992–2004.

13. *Verevkin S.P.* Thermodynamic analysis of strain in heteroatom derivatives of indene // J. Phys. Chem. A. American Chemical Society. 2011. V. 115. № 44. P. 12271–12279.

14. *Hodoshima S.* Hydrogen storage by decalin/naphthalene pair and hydrogen supply to fuel cells by use of superheated liquid-film-type catalysis // Appl. Catal. A Gen. 2005. V. 283. № 1–2. P. 235–242.

15. *Sebastián D.* Hydrogen storage by decalin dehydrogenation/naphthalene hydrogenation pair over platinum catalysts supported on activated carbon // Int. J. Hydrogen Energy. 2008. V. 33. № 4. P. 1329–1334.

16. *Sung J.S.* A new hydrogen storage system based on efficient reversible catalytic hydrogenation/dehydrogenation of terphenyl // Int. J. Hydrogen Energy. 2008. V. 33. № 11. P. 2721–2728.

17. Pez G., Scott A., Coopper A., Cheng H. (12) United States Patent (Houfeos) ohW // USA Pat. US2005002857A1. 2006. V. 2.  $\mathbb{N}$  12.

18. Cooper A.C., Campbell K.M., Pez G.P. An integrated hydrogen storage and delivery approach using organic liquid-phase carriers // 16th World Hydrog. Energy Conf. 2006, WHEC 2006. 2006. V. 3. № June. P. 2164–2175.

19. *Products A., Cooper A.C., Manager P.* Design and Development of New Carbonbased Sorbent Systems for an Effective Containment of Hydrogen Final Report Revised April 2012 Hydrogen Storage by Reversible Hydrogenation of Solid- and Liquid- phase Hydrogen Carriers. 2012. № April. 20. Niermann M. Liquid Organic Hydrogen Carrier (LOHC) – Assessment based on chemical and economic properties // Int. J. Hydrogen Energy. Elsevier Ltd. 2019. V. 44. N 13. P. 6631–6654.

21. *Crabtree R.H.* Hydrogen storage in liquid organic heterocycles // Energy Environ. Sci. 2008. V. 1. № 1. P. 134–138.

22. *Niermann M.* Liquid organic hydrogen carriers (LOHCs) – techno-economic analysis of LOHCs in a defined process chain // Energy Environ. Sci. The Royal Society of Chemistry. 2019. V. 12. № 1. P. 290–307.

23. *Konnova M.E.* Thermodynamic analysis of hydrogen storage: Biphenyl as affordable liquid organic hydrogen carrier (LOHC) // J. Chem. Thermodyn. Elsevier Ltd, 2021. V. 159. P. 106455.

24. *Frye C.G.* Equilibria in the hydrogenation of polycyclic aromatics // Preprints. 1961. V. 6. № 3. P. 3–6.

25. *He T., Pei Q., Chen P.* Liquid organic hydrogen carriers // J. Energy Chem. Elsevier Ltd. 2015. V. 24. № 5. P. 587–594.

26. *Verevkin S.P.* Rediscovering the wheel. Thermochemical analysis of energetics of the aromatic diazines // J. Phys. Chem. Lett. American Chemical Society. 2012. V. 3. № 23. P. 3454–3459.

27. *Steele W.V.* Thermodynamic Properties and Ideal-Gas Enthalpies of Formation for Dicyclohexyl Sulfide, Diethylenetriamine, Di-n-octyl Sulfide, Dimethyl Carbonate, Piperazine, Hexachloroprop-1-ene, Tetrakis(dimethylamino)ethylene, N,N'-Bis-(2-hydroxyethyl)ethylenediamin // J. Chem. Eng. Data. American Chemical Society. 1997. V. 42. No 6. P. 1037–1052.

28. *Verevkin S.P.* Thermochemical properties of pyrazine derivatives as seminal liquid organic hydrogen carriers for hydrogen storage // J. Chem. Thermodyn. Elsevier Ltd. 2021. V. 158. P. 106406.

29. *Byström K*. The stabilization energy of 1,3,5-triazine derived from measurements of the enthalpies of combustion and sublimation // J. Chem. Thermodyn. Academic Press. 1982. V. 14. № 9. P. 865–870.

30. *Verevkin S.P.* Thermochemistry of ionic liquid-catalyzed reactions. Experimental and theoretical study of chemical equilibria of isomerization and transalkylation of tertbutylbenzenes // J. Phys. Chem. A. American Chemical Society. 2008. V. 112. № 44. P. 11273–11282.

31. *Verevkin S.P.* Energetics of LOHC: Structure-Property Relationships from Network of Thermochemical Experiments and in Silico Methods // Hydrogen. 2021. V. 2. № 1. P. 101–121.

32. *Good W.D.* Enthalpies of combustion of nine organic nitrogen compounds related to petroleum // J. Chem. Eng. Data. American Chemical Society. 1972. V. 17. № 1. P. 28–31.

33. *Ribeiro da Silva M.A.V.* Combined Experimental and Computational Study of the Thermochemistry of Methylpiperidines // J. Org. Chem. American Chemical Society. 2006. V. 71. № 10. P. 3677–3685.

34. *Verevkin S.P.* Liquid organic hydrogen carriers: An upcoming alternative to conventional technologies. Thermochemical studies. // Ind. Eng. Chem. Res. American Chemical Society. 2012. V. 51. № 37. P. 12150–12153.

35. *Zaitsau D.H.* Benchmark properties of biphenyl as a liquid organic hydrogen carrier: Evaluation of thermochemical data with complementary experimental and computational methods // J. Chem. Thermodyn. Academic Press. 2018. V. 122. P. 1–12.

36. *Müller K*. Liquid Organic Hydrogen Carriers: Thermophysical and Thermochemical Studies of Benzyl- and Dibenzyl-toluene Derivatives // Ind. Eng. Chem. Res. 2015. V. 54. № 32. 37. *Liu W.-J., Jiang H., Yu H.-Q.* Thermochemical conversion of lignin to functional materials: a review and future directions // Green Chem. The Royal Society of Chemistry. 2015. V. 17. № 11. P. 4888–4907.

38. *Custodis V.B.F.* Mechanism of Fast Pyrolysis of Lignin: Studying Model Compounds // J. Phys. Chem. B. American Chemical Society. 2014. V. 118. № 29. P. 8524–8531.

39. *Burger J.* Poly(oxymethylene) dimethyl ethers as components of tailored diesel fuel: Properties, synthesis and purification concepts // Fuel. Elsevier. 2010. V. 89. № 11. P. 3315–3319.

40. *Burger J., Ströfer E., Hasse H.* Production process for diesel fuel components poly(oxymethylene) dimethyl ethers from methane-based products by hierarchical optimization with varying model depth // Chem. Eng. Res. Des. Elsevier. 2013. V. 91. № 12. P. 2648–2662.

41. *Burger J., Hasse H.* Multi-objective optimization using reduced models in conceptual design of a fuel additive production process // Chem. Eng. Sci. Pergamon. 2013. V. 99. P. 118–126.

42. *Verevkin S.P.* Diphenyl Ether Derivatives as Potential Liquid Organic Hydrogen Carriers: Thermochemical and Computational Study // J. Chem. Eng. Data. American Chemical Society. 2019.

43. *Emel'yanenko V.N.* Benchmark properties of diphenyl oxide as a potential liquid organic hydrogen carrier: Evaluation of thermochemical data with complementary experimental and computational methods // J. Chem. Thermodyn. 2018. V. 125.

44. *Verevkin S.P.* Diphenyl ether derivatives as potential liquid organic hydrogen carriers: Thermochemical and computational study // J. Chem. Eng. Data. 2020. V. 65. № 3. P. 1108–1116.

45. *Emel'yanenko V.N.* N-phenyl-carbazole as a potential liquid organic hydrogen carrier: Thermochemical and computational study // J. Chem. Thermodyn. Academic Press. 2019. V. 132. P. 122–128.

46. *Stark K*. Liquid organic hydrogen carriers: Thermophysical and thermochemical studies of carbazole partly and fully hydrogenated derivatives // Ind. Eng. Chem. Res. American Chemical Society. 2015. V. 54. № 32. P. 7953–7966.

47. *Emel'yanenko V.N.* Hydrogen storage: thermochemical studies of N-alkylcarbazoles and their derivatives as a potential liquid organic hydrogen carriers // J. Phys. Chem. C. American Chemical Society. 2015. V. 119. № 47. P. 26381–26389.

48. *Sawada H*. Thermodynamics of polymerization / Hideo Sawada ; edited and with a foreword by Kenneth F. O'Driscoll. New York: M. Dekker. 1976. P. 407.

49. *Miller P.* The free energy of furfural and some of its derivatives // Retrospective Theses and Dissertations. Ames: Iowa State University, Digital Repository. 1934.

50. *Pedley J.B.* Thermochemical data of organic compounds. 2nd ed. London: Chapman & Hall. 1986. P. 792.

51. *Guthrie G.B.* Thermodynamic Properties of Furan // J. Am. Chem. Soc. American Chemical Society. 1952. V. 74. № 18. P. 4662–4669.

52. *Dorofeeva O.V.* Ideal gas thermodynamic properties of oxygen heterocyclic compounds Part 1. Three-membered, four-membered and five-membered rings // Thermochim. Acta. Elsevier. 1992. V. 194. P. 9–46.

53. *Lebedev B*. Thermodynamic properties of tetrahydrofuran from 8 to 322 K // J. Chem. Thermodyn. Academic Press. 1978. V. 10. № 4. P. 321–329.

54. *Chase M.W.* Thermochemical Tables // J. Phys. Chem. Ref. Data, Monogr. 9. American Chemical Society. 1998. P. 1–1951.

55. *Stull D.R., Westrum E.F., Sinke G.C.* The chemical thermodynamics of organic compounds. New York: J. Wiley. 1969.

### Цилиндрические емкости высокого весового совершенства из армированного полимера для хранения и транспортировки водорода

#### Турусов Р.А., Сергеев А.Ю., Солодилов В.И.

Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва, Россия. E-mail: rob-turusov@yandex.ru

Самым эффективным способом хранения и транспортировки водорода остаются баллоны, изготовленные из армированных волокнами полимеров. В полимерных композиционных баллонах реализуется высокое весовое совершенство, недостижимое для металлических баллонов, и невозможное для других известных нам способов хранения. Следует отметить, что баллоны на основе полимеров и высокопрочных армирующих волокон могут обеспечивать герметичность, сопоставимую с металлами. Реализуется это введением в толщу наматываемого баллона тонкого слоя металлической фольги. Показано, что тонкий слой фольги не изменяет весовое совершенство, например, стеклопластикового баллона, не снижает трансверсальную прочность, прочность в окружном направлении и модуль упругости материала, не усложняет технологию формирования баллона. Уменьшаются лишь на 10–20 % не самые важные в осесимметричной конструкции параметры: межслоевой сдвиг и вязкость разрушения.

*Ключевые слова:* герметичность, проницаемость, фольга, трещиностойкость, полисульфон.

#### 1. Введение

В настоящее время в рамках мероприятий по развитию водородной энергетики в Российской Федерации, направленных на увеличение производства водорода и расширение сферы его применения в качестве экологически чистого топлива, актуализировались проблемы безопасного хранения и транспортировки водорода. Водород, в отличие от нефти и газа, относится к топливу, получаемому искусственно, при этом 1 кг водорода при комнатной температуре и атмосферном давлении занимает объем 11.2 м³, т.е. объемная плотность водорода при нормальных условиях равна  $\rho = 0.089$  кг/м³. В настоящее время различают следующие способы его хранения: в сжатом газообразном виде, в сжиженном виде и с использованием твердых носителей [1-5]. К твердым носителям, осуществляющим хранение по способу хемосорбции относятся металлические гидриды (MgH₂) и комплексные гидриды (NaAlH₄, LiAlH₄, LiBH₄, NaBH₄ и т.д.). Комплексные гидриды, состоящие из легких элементов, таких, как натрий (Na) и литий (Li), получили особое внимание в качестве твердотельного носителя для хранения водорода, поскольку обычный гидрид металла в основном состоит из тяжелых элементов.

К настоящему моменту наиболее эффективным промышленным способом хранения водорода является его хранение в баллонах в сжатом состоянии под давлением 70 МПа. Процесс сжатия позволяет довести объемную плотность водорода до 30 кг/м³ и широко используется в сфере наземного транспорта из-за технической простоты, эффективности и доступности.

Развитие технологии изготовления сосудов для хранения газов привело к созданию пяти основных типов конструкций емкостей, отличающихся между собой себестоимостью изготовления и массой: цельнометаллические (тип I), металлокомпозитные (два подтипа: тип II и тип III), полимеркомпозитные (тип IV) и безлейнерные композитные баллоны (тип V).

В металлокомпозитных емкостях металлический лейнер (внутренняя газонепроницаемая оболочка баллона, на которую наматывают армирующие волокна для достижения необходимой прочности) испытывает меньшие предельные упругие деформации, чем композитная оболочка. Поэтому толщина усиливающей оболочки должна ограничивать уровень предельных деформаций металла лейнера. Кроме этого, при использовании металлического лейнера внутри металлокомпозитного баллона, изготовленного намоткой, возникает проблема наводораживания металла и, в частности, сварных швов. Таким образом, металлические баллоны и лейнеры для хранения водорода следует изготавливать из специальных стойких к водороду сплавов. Это обусловлено тем, что водород, взаимодействуя с имеющимся в стали углеродом, превращает его в углеводороды, что приводит к резкому ухудшению свойств стали.

Полимеркомпозитные баллоны, содержащие лейнер из термопластичного материала, являются альтернативным техническим решением. Лейнеры такого типа изготавливаются методом раздувания заготовки в прессформе или методом ротационного формования с использованием специальных марок полиэтилена, полиамида и других термопластов. Полимеркомпозитные емкости, содержащие лейнер из термопласта, имеют довольно высокие предельные деформации и стойкость к циклическим нагружениям [6–9]. Однако, их массовая эффективность меньше по сравнению с безлейнерными емкостями.

Безлейнерные емкости, состоящие полностью из композитных материалов, имеют наиболее высокую массовую эффективность [10]. Однако композитные материалы характеризуются меньшей герметичностью по сравнению, например, с однородными полимерами и металлами. К фундаментальной научной проблеме пониженной герметичности армированных полимеров относятся те определяющие качества и свойства рассматриваемых материалов, физико-химические процессы и явления, без которых невозможно само создание и существование класса армированных пластиков, а именно:

1. Адгезионное взаимодействие полимерной матрицы и армирующих волокон, усадка материала матрицы при ее отверждении и различие в упругих свойствах и коэффициентах линейного расширения матрицы и армирующих волокон при охлаждении приводят с неизбежностью к формированию всесторонних растягивающих микронапряжений в ней. Эти микронапряжения создают сравнительно рыхлое состояние матрицы в армированном полимере, следствием чего является пониженная герметичность армированных полимеров. 2. Анизотропия термоупругих параметров армированного полимера и двухсвязность формы намоточных изделий являются причинами возникновения радиальных растягивающих макронапряжений в композите. Макронапряжения вместе с микронапряжениями, приводящие в ряде случаев к образованиям макро- и микротрещин, являются фундаментальной причиной пониженной герметичности намоточных композитов. Иногда в процессе изготовления намоточного композита эти напряжения оказываются разрушающими.

Таким образом, повышение герметичности полимерных композитных материалов возможно двумя способами: за счет создания благоприятного поля остаточных напряжений [11–13], либо – внедрения герметизирующих слоев из металла или полимера [14–16]. В настоящей работе рассматривается вариант повышения герметичности оболочки баллона за счет размещения внутри стенки из композита тонкого (30 мкм) слоя алюминиевой фольги.

### 2. Экспериментальные исследования

#### 2.1. Определение прочности алюминиевой фольги

Для создания герметизирующего слоя в армированных пластиках использована алюминиевая нагартованная холоднокатанная фольга (марка АД1). Деформативность фольги является одним из определяющих факторов для обеспечения прочности и герметичности оболочки, в условиях изменяющихся нагрузок. Интерес представляло сравнение предельных деформаций образцов из алюминиевой фольги в исходном состоянии после термообработки.

Прочность, модуль упругости и предельное удлинение исходной и отожженной при 300°С фольги определяли на образцах, представляющих собой полосы шириной 20 мм, длиной рабочей зоны 100 мм и толщиной 30 мкм. Испытания проводили на машине Instron 3365. Скорость перемещения зажимов составляла 10 мм/мин.

На рис. 1 показаны диаграммы нагружения полосок исходной фольги (кривая 1) и фольги, прошедшей отжиг при 300°С (кривая 2). Видно, что в результате такой термообработки существенно повышается уровень предельных деформаций с 3 % до 10 %, при этом снижается прочность материала с 150 МПа до 70 МПа. Дальнейшие исследования проводились только на отожженной фольге.



Рис 1. Диаграммы растяжения алюминиевой фольги: *I* – исходный образец, *2* – образец после отжига

#### 2.2. Определение герметичности образцов по гелию

Для определения проницаемости образцов использовали метод Дайнеса–Баррера, который основан на прямом количественном определении проникшего через полимерный листовой или намоточный материал газа во времени. Исследование проницаемости по газам проводили на установке, схема которой показана на рис. 2. Установка состоит из газового хроматографа (1), к которому подключена диффузионная ячейка (2), помещенная для повышения безопасности при проведении эксперимента при повышенном давлении в металлический защитный экран (3). Соединение диффузионной ячейки с хроматографом осуществлялось через четырехходовой кран (4). Кроме этого, в состав установки входят баллон с гелием (6) и баллон с газом-носителем (азотом) (5).



Рис. 2. Схема диффузионной установки: *I* – хроматограф, *2* – диффузионная ячейка, *3* – металлический защитный экран, 4 – четырехходовой кран, 5 – баллон с газом-носителем, *6* – баллон с гелием, *7* – осушительные патроны, *8* – образцовый манометр

В качестве измерительного элемента использовался газовый хроматограф модели ЛХМ-72. Он позволяет оценить концентрацию газообразных примесей в газе-носителе, попадающих при проникновении через образец в диффузионную ячейку (2), с помощью высокочувствительного детектора по теплопроводности (катарометра).

Осушительные патроны (7) представляют собой цилиндрические емкости, последовательно заполненные несколькими слоями силикагеля, цеолита и активированного угля, для дополнительного осушения и очистки от возможных примесей газа-носителя.

Диффузионная ячейка (рис. 3) представляет собой конструкцию, состоящую из фланцев (1) и (2), образующих вместе с образцом дискообразной формы (4) две камеры: верхнюю, в которую подают через штуцер (7) гелий, давление которого контролируют манометром (8), и нижнюю – измерительную, соединяемую через штуцера (6) с газовым хроматографом. Между камерами помещают образец исследуемого листового материала, деформация которого в результате создания избыточного давления гелия предотвращается индентором с отверстиями (3). Уплотнение по периферии дискообразного образца выполнено в виде двойного шип-паза с шириной уплотняющей поверхности 10 мм.



Рис. 3. Диффузионная ячейка: 1 – верхний фланец ячейки, 2 – нижний фланец ячейки, 3 – диск с отверстиями, предохраняющий материал от механического разрушения при повышенном давлении (индентор), 4 – исследуемый образец, 5 – уплотнительный узел – двойной шип-паз, 6 – штуцеры для входа и выхода газа-носителя, 7 – штуцер для подключения баллона с гелием и создания избыточного давления, 8 – манометр, 9 – болты с гайками для герметизации ячейки

Соединение камер осуществляется с помощью четырех радиально попарно расположенных болтов (9).

Диффузионную ячейку в сборе помещали в металлический защитный экран. Соединение диффузионной ячейки с хроматографом осуществляли через четырехходовой кран (4). Кран имеет два положения. В первом – измерительная камера диффузионной ячейки отключена от газового хроматографа. Во втором положении – измерительная камера диффузионной ячейки подключена к газовой линии хроматографа и детектору. В этом случае весь гелий, проникший через материал и находящийся в измерительной камере ячейки, потоком газа-носителя выдувается и транспортируется в детектор хроматографа.

Образцы для испытаний имели форму дисков диаметром 80 мм, вырезанных из пластин стеклопластиков разной толщины. Для получения образцов пластин использовали однонаправленный препрег на основе стеклянного ровинга РВМПН-10-400-14 (НПО «Стеклопластик», Россия). В качестве связующего применяли эпоксидиановую смолу ЭД-20 (Armplast, Россия), которую модифицировали 10 мас.% диглицидиловым эфиром диэтиленгликоля ДЭГ-1 (АО «ХИМЭКС Лимитед», Россия) или 10 мас.% полисульфоном ПСК-1 (АО «НИИПМ», Россия). Отвердителем служит триэтаноламинотитанат ТЭАТ-1 (АО «ХИМЭКС Лимитед», Россия). Пластины получали методом прямого прессования препрега. Для получения образцов с фольгой обезжиренный слой фольги укладывали на слой препрега, затем на слой фольги накладывался слой препрега и после сформированный образец отверждали в прессе при температуре 160°С и давлении 16 МПа в течение 8 часов.

Всего получено 3 партии стеклопластиков разной толщины. Образцы первой партии стеклопластиковых материалов на основе эпоксидного связующего ЭД-20+10 мас.% ДЭГ-1 имели толщину от 0.6 мм до 4.1 мм, второй партии стеклопластиковых материалов на основе матрицы состава ЭД-20 + 10 мас.% ПСК-1 – от 0.8 мм, до 5.0 мм, третьей партии стеклопластиковых материалов на основе эпоксидного связующего ЭД-20 + 10 мас.% ДЭГ-1 с фольгой – от 0.8 мм до 3.0 мм.

Испытания по определению проницаемости материалов по гелию проводили при температуре  $20 \pm 3$  °C, изменяя избыточное давление гелия в верхней камере диффузионной ячейки от 0.49 до 2.45 МПа. Определяли количество проникшего гелия и рассчитывали поток (*I*) проникшего газа, см³/ (см²·с) через материал при заданном давлении по формуле:

$$I = \frac{V}{S \cdot \Delta t} \tag{1}$$

где S – площадь рабочей поверхности образца материала, см²; V – количество гелия, проникшего через материал за промежуток времени Dt (c), см³.

Поток газа через пластину толщиной δ определяется с использованием уравнения Фика:

$$I = \frac{P \cdot (p_1 - p_2)}{\delta} \tag{2}$$

где P = D · S – коэффициент проницаемости материала по газу, D – коэффициент диффузии материала, S – коэффициент растворимости газа в материале,  $p_1 - p_2 = \Delta p$  – перепад давлений на образце.

Тогда из (2) имеем:

$$P = \frac{\delta \cdot I}{(p_1 - p_2)}.$$
(3)

Результаты определения герметичности образцов стеклопластиков показаны в табл. 1. При испытании образца № 1 в первой партии (стеклопластик на основе эпоксидной смолы ЭД-20, модифицированной активным разбавителем ДЭГ-1) избыточное давление составляло 0.49 МПа. Установлено, что образец имел сквозные макродефекты (фазовый поток), и поэтому при других давлениях образец далее не испытывали. Сквозные макродефекты регистрировали посредством погружения диффузионной ячейки в воду, отсоединением одной из коммуникации нижней камеры 6 (рис. 2), отсоединением линии газа-носителя и наблюдением за истечением газа через штуцер (6) в воду с образованием видимых пузырьков. Проницаемость стеклопластиков зависит от толщины образца. Так для образца 2 (толщина 1.2 мм) усредненная проницаемости Р_{не} составила 2.33 × 10⁻¹² м²/(с Па), для образца 3 (толщина 2.1 мм) – 0.29 × 10⁻¹² м²/(с Па), для образца 4 (толщина 4.1 мм) – 3.63 × 10⁻¹² м²/(с Па). Изменение коэффициента проницаемости при разных давлениях и толщинах, вероятно, связано с влиянием напряженно-деформированного состояния на проницаемость стеклопластиков.

Еще более низкой проницаемостью обладают образцы партии 2 (стеклопластик на основе эпоксидной смолы ЭД-20, модифицированной полисульфоном ПСК-1). Образцы № 1 и № 3 имели усредненный коэффициент проницаемости Р_{не} 0.059 × 10⁻¹² м²/(с Па) и 0.048 × 10⁻¹² м²/(с Па) соответственно. Такую низкую проницаемость можно связать не только с напряженно-деформированным состоянием, но и с фазовой структурой эпокситермопластичных матриц [21, 22]. При концентрации ПСК-1 10 мас. % в ЭД-20 во время отверждения происходит фазовый распад начально гомогенного связующего [21]. При этом образуются взаимопроникающие фазы, одна из которых обогащена ПСК-1. Таким образом, протяженная фаза полисульфона также будет способствовать снижению проницаемости материала.

При испытаниях образцов третьей партии (в армирующую структуру стеклопластиков введен слой фольги) не зарегистрирован поток газа, что свидетельствует о высокой степени герметичности исследуемых материалов.

№ партии	№ образца	Средняя толщина б, мм	Перепад давления гелия на образце Др, МПа	Поток проникшего газа <i>I</i> · 10 ⁷ , см ³ /(см ² · с)	Коэффициент проницаемости по гелию, Р _{He} · 10 ⁻¹² , м ² /(с Па)
	1	0.6	0.49	фазовый поток	-
			0.49	10	2.40
			0.98	25	3.00
	2	1.2	1.47	репад давления Поток проникшего газа $I \cdot 10^7$ , см ³ /(см ² · с) $P_{He} \cdot 1$ 0.49 фазовый поток 0.49 10 0 0.98 25 0.147 30 0.196 36 0.019 0.0198 0.25 0.147 30 0.196 36 0.0198 0.13 0.0198 0.13 0.0198 0.13 0.0198 0.13 0.0198 0.13 0.0198 0.13 0.0198 0.13 0.0198 0.13 0.0198 0.010 0.0198 0.010 0.0198 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.01	2.40
	2	1.2	1.96	36	2.13
			2.45	43	2.04
			19.61*	ія         Поток проникшего газа $I \cdot 10^7$ , см ³ /(см ² · с)         Коэфф проницаемос P _{He} · 10 ⁻¹² фазовый поток         -           10         2.           25         3.           30         2.           36         2.           43         2.           340         2.           1.1         0.           1.3         0.           2.6         0.           2.9         0.           24         0.           4.3         3.           10         4.           1.8         0.           2.4         0.           4.3         3.           10         4.           14         3.           170         3.           0.2         0.0           1.2         0.0           1.8         0.0           2.2         0.0           1.8         0.2           0.7         0.0           1.8         0.2           0.10         0.3           1.2         0.0           1.8         0.2           3.5         0.2	2.01
			0.49	1.1	0.46
			0.98	1.3	0.27
1	2	2.1	1.47	Biteling         Поток проникшего газа 1 · 107, см ³ /(см ² · c)         Козффицието проницаемости по P _{He} · 10 ⁻¹² , $m2/(с)           \phiазовый поток         –           10         2.40           36         2.13           43         2.04           *         340           1.1         0.46           1.3         0.27           1.8         0.25           2.6         0.27           2.9         0.24           *         24           0.25         3.43           2.6         0.27           2.9         0.24           *         24           0.25         4.3           3.47         10           10         4.05           4.3         3.47           10         4.05           14         3.78           18         3.64           21         3.40           *         170           3.40         1.2           0.2         0.03           0.7         0.055           1.2         0.063           1.8         0.270           2.5         0.250    $	0.25
	3	2.1	1.96	2.6	0.27
			2.45	2.9	0.24
			19.61*	24	0.25
			0.49	4.3	3.47
			0.98	10	4.05
	4	4.1	1.47	14	3.78
		4.1	1.96	18	3.64
			2.45	21	3.40
			19.61*	170	3.44
			0.49	0.2	0.03
			0.98	0.7	0.055
	1	0.9	1.47	бразце Па         газа $I \cdot 10^7$ , см ³ /(см ² ·с)         проница Р _{нс} ·1           0         фазовый поток         0           0         10         3           25         30         5           36         36         5           37         30         5           38         1.1         3           8         1.3         7           1.8         5         2.6           5         2.6         5           5         2.6         5           5         2.9         *           24         0         4.3           38         10         7           14         5         18           5         21         *           170         0         0.2           39         0.7         7           1.2         1.2         1.2           5         1.8         1.2           5         3.5         5           5         3.5         5           5         3.5         5           5         3.5         5           5         3.5         5 <td< td=""><td>0.063</td></td<>	0.063
	1	0.8	1.96		0.071
			2.45	2.2	0.070
			19.61*	17	0.067
			0.49	1.0	0.300
			0.98	1.8	0.270
2	2	1.5	1.47	2.5	0.250
2	2	1.5	1.96	3.5	0.260
			2.45	4.5	0.266
			19.61*	36	0.266
	3	3.0	0.49	0.05	0.030
			0.98	0.16	0.050
			1.47	0.24	0.050
			1.96	0.35	0.052
			2.45	0.45	0.053
			19.61*	3.6	0.053
3	1	0.8	2.45	-	-
	2	3	2.45	-	-

Таблица 1. Проницаемость по гелию образцов прессованных стеклопластиков

*Для давления 19.61 МПа расчет выполнен при условии сохранения линейного вида зависимости I = f(p).

### 2.3. Определение физико-механических свойств стеклопластиков с герметизирующим слоем алюминиевой фольги

Для того чтобы выявить преждевременное образование трещин, в частности, в пограничном слое между алюминиевой фольгой и стеклопластиком была проведена серия испытаний образцов при различных видах нагружения.

Так же, как и для плоских образцов, кольцевые образцы стеклопластиков получали на основе стеклянного ровинга РВМПН-10-400-14 и эпоксидной смолы ЭД-20, которую модифицировали 10 мас. % ДЭГ-1. Кольцевые образцы получали намоткой ровинга, пропитанного связующим, на цилиндрическую оправку диаметром 150 мм. Ширина образцов ограничивалась промежуточными кольцевыми вставками большего диаметра. Расстояние между промежуточными вставками составляла 10 мм, подробно технология намотки описана в [21].

В процессе намотки в стеклопластик закладывали отожженную алюминиевую фольгу, которой задавали герметизирующий слой. При этом перед укладкой фольги в армирующую структуру ее предварительно обезжиривали в ацетоне.

Режим отверждения стеклопластиков аналогичен описанному выше. После отверждения и охлаждения в термошкафе оправки с кольцевыми образцами стеклопластиков разбирали. В результате получили кольца трех толщин: 1.3 мм (для испытаний на растяжение, изгиб и вязкость разрушения), 2.5 мм (для испытаний на изгиб), 4.5 мм (для испытаний на сдвиг).

Качество полученных образцов контролировали по содержанию волокон, пористости в полученных стеклопластиках, которые определяли расчетным методом. Содержание армирующих волокон во всех образцах составило примерно 55 об. %, пористость менее 3 об. %. Плотность образцов, измеренная гидростатическим взвешиванием, составляла около 2000 кг/м³.

## 2.3.1. Исследование физико-механических свойств стеклопластиков при растяжении

Кольцевые образцы стеклопластиков толщиной 1.3 мм испытывали на растяжение с помощью 72-х кулачкового приспособления и на полудисках [18, 19]. 72-х кулачковое приспособление представляет собой устройство для равномерного нагружения кольцевого образца. Равномерное нагружение кольцевого образца армированного пластика достигается за счет синхронного перемещения кулачков, которые передают нагрузку на внутренною поверхность образца при перемещении толкателя.

Нагружение образцов осуществляли на испытательной машине типа Insron при скорости нагружения 10 мм/мин.

Прочность s_p при растяжении кольцевых образцов, испытанных по обоим методам, определяли по формуле:

$$\sigma_{\rm P} = \frac{F_{\rm p}}{2S},\tag{4}$$

где  $F_p$  – нагрузка, соответствующая разрушению образца, S – площадь образца.

Площадь образцов рассчитывали по формуле:

$$S = b \cdot h \tag{5}$$

где *b* – ширина образца, *h* – толщина образца.

На рис. 5 показаны типичные диаграммы растяжения однонаправленных кольцевых образцов стеклопластиков толщиной 1.3 мм, полученные при нагружении полудисками. Как видно из представленного рисунка, зависимости для образцов с фольгой и без нее полностью идентичны. Стеклопластики деформируются упруго до момента разрушения.



Рис. 4. Типичные диаграммы растяжения кольцевых образцов стеклопластиков с помощью полудисков. – контрольный образец, • – образец с фольгой

Как известно, в методе растяжения кольцевых образцов полудисками вычисление прочности композитного кольца производится делением разрушающей нагрузки на две площади поперечного сечения кольца [19]. В ряде случаев это дает заниженные значение прочности для композитов по сравнению с альтернативными методами. Кроме этого, существует зависимость прочности и модуля упругости от толщины и диаметра образцов [23, 24]. Причина снижения измеренной прочности заключается в особенности напряженно-деформированного состояния данного метода, в котором наряду с радиальными и окружными напряжениями возникают и касательные напряжения [25]. Величина касательных напряжений зависит от толщины и радиуса оболочки, а также анизотропии свойств композита. При этом в оболочке, равномерно нагруженной внутреннем давлением газа или жидкости, касательные напряжения отсутствуют. Таким образом, партию кольцевых образцов испытывали независимо акустическим методом [26] для определения окружного модуля упругости. Модуль упругости колец составил 52 ГПа. Определение прочности образцов производили делением предельной деформации, измеренной с использованием тензоаппаратуры, при нагружении полудисками, на модуль упругости. Прочность образцов как с фольгой, так и контрольных составила 1.8 ГПа.

Аналогичные результаты по определению прочности кольцевых образцов были получены также при испытании кольцевых образцов на растяжение с помощью 72-х кулачкового приспособления, обеспечивающего, в отличие от метода испытаний полудисками, равномерное поле распределения напряжений. Разрушающие нагрузки оказались одинаковыми для контрольных образцов и образцов со слоем фольги и показали прочность 1.8 ГПа.

## 2.3.2. Исследование физико-механических свойств стеклопластиков при трехточечном изгибе

В случае испытаний армированных пластиков на трехточечный изгиб изменение геометрии образцов, т.е. изменение соотношения l/h (где l – длина образца, h – его толщина) приводит к изменению механизмов их разрушения образцов. В зависимости от соотношения l/h образцы могут разрушаться от нормальных напряжений (изгиб) или от касательных (сдвиг).

Для получения образцов кольцевые образцы стеклопластиков (с герметизирующем слоем из фольги и без него) толщиной 1.3 мм разрезали на сегменты, так чтобы соотношение  $l/h \approx 30$ . Аналогично на сегменты разрезали кольцевые образцы толщиной 2.5 мм, в которых фольгу располагали в различных слоях: наружном, среднем и внутреннем. При этом фольга при испытании находилась соответственно в зоне сжатия, сдвига или растяжения. Соотношение l/h для таких образцов составляло около 20.

Перед разрезанием на сегменты часть кольцевых образцов подвергали предварительному многократному (до 10 раз) нагружению усилием, составляющим 50–70 % от разрушающего в 72-х кулачковом приспособлении. Это имитировало процесс заполнения-опустошения баллона газом.

Испытания проводили на машине Instron 3365. Скорость перемещения зажимов составляла 10 мм/мин.

Расчет прочности при изгибе производили по формуле:

$$\sigma_{u32} = \frac{3Pl}{2bh^2} , \qquad (6)$$

где P – действующая сила, b – ширина образца, l – длина образца, h – толщина образца.

Прочность при сдвиге определяли по методу короткой балки на сегментах, вырезанных из колец толщиной 4.5 мм. Соотношение l/h = 7. Так же, как и для образцов стеклопластиков, испытываемых на трехточечный изгиб часть кольцевых образцов подвергали предварительному многократному нагружению в 72-х кулачковом приспособлении в тех же условиях. Испытания проводили на машине Instron 3365. Скорость перемещения зажимов составляла 10 мм/мин.

Расчет прочности при сдвиге проводили по формуле:

$$\tau_{c\partial b} = \frac{3P}{4bh},\tag{7}$$

где P – сила, при которой происходит разрушение образца, b – ширина образца, h – толщина образца.

Прочности при изгибе стеклопластиков, полученные для образцов толщиной 1.3 мм ( $l/h \approx 30$ ), представлены в табл. 2. Видно, что прочность при изгибе контрольных образцов на 20% выше прочности стеклопластиков с фольгой в среднем слое независимо от того, исходные ли это образцы или подвергавшиеся 10-кратному нагружению.

Наименование образцов	Исходные	После 10-кратного нагружения	
Образцы с фольгой	1.20	1.24	
Контрольные	1.50	1.60	

*Таблица 2.* Прочность при изгибе  $\sigma_{_{\rm H3F}}$  (ГПа) сегментов колец стеклопластиков толщиной 1.3 мм (l/h  $\approx$  30)

Аналогичным испытаниям при изгибе (табл. 3) были подвергнуты кольцевые образцы толщиной 2.5 мм (l/h  $\approx$  20), в которых фольгу располагали в разных слоях: наружном, среднем и внутреннем. При этом фольга при испытании находилась соответственно в зоне сжатия, сдвига или растяжения. Следует отметить, что прочность контрольных образцов в этом случае оказалась примерно на 30% ниже по сравнению с предыдущим. Это можно объяснить уменьшением соотношения l/h (с 30 до 20) и соответствующим увеличением влияния напряжений сдвига. Наличие фольги в различных слоях образца также приводит к снижению прочности примерно на 10%. Особенно это проявляется для образцов с фольгой в среднем слое, в котором предполагаются максимальные напряжения сдвига. Однако 10-кратное предварительное нагружение образцов до нагрузки в 60% от разрушающей привело к увеличению прочности на сдвиг по сравнению с исходной более чем на 20%.

В табл. 4 приведены прочности при сдвиге, которые определялись методом короткобалочного сдвига на сегментах, вырезанных из колец толщиной 4.5 мм (l/h = 7). Прочность контрольных образцов (не содержащих слоя фольги) примерно на 20% выше, чем для стеклопластика с герметизирующим слоем. Такая разница в прочности при сдвиге может быть связана как с разной адгезионной прочностью для склеек эпоксидная матрица – алюминиевая фольга и эпоксидная матрица – стеклянные волокна, а также с полем напряжений, возникшим в герметизирующем слое. Предварительное циклическое нагружение образцов стеклопластиков не повлияло на их прочность.

1	аолица 5. прочность при изгиое о _{изг} (1 па) сегментов колец
	стеклопластиков толщиной 2.5 мм (l/h ≈ 20)

Таблина 2 Прониссти при изгиба с

Тип образца	Исходные	После 10-кратного нагружения
Фольга во внутреннем слое (растяжение)	1.09	1.09
Фольга в среднем слое (сдвиг)	0.88	1.05
Фольга в наружном слое (сжатие)	1.10	1.14
Контрольные (без фольги)	1.18	1.16

Тип образца	Исходные	После 10-кратного нагружения	
Образцы с фольгой	51	51	
Контрольные	62	62	

*Таблица 4*. Прочность при сдвиге  $\tau_{cдв}$  (МПа) сегментов колец стеклопластиков толщиной 4.5 мм

#### 2.3.3. Исследование вязкости разрушения стеклопластиков

Измерение удельной вязкости разрушения  $G_{IR}$  стеклопластиков производили раскалыванием двухконсольной балки. Использовали сегменты колец толщиной 1.3 мм и длиной около 150 мм. Начальную трещину задавали с помощью лезвия в среднем слое образца без герметизирующего слоя и в слое, в котором находилась алюминиевая фольга. Так же, как и для остальных образцов проведено 10 циклов нагружения и разгрузки.

Вязкость разрушения (трещиностойкость) армированных пластиков  $G_{IR}$  рассчитывали при помощи «метода углов» на образцах в виде двухконсольной балки [24]. Схема нагружения образца и измеряемые параметры показаны на рис. 4. Испытания проводили на машине Instron 3365. Скорость перемещения зажимов составляла 50 мм/мин. Число циклов нагружение – разгрузка при испытании каждого образца варьировали от 4 до 6. В ходе испытания регистрировали зависимости силы F от перемещения зажимов. По диаграммам нагружения для каждого цикла определяли силу F, необходимую для расчета энергии  $G_{IR}$ . По фотографиям измеряли углы изгиба консолей образца.



Рис. 5. Схема нагружения образцов при расслоении двухконсольной балки

Расчет удельной вязкости расслоения G_{IR} проводили по формуле:

$$G_{IR} = F(\sin\alpha_1 + \sin\alpha_2)/b \tag{8}$$

где F – сила, при которой начинается движение трещины;  $a_1$  и  $a_2$  – углы изгиба консолей; b – ширина образца.

Для каждого вида материалов испытывали по два образца. Значения вязкости разрушения стеклопластиков представлены в табл. 5. Результаты измерений оказались неожиданными. С одной стороны, введение фольги в средний слой образца приводит к снижению *G*_{IR} на 20–40%, с другой –

после 10-кратного предварительного нагружения *G*_{*IR*} возвращается к первоначальному значению.

No officerro	Контрольные	С фольгой		
м≌ ооразца		Исходные	После 10-кратного нагружения	
1	0.75	0.38	0.86	
2	0.49	0.36	0.52	

Таблица 5. Вязкость разрушения G_{IR} (кДж/м²) стеклопластиков

#### 3. Заключение

На основании результатов проведенных исследований можно заключить, что наличие в стеклопластике промежуточного слоя отожженной фольги не влияет на прочности материала при растяжении. Прочность при изгибе и прочность при сдвиге, а также вязкость разрушения снижаются на 10– 20% при введении в армирующую структуру материала герметизирующего слоя. Возможно, это снижение удастся преодолеть специальной обработкой поверхности фольги. Предварительное нагружение стеклопластиков, как имитирующее нагрузку-разгрузку баллонов, не ухудшает свойства композитов как контрольных, так и со слоем фольги.

Полученные результаты могут быть использованы в качестве задела при проектировании безлейнерных композитных баллонов на основе полимеров и высокопрочных армирующих волокон объемом до 250 л и рабочим давлением до 70 МПа. При этом введение в армирующую структуру герметизирующих слоев может обеспечивать герметичность композитных баллонов, сопоставимую с металлическими баллонами.

#### Список литературы

1. Фатеев В.Н., Алексеева О.К., Коробцев С.В., Серегина Е.А. и др. // Chemical problems. 2018. Т. 4. № 16. С. 453.

2. Алексеева О.К., Козлов С.И., Самсонов Р.О. Фатеев В.Н.// Альтернативное топливо. 2009. Т. 4. № 10. С. 10.

3. Abe J.O., Popoola A.P.I., Ajenifuja E., Popoola O.M. // International journal of hydrogen energy. 2019. № 44. P.15072.

4. *Ouyang L., Chen K., Jiang J., Yang X., Zhu M.* // Journal of Alloys and Compounds. 2020. № 829. P.154597.

5. *Gangu K.K., Maddila S., Mukkamala S.B. Jonnalagadda S.B. //* Journal of Energy Chemistry. 2018. P.1.

6. *Demichev, V.I., Sergeev, A.Y., Motova, T.A.* // Mech Compos Mater. 2022. № 57. P. 785. doi: 10.1007/s11029-022-09999-w

7. Zhang Q., Hu Hui, Jia X. // Composite structures. 2020. № 236. P.111915.

8. Liao B.B., Wang D.L., Hamdi M., Zheng J.Y. // International Journal of hydrogen energy. 2019. № 44. P. 22494.

9. Dao D.Q., Luche J., Bustanante-Valencia L. // Fire technology. 2014. V. 52. № 2. P. 397. doi: 10.1007/s10694-014-0423-4

10. Type V pressure vessels liner-less all composite tanks. Composite Technology Development, Inc. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://www.ctd-materials. com/engineered-materials/kiboko/

11. *Елаков А.Б., Турусов Р.А., Богачев Е.А., Сергеев А.Ю. //* Научно-технические ведомости СПбПУ. Естественные и инженерные науки. 2018. Т. 24. № 2. С. 149. doi: 10.18721/JEST.240213

12. Sergeev A., Turusov R., Gorenberg A., Kuperman A. // MATEC Web of Conferences. 2018. V. 251. P. 04053. doi: 10.1051/matecconf/201825104053 IPICSE-2018

13. Sergeyev A.Y., Turusov R.A., Baurova N.I. // Mech. Compos. Mater. 2015. № 51. P. 321. doi: 10.1007/s11029-015-9503-x

14. Wei R., Wang X., Chen C., Zhang X. // Materials and design. 2017. № 116. P. 188. 15. Ogasawara T., Arai N., Fukumoto R., Ogawa T. // Advanced Composite Materials.

2014. V. 23. № 2. Р. 129. doi: 10.1080/09243046.2013.844756 16. Ляхно В.Ю., Гарбуз А.С., Гнездилова Л.В. // Приборы и техника эксперимента.

2009. № 5. C. 150. 17. Solodilov V.I., Gorbatkina Yu.A. // Mech. Compos. Mater. 2006. V. 42. № 6. P. 513. doi: 10.1007/s11029-006-0062-z

18. D2290 – 16 Standard Test Method for Apparent Hoop Tensile Strength of Plastic or Reinforced Plastic Pipe.

19. ГОСТ 25.603-82 Метод испытания на растяжение кольцевых образцов при нормальной, повышенной и пониженной температурах.

20. Solodilov V.I., Bashenov S.L., Gorbatkina Yu.A., Kuperman A.M. // Mech. Compos. Mater. 2003. V. 39. № 5. P. 401. doi: 10.1023/B:MOCM.0000003291.33589.df

21. Shapagin A.V., Budylin N.Yu., Chalykh A.E., Solodilov V.I., Korokhin R.A., Poteryaev A.A. // Polymers. 2021. V. 13. № 1. P. 1. doi: 10.3390/polym13010035

22. Tretyakov I.V., Vyatkina M.A., Cherevinskiy A.P., Solodilov V.I., Shapagin A.V., Korokhin R.A., Budylin N.Y., Kireinov A.V., Gorbatkina Y.A. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2021. № 85. P. 876. doi: 10.3103/S1062873821080293

23. *Turusov R.A., Kuperman A.M., V.I. Andreev //* Advanced Materials Research. 2018. V. 1102. P. 155. doi: 10.4028/www.scientific.net/AMR.1102.155

24. *Турусов Р.А., Куперман А.М.* // Механика композиционных материалов и конструкций. 1998. Т. 4. № 3. С. 62.

25. Partsevskii V.V. // Polymer Mechanics. 1970. № 6. P. 973. doi: 10.1007/ BF00856917

26. Sergeev A.Y., Baurova N.I. // Polym. Sci. Ser. D. 2017. № 10. P. 62. doi: 10.1134/ S1995421217010191

### Раздел 3. Вопросы безопасности и перспективного использования водорода

# Особенности самовоспламенения метановодородных смесей при умеренных температурах

Арутюнов В.С.^{1,2,*}, Беляев А.А.¹, Арутюнов А.В.^{1,2}, Трошин К.Я.¹, Никитин А.В.^{1,2}

 Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва
 Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка
 *e-mail: v arutyunov@mail.ru

Эксперименты и кинетическое моделирование показывают существенное различие в зависимости задержки самовоспламенения метана и водорода от давления и температуры в диапазоне 800–1200 К и сложный характер влияния в этом температурном диапазоне данных параметров на задержку самовоспламенения метан-водород-воздушных смесей. Анализ причин сложного характера влияния концентрации водорода, температуры и давления на самовоспламенение и скорость горения метановодородных смесей в данной области температур показывает, что это связано с переходом от низкотемпературных к высокотемпературным механизмам окисления и метана и водорода. В связи с перспективами широкого использования метановодородных смесей в энергетике и на транспорте и существенными отличиями в механизмах окисления метана и водорода в области низких температур, наиболее важных с точки зрения их практического применения, необходим тщательный анализ процессов их воспламенения и горения при этих температурах.

*Ключевые слова:* метан, водород, метановодородные смеси, задержка самовоспламенения, кинетическое моделирование.

#### Введение

Серьезная озабоченность мировой общественности, политиков и промышленных кругов негативным воздействием энергетики и транспорта на глобальный климат и активные усилия по снижению темпов роста концентрации диоксида углерода в атмосфере [1] стимулируют интерес к источникам энергии и энергоносителям с низким содержанием углерода. Как основное направление рассматривается переход на альтернативные источники энергии, однако в ближайшем будущем их вклад в мировую энергетику вряд ли будет достаточен, чтобы существенно повлиять на эмиссию диоксида углерода в атмосферу [2]. Поэтому все большее внимание уделяется энергоносителям с низким содержанием углерода, например, аммиаку [3]. Но вряд ли можно сомневаться, что наиболее широко в качестве низкоуглеродных энергоносителей будут использоваться водород и содержащие водород газовые смеси.

Ожидаемое широкое использование метановодородных смесей с различным содержанием водорода на начальной стадии перехода к «водородной энергетике» позволит обойти многие сложные проблемы получения, хранения, транспортировки и распределения водорода [4-7]. Наряду с водородом такие смеси могут использоваться для питания традиционных двигателей внутреннего сгорания (ДВС) [8–11], энергетическая эффективность использования водорода в которых не сильно уступает эффективности его использования в топливных ячейках [9]. Кроме того, пока ДВС являются более дешевым и надежным источником энергии, чем топливные ячейки, а использование водорода и содержащих его смесей в ДВС технически более отработано. Испытания на двигателях продемонстрировали, что использование природного газа, обогащенного водородом, расширяет возможность работы на бедных смесях, сокращает выбросы несгоревших углеводородов и углекислого газа [12]. Благодаря прогрессу в разработке ДВС ожидается, что к 2045 г. их топливная эффективность практически сравняется с эффективностью топливных ячеек [13]. Поэтому использование водорода и мета-новодородных смесей для питания ДВС может стать естественным переходным звеном между современными ДВС на жидком или газовом топливе и будущим транспортом на основе топливных ячеек [14].

Однако практическое использование метановодородных смесей требует детального исследования условий их применения для работы с существующим энергетическим оборудованием. Для оптимизации состава метановодородных смесей и режимов работы на таких смесях существующего энергетического оборудования, а также для обеспечения безопасности их хранения, транспортировки и применения необходимо исследование условий их воспламенения и параметров, характеризующих процесс их горения.

Несмотря на то что основные закономерности горения водорода и метана давно установлены [15], остается еще множество белых пятен и большое поле для исследований, которые необходимо провести для того, чтобы обеспечить возможность более широкого использования метановодородных смесей. К числу наиболее важных параметров, определяющих оптимальные условия и безопасность применения метановодородных смесей в энергетике, относятся задержка их самовоспламенения и ламинарная скорость пламени. Исследованию этих параметров для водорода и метана посвящено большое число работ, но для их смесей такие исследования немногочисленны. При этом практически все исследования задержки самовоспламенения выполнены методом ударных труб или в машинах быстрого сжатия [16-25], то есть для диапазона температур, значительно превышающих 1000 К. Однако для безопасного использования таких смесей важно иметь информацию об условиях их воспламенении при минимально низких температурах. Кроме того, поскольку самовоспламенение рабочей смеси в ДВС происходит при относительно низких температурах 500–900 К [26], оптимизация использования метановодородных смесей в ДВС также требует определения этого параметра в указанном температурном диапазоне.

# Влияния водорода на самовоспламенение метана в переходной области температур

Исследование самовоспламенения метановодородных смесей при температурах ниже 1000 К осложняется тем, что именно в этом диапазоне температур происходят существенные изменения в механизмах окисления (горения) и метана и водорода. Переход от низкотемпературных механизмов их окисления, в которых существенную роль играют пероксидные соединения и радикалы, к высокотемпературным механизмам окисления, в которых доминируют процессы с участием атомов Н•, О•• и простых радикалов OH• и CH₃•, происходит при разных, хотя и достаточно близких температурах в районе 1000 К. Эти изменения в механизмах сильно влияют на задержку самовоспламенения водорода и метана, которое обычно начинается по низкотемпературному механизму с последующим переходом к высокотемпературному окислению. При окислении метана это приводит к различным нелинейным эффектам в данной области температур, таким как появление области отрицательного температурного коэффициента скорости окисления, холодные пламена, эффект ингибирования окисления метана кислородом и ряда других [27]. При окислении метановодородных смесей эти изменения в механизмах обоих соединений накладываются, приводя, в зависимости от соотношения метана и водорода в смеси, давления, начальной температуры и прочих условий к сложной картине наблюдаемых явлений, исследованию и интерпретации которых посвящена данная работа.

Сложный характер влияния водорода на самовоспламенение метана был отмечен уже давно. Gersen et al. [20] определили задержку воспламенения метановодородных смесей в машине быстрого сжатия в стехиометрических условиях при давлениях от 1.5 до 7.0 МПа, температурах от 950 до 1060 К и мольных долях водорода от 0% до 100%. Их результаты показали, что водород проявляет лишь незначительный промотирующий эффект при его содержании ниже 20%, но задержка воспламенения заметно уменьшается, когда доля водорода превышает 50%. Кроме того, воспламенение облегчается с повышением температуры и уменьшается с повышением давления.

В [23] было отмечено, что если в диапазоне температур T > 1000 К измеряемые значения задержки самовоспламенения согласуются с теоретическими значениями, то в диапазоне T < 1000 К этот параметр оказывается существенно меньшим расчетных значений, а при температуре около 800 К это различие может достигать трех порядков величины.

Тщательное исследование в условиях экспериментов в отраженных ударных волнах в диапазоне температур от 1000 до 2000 К и давлений от 0.5 до 2.0 МПа с последующим кинетическим моделированием [24] показало, что характер зависимости от давления воспламенения метановодородной смеси напоминает поведение метана в случае концентрации водорода менее 40 %, при этом задержка воспламенения сокращается с увеличением давления. Для концентрации водорода 60 % проявляется незначительное стимулирующее влияние давления на воспламенение метановодородной смеси. А при концентрации водорода, равной или выше 80 %, характер воспламенения напоминает поведение водорода, и задержка воспламенения демонстрирует сложную зависимость от давления и явные изменения в энергии активации. Кинетическое моделирование с использованием механизма NUI Galway дало близкое согласие с этими результатами.

В работе [25] были также выявлены три режима воспламенения в зависимости от содержания водорода в смеси. Метановая химия явно доминирует в процессе воспламенения в смесях с  $[H_2] \le 40\%$ , в смесях состава  $[H_2] = 60\%$  наблюдается комбинация метановой и водородной химии, а в смесях состава  $[H_2] \approx 80\%$  и выше уже доминирует химия водорода. При этом было выявлено серьезное различие в характере температурной зависимости задержки самовоспламенения метана и водорода при высоких и низких температурах. Если при температурах выше 1250 К в обоих случаях наблюдается обычная аррениуссовская зависимость, то при более низких температурах и для метана и для водорода эта зависимость имеет сложный характер со значительным изменением энергии активации задержки самовоспламенения (рис. 1).



Рис. 1. Температурная зависимость задержки воспламенения для метана (а) и водорода (б)

Символы – экспериментальные результаты, линии – кинетические расчеты. (По данным работы [25]).

В связи с важностью информации об условиях самовоспламенения и характеристиках горения метановодородных смесей в диапазоне температур 800–1000 К для безопасного обращения с ними и их использования в ДВС, в данной работе были экспериментально определены задержки самовоспламенения метановодородных смесей в этом диапазоне и проведен кинетический анализ процесса их самовоспламенения.

### Экспериментальное определение задержки самовоспламенения метановодородных смесей

Экспериментальное исследование задержки самовоспламенения метановодородных смесей в данной работе проводили в замкнутом реакционном объеме методом бомбы высокого давления на установке перепускного типа, подробно описанной в [28, 29]. Реактор представлял собой толстостенный нагреваемый цилиндрический сосуд из нержавеющей стали, диаметром и высотой 10 см. Смеси метан-водород-воздух заданного состава готовили в стальных баллонах высокого давления по парциальным давлениям компонентов.

Готовые смеси выдерживали не менее 48 часов для полного перемешивания газов. Перемешанные смеси при заданном начальном давлении P₀ подавали в вакуумированный реактор, нагретый до заданной температуры  $T_0$ , через электромагнитный клапан, синхронизированный с системой регистрации. Давление в реакторе регистрировали датчиком «Курант-ДИ» с собственной частотой 5÷8 кГц. Задержку самовоспламенения определяли как время от момента выравнивания давления после окончания перепуска рабочей смеси в реактор до момента резкого подъема давления в результате самовоспламенения смеси. Диапазон измеряемого данным методом времени задержки самовоспламенения ограничен снизу временем напуска и выравнивания температуры смеси в реакторе, составляющим ~0.2 с, а сверху периодом примерно в 20 с, превышение которого может приводить к неконтролируемому изменению состава смеси и состояния поверхности реактора. Из-за стохастического характера процесса самовоспламенения, неконтролируемого изменения состояния внутренней поверхности реактора и сложной газодинамики процесса напуска смеси разброс в определении времени задержки самовоспламенения между последовательными экспериментами может достигать 30 %. Однако совокупность большого числа экспериментов и сильная температурная зависимость процесса самовоспламенения позволяют получать достаточно надежный массив данных по его энергии активации.

Были исследованы задержки самовоспламенения стехиометрических метановодородных смесей в воздухе в диапазоне температур 850-1000 К при начальном давлении  $P_0 = 1$  и 3 атм и содержании водорода в метановодородной смеси от 0 до 50 %. При более высокой концентрации водорода самовоспламенение смеси в этом диапазоне температур происходит столь быстро, что достоверно определить время задержки данным методом не удается. Полученная температурная зависимость задержки самовоспламенения стехиометрических метановодородных смесей в воздухе, представленная на рис. 2, достаточно хорошо соответствует аррениусовской зависимости

$$\tau = A \exp(E_{\rm ef}/RT),$$

где  $E_{\rm ef}$  – эффективная энергия активации, A – предэкспоненциальный множитель.



Рис. 2. Температурная зависимость задержки самовоспламенения стехиометрических метановодородных смесей в воздухе. a)  $P_0 = 1$  атм, б)  $P_0 = 3$  атм

Можно отметить, что при высоких температурах с увеличением содержания водорода в смеси задержка самовоспламенения существенно снижается, то есть водород промотирует воспламенение метана. Однако при более низких температурах  $T \approx 850$  К промотирующий эффект выражен слабо, если вообще можно говорить о его наличии (рис. 2). Увеличение давления сужает диапазон изменения эффективной энергии активации задержки самовоспламенения при изменении концентрации водорода в смеси.

С увеличением концентрации водорода эффективная энергия активации задержки самовоспламенения метановодородных смесей увеличивается, однако это сопровождается уменьшением предэкспоненциального множителя А. Вблизи температуры 900 К с увеличением концентрации водорода в смеси от 0 до 50 % при  $P_0 = 1$  атм зафиксировано трехкратное увеличение эффективной энергии активации – с 23.4 до 73.7 ккал/моль (рис. 3). Такое сильное изменение эффективной энергии активации задержки самовоспламенения в данной температурной области. Оно сильно отличает влияние водорода на самовоспламенение метана от влияния на него добавок алканов  $C_2$ – $C_6$ , для которых независимо от концентрации добавляемого алкана значения эффективной энергии активации задержки самовоспламенения останот постоянными и лежат в диапазоне  $40 \pm 10$  ккал/моль [28–30].



Рис. 3. Зависимость эффективной энергии активации  $E_{\rm ef}$  (а) и предэкспоненциального множителя A (б) в аррениусовском выражении для задержки самовоспламенения метановодородных смесей от концентрации в них водорода при  $P_0 = 1$  и 3 атм

Следствием увеличения энергии активации задержки самовоспламенения метановодородных смесей с ростом концентрации водорода является повышение их чувствительности к изменению температуры и, следовательно, снижение их детонационной стойкости, так как важна не только сама величина задержки воспламенения, но и чувствительность топлива к изменению таких параметров, как температура, концентрация, давление. Результаты, приведенные на рис. 3, показывают, что при концентрации водорода в смеси до 30 % давление слабо влияет на изменение энергии активации задержки самовоспламенения. При более высокой концентрации водорода повышение давления делает влияние водорода на энергию активации задержки самовоспламенения метановодородных смесей менее выраженным.

### Кинетическое моделирование задержки самовоспламенения метановодородных смесей

Экспериментальные результаты, полученные даже в ограниченном интервале концентраций водорода (<50%), указывают на сложный характер его влияния на самовоспламенение метановодородных смесей при температурах ниже 1000 К. Для того чтобы получить более полное представление о таком влиянии, был проведен расчет задержек самовоспламенения стехиометрических смесей CH₄-H₂-воздух с различным содержанием в них водорода  $\alpha_{\rm H2}$  (% об.). При расчетах использовали кинетический механизм NUI Galway [31, 32], показавший себя как наиболее адекватный для описания этих процессов [30].

Поскольку механизм окисления водорода является модельным объектом исследований, и изучен достаточно детально, для водородовоздушной смеси было проведено сравнение задержек воспламенения, рассчитанных по механизму [31, 32], с расчетом по более специализированным механизмам окисления водорода [33–35]. Анализ показал, что для рассматриваемых нами условий механизм [31, 32] адекватно описывает процесс самовоспламенения водородовоздушной смеси, не обнаруживая сколько-нибудь заметных расхождений с механизмами [33–35].

Полученные значения задержки самовоспламенения для температур в диапазоне 800–1000 К представлены в табл. 1, а соответствующая температурная зависимость – на рис. 4.

[H ₂ ],%	Температура, К					
	1000	950	900	850	800	
0	0.090	0.459	0.852	1.276	1.755	
10	-0.348	0.009	0.401	0.866	1.440	
20	-0.710	-0.338	0.100	0.648	1.319	
30	-1.049	-0.654	-0.155	0.490	1.240	
40	-1.378	-0.959	-0.377	0.371	1.180	
50	-1.719	-1.262	-0.576	0.277	1.127	
60	-2.084	-1.600	-0.767	0.197	1.076	
70	-2.506	-2.013	-0.971	0.123	1.025	
80	-2.971	-2.479	-1.215	0.048	0.967	
90	-3.411	-2.936	-1.425	-0.032	0.901	
100	-3.690	-3.309	-1.554	-0.122	0.820	

Таблица 1. Расчет задержки самовоспламенения lg т (с) стехиометрических смесей CH₄-H₂-воздух



Рис. 4. Расчетная температурная зависимость времени задержки самовоспламенения стехиометрических смесей  $CH_4$ - $H_2$ -воздух от начальной температуры при концентрации  $[H_2]$  (%): 0 (1), 10 (2), 20 (3), 30 (4), 40 (5), 50 (6), 60 (7), 70 (8), 80 (9), 90 (10), 100 (11).  $P_0 = 1$  атм

Полученная расчетная зависимость показывает сложный характер влияния водорода на задержку самовоспламенения метана. При концентрациях водорода в смеси до 40% температурная зависимость задержки самовоспламенения имеет вполне аррениусовский вид (рис. 4, кривые 1–5). Однако при более высоких концентрациях H₂ зависимость перестает быть аррениусовской (рис. 4, кривые 6–11), демонстрируя наличие явного максимума на кривой эффективной энергии активации задержки самовоспламенения вблизи температуры 900 К (рис. 5, кривые 3–5). В то время как эффективная энергия активации задержки самовоспламенения самого метана (рис. 5, кривая 1) остается почти постоянной и равной ~30 ккал/моль во всем исследуемом интервале температур, эффективная энергия активации задержки самовоспламенения водорода и смесей с его высоким содержанием возрастает вблизи *T* ≈900 К примерно в 3–4 раза по сравнению с эффективной энергией активации задержки самовоспламенения при более низких и более высоких температурах (рис. 5, кривые 4, 5).



Рис. 5. Расчетная температурная зависимость эффективной энергии активации задержки самовоспламенения *E*а стехиометрических смесей  $CH_4$ - $H_2$ -воздух от начальной температуры  $T_0$  при концентрации [ $H_2$ ] (%): 0 (1), 40 (2), 70 (3), 90 (4), 100 (5).  $P_0 = 1$ атм

Следует также обратить внимание на то, что в области низких температур T < 850 К эффективная энергия активации задержки самовоспламенения водорода и содержащих водород смесей выше эффективной энергии активации задержки самовоспламенения метана (рис. 5). Возможные причины этого будут обсуждены ниже. Для смесей с концентрацией водорода до 40% об. эффективная энергия активации задержки самовоспламенения с повышением температуры монотонно снижается и при T > 1100 К становится ниже, чем для метана (кривая 2, рис. 5). Для метановодородных смесей с высоким содержанием водорода, а также для самого водорода эффективная энергия активации задержки самовоспламенения проходит через максимум вблизи T = 900 К, но при T > 1100 К также становится ниже, чем для метана. При этом она тем ниже, чем выше содержание водорода в смеси (рис. 5).

### Влияние концентрации водорода на ламинарную скорость горения метановодородных смесей

В работах [36–49] было показано, что добавление водорода к метановоздушным смесям увеличивает нормальную скорость ламинарного пламени и расширяет пределы его распространения, хотя для заметного эффекта эти добавки должны быть значительными. Так в [47] показано, что добавление к метану 10 или 20% водорода слабо влияет на ламинарную скорость его горения, однако заметно расширяет бедный предел горения. Увеличение же начального давления приводит к снижению скорости горения как метановоздушных смесей, так и смесей метан-водород-воздух, причем в смесях без водорода это снижение более заметно. Бедный предел распространения пламени расширяется с ростом начального давления.

Для того чтобы получить более полное представление о влиянии концентрации водорода на воспламенение и горение метановодородных смесей, нами был проведен расчет их ламинарной скорости горения при различных начальных температурах. Исследовали влияние начальной температуры на скорость ламинарного пламени смесей метана и водорода с воздухом. Расчеты проводили с использованием механизма [31, 32], однако для сравнения в некоторых случаях проводили и расчеты с использованием глобального кинетического механизма горения метана, включающего всего 10 элементарных реакций с участием 9 компонент (CH₄, O₂, CO, CO₂, H₂, H₂O, N₂, NO и условный радикал HO_{0.5}) [50, 51]. Данный механизм неоднократно проверялся при расчетах процессов самовоспламенения и распространения ламинарных пламен. В этих условиях он вполне удовлетворительно описывал процесс горения при небольших концентрациях водорода, но при его высоких концентрациях становился непригодным, так как не отражал изменения в механизме горения водорода в этом температурном диапазоне.

На рис. 6 а представлены литературные экспериментальные результаты по зависимости скорости ламинарного пламени в стехиометрических смесях метан-водород-воздух от концентрации водорода при  $T_0 = 293$  К и полученные нами расчетные зависимости скорости ламинарного пламени от содержания водорода в смеси.



Рис. 6. Зависимость скорости ламинарного пламени *Un* в стехиометрических смесях CH₄-H₂воздух от концентрации водорода. а)  $T_0 = 293$  К (линия – расчет по механизму [31, 32], символы – экспериментальные значения из литературных источников:  $\nabla$  – [38], **0** – [40], **♦** – [41], **●** – [42], **▼** – [43], **★** – [44], **■** – [45]. б) Расчет при  $T_0$  (К): I - 300, 2 - 400, 3 - 500, 4 - 600

Хорошее согласие расчетных и экспериментальных результатов для начальной температуры  $T_0 = 293$  К дало основание для проведения аналогичных расчетов и при более высоких начальных температурах смеси вплоть до  $T_0 = 600$  К (рис. 6 б). Эти расчеты позволяют сделать вывод, что даже при повышенных температурах при концентрации водорода в метановодородной смеси менее 40% он оказывает слабое влияние на скорость ее горения. Более подробное описание результатов по расчету ламинарной скорости горения метановодородных смесей дано в [52].

#### Обсуждение результатов

#### Влияние температуры и концентрации водорода

Резкое изменение характера зависимости энергии активации задержки самовоспламенения для водорода и смесей с его высоким содержанием в области  $T \approx 900$  К (рис. 4, 5) указывает, что данную температуру следует рассматривать как граничную между низкотемпературной и высокотемпературной частями рассматриваемого диапазона, вблизи которой происходят существенные изменения механизма процесса. Это подтверждает и резко отличающийся именно для этой температуры характер зависимости энергии активации задержки самовоспламенения в воздухе стехиометрических метановодородных смесей от содержания в них водорода (рис. 7). Кривая для  $T_0 = 900$  К явно разделяет два различных режима процесса с разной зависимостью от концентрации водорода. При низких температурах (T₀ < 900 K) энергия активации задержки самовоспламенения монотонно повышается с повышением концентрации водорода в смеси, а в высоких температурах ( $T_0 > 900$  K) проходит через небольшой максимум (рис. 7). Эти температурные области разделяет резко отличающаяся от них зависимость для  $T_0 = 900$  К, в которой энергия активации задержки самовоспламенения метановодородных смесей монотонно возрастает с ростом концентрации водорода в смеси от значения 30.5 ккал/моль для метана до 117.7 ккал/моль для водорода, то есть почти в 4 раза (рис. 7).



Рис. 7. Зависимость эффективной энергии активации задержки самовоспламенения в воздухе стехиометрических метановодородных смесей от содержания в них водорода при  $P_0 = 1$  атм • – экспериментальные результаты ( $T_0 = 900$  K). Расчет при  $T_0$  (K) 850–900 ( $\blacktriangle$ ), 900 ( $\blacklozenge$ ) и 950–1000 ( $\blacksquare$ )

На этом же рис. 7 представлены полученные нами для  $T_0 = 900$  К экспериментальные результаты, которые, учитывая различные факторы, способные вносить в них ошибки [28, 29], хорошо согласуются с результатами моделирования. При изменении концентрации водорода в смеси от нуля до 50% экспериментально определенная энергия активации задержки самовоспламенения метановодородных смесей монотонно возрастала от 23.4 ккал/ моль до 73.7 ккал/моль.

Аналогичное изменение энергии активации задержки самовоспламенения водорода наблюдали в экспериментах с ударной трубкой в [24]. При P = 5 атм энергия активации задержки самовоспламенения водорода Ea была равна 39.3 ккал/моль, в то время как при более низких температурах она была равна 126.9 ккал/моль (рис. 8). При более высоком давлении 10 атм изменение этой энергии активации для водорода было еще выше, но с противоположным знаком относительно температуры: от Ea 74.5 ккал/моль при низкой (~1025 K) температуре до 258 ккал/моль при 1108 K с последующим снижением до 49.2 ккал/моль при более высоких температурах. Аналогичное поведение наблюдалось и при давлении 20 атм (рис. 8).



Рис. 8. Температурная зависимость задержки самовоспламенения водорода при различных давлениях. (**n**) – P = 0.5 МПа; (**o**) – P = 1.0 МПа; (**d**) – P = 2.0МПа. (По данным работы [25])

#### Влияние давления

Влияние давления на процесс самовоспламенения метановодородных смесей носит сложный характер вследствие его противоположного влияния на самовоспламенение водорода и метана. Согласно многочисленным литературным данным, полученным в основном методом ударных волн в области температур выше 1000 К, повышение давления сокращает задержку самовоспламенения углеводородов, в том числе и метана. Напротив, задержка самовоспламенения водорода увеличивается с увеличением давления при температурах от 1093 до 1170 К. Результаты работы [24] показывают, что в случае T = 1093 К задержка самовоспламенения водорода при давлении 2,0 МПа в десять раз больше, чем при давлении 0.5 МПа (рис. 8). Ее сложная зависимость от давления наблюдалась также в [53].

Возможности используемого нами экспериментального оборудования ограничивали начальное давление величиной  $P_0 = 3$  атм. Учитывая хорошее согласие экспериментальных и расчетных результатов для давлений 1 и 3 атм мы сочли возможным расширить при моделировании диапазон давлений до 15 атм (рис. 9).



Рис. 9. Температурная зависимость эффективной энергии активации задержки самовоспламенения в воздухе стехиометрических метановодородных смесей при различном начальном давлении и различном содержании водорода в смеси. (a)  $[H_2] = 20\%$ , (б)  $[H_2] = 80\%$ 

Результаты показывают, что при низком содержании водорода  $[H_2] = 20\%$ во всем исследованном диапазоне температур и при всех рассмотренных давлениях температурная зависимость эффективной энергии активации задержки самовоспламенения в воздухе стехиометрических метановодородных смесей имеет аррениусовский вид. Во всем температурном диапазоне увеличение давления промотирует процесс самовоспламенения (рис. 9 а). Это подтверждает вывод об окислении метановодородных смесей с низким содержанием водорода преимущественно по метановому механизму. Однако ситуация существенно изменяется при переходе к смесям с высоким содержанием водорода [H₂] = 80%, окисляющимся, согласно выводам работ [24, 25], по водородному механизму. Если при высоком давлении  $P_0 = 15$  атм аррениусовский характер зависимости сохраняется, то при давлении  $P_0 = 3$  атм он уже искажается, а при давлении  $P_0 = 1$  атм явно нарушен (рис. 9 b). При этом если в низкотемпературной части диапазона увеличение давления промотирует процесс самовоспламенения, снижая его задержку, то в его высокотемпературной части, наоборот, ингибирует. Принципиальное изменение характера влияния давления на процесс воспламенения происходит вблизи температуры  $T \approx 900$ К. Эти результаты достаточно хорошо согласуются с представленными на рис. 8 результатами работы [24], показывающими, что для водорода с повышением давления зависимость задержки самовоспламения становится более близкой к аррениусовской.

Очень близкий характер зависимости задержки самовоспламенения водорода и метановодородных смесей с высоким содержанием водорода наблюдался в экспериментах [53] в ударных трубах. Помимо другой методики и более высокого диапазона температур необходимо отметить присутствие ~8% этана в метане в этой работе, что может существенно влиять на время и характер зависимости задержки воспламения от параметров [28–30], а также сильное (1:5) разбавление смеси аргоном. Тем не менее в этих экспериментах наблюдался такой же явный максимум зависимости изменения задержки самовоспламенения водорода и смесей с его высоким содержанием от температуры. При давлении 1 атм температура этого максимума (~950 K) (рис. 10) практически совпадает с расчетной на рис. 9. По мере увеличения давления этот максимум наблюдался при все более высоких температурах: ~1050 K для P = 4 атм и ~1250 K для P = 16атм (рис. 10).

Различный характер влияния давления на задержку самовоспламенения метановодородных смесей при различных температурах хорошо виден на рис. 11, на котором представлена расчетная зависимость задержки самовоспламенения стехиометрических смесей  $CH_4$ - $H_2$ -воздух при  $P_0 = 15$  атм от начальной температуры при различной концентрации водорода. Если при высоких температурых увеличение концентрации водорода промотирует самовоспламенение, то при низких явно, хотя и незначительно, его ингибирует. Это вполне согласуется с экспериментальными данными, представленными на рис. 2, которые показывают, что при низких температурах  $T \approx 850$  К водород слабо промотирует самовоспламенение метана, однако с повышением температуры промотирующее влияние водорода возрастает. При желании, на рис. 2 можно даже усмотреть наличие небольшого ингибирующего эффекта, однако разброс экспериментальных результатов слишком велик для такого однозначного заключения.

Расчетная зависимость влияния давления на задержку самовоспламенения метановодородных смесей с различным содержанием водорода в интервале давлений от 1 до 15 атм при  $T_0 = 900$  К представлена на рис. 11. При низком содержании водорода задержка самовоспламенения монотонно снижается с увеличением давления. Однако для самого водорода и при его высокой концентрации при низком давлении его увеличение повышает задержку самовоспламенения метановодородных смесей, приводя к появлению максимума в районе  $P_0 \approx 3$  атм. Лишь при более высоких давлениях наблюдается монотонное снижение задержки самовоспламенения.



Рис. 10. Измеренное и рассчитанное время задержки воспламенения для смесей водород/ метановый газ/O₂/Ar ( $\varphi$  = 1,0, разбавление 1:5) при давлениях 1 (а), 4 (b) и 16 атм (c). Эксперименты: ■ – 100% H₂, ● – 80% H₂, ▲ – 40%, ★ –0% H₂. Линии – результаты кинетического моделирования (По данным работы [53])



Рис. 11. Расчетная зависимость задержки самовоспламенения стехиометрических смесей  $CH_4$ - $H_2$ -воздух от начальной температуры при различной концентрации  $H_2$  (%).  $P_0 = 15$  атм



Рис. 12. Зависимость задержки самовоспламенения стехиометрических смесей  $\rm CH_4-H_2$ -воздух от начального давления при  $T_0=\!900~\rm K$  и различных концентрациях водорода

Аналогичные эффекты наблюдали в [24] для водорода. При несколько более высоких температурах выше 1000 К повышение давления водорода от 5 до 20 атм приводило к заметному увеличению задержки воспламенения и изменению энергии активации задержки воспламенения (рис. 8). При еще более высоких температурах, выше 1100 К, видимо, в связи с окончательным переходом к высокотемпературному механизму окисления водорода, и задержка его воспламенения, и энергия активации ее изменения уже перестают зависеть от давления (рис. 8).

#### Кинетическая интерпретация наблюдаемых явлений

Полученные результаты требуют кинетической интерпретации. То, что для стехиометрической метановоздушной смеси энергия активации задержки самовоспламенения в исследованном температурном диапазоне практически постоянна и существенно ниже энергии активации реакции зарождения активных центров

$$CH_4 + O_2 \rightarrow CH_3^+ + HO_2^{\bullet} , \qquad (1)$$

которая равна ~57 ккал/моль, объясняется разветвленно-цепным характером процесса в этом температурном диапазоне. Стоит отметить, что для разветвленно-цепного процесса парциального окисления очень богатых смесей метана при близких температурах была экспериментально определена величина энергии активации 46 ккал/моль [27, 54], а в [24] для богатых смесей она была в диапазоне 42.8–48.4 kcal/mol, то есть также значительно ниже энергии активации реакции (1).

При температурах ниже 900 К энергия активации задержки самовоспламенения повышается с увеличением концентрации водорода в смеси (рис. 7), что формально можно трактовать как проявление ингибирующего влияния водорода на самовоспламенения метана в этом температурном диапазоне. Аналогичное явление ингибирования водородом наблюдалось при самовоспламенении богатых метанопропановых смесей [55]. Сильное различие в поведении смесей с высоким и низким содержанием водорода, видимо, является следствием существенных различий в низкотемпературных (T < 900 K) механизмах окисления метана и водорода.

При температурах ниже 900 К ведущую роль в окислении метана играют метилпероксидные радикалы CH₃OO⁻, образующиеся в равновесной реакции

$$CH_3^{\bullet} + O_2 \leftrightarrow CH_3OO^{\bullet}$$
. (2)

Именно их последующие реакции приводят к образованию метилпероксида CH₃OOH и последующему вырожденному разветвлению цепей при его распаде на радикалы [27]

$$CH_3OOH \rightarrow CH_3O^{\bullet} + OH^{\bullet}.$$
 (3)

Таким образом, при температурах ниже 900 К окисление метана протекает как быстрый разветвленно-цепной процесс с эффективной энергией активации заметно ниже энергии разрыва связи в реакции (1). Но при температурах выше 900 К равновесие в реакции (2) сдвигается влево, скорость образования метилпероксидных радикалов и, соответственно, метилпероксида резко падает, и процесс перестает быть разветвленным, что приводит к падению его скорости – реакция переходит в область отрицательного температурного коэффициента скорости реакции (ОТК). При еще более высоких температурах разветвленно-цепной процесс окисления метана реализуется уже по другому, высокотемпературному механизму [27]. Поэтому область температур вблизи 900 К является переходной от низкотемпературного к высокотемпературному окислению метана.

По совпадению, близкая по температуре область является переходной и для механизма окисления водорода, хотя причины здесь иные. При температурах ниже 900 К аналогичная реакции (1) реакция зарождения радикалов при окислении водорода

$$\mathrm{H}_{2} + \mathrm{O}_{2} \to \mathrm{H}^{\bullet} + \mathrm{HO}_{2}^{\bullet}, \tag{4}$$

приводит к образованию радикалов  $HO_2^{\bullet}$  и  $H^{\bullet}$ , а последние в реакции, аналогичной реакции (3) также приводят к гидропероксидным радикалам  $HO_2^{\bullet}$ . Но, в отличие от метилпероксидных радикалов, гидропероксидные радикалы  $HO_2^{\bullet}$  при температурах ниже 900 К малоактивны и преимущественно погибают в реакции рекомбинации

$$\mathrm{HO}_{2}^{\bullet} + \mathrm{HO}_{2}^{\bullet} \to \mathrm{H}_{2}\mathrm{O}_{2} + \mathrm{O}_{2}^{\bullet}, \tag{5}$$

то есть приводят к обрыву цепей, поскольку молекула пероксида водорода при этих температурах, в отличие от молекулы метилпероксида, еще относительно стабильна, и ее распад не способен обеспечить достаточно быстрое разветвление цепей по реакции

$$H_2O_2 \to OH^{\bullet} + OH^{\bullet}, \tag{6}$$

аналогичной реакции (3). А скорость другой реакции разветвления в механизме окисления водорода

$$H^{\bullet} + O_2 \to OH^{\bullet} + O^{\bullet \bullet}, \tag{7}$$

при этих температурах еще слишком низка. Поэтому окисление водорода при низких температурах протекает как неразветвленный процесс, и его добавление в систему может даже приводить к эффекту ингибирования из-за дополнительного увода метильных радикалов по реакциям

$$CH_3^{\bullet} + H_2 \to CH_4 + H^{\bullet}, \tag{8}$$

$$H^{\bullet} + O_2 + M \to HO_2^{\bullet} + M \tag{9}$$

и далее по реакции (5) с образованием относительно стабильного в этих условиях пероксида водорода. Видимо, именно этим можно объяснить эффект ингибирования воспламенения в кислороде богатых метанопропановых смесей добавками водорода, наблюдавшийся в [55], и трехкратный рост наблюдаемой нами эффективной энергии активации при увеличении концентрации водорода в метановодородных смесях.

На рис. 13 представлена полученная по результатам моделирования схема основных маршрутов конверсии реагентов в цепном механизме воспламенения смесей CH₄-H₂-воздух при различных температурах и различной концентрации в них водорода.


Рис. 13. Схема основных маршрутов конверсии реагентов в цепном механизме воспламенения смесей CH₄-H₂-воздух. a – [H₂] = 20%,  $T_0$ <900 K; b – [H₂] =80%,  $T_0$ <900 K; c – [H₂] =20%,  $T_0$ >900 K; d – [H₂] =80%,  $T_0$ >900 K

При  $T_0$  <900 К и его низкой концентрации водород увеличивает увод активных радикалов, образующихся при разветвленно-цепном окислении метана, на образование пероксида водорода (рис. 12 а), а при его высокой концентрации окисление водорода, наоборот, промотируется разветвленно-цепным окисление метана (рис. 12 b). При  $T_0$  >900 К и низкой концентрации водорода протекают сопряженные радикальные процессы окисления метана и водорода, при которых водород промотирует окисление метана (рис. 12 с). При  $T_0$  >900 К и высокой концентрации водорода, несмотря на общий пул радикалов в системе, процессы их окисления протекают достаточно независимо (рис. 12 d). Косвенным подтверждением этой интерпретации может служить быстрое увеличение максимальной концентрации пероксида водорода с увеличением начальной концентрации водорода при окислении метановодородных смесей в области низких (около 800 К) температур (рис. 14).



Рис. 14. Расчетная зависимость максимальной концентрации пероксида водорода (мольные доли) от начальной температуры при различной концентрации  $H_2$  (%): 0 (1), 40 (2), 70 (3), 90 (4), 100 (5)

По мере повышения температуры активность гидропероксидных радикалов  $HO_2^{\bullet}$  и скорость распада пероксида водорода растут, поэтому в области  $T \approx 900$  К скорость распада пероксида водорода становится уже достаточно высокой, и его максимальная концентрация быстро падает с увеличением температуры процесса (рис. 14). При температурах выше 900 К рекомбинация пероксидных радикалов НО,• перестает ингибировать процесс, что приводит к существенному изменению механизма и, соответственно, режима окисления водорода и смесей с его высоким содержанием. Эта температурная область принципиальной смены механизма процесса получила в литературе наименование «H₂O₂ turnover» [56]. Одновременно с увеличением начальной температуры процесса быстро растет роль реакции разветвления (7), и окисление водорода становится разветвленно-цепным процессом, что при высоком содержании водорода проявляется в быстром снижении эффективной энергии активации задержки самовоспламенения. Следствием последовательности описанных выше изменений в механизме окисления водорода является появление максимума на температурной зависимости задержки самовоспламенения водорода и смесей с его высоким содержанием (рис. 5).

Уникальное свойство метана обеспечивать разветвленно-цепной характер процесса окисления при относительно низких температурах принципиально отличает его низкотемпературное окисление не только от окисления водорода, но и от окисления его ближайших гомологов. Поэтому, несмотря на более высокую энергию разрыва связей и, соответственно, более высокую энергию активации зарождения радикалов, эффективная энергия активации задержки самовоспламенения при окислении метана ниже, чем водорода, этана, пропана и даже бутана [28–30]. Однако при температурах выше 900 К скорость образования метилпероксидных радикалов и их роль в процессе окисления метана практически сходят на нет, поэтому основные черты механизмов окисления метана и водорода становятся близкими, что и отражается в близких значениях энергии активации задержки самовоспламенения метана, водорода и их смесей при T > 1000 К (рис. 5). Вполне естественно, что в силу более низкой энергии разрыва связи H-H по сравнению с энергией разрыва связи CH₃-H значение энергии активации задержки самовоспламенения водорода и смесей с его высоким содержанием в этой области ниже, чем метана.

По мере изменения соотношения метана и водорода в смеси происходит изменение их роли в механизме окисления. В отсутствие в начальной смеси водорода во время воспламенения в результате быстрого разветвленно-цепного процесса концентрация метана быстро спадает до нуля. В то же время мольная доля водорода, являющегося в данном случае промежуточным продуктом окисления, возрастает от 0, достигает максимума, составляющего почти треть от начального содержания метана, и затем стремительно снижается до некоторого стационарного значения, определяемого остановкой разветвленного процесса до достижения термодинамически равновесного состава продуктов.

Однако если кинетика изменения концентрации метана качественно остается такой же во всем диапазоне изменения начальных температур  $800 \le T \, (\text{K}) \le 1000$  и концентрации водорода в топливе 0 £ [H₂] (%) £ 90, то поведение водорода по мере изменения его содержания в смеси существенно меняется. На рис. 15 представлен расчет кинетики изменения концентрации водорода при  $T_0 = 900$  K и различных значениях [H₂]. При 10 £ [H₂] (%) £ 30 после небольшого плавного спада перед воспламенением в момент воспламенения наблюдается очень резкий всплеск концентрации водорода, которая затем стремительно снижается до некоторого стационарного значения.



Рис. 15. Кинетика изменения концентрации водорода (мольн. доли) при *T* = 900 К и [H₂] (%): 10 (1), 20 (2), 30 (3), 50 (4)

С увеличением доли  $H_2$  в исходной смеси величина пиковой концентрации водорода уменьшается, а значение стационарной конечной концентрации немного увеличивается. При  $[H_2] = 10\%$  спад доли водорода перед воспламенением почти незаметен, но с увеличением  $[H_2]$  разница между начальным значением мольной доли и тем, которое достигается к моменту воспламенения, увеличивается. При  $[H_2] = 40\%$  (на рис. 15 не представлен) пик на кривой изменения концентрации водорода становится малозаметным, а при  $[H_2] = 50\%$  (рис. 15, кривая 4) пик совсем не виден, и характер изменения концентрации водорода становится аналогичным характеру изменения концентрации метана, оставаясь таковым при дальнейшем увеличении начального содержания водорода. С изменением температуры картина качественно не изменяется, но пиковая концентрация водорода с увеличением начальной температуры увеличивается.

Наличие пика концентрации водорода объясняется конкуренцией процессов его образования и расхода, причем при его отсутствии или невысоких начальных концентрациях в топливе на начальной стадии процесса процессы образования явно преобладают. По мере того, как доля водорода в исходной смеси увеличивается, а доля метана, соответственно, уменьшается, скорость процессов окисления водорода начинает с самого начала преобладать над процессами его образования во вторичных реакциях, и пик на его кинетической кривой исчезает.

#### Заключение

Сложный характер влияния концентрации водорода, температуры и давления на процесс самовоспламенения метановодородных смесей показывает необходимость тщательного анализа возможного влияния этих факторов при работе с ними. Как показывают результаты данной работы, при анализе самовоспламенения таких смесей недопустимы упрощенные подходы, основанные на простом суммировании свойств их компонентов. Помимо вопросов безопасности работы с метановодородными смесями, полученные результаты ставят под сомнение целесообразность практического использования метановодородных смесей, например, в качестве репера для определения детонационных характеристик углеводородных газомоторных топлив. В настоящее время для этого широко используется расчет их метанового числа (MN) по шкале, в которой детонационная стойкость метана принимается за 100, а водорода – за 0 [57–59]. Но характер поведения метановодородных смесей в ДВС будет сильно зависеть от режима его работы, и далеко не при всех режимах будет аналогичен поведению метаноалкановых смесей. Полученные в данной работе результаты показывают, что как раз в диапазоне условий, соответствующих воспламенению смеси в ДВС [26], не выполняется допущение об идентичности процессов самовоспламенения метаноалкановых и метановодородных смесей, на чем основано использование метановой шкалы. Видимо, метановые числа если и могут применяться, то исключительно для сравнения между собой детонационной стойкости различных смесей метана с его гомологами. Если же в смеси присутствует заметная концентрация водорода и соединений других классов, то вряд ли можно рассчитывать на адекватность применения к ним метановой шкалы.

С другой стороны, результаты данной работы подтверждают сделанный ранее в работах [24, 25, 47, 52, 60] вывод о том, что при концентрации водорода менее 40% его присутствие достаточно слабо влияет на склонность к воспламенению и скорость горения метановодородных смесей (рис. 6). Это позволяет рассматривать данную концентрацию как верхний предел содержания водорода в смеси с метаном, обеспечивающий возможность использования существующего газового оборудования и установленных правил безопасности для транспортировки и практического использования метановодородных смесей.

# Список литературы

1. Oil and Gas Climate Initiative. https://oilandgasclimateinitiative.com/.

2. *Arutyunov V.S., Lisichkin G.V.* Energy resources of the 21st century: problems and forecasts. Can renewable energy sources replace fossil fuels? // Russ. Chem. Rev. 2017. V. 86 (8). P. 777–804. DOI: https://doi.org/10.1070/RCR4723

3. Ammonfuel – an industrial view of ammonia as a marine fuel https://hafniabw. com/news/ammonfuel-an-industrial-view-of-ammonia-as-a-marine-fuel/

4. Hydrogen Storage Tech Team Roadmap July 2017. https://www.energy.gov/sites/ prod/files/2017/08/f36/hstt roadmap July2017.pdf

5. *Kustov L.M., Kalenchuk A.N., Bogdan V.I.* Systems for accumulation, storage and release of hydrogen // Russ. Chem. Rev. 2020. V. 89 (9). P. 897–916. https://doi. org/10.1070/RCR4940

6. *Makaryan I.A., Sedov I.V., Salgansky E.A., Arutyunov A.V., Arutyunov V.S.* A Comprehensive Review on the Prospects of Using Hydrogen-Methane Blends: Challenges and Opportunities // Energies. 2022. V. 15. P. 2265. https://doi.org/10.3390/en15062265.

7. Mahajan D., Tan K., Venkatesh T., Kileti P., Clayton C.R. Hydrogen Blending in Gas Pipeline Networks – A Review // Energies. 2022. V. 15. P. 3582. https://doi. org/10.3390/en15103582.

8. *Karim G.A., Wierzba I., AL-Alousi Y.* Methane-hydrogen mixtures as fuels // Int. J. Hydrogen Energy. 1996. V. 21. P. 625–631.

9. Verhelst S., Wallner T. Hydrogen-fueled internal combustion engines // Prog. Energy Combust. Sci. 2009. V. 35. P. 490–527.

10. *Klell M., Eichlseder H., Sartory M.* Mixtures of hydrogen and methane in the internal combustion engine-synergies, potential and regulations. Int. J. Hydrogen Energy. 2012. V. 37. P. 11531–11540.

11. Moreno F., Mun^oz M., Arroyo J., Mage'n O., Monne' C., Suelves I. Efficiency and emissions in a vehicle spark ignition engine fueled with hydrogen and methane blends // Int. J. Hydrogen Energy. 2012. V. 37. P. 11495–11503.

12. *Zhanga Y., Wu J., Ishizuka S.* Hydrogen addition effect on laminar burning velocity, flame temperature and flame stability of a planar and a curved CH4–H2–air premixed flame // Int. J. Hydrogen En. 2009. V. 34. P. 519–527. doi:10.1016/j.ijhydene.2008.10.065

13. Delorme A., Rousseau A., Sharer P., Pagerit S., Wallner T. Evolution of hydrogen fueled vehicles compared to conventional vehicles from 2010 to 2045 // SAE Paper No. 2009-01-1008 (2009). https://doi.org/10.4271/2009-01-1008

14. U.S. Department of Energy, FreedomCAR and Vehicle Technologies Multi-Year Program Plan 2006–2011. https://www1.eere.energy.gov/vehiclesandfuels/pdfs/mypp/1_prog_over.pdf

#### Получение, хранение и применение водорода

15. Льюис Б., Эльбе Г. Горение, пламя и взрывы в газах. М.: Мир, 1968.

16. *Burcat A., Scheller K., Lifshitz A.* Shock-Tube Investigation of Comparative Ignition Delay Times for C1-C5 Alkanes // Comb. Fl. 1971. V. 16. P. 29–33.

17. *Lamoureux N., Paillard C.-E.* Natural gas ignition delay times behind reflected shock waves: Application to modeling and safety // Shock Waves. 2003. V. 13. P. 57–68.

18. *Huang Z., Zhang Y., Zeng K., Liu B., Wang Q., Jiang D.* Measurements of laminar burning velocities for natural gas-hydrogen-air mixtures // Combust. Flame. 2006. V. 146. P. 302–311.

19. *Huang J., Bushe W.K., Hill P.G., Munshi S.R.* Experimental and kinetic study of shock initiated ignition in homogeneous methane-hydrogen-air mixtures at engine-relevant conditions // Int. J. Chem. Kinet. 2006. V. 38. P. 221–233.

20. *Gersen S., Anikin N.B., Mokhov A.V., Levinsky H.B.* Ignition properties of methane/hydrogen mixtures in a rapid compression machine // Int. J. Hydrogen Energy 2008. V. 33. P. 1957–1964.

21. *Herzler J., Naumann C.* Shock-tube study of the ignition of methane/ethane/hydrogen mixtures with hydrogen contents from 0% to 100% at different pressures // Proc. Combust. Inst. 2009. V. 32. P. 213–220.

22. *Konnov A.A., Riemeijer R., de Goey L.* Adiabatic laminar burning velocities of CH4-H2-air flames at low pressures // Fuel. 2010. V. 89. P. 1392–1396.

23. *Medvedev S.P., Gelfand B.E., Khomik S.V., Agafonov G.L.* Compression ignition of hydrogen-containing mixtures in shock tubes // J. Eng. Phys. Thermophys. 2010. V. 83. P. 1170–1177.

24. *Zhang Y., Huang Z., Wei L., Zhang X., Law C.K.* Experimental and modeling study on ignition delays of lean mixtures of methane, hydrogen, oxygen, and argon at elevated pressures // Combust.Flame 2012. V. 159. P. 918–931.

25. Zhang Y., Jiang X., Wei L., Zhang J., Tang C., Huang Z. Experimental and modeling study on auto-ignition characteristics of methane/hydrogen blends under engine relevant pressure // Int. J. Hydrogen En. 2012. V. 37. P. 19168–19176 http://dx.doi. org/10.1016/j.ijhydene.2012.09.056

26. Westbrook C.K., Sjöberg M., Cernansky N.P. A new chemical kinetic method of determining RON and MON values for single component and multicomponent mixtures of engine fuels // Comb. Fl. 2018. V. 195. P. 50–62.

27. *Arutyunov V*. Direct Methane to Methanol: Foundations and Prospects of the Process. 2014, Elsevier B.V., Amsterdam, The Netherlands.

28. Troshin K.Ya., Nikitin A.V., Borisov A.A., Arutyunov V.S. Low-Temperature Autoignition of Binary Mixtures of Methane with  $C_3-C_5$  Alkanes // Combustion, Explosion. and Shock Waves. 2016. V. 52. No. 4. P. 386–393. DOI: 10.1134/S001050821604002X

29. Troshin K.Ya., Nikitin A.V., Belyaev A.A., Arutyunov A.V., Kiryushin A.A., Arutyunov V.S. Experimental determination of self-ignition delay of methane mixtures with light alkanes // Combustion, Explosion, and Shock Waves. 2019. V. 55. №. 5. P. 526–533. DOI: 10.1134/S0010508219050022

30. 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 // Chem. Eng. J. 2019. P. 381: https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122706

31. *Healy D., Kalitan D.M., Aul C.J., Petersen E.L., Bourque G., Curran H.J.* Oxidation of C1-C5 alkane quinternary natural gas mixtures at high pressures // Energy Fuels. 2010. V. 24. № 3. P. 1521–1528.

32. Combustion Chemistry Center at NUI Galway: Database Mechanism of Natural Gas (including C5) Oxidation. http://c3.nuigalway.ie/media/researchcentres/combustion-chemistrycentre/files/mechanismdownloads/nc5_49_mech.dat

33. Connaire M.O., Curran H.J., Simmie J.M., Pitz W.J., Westbrook C.K. A comprehensive modeling study of hydrogen oxidation // Int. J. Chem. Kinet. 2004. V. 36. P. 603–622.

34. *Frassoldati A., Faravelli T., Ranzi E.* The ignition, combustion and flame structure of carbon monoxide/hydrogen mixtures. Note 1: Detailed kinetic modeling of syngas combustion also in presence of nitrogen compounds // Int. Journal of Hydrogen Energy. 2007. V. 32. P. 3471-3485.

35. *Konnov A.A.* On the role of excited species in hydrogen combustion // Comb. Fl. 2015. V. 162. P. 3755–3772.

36. *Sholte T.G., Vaags P.B.* Burning velocities of mixtures of hydrogen, carbon monoxide and methane with air // Combust. Fl. 1959. V. 3. P. 511–524.

37. *Milton B.E., Keck J.C.* Laminar burning velocities in stoichiometric hydrogen and hydrogen-hydrocarbon gas mixtures // Combust. Fl. 1984. V. 58. P. 13–22.

38. Yu G., Law C.K., Wu C.K. Laminar flame speeds of hydrocarbon + air mixtures with hydrogen addition // Combust. Fl. 1986. V. 63(3). P. 339–347.

39. *Halter F., Chauveau C., Djebaili-Chaumeix N., Gokalp I.* Characterization of the effects of pressure and hydrogen concentration on laminar burning velocities of methane-hydrogen-air mixtures // Proc. Combust. Inst. 2005. V. 30. P. 201–208.

40. *Hermanns R.T.E.* Laminar burning velocities of methane-hydrogen-air mixtures // Proefschrift. Technische Universiteit Eindhoken, 2007. ISBN: 978-90-386-1127-3. http://alexandria.tue.nl/extra2/200711972.pdf

41. Burluka A.A., Fairweather M., Ormsby M.P., Sheppard, Woolley R. The laminar burning properties of premixed methane-hydrogen flames determined using a novel analysis method. 2007. Third European Combust. Meeting (ECM).

42. *Hu E., Huang Z., He J., Jin Ch., Zheng J.* Experimental and numerical study of laminar burning characteristics of premixed methane-hydrogen-air flames // Int. J. Hydrogen Energy 2009. V. 34. P. 4876–4888.

43. Dirrenberger P., Le Gall H., Bounaceur R., Herbinet O., Glaude P.-A., Konnov A., Battin-Leclerc F. Measurements of laminar flame velocity for components of natural gas // Energy and Fuels. 2011. V. 25 (9). P. 3875–3884.

44. Goswami M., Derks S., Coumans K., de Anderade Olivera M.H., Konnov A.A., Bastiaans R.J.M., Luijten C.C.M., de Goey P.H. Effect of elevated pressures on laminar burning velocity of methane + air mixtures. 23rd ICDERS (July 24-29, 2011). Irvine, USA.

45. *Moccia V., D'Alessio J.* Burning behaviour of high–pressure CH₄-H₂-air mixtures // Energies. 2013. V. 6. P. 97–116.

46. *Gockeler K., Albin E., Kruger O., Paschereit C.O.* Burning velocities of hydrogen-methane-air mixtures at highly steam-diluted conditions. 4th International Conference on Jets, Wakes and Separated Flows – ICJWSF-2013. Nagoay, Japan.

47. *Troshin K.Ya., Borisov A.A., Rakhmetov A.N., Arutyunov V.S., Politenkova G.G.* Burning velocity of methane–hydrogen mixtures at elevated pressures and temperatures // Russian Journal of Physical Chemistry B. 2013. V. 7 (3). P. 290–301.

48. Donohoe N., Heufer A., Metcalfe W.K., Curran H.J., Davis M.L., Mathieu O., Plichta D., Morones A., Petersen E.L., Guthe F. Ignition delay times, laminar flame speeds, and mechanism validation for natural gas/hydrogen blends at elevated pressures // Combust. Fl. 2014. V. 161. P. 1432–1443.

49. *Okafor E.C., Hayakawa A., Nagano Yu., Kitagawa T.* Effects of hydrogen concentration on premixed laminar flames of hydrogen-methane-air // Int. J. Hydrogen En. 2014. V. 39. P. 2409–2417.

50. *Басевич В.Я., Беляев А.А., Фролов С.М.* Глобальные кинетические механизмы для расчета турбулентных реагирующих течений. Ч.І. Основной химический процесс тепловыделения // Химическая физика. 1998. Т. 17. № 9. С. 112–128. 51. *Басевич В.Я., Беляев А.А., Фролов С.М.* Глобальные кинетические механизмы для расчета турбулентных реагирующих течений. Ч.П. Образование окиси азота // Химическая физика. 1998. Т. 17. № 10. С. 71–79.

52. Арутюнов А.В., Беляев А.А., Иновенков И.Н., Арутюнов В.С. Влияние водорода на нормальную скорость горения метан-воздушных смесей при повышенных температурах // Горение и взрыв. 2019. Т. 12. № 4. С. 4–10. DOI: 10.30826/ CE19120401

53. *Herzler J., Naumann C.* Shock-tube study of the ignition of methane/ethane/hydrogen mixtures with hydrogen contents from 0% to 100% at different pressures // Proc. Combust. Inst. 2009. V. 32. P. 213–220. doi:10.1016/j.proci.2008.07.034

54. Arutyunov V.S., Rudakov V.M., Savchenko V.I., Sheverdenkin E.V., Sheverdenkina O.G., Zheltyakov A.Yu. Partial alkane oxidation at high pressures: methane oxidation in stainless steel and quartz reactors // Theor. Foundations Chem. Eng. 2002. V. 36. P. 472–476.

55. Борисов А.А., Трошин К.Я., Скачков Г.И., Колбановский Ю.А., Билера И.В. Влияние добавок водорода на самовоспламенение богатых кислородных метанпропановых смесей // Химическая физика, 2014. Т. 33. № 12. С. 45–48.

56. Sarathy S.M., Westbrook C.K., Pitz W.J., Mehl M., Togbe C., Dagaut P., Wang H., Oehlschlaeger M., NIemann U., Seshadri K., Veloo P.S., Ji C., Egolfopoulos F., Lu T. Comprehensive chemical kinetic modeling of the oxidation of C8 and larger n-alkanes and 2-methylalkanes. Lawrence Livermore National Laboratory. 2011. LLNL-JRNL-474853

57. *Gupta S.B., Biruduganti M., Bihari B., Sekar R.* Natural Gas Fired Reciprocating Engines for Power Generation: Concerns and Recent Advances, Chapter 10. InTech. 2012. P. 211.

58. Natural gas as fuel. Fuel Quality Calculator. URL: http://www.cumminswestport. com/fuel-Quality-calculator.

59. Wärtsilä Calculator. Интернет-ресурс: https://www.wartsila.com/products/marine-oil-gas/gas-solutions/methane-number-calculator.

60. Арутюнов В.С., Трошин К.Я., Беляев А.А., Арутюнов А.В., Никитин А.В., Стрекова Л.Н. Влияние состава газовых смесей на задержку их самовоспламенения и нормальную скорость пламени // Горение и плазмохимия. 2020. Т. 18. № 2. С. 61–80.

# Извлечение и переработка CO₂ в ценные химические продукты

# Минюкова Т.П., Веселовская Ж.В., Докучиц Е.В., Козлов Д.В.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск min@catalysis.ru

#### Список сокращений

RWGS – реакция обратной паровой конверсии CO (Reverse Water Gas Shift Reaction)
СФТ – синтез Фишера-Тропша
CO₂-СФТ – синтез Фишера-Тропша из CO₂-обогащенного газа
MeOH – метанол
MTO – метанол в олефины
MTG – метанол в бензин
MTA – метанол в ароматику
ДМЭ – диметиловый эфир

В условиях истощения запасов невозобновляемых полезных ископаемых актуальной задачей является повышение эффективности использования электричества, производимого методами альтернативной энергетики. Применение энергии ветра и Солнца для электроэнергетики ограничено из-за проблемы несогласованности генерации и потребления электроэнергии, что связано со стохастическим характером этих возобновляемых источников энергии. Одним из наиболее перспективных способов рационального использования излишней электроэнергии, производимой методами альтернативной энергетики, является электролиз воды с целью получения водорода. В дальнейшем электролизный водород можно использовать для синтеза углеводородов путем восстановления углекислого газа (CO₂), что является актуальной задачей в условиях сокращения запасов ископаемого топлива.

Углекислый газ является одним из основных парниковых газов, и непрерывный рост его выбросов в атмосферу в результате сжигания органического топлива и другой деятельности человека представляет угрозу для окружающей среды. Поэтому преобразование  $CO_2$  в компоненты топлива и другие ценные химические продукты является перспективным и удобным способом минимизировать глобальное потепление, вызванное ростом концентрации  $CO_2$  в атмосфере, и удовлетворить высокую потребность в топливе и ценных химических продуктах. Эта глава посвящена последним достижениям, проблемам и перспективам будущих исследований в области улавливания и преобразования  $CO_2$  с участием и без участия водорода.

# 1. Извлечение СО2 из газовых смесей

### 1.1. Технологии декарбонизации промышленных выбросов

Основными источниками выбросов  $CO_2$  в атмосферу Земли являются теплоэлектростанции и индустриальные объекты, работающие на ископаемом углеводородном топливе [1]. Технологии декарбонизации промышленных выбросов можно разделить на три категории: улавливание  $CO_2$  «после сжигания», а также так называемое «кислородное сжигание».

Технологию улавливания CO₂ «после сжигания» можно применять на существующих теплоэлектростанциях, не внося значительных модификаций в оборудование для производства энергии [2]. Эта технология направлена на удаление CO₂ из дымовых газов, образующихся при сжигании ископаемого топлива [1]. Дымовые газы, образующиеся при сжигании ископаемого топлива, состоят в основном из азота (N₂) и, как правило, содержат 3-20% CO₂, а также другие компоненты: водяной пар (H₂O), оксид углерода (CO), оксиды азота (NO_x) и диоксид серы (SO₂) [3–5]. Высокое содержание молекулярного азота в дымовых газах связано с тем, что при сжигания углеводородного топлива в качестве окислителя традиционно используют воздух, который содержит 21% O₂ и 78% N₂. Дымовые газы, как правило, имеют температуру от 40 до 150 °C при общем давлении 1 бар [1, 3–5]. Такие факторы, как достаточно низкая концентрация CO₂ в дымовых газах и присутствие других химически активных компонентов, осложняют задачу концентрирования CO₂ для дальнейшего использования.

Технология «кислородного сжигания» предполагает, что углеводородное или углеродсодержащее топливо сжигают с использованием чистого кислорода вместо воздуха. В этом случае дымовые газы после сжигания содержат в основном CO₂. После сжигания газ очищают от примесей, осушают и компримируют. Технология кислородного сжигания иногда может быть применена к существующим энергоустановкам, но в большинстве случаев требуется строительство нового котла и паровой турбины. Для установок «кислородного сжигания» требуется вспомогательная мощность, связанная со сжатием воздуха в криогенной воздухоразделительной установке (для получения чистого кислорода) и сжатием дымовых газов в установке очистки CO₂, что ведет к снижению чистой производительности энергоустановки.

Технология улавливания «перед сжиганием» удаляет  $CO_2$  из газовой смеси после паровой конверсии первичного углеводородного топлива с образованием CO и  $H_2$  и сопутствующей паровой конверсии CO с образованием  $CO_2$  и  $H_2$ :

$$C_xH_v + xH_2O = xCO + (x+0.5y)H_2,$$
 (1)

$$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2.$$
 (2)

Удаление CO₂ из газовой смеси непосредственно в процессе паровой конверсии углеводородного топлива позволяет получать водород высокой чистоты за счет сдвига равновесия реакции (2) в сторону продуктов. Этот процесс обычно проводят при температуре 200–450°С и общем давлении

14–70 бар. Концентрация  $CO_2$  в газовой смеси на стадии разделения  $CO_2$ – H₂ составляет 15–60% [6]. В дальнейшем в рамках данной технологии энергию получают, используя в качестве топлива водород, единственным продуктом горения которого является вода (H₂O):

$$2H_2 + O_2 = 2H_2O.$$
 (3)

Помимо дымовых газов,  $CO_2$  можно улавливать из альтернативных источников: биогаза, являющегося продуктом брожения биомассы, или атмосферного воздуха [7, 8]. Следует отметить, что с точки зрения концепции устойчивого развития эти источники  $CO_2$ , альтернативные дымовым газам, считаются более перспективными, потому что они не иссякнут в случае исчерпания запасов природного углеводородного топлива. Наоборот,  $CO_2$ , извлеченный из биогаза или воздуха, можно будет в будущем применять в качестве сырья для получения углеводородных продуктов с использованием возобновляемых источников энергии. Главным преимуществом воздуха в качестве источника  $CO_2$  является его повсеместная доступность [9]. Поэтому блок улавливания  $CO_2$  из воздуха можно установить в любом удобном месте, например, непосредственно рядом с источником возобновляемой энергии.

Важным фактором, определяющим выбор технологии улавливания  $CO_2$ , является состав исходной газовой смеси. Например, биогаз содержит 20–50 об. % углекислого газа в смеси с метаном (50–80 об. %). Концентрация  $CO_2$  в дымовых газах, как правило, достаточно высока: от 3 до 20 об. % [10]. В атмосферном воздухе концентрация  $CO_2$  гораздо ниже, чем в биогазе и дымовых газах: около 0.04 об. % [9]. Существенную роль также играет влажность газовой смеси. Содержание других химически активных компонентов зависит от типа газовой смеси: например, для дымовых газов характерно присутствие оксидов серы и азота [11], биогаз содержит сероводород [12], а в воздухе высокая концентрация кислорода.

# 1.2. Технологии улавливания СО2

На сегодняшний день существует ряд технологических подходов к улавливанию CO_{2.} Следует выделить криогенные, мембранные и сорбционные методы выделения CO₂ из газовых смесей [13, 14].

Криогенное выделение  $CO_2$  происходит при низких температурах, когда углекислый газ меняет свое фазовое состояние. Метод характеризуется высокой эффективностью и позволяет получать чистый сжиженный углекислый газ, но требует больших энергозатрат [15]. Кроме того, перед криогенным выделением  $CO_2$  необходимо убрать из очищаемого газа вещества, имеющие температуру замерзания выше температуры сжижения углекислого газа, чтобы избежать замораживания рабочих труб, что ведет к дополнительному удорожанию процесса. Еще одним недостатком криогенного метода выделения  $CO_2$  является снижение эффективности при образовании отложений твердого  $CO_2$  на технологических поверхностях [16].

Метод мембранного разделения основан на том, что молекулы компонентов газовой смеси по-разному физически, химически или электростатически взаимодействуют с материалом мембраны, за счет чего движутся в ней с разной скоростью [17]. Таким образом, разделение смеси происходит из-за того, что одни вещества проходят через мембрану быстрее других. Соответственно, в случае мембраны с высокой избирательностью по отношению к молекулам  $CO_2$  на выходе можно получить однокомпонентный газ. Мембраны для селективного выделения углекислого газа изготавливаются из полимерных и неорганических материалов, а также на основе цеолитов и пористых стекол [18].

Метод мембранного разделения хорошо подходит для газовых смесей с высоким парциальным давлением  $CO_2$ , как, например, в случае технологий удаления  $CO_2$  «до сжигания» [19]. В дымовых газах парциальное давление  $CO_2$  достаточно низкое, поэтому в технологиях улавливания  $CO_2$  «после сжигания» мембраны не нашли пока широкого применения. Для достижения требуемой степени разделения отходящие газы нужно компримировать, что требует дополнительных расходов на электроэнергию. Другой подход, предлагаемый для качественного выделения  $CO_2$  потока, – это установка ряда мембран с разными характеристиками [20], что также приводит к удорожанию процесса очистки.

Большое внимание в настоящее время уделяется развитию сорбционных методов улавливания  $CO_2$  из газовых смесей. Выбор материала для удаления углекислого газа во многом зависит от температуры, при которой предполагается проводить процесс сорбции  $CO_2$ , а также от условий регенерации материала [21, 22]. По температуре сорбции химические поглотители углекислого газа можно условно разделить на низкотемпературные и высокотемпературные [21]. Как правило, десорбция диоксида углерода проводится термическим способом (путем нагрева до более высокой температуры, чем температура процесса сорбции  $CO_2$ ) [22]. Сорбционные методы улавливания  $CO_2$  разделяют на два основных вида: адсорбционные и абсорбционные.

Адсорбция – это процесс самопроизвольного концентрирования молекул компонента газовой смеси на границе раздела фаз твердого материала с развитой внутренней поверхностью (адсорбента) и газа [23]. Адсорбенты по силе связывания адсорбата на поверхности делятся на физические (слабое связывание) и химические (сильное связывание). При этом следует отметить, что химических реакций с образованием объемных продуктов при химической адсорбции не происходит. Основными адсорбентами, предлагаемыми для улавливания CO₂, являются цеолиты и пористые углеродные материалы [24].

По принципу своего действия цеолиты являются адсорбентами, способными сорбировать молекулы с диаметром меньше диаметра своих пор и каналов. Диаметр молекул диоксида углерода составляет около 0,33 нм, что позволяет им проникать в поры большинства цеолитов. В силу неравномерного распределения электронной плотности в молекуле углекислого газа она обладает значительным квадрупольным моментом, поэтому катионы, содержащиеся в порах цеолитов, являются для нее активными центрами.

300

Таким образом, адсорбция CO₂ на цеолите происходит под действием ионквадрупольного взаимодействия между молекулой и катионом [25]. Помимо этого, для цеолитов возможно и более сильное взаимодействие с CO₂, сопровождающееся образованием карбонатных и карбоксилатных групп на поверхности [26]. Стоит отметить, что цеолиты обладают низкой селективностью по отношению к диоксиду углерода при сорбции из смесей газов, содержащих другие малые молекулы – N₂, H₂O, CH₄.

Пористые угли (активированные, активные) – пористые материалы, которые получают из углеродистых органических предшественников: от древесины и целлюлозы, каменных и бурых углей, каменноугольного и нефтяного кокса, торфа и др., до жидких и твердых углеродсодержащих веществ [27]. В сравнении с цеолитами пористые угли имеют меньшую емкость при комнатной температуре, но при этом имеют меньшее сродство к парам воды [11]. Кроме того, поскольку пористые угли менее прочно связывают углекислый газ на поверхности, их можно использовать в установках короткоцикловой безнагревной адсорбции, в которых регенерация сорбента проводится без изменения температуры за счет снижения парциального давления СО₂ над сорбентом.

Абсорбция – концентрирование молекул вещества из газовой смеси в объеме материала-поглотителя (абсорбента) [28]. Абсорбенты углекислого газа могут быть жидкими или твердыми. Для жидких абсорбентов процесс улавливания CO₂ может быть основан как на физической, так и на химической абсорбции [13]. Во втором случае процесс растворения CO₂ в жидкости сопровождается протеканием химической реакции. Твердые абсорбенты поглощают CO₂ в результате протекания химической реакции «газ-твердое тело», в литературе их часто называют хемосорбентами [29].

При физической абсорбции жидкими абсорбентами используют растворимость углекислого газа в жидкостях. В качестве физабсорбентов  $CO_2$  используют ацетон, метанол, пропиленкарбонат, полиолы и др. Физическое растворение  $CO_2$  требуется проводить при высоких давлениях, чтобы обеспечить достаточно высокую эффективность процесса. Поэтому физические абсорбенты в основном рассматриваются для улавливания  $CO_2$  «до сжигания», поскольку процесс паровой конверсии углеводородов проводится при повышенном давлении. В настоящее время среди технологий физической абсорбции  $CO_2$  наиболее широко представлены технологии Selexol, Rectisol и Purisol [30].

Химическая абсорбционная очистка основана на химическом взаимодействии абсорбента и CO₂. Как правило, в этом случае в качестве жидких абсорбентов используют водные растворы этаноламинов, растворы солей щелочных металлов, карбонатов [31, 32]. Регенерацию абсорбента осуществляют, прогоняя растворы между абсорбером и регенератором [33]. Типичной проблемой растворов аминов является деградация их абсорбционных свойств при длительном контакте с кислородом из газовой смеси [9]. Кроме того, для всех жидких абсорбентов углекислого газа характерны проблемы с массопереносом на границе газ-жидкость, утечкой абсорбтива и коррозией материалов [34, 35].

В качестве альтернативы жидким растворам аминов было предложено использовать твердые композитные материалы, содержащие функциональные амино- и иминогруппы [22]. Для синтеза таких материалов используют либо метод пропитки пористой матрицы раствором амина, либо метод ковалентной прививки на поверхность оксидной матрицы органических производных силана, содержащих аминогруппы [9, 10]. Метод пропитки является более простым и недорогим. Среди активных компонентов, которые можно нанести с помощью пропитки пористых матриц водным раствором, исследователи выделяют полиэтиленимин (ПЭИ), который, в отличие от аминов с более низким значением молекулярной массы и температуры кипения, хорошо закрепляется на поверхности пористых носителей [21, 22]. Регенерацию аминосодержащих композитных сорбентов после их взаимодействия с СО₂, как правило, можно проводить при достаточно невысоких температурах (85-110°С) [9]. Многие из них устойчивы к наличию паров воды в газовом потоке, содержащем СО₂ [36]. Более того, из-за самой природы взаимодействия между аминами и углекислым газом, поглощение СО₂ фактически увеличивается благодаря присутствию влаги. В условиях «сухой» адсорбции поверхностные аминогруппы взаимодействуют с СО₂ с образованием карбаматов [37], поглощая по стехиометрии 0,5 молекул СО2 на 1 атом азота в амине, в то время как в условиях «влажной» адсорбции формируются органические производные мочевины со стехиометрическим мольным соотношением CO₂:N = 1 [36, 38]. Проблемы, возникающие при практическом использовании аминомодифицированных пористых адсорбентов для поглощения СО₂ из воздуха, связаны, в основном, с деградацией их сорбционных свойств в результате взаимодействия с кислородом [39, 40].

При использовании твердых абсорбентов (хемосорбентов) связывание  $CO_2$  осуществляется в результате протекания топохимической реакции: (твердое вещество) + (газ) = (твердое вещество). В этом качестве можно применять оксиды и карбонаты металлов [11, 12]. Неорганические хемосорбенты существенно отличаются по энергетике связывания с  $CO_2$  и соответственно по температуре термической регенерации. Например, материалы на основе оксида кальция можно использовать в качестве сорбента только для высокотемпературных процессов в частности, в технологиях улавливания  $CO_2$  «до сжигания» [41]. В свою очередь, карбонат калия подходит для низкотемпературных процессов сорбции  $CO_2$  из влажных газовых смесей, в том числе атмосферного воздуха [42].

Твердые хемосорбенты теоретически способны обеспечить высокую сорбционную емкость по CO₂, но их практически не используют в массивном состоянии из-за кинетических затруднений, связанных с увеличением объема твердого тела и ростом диффузионного сопротивления в результате протекания топохимической реакции [43–45]. Известно, что диспергирование неорганического хемосорбента углекислого газа в порах матрицы-носителя позволяет улучшить динамику сорбции за счет роста удельной поверхности активного компонента, а также обеспечить материалу высокую механическую стабильность [45]. Вместе с тем при использовании этого подхода возможны проблемы из-за химического взаимодействия между активным хемосорбентом и материалом пористой матрицы.

В частности, при использовании для диспергирования  $K_2CO_3$  пористых оксидных матриц ( $\gamma$ -Al₂O₃, SiO₂, MgO и др.) образуются фазы взаимодействия, которые представляют собой либо смешанные оксиды, либо смешанные карбонаты/гидроксокарбонаты [46, 47]. Смешанные оксиды не активны в процессе сорбции углекислого газа, поэтому их образование ведет к снижению сорбционной емкости материала. В свою очередь, смешанные карбонаты и гидроксокарбонаты могут быть термически регенерированы с выделением CO₂, но для их регенерации требуется более высокая температура, чем для реакции разложения KHCO₃. Например, для композита  $K_2CO_3/\gamma$ -Al₂O₃ было показано, что для термической регенерации KHCO₃ достаточно температуры 150°C, а для регенерации фазы взаимодействия – калиевого давсонита KAlCO₃(OH)₂ – необходима температура 300°C. Повышение температуры регенерации композитного поглотителя сужает круг практических приложений, для которых этот материал может применяться.

Отметим, что  $\alpha$ -Al₂O₃ (корунд), в отличие от  $\gamma$ -Al₂O₃, не образует фаз взаимодействия с карбонатом калия [48]. Поэтому композитный материал K₂CO₃/ $\alpha$ -Al₂O₃ не дезактивируется в процессе улавливания CO₂ из влажных дымовых газов, а его регенерацию можно проводить при температуре 150–200°C [49, 50]. Еще одним перспективным оксидным носителем для K₂CO₃ является аэрогель ZrO₂, который эффективно диспергирует активный компонент, но не образует с ним фаз взаимодействия [51]. Кроме того, вместо оксидного носителя для диспергирования K₂CO₃ можно использовать пористый углеродный материал [52].

Высокотемпературные сорбенты  $CO_2$  также чаще всего представляют собой композитные материалы, в которых активный компонент (CaO) нанесен на поверхность химически неактивной пористой матрицы [41]. Среди пористых оксидов, не взаимодействующих с оксидом кальция, следует выделить MgO,  $Y_2O_3$ , SiO₂ и CeO₂. Кроме того, в качестве материала носителя можно использовать смешанный кальцийсодержащий оксид (Ca₁₂Al₁₄O₃₃, Ca₉Al₆O₁₈, CaTiO₃ или CaZrO₃). Пористый носитель высокотемпературного сорбента CO₂ выполняет 2 функции: 1) улучшает динамику процессов сорбции и десорбции CO₂ за счет диспергирования активного компонента и 2) стабилизирует частицы CaO в дисперсном состоянии, препятствуя быстрой дезактивации материала.

#### 1.3. Заключение

Таким образом, в настоящее время развиваются разнообразные технологии улавливания  $CO_2$  из газовых смесей. Выбор технологии и материалов для решения задачи получения концентрированного  $CO_2$  зависит от многих факторов, в том числе состава и температуры исходной газовой смеси, доступных источников энергии и др. Развитие технологий улавливания  $CO_2$  требует дальнейшего снижения энергопотребления и стоимости материалов, используемых в процессе получение чистого  $CO_2$  из исходной газовой смеси.

# 2. Переработка СО2 с участием водорода

# 2.1. Направления переработки СО, с участием водорода

Основные направления переработки CO₂, катализаторы и условия проведения процессов подробно освещены в обзорах [53–59]. На рис. 2.1 схематично изображены возможные продукты реакций CO₂ с водородом – CO, метан (синтетический природный газ), высшие углеводороды, высшие спирты, метанол и диметиловый эфир, и другие продукты.



Рис. 2.1. Возможные продукты переработки СО₂ с участием водорода

Наибольшее внимание в литературе уделяется получению углеводородов, метанола и диметилового эфира. Этим процессам будет посвящено основное содержание настоящего раздела.

 $CO_2$  является инертной молекулой, ее превращение требует больших затрат энергии на разрыв химических связей, поэтому необходимы новые катализаторы и оптимизация условий проведения процессов для обеспечения высоких скоростей и заданных селективностей реакции превращения  $CO_2$  в целевые химические продукты. При переработке  $CO_2$  не рационально применение водорода, полученного из ископаемого топлива, так как его получение само по себе приводит к выбросу  $CO_2$  в атмосферу. Устойчивая технология для переработки  $CO_2$ , чистого или в составе синтез-газа с высоким содержанием  $CO_2$ , требует применения водорода, полученного с небольшим образованием  $CO_2$  или совсем без его образования («зеленого водорода») [60, 61]. В настоящее время до 95 % водорода производится из углеводородов [56].

В настоящем разделе будет рассмотрено состояние исследований гетерогенных катализаторов превращения  $CO_2$ . Фотокаталитические и электрохимические методы преобразования  $CO_2$  не будут рассматриваться, хотя в научной литературе им уделяется значительное внимание, см., например, обзоры [62–65]. Известные к настоящему времени фотокатализаторы имеют невысокую активность, низкую светопоглощающую способность, как правило, непригодны для повторного использования. Эти недостатки существенно увеличивают стоимость переработки  $CO_2$  фотокаталитическим методом [lxvi]. В области электрохимического восстановления  $CO_2$ , несмотря на достигнутый к настоящему времени прогресс, по-прежнему требуют решения проблемы, связанные с селективностью по целевым продуктам, фарадеевской эффективностью и перенапряжением [66].

# 2.2. Процессы и продукты переработки СО, с водородом

## 2.2.1. Получение СО – реакция RWGS

Обратная реакция паровой конверсии СО является ключевой в ходе каталитического гидрирования диоксида углерода. Это слабо эндотермическая реакция:

$$CO_2 + H_2 \leftrightarrow CO + H_2O;$$
  $\Delta H_{298 \text{ K}} = 41,2 \text{ кДж/моль.}$  (4)

Реакция известна уже более двух столетий, но по-прежнему существует потребность в разработке улучшенных катализаторов, активных и высокоселективных при низких температурах, поскольку, при высоких температурах константа равновесия невелика и возникает проблема полноты превращения CO₂.

Катализаторы, активные в прямой реакции паровой конверсии СО, также активны в обратной реакции. Для реакции паровой конверсии СО предлагаются различные классы катализаторов, прежде всего CuO/ZnO, нанесенные/модифицированные оксидами алюминия, циркония, церия, титана и/или кремния. Недостатком Cu-ZnO катализаторов является их пирофорность и восприимчивость к ядам. Катализаторы на основе железа активны при температуре выше 400⁰С и не подходят для реакции RWGS.

Было предложено два механизма реакции образования СО по реакции RWGS. Первый – окислительно-восстановительный механизм, когда на Си-содержащих катализаторах CO₂ окисляет Cu⁰ с образованием CO и Cu⁺, а H₂ восстанавливает Cu⁺ с образованием H₂O [67]. Свидетельством этого механизма являются данные метода FTIR-спектроскопии для катализатора Cu/ZnO, которые указывают на диссоциацию CO₂ до CO [68], но в некоторых исследованиях на Cu⁰ обнаружен формиат [69]. Вторым является механизм образования СО путем разложения формиата, при котором СО₂ сначала гидрируется в формиат [70] с последующим разрывом связи С = О. Отсюда следует, что эффективный катализатор RWGS должен обладать двойным действием и высокой активностью как в отношении гидрирования, так и в отношении разрыва связи С = О. Популярными катализаторами являются наночастицы металлов, нанесенные на оксиды металлов, потому что дисперсные металлические центры относительно легко разрывают молекулу водорода [71], что затем позволяет активному атомарному водороду перемещаться на носитель и восстанавливать СО₂, который адсорбируется на оксидах [72].

Широко изучаются катализаторы на основе Cu [70, 73–75], Ni [76], Co [77], Fe [78], карбида молибдена [79], благородных металлов [80–84]. Катализаторы на основе Pt популярны из-за их высокой активности в гидрировании, при этом биметаллические соединения Pt-Co демонстрируют более высокую активность в превращении CO₂, чем каждый металл по-отдельности [85]. По сравнению с катализатором на основе чистого Co добавление Pt способствует восстановлению Co, сдвигая селективность в первую очередь в сторону CO [77]. В последние годы исследуются катализаторы на основе оксида церия, содержащие активный металл [86, 87] или модифицированные другими трудно восстановимыми оксидами [88]. Некоторые катализаторы, условия проведения реакции RWGS и достигнутые активности, и селективности приведены в таблице 2.1.

#### Условия процесса Степень Селективность. Ссылка Катализатор превращения, % Температура, Давление, % $H_2/CO_2$ °Ĉ МΠа 500 Нет данных 1/9 60 Cu/Al₂O₃ Нет данных [70] Cu/SiO₂ 600 0,1 1/15,3 нет данных [74] CuK/SiO₂ 600 0,1 1/112.8 Нет данных [74] 600 0.1 1/128,7 79.7 [73] Cu-Ni/y-Al₂O₃ Cu-Fe/SiO₂ 600 0,11/115 Нет данных [75] 2 1/1Fe/TiO₂ 270 2,7 73,0 [82] 1 1/145 100 600 [78] Fe-Mo/y-Al₂O₃ 1 600 1/134,2 97,0 Mo/y-Al2O3 [76] 0,1 300 3/1 3.8 67 [79] Co/y-Al₂O₃ Co/CeO₂ 300 0,1 3/1 3,8 39,4 [79] 5 Co/MCF-17 200-300 0.55 3/1 90 [77] 300 0,1 3/1 8,7 93,9 [79] MoC₂ Pt/Al₂O₃ 400 Нет данных 1.4/120 Нет данных [84] 300 0,1 3/1 5,1 89,4 [79] Pt-Co/y-Al₂O₃ Pt-Co/CeO₂ 300 0,1 3/13.3 71 [79] 400 30 Pt/TiO₂ Нет данных 1,4/1 Нет данных [84] Pd/Al₂O₃ 260 0,1 1/1Нет данных 78 [83] Pd/CeO₂/Al₂O₃ 260 0,11/1Нет данных 87 [83] 0,1 1/170 260 Нет данных Pd/La₂O₃/Al₂O₃ [83] Rh/TiO₂ 270 2 1/17,9 14,5 [82] Rh/SiO₂ 200 5 3/1 0,52 88,1 [81] 2 9,2 Rh-Fe/TiO₂ 270 1/128,4 [82]

# Таблица 2.1. Катализаторы, условия процесса и показатели активности в реакции обратной паровой конверсии (RWGSR) по данным разных авторов

# 2.2.2. Метанирование CO₂ – получение синтетического природного газа

Реакция метанирования СО₂ (реакция Сабатье)

$$CO_2 + 3H_2 = CH_4 + H_2O$$
 (5)

рассматривается как метод получения синтетического природного газа из биомассы. Термодинамика процесса благоприятна [89–94]. Термодинамические расчеты показывают, что 100 % конверсия  $CO_2$  достигается при температурах 200–550°С, давлении 1–30 бар, при широком варьировании отношения  $H_2/CO_2 = 1 \div 8$  [93]. На рисунке 2.2 приведены зависимости свободной энергии Гиббса и равновесного состава продуктов от температуры реакции [xcv]. Видно, что концентрация  $CH_4$  значительно снижается при температуре выше 350°С, так как повышение температуры способствует протеканию эндотермических реакций RWGS и углекислотной конверсии метана. Поэтому для одновременного достижения высокой скорости реакции и селективности по метану температуру следует выбирать около 350 С.



Рис. 2.2. (а) Зависимость свободной энергии Гиббса реакций метанирования CO₂ (реакция Сабатье) и RWGS от температуры; (б) термодинамически равновесные составы газообразных продуктов CH₄, CO₂, H₂, CO и H₂O. Состав исходного газа: H₂/CO₂ = 4/1, давление 0,1 МПа [95]

Кроме традиционных катализаторов на основе Ni [96–100], для процесса гидрирования CO₂ в метан предлагаются также катализаторы благородных металлов [101] и Mo [102]. Установлено, что Rh- и Ru-содержащие катализаторы более активны в метанировании CO₂ по сравнению с катализаторами на основе Pt и Pd, которые более активны в реакции обратной паровой конверсии CO (RWGS). Реакция метанирования CO₂ структурно чувствительна, скорость ее возрастает с увеличением среднего размера кристаллитов Ru. Реакционноспособные поверхностные промежуточные продукты, вероятно, представляют собой частицы CO, линейно связанные с восстановленными кристаллитами Ru (Ru_x-CO) [101]. Ru–содержащие катализаторы наилучшим образом сочетают активность, селективность, устойчивость, но Ru дорог. В работах [103–105] показано, что Ni-содержащие катализаторы предпочтительнее других из-за наилучшего сочетания активности, селективности и стоимости. В то же время, некоторые исследователи считают, что для получения синтетического природного газа идеально подходят биметаллические NiFe катализаторы [106–107].Эксперименты проведены при 300°C и 11 атм и составе газа  $CO_2 : H_2 : Ar = 24 : 72 : 4$ , GHSV = 3600 ч⁻¹. На основании исследования ряда Ni-Fe катализаторов утверждается [107], что благодаря образованию NiFe сплава, наиболее активны образцы с соотношением Ni/Fe > 1, причем их активность в 2–5 раз выше, чем активность непромотированных Ni- и Fe-образцов.

Со-содержащие катализаторы, хотя и малоактивны в реакции обратной паровой конверсии СО, в некоторых работах показывают высокие активности при почти 100% селективности реакции метанирования СО₂ [108, 109].

Хотя несколько процессов метанирования CO₂ к настоящему времени уже реализованы в промышленном масштабе [110], остаются не вполне понятными механизмы реакции на новых катализаторах и различных составах реакционных газов. Необходимы, исследования с целью улучшения показателей работы катализаторов метанирования – устойчивости к дезактивации в результате спекания активных частиц никеля, закоксовывания и отравления соединениями серы. Особенно необходимы катализаторы, устойчивые в изменяющихся условиях проведения процесса.

# 2.2.3. Получение углеводородов (СО₂-ФТ)

Исследования по проблеме получения углеводородов путем гидрирования  $CO_2$  можно разделить на две категории – реакции, осуществляющиеся с промежуточным синтезом метанола (непрямой синтез), и реакции без промежуточного образования метанола (прямой синтез), схематично показанные на рис. 2.3 [111]. Непрямой синтез углеводородов из  $CO_2$  проходит в две стадии через получение  $CH_3OH$  и его последующее превращение в углеводороды: олефины (МТО), бензины (МТG), ароматические соединения (МТА). Прямой путь синтеза углеводородов является более экономически выгодным и экологически безопасным по сравнению с непрямым путем [112, 113]. Далее будут рассмотрены катализаторы и процессы превращения  $CO_2$  по прямому пути (выделено красным овалом на рис. 2.3).



Рис. 2.3. Схематичное представление путей получения углеводородов из CO₂ – содержащего синтез-газа

Получение углеводородов путем прямого гидрирования CO₂ по существу является модификацией синтеза Фишера-Тропша, где вместо или вместе с CO используется CO₂ (CO₂-CФТ) [114]. В ходе превращения синтез-газа, содержащего CO₂, происходят следующие реакции:

Целевые реакции:		
Синтез метана:	$\rm CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$	(6)
	$CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O$	(7)
Синтез парафинов:	$(2n+1)H_2 + nCO \rightarrow C_nH_{2n+2} + nH_2O$	(8)
Синтез олефинов:	$2nH_2 + nCO \rightarrow C_nH_{2n} + nH_2O$	(9)
Паровая конверсия СО (W	$GS) CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$	(10)
Побочные реакции:		
Синтез спиртов: п	$\text{CO} + 2\text{nH}_2 \rightarrow \text{H}(\text{CH}_2)_{\text{n}}\text{OH} + (\text{n-1})\text{H}_2\text{O}$	(11)
3	$nH_2 + nCO_2 \rightarrow H(CH_2)_nOH + (2n-1)H_2O$	(12)
Реакция Будуара 2	$CO \leftrightarrow C+CO_2$	(13)
Изменения катализатора	r	
Окисление/восстановлени	$\text{Ae:}  M_x O_y + y H_2 \rightarrow y H_2 O + x M$	(14)
	$M_x O_v + y CO \rightarrow y CO_2 + xM$	(15)
Образование фазы карбид	$u: yC + xM \rightarrow M_xC_y$	(16)

Каталитически активный компонент катализатора для гидрирования  $CO_2$ аналогичен компоненту для обычного синтеза ФТ из смесей СО и  $H_2$ , но требует модифицирования для обеспечения максимальной селективности по углеводородам. При разработке активных катализаторов для  $CO_2$ -СФТ исследователи сталкиваются с трудностями, поскольку катализаторы должны быть активными как в реакции обратной паровой конверсии (RWGS), так и в синтезе Фишера-Тропша. Другие трудности с разработкой катализаторов для  $CO_2$ -СФТ заключаются в том, что: (1)  $CO_2$ , вероятно, является ядом для катализаторов гидрирования CO; (2) вода, неизбежный продукт синтеза  $CO_2$ -ФТ, является ядом, понижающим активность катализатора и селективность по продуктам [114].

Термодинамические расчеты показывают, что  $CO_2$ -СФТ становится более благоприятным с ростом длины цепи образующихся углеводородов [115]. Оценка равновесного превращения  $CO_2$  в СО по реакции обратной паровой конверсии (RWGSR) показала, что в обычных условиях реакции СФТ – в области температур 260–340°С при давлении 30 атм – оно составляет от 15 до 29 % [116]. Обычно достигаемая на практике более высокая конверсия  $CO_2$  является результатом того, что этап синтеза углеводородов из образующегося СО проходит с достаточно высокой скоростью, что позволяет преодолеть термодинамическое ограничение RWGS.

Детальный теоретический расчет влияния состава реакционной смеси и условий проведения процесса на состав продуктов [117] показал, что повышение температуры реакции выше 280 С снижает равновесную конверсию  $CO_2$  и  $H_2$ . Однако повышение температуры до 480 С и давления реакции (в пределах 1 и 30 бар) способствует образованию длинноцепочечных углеводородов. Равновесная конверсия  $CO_2$  также линейно увеличивается при увеличении отношения  $H_2/CO_2$ , достигая 100% конверсии при соотношении 4,2 или выше.

### Катализаторы, промоторы, носители

Катализаторы СФТ обычно активны в реакциях гидрирования и образования карбонилов металлов в условиях реакции. Среди переходных металлов такими свойствами обладают Fe, Co, Ni и Ru [118]. Как показано выше, никельсодержащие катализаторы при повышенных температурах имеют высокую селективность в отношении образования метана и образуют летучие карбонилы при повышенных давлениях, что приводит к дезактивации катализатора [119, 120]. Поэтому в качестве перспективных рассматриваются только Fe- и Со-содержащие катализаторы [121], хотя и Со имеет высокую активность в реакции метанирования СО₂. Высокоактивны в синтезе углеводородов из СО₂ катализаторы на основе благородных металлов. Установлено [122], что Rh- и Ru-содержащие катализаторы более активны в метанировании CO₂ по сравнению с катализаторами на основе Pt и Pd, которые более активны в реакции обратной паровой конверсии CO (RWGS) и почти неактивны в целевой реакции. Высокоактивным катализатором для СФТ является Ru, который позволяет легко получать углеводороды с длинной цепью без промоторов и при относительно низких температурах реакции, но он дорог и имеет ограниченную доступность.

### **Fe-содержащие катализаторы**

Наиболее перспективными катализаторами превращения  $CO_2$  в высшие углеводороды, в основном олефины, считаются железосодержащие [123, 124]. Механизм и кинетика гидрирования  $CO_2$  на Fe-содержащих катализаторах детально обсуждается в работах [125, 126]. Показано, что  $CO_2$  по реакции обратной паровой конверсии (RWGS) превращается в CO, а затем происходит его гидрирование с образованием углеводородов.

Высокую эффективность и селективность в гидрировании CO₂ до углеводородов показали биметаллические катализаторы Fe-Co [127–129] и Fe-Cu [130]. Сочетание небольшого количества Co с Fe приводит к значительному увеличению селективности по углеводородам C₂₊. Введение K в катализатор Fe–Co/Al₂O₃ повышает селективность по C₂₊ и содержание олефинов, а также снижает селективность по CH₄ [127, 131]. Для биметаллических Fe-Cu катализаторов показана определяющая роль фазы делафоссита CuFeO₂ – предшественника активного компонента, обеспечивающая легкое восстановление и селективную карбидизацию с образованием карбида железа Хэгга  $\chi$ -Fe₅C₂, который является активным компонентом CuFe-катализатора превращения CO₂ в высшие углеводороды. Другие оксидные предшественники, Cu₂O-Fe₂O₃ и CuFe₂O₄, хотя и содержат Cu, не обеспечивают формирования фазы карбида железа Хэгга [130]. Увеличение содержания карбида Хэгга происходит при введении в состав Fe/C катализатора ионов марганца [132] и кобальта [133]. В присутствии Мп и Со подавляется образование метана и возрастает селективность по олефинам C₂-C₄.

Для регулирования фракционного состава продуктов и для получения более желаемых алкеновых углеводородов необходимо введение промоторов. В комплексной работе [134] исследована роль промоторов и носителей в превращении CO₂ на Fe-содержащих катализаторах, модифицированных Cu, K, и др., соосажденных и нанесенных на SiO₂, TiO₂, Al₂O₃, HY и ионообменный NaY. Установлено, что промотирование калием увеличивает адсорбцию CO₂ и селективность по отношению к олефинам и углеводородам с длинной цепью. Введение на стадии соосаждения ионов Al³⁺ увеличивает степень превращения CO₂, а также селективность в отношении C₂₊ углеводородов. Среди других исследованных промоторов – V, Cr, Mn и Zn, Zn в наибольшей степени повышает селективность по отношению к алкенам C₂–C₄. Было обнаружено, что дезактивация катализатора Fe–K/Al₂O₃, полученного методом пропитки, связана с отложением углерода, тогда как дезактивация соосажденного катализатора связана с увеличением кристалличности частиц железа [134].

Положительное влияние промотирования цинком Fe-содержащих катализаторов (от 1 до 9% масс.) на селективность гидрирования СО₂ в легкие углеводороды было показано и в [135, 136]. Введение цинка способствует формированию смешанной оксидной фазы типа ZnFe₂O₄, что изменяет характер восстановительной активации катализаторов [135]. Образование такой же фазы ZnFe₂O₄ наблюдали в [137]. Зависимость активности катализатора от соотношения Fe/Zn носит экстремальный характер. Образцы с приблизительно одинаковым содержанием железа и цинка проявляют наибольшую активность. Ряд исследований посвящен гидрированию СО₂ с получением легких олефинов на Fe катализаторах, модифицированных Мn [138], Mn и Na [139], K и Cu [140], Co [133, 141, 142], In [143], щелочноземельными металлами [144]. При исследовании серии катализаторов Fe-M (M = Co, Ni, Cu, Pd), нанесенных на гамма-Al₂O₃ наиболее высокую селективность в отношении образования из CO₂ углеводородов C₂₊ показали катализаторы Fe-Cu и Fe-Pd [145]. Эксперименты проведены при 300°C и 11 атм и составе газа  $CO_2$ :  $H_2$ : Ar = 24 : 72 : 4, GHSV = 3600 ч⁻¹.

Детальное исследование K/CuFe-катализаторов в работе [146] привело к заключению, что введение ионов K⁺ способствует включению Cu в объемную решетку Fe и способствует стабилизации во время реакции металлической или карбидной активной фазы. Авторы делают вывод, что для получения жидких углеводородов из CO₂-содержащего синтез-газа необходимо совместное промотирование Fe-содержащего катализатора ионами Cu²⁺ и K⁺. Щелочные металлы в качестве промоторов способствуют усилению адсорбции CO₂ и облегчают восстанавливаемость [147, 148]. Щелочноземельные металлы подавляют образование метана, повышают селективность в отношении легких олефинов, а также влияют на устойчивость каализаторов. Так, показано, что введение ионов Mg и Ca уменьшает зауглероживание, в то время как присутствие ионов Sr и Ba – усиливает [144]. Промотирование натрием Fe-содержащего катализатора [149] увеличивает основность поверхности, что, по мнению авторов, облегчает синтез оле

финов. По сравнению с непромотированным, катализатор с оптимальным содержанием Na (1.18 ат.%) имеет высокую активность и селективность по  $C_2$ - $C_4$  олефинам и  $C_{5+}$  углеводородам при очень незначительном образовании CO и CH₄.

Промотирование рубидием (3 вес.%) Fe-содержащего катализатора синтеза легких олефинов из CO₂ [150] обеспечило высокие степень превращения CO₂ (39,7 %) и селективность по олефинам C₂-C₄ (47.4 %) при 300⁰C, 0.5 MPa, H₂/CO₂ = 3, GHSV = 2500 мл/г/ч.

Влияние метода приготовления 100Fe/4Cu/4K/6Zn катализатора на структуру, каталитические свойства и конверсию синтез-газа, полученного из биомассы описано в работе [151]. Два катализатора были приготовлены методом соосаждения и методом пропитки. Синтез-газ был получен путем газификации щепы южной сосны и имел состав 3,1% CH₄, 11% CO₂, 17% H₂, 22% CO и 47% N₂. Соосажденный катализатор, промотированный цинком, обеспечил более высокую степень восстановления и зауглероживания, что привело к более высокой конверсии оксидов углерода и селективности по C₅₊ этого CO₂-обогащенного синтез-газа, чем на катализаторе, полученном методом пропитки. По-видимому, глубокое химическое взаимодействие компонентов катализатора, которое обеспечивает метод соосаждения, приводит к формированию в восстановительной среде высокоэффективного катализатора.

#### Со-содержащие катализаторы

Хотя эффективность Fe-содержащих катализаторов в превращении CO₂ в углеводороды не вызывает сомнений, продолжаются исследования и Сосодержащих катализаторов. Прямое гидрирование СО₂ до углеводородов С₅₊ на катализаторах на основе Со является сложной задачей из-за высокой активности Со в реакции метанирования СО2. Однако введение промоторов изменяет свойства активной фазы Со и позволяет получать углеводороды C₅₊ с хорошим выходом. Полагают, что стабилизация особых форм Со-наночастиц может обеспечить превращение СО₂ не в метан, а в высшие углеводороды. В работе [152] проведено сравнительное исследование механизма превращения CO₂ на двух активных фазах – CoO и Co⁰. Авторы доказывают, что катализаторы на основе оксида кобальта превращают СО2 с участием водорода, тогда как катализаторы на основе металлического кобальта в основном ведут реакцию по направлению прямой диссоциации. В отличие от обычно рассматриваемой активной фазы кобальтосодержащих катализаторов Co⁰, оксид кобальта CoO на TiO₂ оказался наиболее активным катализатором в этом исследовании и обеспечивает получение 11% углеводородов  $\hat{C}_{2+}$ . Селективность  $C_{2+}$  увеличивается до 39% (с выходом 104 ммоль ч⁻¹ г кат⁻¹ углеводородов  $C_{2+}$ ) при совместной подаче CO и CO₂ в соотношении 1:2 при 250 °С и 20 бар, таким образом, превосходя производительность большинства типичных кобальтовых катализаторов. Промотированный Na и Mn катализатор Co@CoO_x/Co₂C ядро-оболочка дает высокий выход С₅₊ 21,1% при конверсии СО₂ 64,3% и относительно низкой температуре  $270^{\circ}$ С [153]. Конверсия CO₂ и селективность по C₅₊ сохраняются при длительной работе катализатора до 1425 часов. Селективность С21+

увеличивается до 14.9% с увеличением времени работы. Такая высокая селективность катализатора по  $C_{5+}$  и  $C_{21+}$  делает его перспективным для производства жидкого топлива и смазочного базового масла. Авторы полагают, что реакция обратной паровой конверсии СО происходит через стадию диссоциации СО₂ и образование формиата над вакантной по кислороду фазой  $Co_3O_4$  в оболочке. Промотирование марганцем способствует образованию фазы CoOx на самой внешней поверхности, при этом исключается прямой контакт между CO₂ и металлическим ядром Со, что позволяет подавить реакцию метанирования.

Российские исследователи предложили новый метод стабилизации активных наночастиц кобальта – закрепление в металл-органической матрице [116]. При таком методе получения в восстановленном катализаторе также показано присутствие катионов  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Co}^{3+}$  и металлического кобальта, что подтверждает двухцентровую модель синтеза углеводородов из CO₂, ранее сформулированную в [154]. На катализаторе 10%Co/MIL-53(Al) при давлении 30 атм, в области температур 260–340°C, GHSV 800 ч⁻¹ и соотношении H₂/CO₂ = 2.7 получены довольно высокие степени превращения CO₂ – от 25 до 38%, из них от 19 до 34 % составляет превращение в углеводороды, к сожалению, в основном в метан, от 35 до 53 %.

В работе [155] проведено сравнительное исследование реакций гидрирования CO, CO₂ и их смесей на катализаторах Co-MnO-SiO₂-Pt и Fe-Al₂O₃-Си-К. Состав катализаторов варьировался: (1) несколько носителей (SiO₂,  $TiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ), (2) щелочное промотирование (Li, Na, K, Rb), (3) использование цеолита Y в качестве одного из компонентов катализатора. Fe- и Coкатализаторы по-разному ведут себя при гидрировании СО₂. На катализаторе Fe-К фракционный состав углеводородов, полученных из синтез-газа H₂/CO₂ и из H₂/CO, совпадал. На Со-катализаторе при увеличении содержания СО₂ и, соответственно, уменьшении содержания СО в синтез-газе состав продукта изменяется от типичного для синтеза Фишера-Тропша (в основном высшие углеводороды) к метану. Эти принципиальные различия в поведении катализаторов объясняются разными режимами формирования кинетического режима синтеза ФТ – селективным ингибированием образования метана и селективным ингибированием десорбции продукта как предпосылки роста цепи – в случае железа за счет необратимой карбидизации и щелочного покрытия поверхности, а в случае кобальта за счет сильной обратимой адсорбции СО. Исследование различных модифицированных железных катализаторов показало, что оксид алюминия является лучшим носителем для гидрирования CO₂, а калий действует как мощный промотор. На катализаторах Fe-Y-цеолит-щелочные металлы при их использовании в качестве промоторов наблюдалось снижение селективности по метану в ряду Li < Na < K < Rb [155].

# Носители для катализаторов синтеза углеводородов из СО2

Выбор носителей для катализаторов получения углеводородов из CO₂ осуществляют на основе установленной связи между селективностью по заданному продукту и характеристиками носителей – удельной поверхностью, пористой структурой, силой и концентрацией кислотных центров.

Традиционно в качестве носителей используют SiO₂ [156], TiO₂ [152, 157], ZrO₂ [158], цеолиты [159]. В последние годы проводятся исследования менее распространенных носителей: оксида ниобия [160], CeO₂ [161], нитрида бора (h-BN) [162] и разных форм углеродных носителей.

Оксид кремния и оксид алюминия используют не только в качестве носителей, но и в качестве структурных промоторов, например, в работе [163] для повышения каталитической активности соосажденного Fe-Cu-K катализатора гидрирования CO₂ и CO. Катализатор Fe-Cu-K-Si-Al с двойным промотированием обеспечивает более высокую конверсию СО и СО₂, чем катализатор Fe-Cu-K и катализаторы Fe-Cu-K-Al и Fe-Cu-K-Si с однократным промотированием. Конверсия СО и СО₂ для синтез-газа состава 54% H₂/10% CO/29% CO₂/7% N₂ на катализаторе с двойным промотированием составила 88,3% и 25,2% соответственно по сравнению с 81,8% и 18,5% для Fe-Cu-K. При этом селективность по С₅₊ дважды промотированного катализатора составила 71,9 %, что несколько ниже 75,5 % для катализатора Fe-Cu-K. CO₂ превращался в углеводороды с использованием катализатора с двойным промотированием, когда отношение  $CO_2/(CO + CO_2)$  превышало 0,35 для синтез-газа со сбалансированным содержанием H₂ при H₂/(2CO +  $3CO_2$ ) = 1,0 и 0,5 для синтез-газа с дефицитом H₂ при H₂/(2 $\tilde{CO}$  + 3 $\tilde{CO}_2$ ) = 0,5. Увеличение содержания водорода в синтез-газе повышало селективность по метану за счет снижения селективности по жидким углеводородам.

 $ZrO_2$  также рассматривается не только как носитель, но и как промотор 10Fe1K (вес.%) катализатора гидрирования  $CO_2$  [164], причем каталитические свойства зависят от модификации оксидной фазы циркония. Катализатор на моноклинном m-ZrO₂ имеет селективность по легким олефинам около 15% при степени превращения  $CO_2$  около 40 % при 2.0 МПа и 340°C, что почти в три раза выше показателей катализатора того же состава, нанесенного на триклинную модификацию t-ZrO₂. Этот эффект авторы объясняют образованием на поверхности оксидов циркония в восстановительной среде кислородных вакансий, которые усиливают каталитическое действие активной железосодержащей фазы. Количество кислородных вакансий на поверхности m-ZrO₂ значительно больше, чем на поверхности t-ZrO₂.

В сравнительном исследовании Fe-содержащих катализаторов, нанесенных на SiO₂, TiO₂, Al₂O₃, HY и ионообменный NaY показана высокая активность и селективность по отношению к легким олефинам и C₂₊ углеводородам катализаторов, нанесенных на Al₂O₃. Сделано заключение, что Al₂O₃ является лучшим носителем для Fe-содержащего катализатора [134].

Использование комбинированного носителя CeZrO₄ позволяет управлять силой взаимодействия металл-носитель кобальтсодержащих катализаторов, что открывает возможность регулировать селективность превращения CO₂ [165]. Со-содержащие катализаторы, нанесенные на SiO₂, TiO₂, Al₂O₃, исследованы в синтезе углеводородов из CO₂-содержащего синтез-газа в суспензионном реакторе [166]. При одинаковом содержании кобальта (около 20 вес.%) и 220–240 °C, 20 бар, 1000–2000 л/кг_{кат}/ч, H₂/CO/CO₂/ Ar = 57.3/28.4/9.3/5.0. получен ряд активности: Co/SiO₂ > Co/Al₂O₃ > Co/TiO₂.

Углеродные материалы в качестве носителей для катализаторов СФТ в последние годы привлекли внимание, поскольку предполагается, что катализаторы на основе углеродных носителей из-за инертности углерода могут иметь повышенную устойчивость по сравнению с катализаторами на носителе из оксида металла, в которых имеется сильное взаимодействие металлноситель (SMSI). Для нанесения как Fe-, так и Со-катализаторов используют различные модификации углерода – одностенные и многостенные углеродные нанотрубки (УНТ), модифицированные азотом УНТ, мезопористый углерод, расширенный углерод, углеродные нановолокна (УНВ).

Гидрирование СО₂ до короткоцепочечных углеводородов исследовали на Fe-катализаторах, нанесенных на многостенные углеродные нанотрубки (УНТ), функционализированные кислородом и азотом, и на SiO₂. Катализаторы были синтезированы методом сухой пропитки с использованием цитрата аммония-железа в качестве прекурсора [167]. Наночастицы оксида железа, нанесенные на УНТ, функционализированные азотом, легче восстанавливались по сравнению с таковыми на УНТ, функционализированных кислородом, что указывает на промотирующее действие функциональных групп азота. Было обнаружено, что взаимодействие между оксидом железа и SiO₂ намного сильнее ингибирует восстановление до металлического железа. В результате каталитическая активность наночастиц железа, нанесенных на УНТ, в гидрогенизации СО₂ при 360°С, 25 бар и соотношении H₂:CO₂, равном 3, была почти в два раза выше по сравнению с железом, нанесенным на SiO₂. Катализатор Fe/NCNT показал наивысшую селективность по олефинам  $\tilde{C}_2 - C_5 - 11\%$ . Напротив, на катализаторе Fe/SiO₂ в основном образуются парафины. Высокая эффективность Fe-катализаторов, нанесенных на допированные азотом УНТ, показана также в работе [168].

Высокую производительность и устойчивость в реакции гидрирования  $CO_2$  в олефины  $C_{5+}$  показали FeK катализаторы, нанесенные на одностенные УНТ [169]. Селективность по нежелательным CO и CH₄ была очень низкая, а продуктивность по УВ 27.6 мкмоль CO₂/г Fe/c. В течение 120 часов работы не происходило падения активности.

В работе [170] в качестве носителя для Fe-катализаторов был использован мезопористый углерод (МПУ) с размером пор 6,9 нм. Авторы полагают, что активным компонентом исследованных катализаторов в гидрировании  $CO_2$  являются наночастицы оксикарбида Fe. Уникальные физико-химические свойства МПУ способствовали образованию активной карбидной Fe-фазы и быстрой диффузии образующихся углеводородов, что приводило к повышенной конверсии  $CO_2$  и селективности по длинноцепочечным углеводородам. В результате Fe-катализатор на носителе МПУ показал селективность по углеводородам  $C_{5+}$  44,5% при конверсии  $CO_2$  50,6% (300 °C, 2,5 МПа,  $H_2/CO_2 = 3$ ).

Кобальтсодержащие катализаторы, нанесенные на мезопористый углерод, имели лучшие характеристики в синтезе Фишера–Тропша, чем катализаторы на неуглеродных носителях [171]. Структура углеродного носителя влияла на селективность  $C_{5+}$ , распределение углеводородов  $C_{5+}$  и общую активность. Кроме того, установлена положительная связь между соотношением олефинов/парафинов  $C_2$ - $C_4$  и селективностью по  $C_{5+}$ . Высокое содер-

жание олефинов и низкая объемная скорость способствуют производству тяжелых углеводородов.

В работе [172] Fe-Co катализаторы, нанесенные на наноуглерод (NC), получены путем термообработки в азоте при 600°С МОF ZIF-67, пропитанного растворами солей Fe и Co предшественника, при этом ZIF-67 разлагается с образованием наноуглерода. Кроме того, при прокаливании в N₂ образуется сплав Fe-Co, который в ходе реакции превращается в активные компоненты, такие как Fe₃O₄, Fe₅C₂ и Co₂C. Катализатор FeCo/NC-600 проявлял самую высокую селективность по отношению к легким олефинам C₂₌ – C₄₌ – 27%, а конверсия CO₂ могла достигать 37 %. Условия проведения реакции: 320°C, 2 MPa, H₂/CO₂ = 3, объемная скорость = 6240 мл/ч г; продолжительность опыта 32 ч. Наивысшая селективность для легких олефинов может быть достигнута путем комбинации частиц подходящего размера и достаточного количества активных центров карбида железа. Расширенный углерод является не только эффективным носителем для активного компонента – Co, но и обеспечивает высокую теплопроводность катализатора [173].

В работе [174] при исследовании Со-катализатора, нанесенного на углеродные нановолокна (УНВ), показано, что присутствие в синтез-газе CO₂ приводит к образованию преимущественно легких углеводородов. На катализаторе 14 % Со/УНВ получена подробная информация о влиянии соотношения оксидов углерода в исходном сырье на фракционный состав продуктов (табл. 2.2). Авторы считают, что использование в качестве носителя углеродного нановолокна обеспечивает улучшенную производительность по углеводородам из синтез-газа, содержащего CO₂.

	Мольная доля продуктов, %				
Состав сырья, (H ₂ /CO/CO ₂ /N ₂ )	бензин (C7–C10)	керосин (С11–С14)	дизель (C15–C18)	Смазочные материалы (С19–С20)	олефины (C7–C20)
60/30/0/10	4.1	42.9	29.4	4.9	23.6
53/26/10/10	23.8	58.3	11.7	0.8	5.4
53/26/0/20	23.8	45.1	21.7	5.7	3.6
36/18/36/10	40.3	45.3	7.5	0.1	6.8
36/18/0/46	18.4	50.6	24.2	6.3	0.3
60/0/30/10	u.d.l.	u.d.1.	u.d.l.	u.d.l.	u.d.l.

*Таблица 2.2.* Влияние состава синтез-газа на фракционный состав продуктов на катализаторе 14 % Со/УНВ. 523 К, 2МПа, 3000 ч⁻¹, 18 час [174]

u.d.l. - ниже порога чувствительности.

Показатели активности и условия проведения процессов для некоторых составов образцов приведены в таблице 2.3. К сожалению, условия проведения каталитических измерений и характеристики каталитических свойств у разных авторов отличаются, поэтому прямые сравнения не всегда возможны.

Таблица 2.3. Катализаторы, условия проведения реакций гидрирования

# оксидов углерода и производительность и селективность по углеводородам по данным разных авторов

Приведены результаты измерений в проточных реакторах с неподвижным слоем катализатора.

Состав катализатора	Условия процесса	Степень превращения, селек- тивность, производительность	Ссылка
10Fe1K (вес.%)- m-ZrO ₂	340 ⁰ C; 20 атм; GHSV=1200 ч ⁻¹ ; H ₂ /CO ₂ = 4	$X_{CO2} = 40 \%$ $S_{C2 - C4 \text{ one}\phi} = 15 \%$	[158]
Fe-K/Al ₂ O ₃	300 ⁰ C, 10 атм; GHSV=1800 мл/г/ч CO/CO ₂ /H ₂ /Ar = 11/32/52/5	$\begin{array}{l} X_{\rm CO2} = 31,3 \ \%; \\ S_{\rm CH4} = 10.7 \ \%; \\ S_{\rm C2-C4} = 36.3 \ \%; \\ S_{\rm C5-C7} = 17.4 \ \% \end{array}$	[134]
$5\% FeX\% Zn/ZrO_2$ X = 1 ÷ 9	280°C, 1 atm; GHSV=40 000 $u^{-1}$ ; H ₂ /CO ₂ = 2	$X_{CO2} = 99 \div 91 \%;$ $X_{HC} = 1 \div 9 \%$ $8 \div 16$ моль $CO_2/кг/ч$	[135]
FeCuK	300 C; 25 атм; GHSV=5000 мл/г/ч; H ₂ /CO ₂ =3; 70 час	$\begin{array}{l} X_{\rm CO2} = 40 \ \%; \\ S_{\rm CH4} = 10\%; \\ S_{\rm C5+} = 50.7\% \end{array}$	[146]
Fe(K, Ru, Cu)/TiO ₂	300 ⁰ C, p=10 атм, H ₂ /CO ₂ /N ₂ =3:1:0.2, GHSV=1320 ч ⁻¹	$X_{CO2} = 27 \%;$ выход C ₅ - C ₁₅ = 7-9 %; S _{C5-C15} = 35-40 %	[115]
Fe/C	300°С; 20 атм; GHSV=500 ч ⁻¹ H ₂ /CO ₂ = 3;	$X_{CO2} = 44,9 \%;$ Выход CH ₄ = 2,21 г/м ³ ; Выход C ₅₊ = 21.2 г/м ³ Выход = C ₂ - C ₄ = 3,0 г/м ³	[132]
FeMn/C	300°C; 20 атм; GHSV=500 ч ^{-1;} H ₂ /CO ₂ = 3;	$X_{CO2} = 46,9 \%;$ Выход CH ₄ = 10,1 г/м ³ ; Выход C ₅₊ = 34.8 г/м ³ Выход =C ₂ - C ₄ = 12,2 г/м ³	[132]
FeCo	$320^{\circ}$ С; 30 атм; CO ₂ /H ₂ /N ₂ = 21/63/16 GHSV 7200 ч ⁻¹ Устойчив более 100 час	$X_{CO2} = 56.7 \%;$ $S_{CH4} = 32 \%$ $S_{C2 +} = 65 \%$ Выход = $C_2 - C_4 = 0.49$ мкм/г/с	[142]
FeCoNa		$X_{CO2} = 42 \%;$ $S_{CH4} = 20 \%$ $S_{C2 +} = 70 \%$ Выход = $C_2 - C_4 = 2.88$ мкм/г/с	
FeCo/NC	320 ⁰ C, 2 MPa, H ₂ /CO ₂ = 3, GHSV=500 ч ⁻¹ 6240 ч ⁻¹ ; время опыта 32 ч	$X_{CO2} = 37\%;$ $C_{2=} - C_{4=} - 27\%$	[172]
3%Rb/Fe ₃ O ₄	300 ⁰ C, 5 атм; H ₂ /CO ₂ = 3, GHSV = 2500 мл/г/ч	$X_{CO2} = 39,7 \%;$ $S_{C2-C4 \text{ one}\phi} = 47,4\%$	[150]
Fe/MPC (мезопори- стый углерод)	300°С, 25 атм, H ₂ /CO ₂ = 3 GHSV ?	$X_{CO2} = 50,3 \%;$ $S_{C5+} = 44,5\%$	[170]

FeK/SWNT (одно- стенные углеродные нанотрубки)	340°C, 20 atm; H ₂ /CO ₂ = 3; GHSV = 9000 ч ⁻¹	$X_{CO2} = 62,7 \%$ Выход =C ₅₊₌ 27.6 мкмоль CO ₂ /гFe/c	[169]
(Na,Mn)Co@CoO _x / Со ₂ С ядро-оболочка	270 ⁰ C; 40 атм; H ₂ /CO ₂ = 3; GHSV = 4000 мл/г/ч	$\begin{array}{l} X_{CO2} = 64,3\% \\ S_{C5^+} = 21,1\% \end{array}$	[153]
Co ⁰ /TO ₂	250°С; 20 атм; CO:CO ₂ = 1:2	X _{CO2} = 39% Выход С ₂₊ = 104 ммоль/ч _/ г	[152]
10%Co/MIL-53(Al)	$340^{0}$ C, 30 атм: H ₂ /CO ₂ = 2.7; GHSV = 900 ч ⁻¹	X _{CO2} = 37.5 %; Выход С ₅₊ = 7.8 %	[116]
14% Со/УНВ	250°C, 20 атм, H ₂ /CO/CO ₂ /N ₂ = 36/18/36/10; GHSV = 3000 $u^{-1}$	$X_{CO2}$ =76,4; выход C ₅₊ = 28,7 %; S _{C5+} = 37.5	[174]

# Заключение

У технологий превращения диоксида углерода в углеводороды есть перспективы. Однако большинство рассматриваемых до сих пор вариантов все еще находятся на стадии разработки в лабораторных масштабах. Основная задача исследователей – сделать процесс энергетически эффективным. Все известные методы получения углеводородов, даже в лабораторных условиях, потребляют значительно больше энергии, чем могут дать полученные продукты [175]. Проблемой остается создание активных, селективных и устойчивых катализаторов, годных для промышленного внедрения. Что касается основных свойств катализаторов и процессов превращения CO₂ в углеводороды, исследуемых разными коллективами авторов, можно сделать следующие обобщения:

1. Со-содержащие катализаторы не эффективны в синтезе высших углеводородов из CO₂ из-за их низкой активности в реакции обратной паровой конверсии CO (RWGS) и высокой скорости реакции метанирования CO₂.

2. Fe-содержащие катализаторы обеспечивают образование коротких олефинов. Модифицирование добавками щелочных, щелочноземельных и редкоземельных металлов позволяет регулировать направление превращения CO₂-содержащего синтез-газа и фракционный состав продуктов в сторону преобладания длинноцепочечных углеводородов.

3. Состав продуктов можно регулировать путем варьирования пористой структуры носителя, состава синтез-газа, времени контакта.

# 2.2.4. Получение высших спиртов (С2+)

Подробный анализ термодинамических особенностей синтеза этанола из CO₂-содержащего синтез-газа выполнен в [176]. Показано, что низкая температура и высокое давление способствуют повышению степени превращения CO₂ и/или CO и повышают селективность по этанолу. Оптимальное соотношение H₂/CO₂ составляет 3.0–5.0, в то время как при гидрировании CO оптимальное соотношение H₂/CO составляет 0.5–2.0. Для эффективного синтеза спиртов C₂₊ необходимы оптимизированные катализаторы, обеспечивающие увеличение кинетического барьера реакций образования

углеводородов и снижение барьера реакций образования спиртов и роста углеродной цепи. В качестве перспективных в синтезе высших спиртов рассматриваются катализаторы на основе благородных металлов, модифицированные катализаторы на основе кобальта, модифицированные катализаторы на основе модифицированные катализаторы на основе молибдена, промотированные и нанесенные на носители [177, 178]. Считается, что медные центры Cu⁺ катализируют превращение CO₂ в этанол, но они нестабильны в условиях реакции.

В таблице 2.4 представлены составы катализаторов, условия процессов и достигнутые показатели активности, селективности и производительности в синтезе высших спиртов и СО₂-синтез-газа.

Катализатор	Условия	Степень превращения,	Выход высших	Ссылка
I		селективность, %	спиртов	
PdGaCuZnAlK- CuFeAlK	330 ⁰ C, 8 МПа, H ₂ /CO ₂ =3	$X_{CO2} = 47,0; S_{ROH} = 19,1$	8,98 %	[179]
K/CuZn	350 ⁰ С, 6 МПа, H ₂ /CO ₂ =3	$X_{CO2} = 32.4; S_{ROH} = 11.8$	72.4 мг/мл/ч	[180]
K/Cu-Zn-Fe-Zr	320 ⁰ С, 3 МПа, H ₂ /CO ₂ =3	$X_{CO2} = 25.5; S_{ROH} = 23.3$	2,55 ммоль/мл/час	[181]
K-Cu-Fe-Zn	300 ⁰ С, 7 МПа, H ₂ /CO ₂ =3	$X_{CO2} = 44.2; S_{ROH} = 21.5$	2.4 ммоль/г/ч	[182]
Fe/K/CuZn	300 ⁰ С, 6 МПа, H ₂ /CO ₂ =3			[183]
K-Cu-Zn	350 ⁰ С, 6 МПа, H ₂ /CO ₂ =3	$X_{CO2} = 27.2; S_{ROH} = 7.6$	7.3 мг/мл/ч	[184]
Cs-Cu-Fe-Zn	330 ⁰ C, 5 МПа, H ₂ /CO ₂ =3	$X_{CO2} = 36.3; S_{ROH} = 21.7$	1.47/ммоль/г/ч	[185]
Cu/NaBeta	300 ⁰ C, 2.1 МПа, H ₂ /CO ₂ =3	$X_{CO2} = 18.0; S_{ROH} = 79.0$	8.65 ммоль/г/ч	[186]
CeCu/ZrMOF	100 ⁰ С, 2 МПа, H ₂ /CO ₂ =3	X _{CO2} = 96.0	87.9 ммоль/г/ч	[187]
Cu-Ru-MOF	150 ⁰ С; 2 МПа; H ₂ /CO ₂ =3	$X_{CO2} = 0,7; S_{ROH} > 99$	9,65 ммоль/ гCu/ч	[188]
K/FeIn/CeZrO ₂	300 ⁰ С, 10 МПа, H ₂ /CO ₂ =3	$X_{CO2} = 29.6; S_{ROH} = 28.7$	8.5 %	[189]
$LaCo_{1-x}Ga_xO_3$ $X = 0.3$	240°C, 3 MПа, H ₂ /CO = 3, GHSW = 3000 x ⁻¹	$X_{CO2} = 9.8 \%, S_{ROH} = 74.7 \%$	EtOH = 88.1 %; MeOH = 11.9 %	[190]
Мо-Со-К	320 ⁰ С, 5 МПа, H ₂ /CO ₂ =3	$X_{CO2} = 8,1; S_{ROH} = 4,8$	0,39 %	[191]
Mo ₂ C CoMo ₂ C	200 ⁰ С, 4 МПа, H ₂ /CO ₂ =3	$W_{CO2}$ , мкмоль/м ² /c = 55 $W_{CO2}$ , мкмоль/м ² /c = 86	$S_{EtOH} = 16\%,$ $S_{EtOH} = 25\%$	[192]

# Таблица 2.4. Катализаторы, условия процессов и достигнутые показатели активности, селективности и производительности в синтезе высших спиртов и СО₂-синтез-газа

#### Заключение

Несмотря на то что прошло почти 40 лет с момента появления первого сообщения о гидрировании  $CO_2$  в высшие спирты, дальнейшим систематическим исследованиям препятствуют низкая активность и селективность большинства гетерогенных катализаторов. По сравнению с гидрированием  $CO_2$  до метанола, синтез спиртов  $C_{2+}$  является более сложной реакцией изза необходимости образования связи С–С в поверхностных промежуточных соединениях перед их дальнейшим гидрированием и десорбцией.

Катализаторы на основе Rh хорошо известны для гидрирования  $CO_2$  до этанола в реакторах с неподвижным слоем, они обладают высокой селективностью и активностью. Тем не менее ценность получаемого этанола невысока, поэтому применение катализаторов на основе благородных металлов экономически не оправдано.

Относительно недорогие модифицированные катализаторы на основе кобальта и модифицированные катализаторы на основе меди, как правило, имеют низкую селективность по высшим спиртам. В случае катализаторов на основе кобальта происходит образование значительного количества метана, имеющего еще меньшую ценность. Основным побочным продуктом модифицированных катализаторов на основе Cu и CuFe являются углеводороды  $C_{2+}$ , более ценные, чем метан. Существенным недостатком Cu и Co катализаторов является их плохая стабильность, что делает их практически малоприменимыми в настоящее время.

Вероятно, перспективным направлением для решения проблемы синтеза высших спиртов из  $CO_2$  гетерогенно-каталитическим методом является проведение фундаментальных исследований механизма реакций, исследования роли щелочных промоторов. Результаты этих исследований могут поспособствовать разработке оптимального катализатора с тонким балансом электронных и геометрических свойств поверхностных активных центров.

# 2.2.5. Получение метанола и ДМЭ

# Термодинамика синтеза метанола и ДМЭ из СО2

Термодинамика синтеза метанола из CO₂-синтез-газа подробно описана в [193]. Из представленных на рисунке 2.4 зависимостей видно, что синтез метанола из CO₂ выгодно проводить при повышенным давлении и невысо-ких температурах.

Синтез диметилового эфира из  $\mathrm{CO}_2$  и  $\mathrm{H}_2$  происходит по четырем реакциям:

Синтез метанола из СО ₂	$CO_2 + 3H_2 \leftrightarrow CH_3OH + H_2O$	(17)
Синтез метанола из СО:	$\mathrm{CO} + 2\mathrm{H}_2 \leftrightarrow \mathrm{CH}_3\mathrm{OH}$	(18)
Паровая конверсия СО:	$\mathrm{CO} + \mathrm{H_2O} \leftrightarrow \mathrm{CO_2} + \mathrm{H_2}$	(19)
Дегидрирование метанола:	$2CH_3OH \leftrightarrow CH_3OCH_3 + H_2O$	(20)



Рис. 2.4 Равновесные степени превращения  $CO_2$  и селективность по метанолу при различных температурах и соотношении  $H_2/CO_2 = 3/1$  и 10/1. (а) 10 атм, (б) 30 атм, (в) 100 атм, (г) 200 атм, (д) 300 атм, (е) 400 атм, (ж) 500 атм [193]

Получение диметилового эфира из синтез-газа может быть реализовано как в двухстадийном варианте С-Г  $\rightarrow$  метанол  $\rightarrow$  ДМЭ, так и в одностадийном, основанном на прямом синтезе ДМЭ из синтез-газа, в том числе обогащенного СО₂, с использованием бифункционального катализатора. Каждый из вариантов переработки СО₂ в ДМЭ имеет свои достоинства и недостатки. Основные характеристики процессов представлены в таблице 2.5 [194].

Таблица 2.5. Сопоставление основных характеристик одностадийного и двухстадийного процессов переработки СО₂ в ДМЭ [194]

Одностадийное превращение		Двухстадийное превращение		
Достоинства	Недостатки	Достоинства	Недостатки	
Высокая конверсия CO ₂ за один проход	ДМЭ содержит примеси	ДМЭ более высокой чистоты	Конверсия CO ₂ ниже	
Только один реактор	Необходим контроль образования воды	Нет проблем с водой	Два реактора	
Меньшее количество оборудования			Большее количество оборудования	
Более низкие капиталь- ные затраты (САРЕХ &OPEX)			Более высокие капиталь- ные затраты (САРЕХ &OPEX)	

#### Получение, хранение и применение водорода

На рис. 2.5 приведено сравнение достижимых равновесных превращений  $CO_2$  в ДМЭ в одностадийном (а) и двухстадийном процессах (b) в зависимости от температуры и давления [195, 196]. Видно, что достижимые равновесные превращения  $CO_2$  в одностадийном процессе выше, чем в двухстадийном.



Рис. 2.5. Зависимость равновесного превращения CO₂ в одностадийном (а) и двухстадийном (б) процессах синтеза ДМЭ от температуры и давления [196]

Проведенное в работе [197] сравнение термодинамических характеристик одно- и двухстадийного процессов получения ДМЭ из  $CO_2$  показало, что (1) введение в реакционную смесь  $CO_2$  подавляет превращение CO в метанол, но общий выход метанола возрастает; (2) проведение одностадийного синтеза выгоднее, чем двухстадийного; (3) повышение отношения  $CO_2$  / CO приводит к уменьшению степени превращения  $CO_2$ , но расход  $CO_2$  при этом возрастает.

Большинство экспертов и исследователей предпочитают одностадийный вариант. Далее будут рассматриваться бифункциональные катализаторы для одностадийного процесса.

# Катализаторы синтеза метанола и ДМЭ из СО₂-содержащего синтез-газа

#### Синтез метанола

В синтезе метанола как из CO, так и из CO₂ наиболее активны CuZnO катализаторы. Вторыми по интенсивности исследований в синтезе метанола являются катализаторы Cu/ZrO₂, которые уже больше 20 лет исследуются как в синтезе из CO, так и из CO₂ [198–200]. Причем многими авторами показано, что для переработки CO₂-обогащенного синтез-газа в метанол более эффективны не CuZnAl/Cr [201], а CuZnZr катализаторы [202]. Продолжаются исследования, направленные на повышение их производительности и устойчивости [203, 204]. Как показано в обзоре [205], важно обеспечить оптимальную силу взаимодействия активный металл-носитель (SMSI), поскольку оно определяет каталитические свойства в отношении гидрирования CO₂ в метанол. Показано положительное влияние промотирования ионами Ga и Zr на каталитические свойства CuZnAl оксидных катализаторов в синтезе ДМЭ [206]. Sugawa et al. [207] предложили следующий ряд активности металлов в образовании метанола из СО₂-содержащего синтез-газа :

$$Cu >> Co = Pd = Re > Ni > Fe >> Ru = Pt > Os > Ir = Ag = Rh > Au$$

В последние годы появились публикации, свидетельствующие о высокой активности катализаторов, нанесенных на  $In_2O_3 - Cu/In_2O_3$  [208], Co/In_2O_3 [209], Rh//In_2O_3-ZrO_2 [210]. Однако из-за дороговизны соединений индия с практической точки зрения катализатор на основе Cu-ZnO останется эталоном для превращения CO₂ в метанол из-за его высокой активности, селективности и стабильности.

Существенным недостатком Си-содержащих катализаторов является их высокая чувствительность к каталитическим ядам и перегревам в реакционной среде. Поэтому продолжаются поиски не содержащих медь составов. Большой интерес представляет работа [211], в которой показано, что ZnO-ZrO₂ катализатор при высокой активности и селективности образования метанола из CO₂ высокоустойчив к воздействию соединений серы: присутствие в реакционном газе до 50 ppm SO₂ и H₂S в течение 500 часов не приводило к дезактивации. Катализатор ZnO-ZrO₂ имеет повышенную термическую устойчивость – до 400°С.

#### Дегидратация метанола

В качестве дегидратирующего компонента бифункционального катализатора синтеза ДМЭ обычно применяют  $Al_2O_3$ , цеолиты, гетерополисоединения, ионообменные смолы. Не до конца изученным фактором является необходимая степень взаимодействия двух катализаторов, поскольку выход ДМЭ падает, когда активные центры синтеза и дегидратации метанола расположены слишком тесно. Кроме того, основной причиной дезактивации катализатора является образование кокса, особенно при длительной эксплуатации. В таких случаях для восстановления активности дегидратирующей компоненты потребуется высокотемпературная реактивация для выжигания кокса. Однако такая обработка может разрушить катализатор синтеза метанола, поэтому необходима разработка водо- и коксостойких катализаторов дегидратации метанола. Поскольку в реакции синтеза ДМЭ образуется вода, следует учитывать устойчивость к воде дегидратирующего компонента. Полагают, что устойчивость цеолита выше, чем  $Al_2O_3$ [212, 213].

Применяемые цеолиты и их структурные свойства детально обсуждаются в обзоре [214]. Обычно используют ZSM-5, морденит, ферриерит. Исследуются и другие типы цеолитов с отличающимся отношением Si/Al. Например, в работе группы F. Frusteri [215] цеолит типа MFI показал хорошие дегидратирующие свойства. Однако мнения исследователей сходятся на том, что H-ZSM-5 является самым эффективным дегидратирующим компонентом как высокоактивный, широко доступный, водостойкий катализатор.

В работе [216] в качестве дегидратирующего компонента успешно использовали фосфорвольфрамовую гетерополикислоту  $H_3 PW_{12}O_{40}$ .

Детальный обзор возможных составов бифункциональных катализаторов, влияния силы кислотных и основных центров на их свойства, выполненный в работе [ccxvii], позволил заключить, что более высокую активность в отношении дегидратации метанола имеют катализаторы, в которых преобладают Бренстедовские кислотные центры (цеолит и Al-MCM-41). Лучшими катализаторами, содержащими только Льюисовские центры, оказались образцы с центрами средней силы (например,  $Ti_{0,77}Zr_{0,23}O_2$ ). В свете вышеизложенного Al-MCM-41 и  $TiO_2$ -ZrO₂ оказались наиболее перспективными мезоструктурными катализаторами дегидратации с точки зрения селективности по отношению к ДМЭ.

# Бифункциональные/гибридные катализаторы для одностадийного процесса синтеза ДМЭ из СО₂

К настоящему времени показано, что производительность по ДМЭ зависит от нескольких характеристик катализатора, связанных не только с фазой металла, ответственной за активацию/гидрирование СО₂, но также и со специфическими свойствами цеолита или другого дегидратирующего компонента (например, топологией, пористостью, площадью удельной поверхности, кислотностью, взаимодействием с активными металлами, распределением металлических частиц), влияющими на активность и стабильность бифункциональных гетерогенных катализаторов. Сложность при создании катализаторов для прямого процесса гидрирования CO₂ → ДМЭ состоит в правильном сочетании металлической и кислотной составляющих в одном бифункциональном/гибридном катализаторе, в оптимальном соотношении их количеств и в управляемом взаимодействии. В многочисленных обзорах обсуждается эта проблема, см., например, [193, 218-222]. Металлическая составляющая необходима для активации и превращения стабильной молекулы СО₂, кислотный катализатор дегидратирует метанол в ДМЭ.

Делаются попытки путем модифицирования Сu-содержащих катализаторов замедлить скорость превращения CO₂ в CO. Так, в работе [223] показано, что введение Pd существенно тормозит образование CO при синтезе ДМЭ из CO₂/H₂ на CuZnAlZr-HZSM-5 катализаторе. Другие исследователи модифицируют свойства катализаторов таким образом, чтобы превращать CO₂ в CO по реакции обратной паровой конверсии и избежать глубокого гидрирования CO₂ в метан [224].

Важность способа смешения двух компонентов бифункционального катализатора показана в работе [216]. Метод смешения-прессования обеспечивал более тесный контакт между частицами двух катализаторов – Cu-ZnO(Al) и  $H_3PW_{12}O_{40}$ , нанесенного на TiO₂. В этом случае выход ДМЭ в единицу времени был существенно ниже, чем при использовании менее жесткого метода смешения бифункционального катализатора: 19.4 против 205–335 µмоль/мин г кат.

В группе проф. А. Ходакова в Университете г. Лилля исследованы серии бифункциональных катализаторов на основе SAPO-34 [225] и цеолита HZSM-5 [226]. В работе [225] исследована корреляция структуры и каталитических свойств бифункциональных гибридных Cu-Zn-SAPO-34 катали-
заторов в прямом синтезе диметилового эфира путем гидрирования СО2. Катализаторы были приготовлены нанесением на оксиды алюминия, циркония и церия. Дисперсность металлической меди и степень превращения  $CO_2$  были наиболее высокими на образцах, нанесенных на  $Al_2O_3$  и ZrO₂. Авторы приходят к выводу, что скорость гидрирования СО2 определяется в основном дисперсностью металлической меди и в меньшей степени зависит от концентрации Бренстедовских кислотных центров. Из-за невысокой активности в реакции обратной паровой конверсии СО катализатора, нанесенного на Al₂O₃, выход ДМЭ на нем был самым высоким по сравнению с нанесенными на ZrO₂ и CeO₂. В работе [226] исследована серия гибридных катализаторов, которые представляли собой наночастицы Cu-Pd, нанесенные на Al₂O₃ и смешанные с цеолитом HZSM-5. Активные медные центры показали более высокую активность в гидрировании СО₂ по сравнению с центрами Pd. Биметаллические катализаторы с низким содержанием палладия оказались особенно предпочтительными в прямом синтезе диметилового эфира, поскольку образования побочных продуктов - метана и этана – практически не происходило, а селективность в образовании ДМЭ значительно возрастала по сравнению с Си-катализатором. Присутствие небольшого количества палладия существенно улучшало восстанавливаемость и дисперсность меди. Из-за миграции невосстановленных в ходе восстановительной активации ионов меди в каналы цеолита происходило некоторое уменьшение кислотности Бренстедовских центров. Количество кислотных Бренстедовских центров в гибридных катализаторах мало влияло на дегидратацию метанола в ДМЭ.

Ту же идею использования механической смеси двух типов катализаторов развивают китайские исследователи [212]. Бифункциональный катализатор CuO-ZnO-Al₂O₃-ZrO₂ (12:6:1:1; соосажденный) + HZSM-5, полученный механическим смешением, показал высокую активность в синтезе ДМЭ по реакции гидрирования CO₂. Показано, что на активность влияют температура, давление, объемная скорость реакционной смеси. В оптимальных условиях достигнута степень превращения CO₂ 31%, выходы ДМЭ и метанола 0,212 и 0,059, соответственно. Моделирование процесса гидрирования CO₂ показало, что повышение выхода ДМЭ может быть достигнуто путем рециркуляции CO, при этом получается продукт, не содержащий CO.

В работе [227] в качестве дегидрирующей составляющей был использован цеолит типа ферриерита H-FER 20 (FER) производства компании Zeolyst International с отношением Si/Al = 20. Для реакционного газа, обогащенного CO₂ (CO₂/CO_x = 0.9), оптимальное объемное отношение катализаторов CuO/ZnO/ZrO₂:H-FER 20 в кинетической области -1.5/8.5 vol%. Экстраполяция на основе новой модели работы промышленного слоя показывает оптимальную объемную долю H-FER 20 ниже 5%, что обеспечивает конверсию CO_x около 47 % при селективности по ДМЭ около 88%. Ранее этот тип цеолита был признан лучшим в работе F. Frusteri [228].

Некоторые исследовательские группы предлагают необычные формы организации катализаторной гранулы. Китайские ученые в работе [229] провели исследование прямого синтеза ДМЭ на капсулированном катализаторе, ядро которого представляет собой соосажденный CuO/ZnO/Al₂O₃ катализатор миллиметрового размера, покрытый аморфной SiO₂-Al₂O₃ – мембраной, модифицированной металлами. Катализатор соосажденный мочевиной показал отличные свойства в синтезе ДМЭ: превращение CO₂ достигало 47% с селективностью по ДМЭ 42 % и выходом ДМЭ 20%. Условия реакции: давление 3.0 MPa, объемная скорость (SV) 1800 мл/г/ч, объемное отношение H₂/CO₂= 3/1, температура 266⁰C.

Интересные каталитические свойства имеет Cu-Mo-HZSM-5 оксидный катализатор, полученный методом импрегнирования [230]. Показано, что введение молибдена (Mo/Cu = 1/2 вес.) существенно увеличивает каталитическую активность. Достигнута селективность по ДМЭ 70% при давлении 2.0 MPa, температуре 220-240°C, GHSV = 1500 h–1, H₂/CO₂ = 3/1.

В публикациях российских ученых рассматривается и моделируется послойная загрузка в промышленном реакторе катализаторов синтеза метанола и дегидратации метанола. В работе [231] показано, что трехслойная загрузка с однородным механическим смешением катализаторов CuZn0 и Al₂O₃ в каждом слое существенно эффективнее, чем послойная раздельная загрузка катализаторного слоя. При этом наиболее высокие значения выхода ДМЭ достигаются при температурах 250-285 °С при давлении 50 атм. Моделирование послойной загрузки катализаторов синтеза метанола и дегидрирующего катализатора выполнено в работе [232]. Расчет проведен для синтез-газа, обогащенного СО₂ (8%) для реактора под давлением 30 атм. Оптимизирована последовательность расположения слоев катализаторов в аппарате. Самый высокий выход ДМЭ, согласно выбранной модели, обеспечивается при трехслойной загрузке: 1 – катализатор синтеза метанола, 2 – смесь катализаторов; 3 – дегидратирующий катализатор. В зависимости от доли дегидратирующего катализатора расчетная производительность по ДМЭ изменяется от 7 до 1 т/м³/ч, при возрастании доли от 0.1 до 0.4. В работе [233] исследован гибридный катализатор CuZnA1 – Al₂O₃ в синтезе ДМЭ из обогащенного азотом синтез-газа. Показана перспективность такого процесса. Получена селективность образования ДМЭ не ниже 66%, максимальная производительность по ДМЭ 340 л·(кг кат·ч)⁻¹.

В таблице 2.6. представлены составы катализаторов, условия реакций и достигнутые разными авторами показатели активности в прямом синтезе ДМЭ на бифункциональных/гибридных катализаторах.

С технологической точки зрения давление 30 атмосфер обеспечивает оптимальный компромисс между степенью превращения CO₂ и стоимостью эксплуатации процесса. В то же время из-за термодинамических ограничений для достижения селективности по ДМЭ 90 % температура реакции не должна быть выше 200°С [234].

Катализатор, метод приготовления	Условия процесса гидрирования CO ₂	Степень превращения СО ₂ , %	Селективность ДМЭ, %	Выход ДМЭ, µмоль /г ч	Ссылка
Cu-Zn-Al / SAPO-34	H ₂ /CO ₂ = 3; 10 атм 260°С 240°С 220°С	19,8 14,5 13,1	54,5 52,0 51,0	0,78 0,50 0,83	[225]
CuAl / HZSM-5 PdAl / HZSM-5 2PdCuAl / HZSM-5 4PdCuAl / HZSM-5 6PdCuAl / HZSM-5	$H_2/CO_2 = 3;$ 20 atm; 260°C; 3000 $y^{-1}$	17.3 15.9 11.3 2.7 13.9	3,4 0,5 11,8 29,8 3,4	0.149 0.019 0.333 0.200 0.118	[226]
СuO/ZnO/Al2O3- SiO ₂ -Al ₂ O ₃ – мембрана	H ₂ /CO ₂ = 3 30 атм; 266 ⁰ С	47	42	20%	[229]
Cu-Mo-HZSM-5 (Mo/Cu = 1/2 Bec.)	$H_2/CO_2 = 3;$ 20 atm, 220-240°C, GHSV = 1500 ч ⁻¹	8–12%	69–77	Нет данных	[230]

# Таблица 2.6. Состав бифункциональных катализаторов, условия процесса и каталитические свойства в прямом синтезе ДМЭ из СО₂ по данным разных авторов

# Заключение

Хотя основные усилия исследователей направлены на разработку высокоактивных, селективных и устойчивых катализаторов синтеза метанола, при разработке технологии получения метанола путем гидрирования  $CO_2$  следует учитывать термодинамику реакции. Высокие степени превращения и 100% селективность при стехиометрическом отношении  $H_2/CO_2$  достигаются при низких температурах (ниже 230°C и высоком давлении (100–200 атм).

Себестоимость метанола, произведенного путем гидрирования  $CO_2$  примерно в 2–2,5 раза выше себестоимости метанола, полученного традиционным способом. Тем не менее в 2012 году в Исландии введен в эксплуатацию завод George Olah, производящий метанол из  $CO_2$ . В настоящее время завод производит около 5 миллионов литров метанола в год, что составляет 0.005 % от мирового производства метанола. При этом улавливается и преобразуется до 5600 тонн  $CO_2$  в год [175].

Предпочтительным способом проведения синтеза ДМЭ из CO₂-обогащенного газа является одностадийный.

Проведенные в последние годы исследования показали, что в состав оптимального бифункционального катализатора синтеза ДМЭ входит (1) Сисодержащий катализатор синтеза метанола, Cu-Zn-Al, Cu-Zn-Zr и (2) дегидратирующий компонент – цеолиты, Al₂O₃, гетерополисоединения.

# Список литературы

1. Olajire A.A. CO₂ capture and separation technologies for end-of-pipe applications – a review // Energy. 2010. V. 35. N 6. P. 2610-2628. https://doi.org/10.1016/j. energy.2010.02.030

2. *Mukherjee A., Okolie J.A., Abdelrasoul A., Niu C., Dalai A.K.* Review of postcombustion carbon dioxide capture technologies using activated carbon // J. Environ. Sci. 2019. V. 83. P. 46-63. https://doi.org/10.1016/j.jes.2019.03.014

3. Hornbostel M.D., Bao J.E., Krishnan G., Nagar A., Jayaweera I., Kobayashi T., Sanjurjo A., Sweeney J., Carruthers D., Petruska M.A., Dubois L. Characteristics of an advanced carbon sorbent for CO₂ capture // Carbon. 2013. V. 56. P. 77–85. https://doi. org/10.1016/j.carbon.2012.12.082

4. *Modak A., Jana S.* Advancement in porous adsorbents for post-combustion CO₂ capture // Micropor. Mesopor. Mater. 2019. V. 276. P. 107-132. https://doi.org/10.1016/j. micromeso.2018.09.018

5. *Chen Z.H., Deng S.B., Wei H.R., Wang B., Huang J., Yu G.* Activated carbons and amine-modified materials for carbon dioxide capture – a review // Front. Environ. Sci. Eng. 2013. V. 7. P. 326–340. https://doi.org/10.1007/s11783-013-0510-7

6. *Lai J.Y., Ngu L.H., Hashim S.S.* A review of CO₂ adsorbents performance for different carbon capture technology processes conditions // Greenhouse Gas. Sci.Technol. 2021. V. 11. N 5. P. 1076-1117. https://doi.org/10.1002/ghg.2112

7. van der Giesen C., Kleijn R., Kramer G.J. Energy and climate impacts of producing synthetic hydrocarbon fuels from CO₂ // Environ.Sci. Technol. 2014. V. 48. P. 7111-7121. https://doi.org/10.1021/es500191g

8. Schäppi R., Rutz D., Dähler F., Muroyama A., Haueter, Lilliestam J., Patt A., Furler P., Steinfeld A. Drop-in fuels from sunlight and air // Nature. 2022. V. 601. P. 63. https://doi.org/10.1038/s41586-021-04174-y.

9. Goeppert A., Czaun M., Prakash G.K.S., Olah G.A. Air as the renewable carbon source of the future: an overview of CO₂ capture from the atmosphere // Energy Environ. Sci. 2012. V. 5. P. 7833-7853. https://doi.org/10.1039/C2EE21586A

10. Yaumi A.L., Bakar M.A., Hameed B.H. Recent advances in functionalized composite solid materials for carbon dioxide capture // Energy. 2017. V. 124, P. 461–480. https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.02.053

11. *Choi S., Drese J.H., Jones C.W.* Adsorbent materials for carbon dioxide capture from large anthropogenic point sources // ChemSusChem. 2009. V. 2. N 9. P. 796–854. https://doi.org/10.1002/cssc.200900036

12. *Chen X.Y., Vinh-Thang H., Ramirez A.A., Rodrigue D., Kaliaguine S.* Membrane gas separation technologies for biogas upgrading // RSC Advances. 2015. V. 5. N 31. P. 24399-24448. https://doi.org/10.1039/C5RA00666J

13. Ширинкина Е.С., Слюсарь Н.Н., Коротаев В.Н. Улавливание СО₂ от стационарных источников с последующей закачкой в подземные горизонты: обзор современных технологических решений // Экология и промышленность России. 2021. Т. 25. N 10. C. 64-71. https://doi.org/10.18412/1816-0395-2021-10-64-71

14. Fu L., Ren Z., Si W., Ma Q., Huang W., Liao K., Huang Z., Wang Y., Li J., Xu P. Review article. Research progress on CO₂ capture and utilization technology // J. CO₂ Util. 2022. V.66. P. 1022060. https://doi.org/10.1016/j.jcou.2022.102260

15. Song C., Liu Q., Deng S., Li H., Kitamura Y. Cryogenic-based CO₂ capture technologies: State-of-the-art developments and current challenges. Renew. Sust. Energy Rev. 2019. V. 101, P. 265-278. https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.11.018

16. *Cann D., Font-Palma C., Willson P.* Experimental analysis of CO₂ frost front behaviour in moving packed beds for cryogenic CO₂ capture // Int. J. Greenhouse Gas Control. 2021. V. 107. A. 103291. https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2021.103291

17. *Pandey P., Chauhan R.S.* Membranes for gas separation // Prog. Polymer Sci. 2001. V. 26. N. 6. P. 853-893. https://doi.org/10.1016/S0079-6700(01)00009-0

18. *Basile A., Favvas E.P.* Current Trends and Future Developments on (Bio-) Membranes: Carbon Dioxide Separation. Capture by Using Membranes. Elsevier. 2018. 644 p.

19. Norahim N., Yaisanga P., Faungnawakij K., Charinpanitkul T., Klaysom C. Recent membrane developments for CO₂ separation and capture // Chem. Eng. Tech. 2018. V. 41. N 2. P. 211–223. https://doi.org/10.1002/ceat.201700406

20. Привалова Е.И., Мяки-Арвела П., Мурзин Д.Ю., Миккола Ю.П. Поглощение CO₂: традиционные подходы и современные методы, основанные на использовании ионных жидкостей // Успехи химии. 2012. Т. 81. N 5. C. 435-457.

21. Wang J., Huang L., Yang R., Zhang Z., Wu J., Gao Y., Wang Q., O'Hare D., Zhong Z. Recent advances in solid sorbents for CO₂ capture and new development trends // Energy Environ. Sci. 2014. V. 7. N 11. P. 3478–3518. https://doi.org/10.1039/C4EE01647E

22. Sanz-Perez E.S., Murdock C.R., Didas S.A., Jones C.W. Direct capture of CO₂ from ambient air // Chem. Rev. 2016. V. 116. N 19. P. 11840-11876. https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00173

23. Фенелонов В.Б. Введение в физическую химию формирования супермолекулярной структуры адсорбентов и катализаторов. Новосибирск: СО РАН. 2004. 442 с.

24. Gonzalez-Olmos R., Gutierrez-Ortega A., Sempere J., Nomen R. Zeolite versus carbon adsorbents in carbon capture: A comparison from an operational and life cycle perspective // J. CO₂ Utilization. 2022. V. 55. A. 101791. https://doi.org/10.1016/j. jcou.2021.101791

25. Жданов С.П., Хвощев С.С., Самулевич Н.Н. Синтетические цеолиты. М.: Химия. 1981. 261 с.

26. Jacobs P.A., van Cauwelaert F.H., Vansant E.F. Surface probing of synthetic faujasites by adsorption of carbon dioxide. Part 1. – Infra-red study of carbon dioxide adsorbed on Na-Ca-Y and Na-Mg-Y zeolites // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1: Physical Chemistry in Condensed Phases. 1973. V. 69. P. 1056 –1068. https://doi.org/10.1039/F19736901056

27. *Фенелонов В.Б.* Пористый углерод. Новосибирск: Институт катализа СО РАН. 1995. 518 с.

28. Рамм В. М. Адсорбция газов. М.: Химия. 2009. 656 с.

29. Lee K.B., Beaver M.G., Caram H.S., Sircar S. Reversible chemisorbents for carbon dioxide and their potential applications. Ind. Eng. Chem. Res. 2008. V. 47. N 21. P. 8048-8062. https://doi.org/10.1021/ie800795y

30. Park S.H., Lee S.J., Lee J.W., Chun S.N., Lee J.B. The quantitative evaluation of two-stage pre-combustion  $CO_2$  capture processes using the physical solvents with various design parameters// Energy. 2015. V. 81. P. 47-55. https://doi.org/10.1016/j.energy.2014.10.055

31. Гладышев Н.Ф., Гладышева Т.В., Путин Б.В., Путин С.Б. Известковые поглотители нового поколения. М.: Издательский дом «Спектр», 2012. 136 с.

32. *Park S., Song HJ., Lee MG, Park J.* Screening test for aqueous solvents used in CO₂ capture: K₂CO₃ used with twelve different rate promoters // Korean J. Chem. Eng. 2014. V. 31. P. 125–131. https://doi.org/10.1007/s11814-013-0200-y

33. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. М.: Химия. 1984. 592 с.

34. *Cheng H.H., Tan C.S.* Removal of CO₂ from indoor air by alkanolamine in a rotating packed bed // Sep. Purif. Technol. 2011. V. 82. P. 156–166. https://doi.org/10.1016/j. seppur.2011.09.004

35. *Goeppert A., Czaun M., May R.B., Prakash G.K.S., Olah G.A., Narayanan S.R.* Carbon dioxide capture from the air using a polyamine based regenerable solid adsorbent // J. Phys. Chem. Lett. 2012. V. 3. P. 1136–1141. https://doi.org/10.1021/ja2100005 36. *Sayari A., Belmabkhout Y.* Stabilization of amine-containing CO₂ adsorbents: dramatic effect of water vapor // J. Am. Chem. Soc. 2010. V. 132. N 18. P. 6312–6314. https://doi.org/10.1021/ja1013773

37. *Hiyoshi N., Yogo K., Yashima T.* Adsorption characteristics of carbon dioxide on organically functionalized SBA-15 // Micropor. Mesopor. Mater. 2005. V. 84. P. 357–365. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2005.06.010

38. Serna-Guerrero R., Da'na E., Sayari A. New insights into the interactions of  $CO_2$  with amine-functionalized silica // Ind. Eng. Chem. Res. 2008. V. 47. P. 9406–9412. https://doi.org/10.1021/ie801186g

39. *Bollini P., Choi S., Drese J.H., Jones C.W.* Oxidative Degradation of Aminosilica Adsorbents Relevant to Postcombustion CO₂ Capture // *Energy Fuels.* 2011. V. 25. P. 2416–2425. https://doi.org/10.1021/ef200140z

40. *Heydari-Gorji A., Belmabkhout Y., Sayari A.* Degradation of amine-supported CO₂ adsorbents in the presence of oxygen-containing gases // Microporous Mesoporous Mater. 2011. V. 145. P. 146–149. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2011.05.010

41. Sun H., Wu C., Shen B., Zhang X., Zhang Y., Huang J. Progress in the development and application of CaO-based adsorbents for CO₂ capture – a review // Mater. Today Sust. 2018. V. 1–2. P. 1–27. https://doi.org/10.1016/j.mtsust.2018.08.001

42. Veselovskaya J.V., Derevschikov V.S., Kardash T.Yu., Stonkus O.A., Trubitsina T.A., Okunev A.G. Direct CO₂ capture from ambient air using K₂CO₃/Al₂O₃ composite sorbent // Int. J. Greenhouse Gas Control. 2013. V. 17. P. 332–340. https://doi. org/10.1016/j.ijggc.2013.05.006

43. *Kianpour M., Sobati M.A., Shahhosseini S.* Experimental and modeling of CO₂ capture by dry sodium hydroxide carbonation // Chem. Eng. Res. Des. 2012. V. 90. P. 2041-2050. https://doi.org/10.1016/j.cherd.2012.04.005

44. Nikulshina V., Ayesa N., Gálvez M.E., Steinfeld A. Feasibility of Na-based thermochemical cycles for the capture of CO₂ from air – Thermodynamic and thermogravimetric analyses // Chem. Eng. J. 2008. V. 140. P. 62–70. https://doi.org/10.1016/j. cej.2007.09.007

45. *Okunev A.G., Sharonov V.E., Aristov Yu.I., Parmon V.N.* Sorption of Carbon Dioxide from Wet Gases by K₂CO₃-in-Porous Matrix: Influence of the Matrix Nature // React. Kinet. Catal. Lett. 2000. V. 71. P. 355–362. https://doi.org/10.1023/A:1010395630719

46. *Lee S.C., Kim J.C.* Dry potassium-based sorbents for CO₂ capture // Catal. Surv. Asia. 2007. M. 11. N 4. P. 171–185. https://doi.org/10.1007/s10563-007-9035-z

47. *Guo Y., Sun J., Wang R., Li W., Zhao C., Li C., Zhang J.* Recent advances in potassium-based adsorbents for CO₂ capture and separation: a review // Carbon Capture Sci. Technol. 2021. V. 1. A. 100011. https://doi.org/10.1016/j.ccst.2021.100011

48. Lee S.C., Kwon Y.M., Chae H.J., Jung S.Y., Lee J.B., Ryu C.K., Yi C.K., Kim J.C. Improving regeneration properties of potassium-based alumina sorbents for carbon dioxide capture from flue gas // Fuel. 2013. V. 104. P. 882-885. https://doi.org/10.1016/j. fuel.2012.05.037

49. *Park Y.C., Jo S.H., Kim J.Y., Won Y., Nam H., Yi C.K., Eom T.H., Lee J.B.* Carbon dioxide capture from a real coal-fired flue gas using K-based solid sorbents in a 0.5 MWe-scale test-bed facility // Int. J. Greenhouse Gas Control. 2020. V. 103. A. 103192. https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2020.103192

50. Won Y, Kim J.Y., Park Y.C., Yi C.K., Nam H., Woo J.M., Jin G.T., Park J., Lee S.Y., Jo S.H. Post-combustion CO₂ capture process in a circulated fluidized bed reactor using 200 kg potassium-based sorbent: The optimization of regeneration condition // Energy. 2020. V. 208. A. 118188. https://doi.org/10.1016/j.energy.2020.118188

51. Veselovskaya J.V., Derevschikov V.S., Shalygin A.S., Yatsenko D.A. K₂CO₃-containing composite sorbents based on a ZrO₂ aerogel for reversible CO₂ capture from ambient air // Micropor. Mesopor. Mater. 2021. V. 310. A. 110624. https://doi.org/10.1016/j. micromeso.2020.110624

52. Rodríguez-Mosqueda R., Bramer E.A., Roestenberg T., Brem G. Parametrical study on  $CO_2$  capture from ambient air using hydrated  $K_2CO_3$  supported on an activated carbon honeycomb // Ind. Eng. Chem. Res. 2018. V. 57. N 10. P. 3628–3638. https://doi. org/10.1021/acs.iecr.8b00566

53. *Atsbha T.A., Yoon T., Seongho P., Lee C-J.* A review on the catalytic conversion of CO₂ using H₂ for synthesis of CO, methanol, and hydrocarbons // J. CO₂ Util. 2021. V. 44. P. 101413. https://doi.org/10.1016/j.jcou.2020.101413

54. *Portillo E., Gandara-Loe J., Reina T.R., Pastor-Pérez L.* Review. Is the RWGS a viable route for CO₂ conversion to added value products? A techno-economic study to understand the optimal RWGS conditions // Science of the Total Environment. 2023. V. 857. P. 159394. http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.159394

55. Ye R.P., Ding J., Gong W., Argyle D.M., Zhong Q., Wang Y., Russell C.K., Xu Z., Russell A.G., Li Q., Fan M., Yao Y.-G. CO₂ hydrogenation to high-value products via heterogeneous catalysis // Nat. Commun. 2019. V. 10. P. 5698. https://doi.org/10.1038/ s41467-019-13638-9

56. *Mota F.M., Kim D.H.* From CO₂ methanation to ambitious long-chain hydrocarbons: alternative fuels paving the path to sustainability // Chem. Soc. Rev. 2019. V. 48. P. 205. https://doi.org/10.1039/c8cs00527c

57. *Centi G., Perathoner S.* Opportunities and prospects in the chemical recycling of carbon dioxide to fuels // Catal. Today. 2009. V. 148. P. 191–205. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.07.075

58. Aresta M., Dibenedetto A. Utilisation of  $CO_2$  as a chemical feedstock: opportunities and challenges // Dalton Tras. 2007. V. 26. P. 2975–2992. https://doi.org/10.1039/b700658f

59. *Song C.* Global challenges and strategies for control, conversion and utilization of CO2 for sustainable development involving energy, catalysis, adsorption and chemical processing // Catal. Today. 2006. V. 115. P. 2–32. https://doi.org/10.1016/j. cattod.2006.02.029

60. *Wang W., Wang S., Ma X., Gong J.* Recent advances in catalytic hydrogenation of carbon dioxide // Chem. Soc. Rev. 2011. V. 40. P. 3703–3727. https://doi.org/10.1039/ c1cs15008a

61. James O.O., Mesubi A.M., Ako T.C., Maity S. Increasing carbon utilization in Fischer–Tropsch synthesis using H₂-deficient or CO₂-rich syngas feeds // Fuel Processing Technology. 2010. V. 91. P. 136–144. https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2009.09.017

62. Sharma D., Sharma R., Chand D., Chaudhary A. Nanocatalysts as potential candidates in transforming  $CO_2$  into valuable fuels and chemicals: A review // Env. Nanotechn. Monitoring & Management. 2022. V. 18. P. 100671. https://doi.org/10.1016/j. enmm.2022.100671

63. *Jeffry L., Ong M.Y., Nomanbhay S., Mofijur M., Mubashir M., Show P.L.* Greenhouse gases utilization: A review // Fuel. 2021. V. 301. P. 121017. https://doi.org/10.1016/j. fuel.2021.121017

64. Wu J., Zhou X.-D. Catalytic conversion of  $CO_2$  to value added fuels: Current status, challenges, and future directions // Chin. J. Catal. 2016. V. 37 (7). P. 999–1015. https://doi.org/10.1016/S1872-2067(16)62455-5

65. *Hu B., Guild C., Suib S.L.* Review. Thermal, electrochemical, and photochemical conversion of CO₂ to fuels and value-added products // J. CO₂ Util. 2013. V.1. P. 18–27. http://dx.doi.org/10.1016/j.jcou.2013.03.004

66. Okoye-Chine C.G., Otun K., Shiba N., Rashama C., Ugwu S.N., Onyeaka H., Okeke C.T. Conversion of carbon dioxide into fuels – A review // J. CO₂ Utiliz. 2022. V. 62. P. 102099. https://doi.org/10.1016/j.jcou.2022.102099

67. *Gines M.J.L., Marchi A.J., Apesteguia C.R.* Kinetic study of the reverse watergas shift reaction over CuO/ZnO/A1₂O₃ catalysts // Appl. Catal. A Gen. 1997. V. 154. P. 155–171.

68. *Fujita S.-I., Usui M., Takezawa N.* Mechanism of the Reverse Water Gas Shift Reaction over Cu/ZnO Catalyst // J. Catal. 1992. V. 134. P. 220–225.

69. *Yoshihara J., Campbell C.T.* Methanol Synthesis and Reverse Water–Gas Shift Kinetics over Cu(110) Model Catalysts: Structural Sensitivity // J. Catal. 1996. V. 61. P. 776–782.

70. *Chen C.-S., Cheng W.-H., Lin S.-S.* Mechanism of CO formation in reverse water–gas shift reaction over Cu/Al₂O₃ catalyst // Catal. Lett. 2000. V. 68. P. 45–48.

71. Todorovic R., Meyer R.J. A comparative density functional theory study of the direct synthesis of  $H_2O_2$  on Pd, Pt and Au surfaces // Catal. Today. 2011. V. 160. P. 242–248. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.07.011

72. Conner W.C., Falconer J.L. Spillover in Heterogeneous Catalysis // Chem. Rev. 1995. V. 95. P. 759–788.

73. *Liu Y., Liu D.* Study of bimetallic Cu-Ni/ $\gamma$ -Al₂O₃ catalysts for carbon dioxide hydrogenation // Int. J. Hydr. Energy. 1999. V. 24. P. 351–354.

74. *Chen C.-S., Cheng W.-H., Lin S.-S.* Study of reverse water gas shift reaction by TPD, TPR and  $CO_2$  hydrogenation over potassium-promoted Cu/SiO₂ catalyst // Appl. Catal. A Gen. 2003. V. 2378. P. 55–67. DOI: S0926-860X(02)00221-1

75. *Chen C.-S., Cheng W.-H., Lin S.-S.* Study of iron-promoted Cu/SiO₂ catalyst on high temperature reverse water gas shift reaction // Appl. Catal. A. Gen. 2004. V. 257. P. 97–106. doi:10.1016/S0926-860X(03)00637-9

76. *Kharaji A.G., Shariati A., Ostadi M.* Development of Ni–Mo/Al₂O₃ Catalyst for Reverse Water Gas Shift (RWGS) Reaction // J. Nanosci. Nanotechnol. 2014. V. 14. P. 6841-6847. https://doi.org/10.1166/jnn.2014.8962

77. Alayoglu S., Beaumont S.K., Zheng F., Pushkarev V.V., Zheng H., Iablokov V., Liu Z., Guo J., Kruse N., Somorjai G.A. CO₂ Hydrogenation Studies on Co and CoPt Bimetallic Nanoparticles Under Reaction Conditions Using TEM, XPS and NEXAFS // Top. Catal. 2011. V. 54. P. 778–785. DOI 10.1007/s11244-011-9695-9

78. *Kharaji A.G., Shariati A., Takassi M.A.* A Novel γ-Alumina Supported Fe- Mo Bimetallic Catalyst for Reverse Water Gas Shift Reaction // Chin. J. Chem. Eng. 2013. V. 21. P. 1007–1014. DOI: 10.1016/S1004-9541(13)60573-X

79. *Porosoff M.D., Yang X., Boscoboinik J.A., Chen J.G.* Molybdenum Carbide as Alternative Catalysts to Precious Metals for Highly Selective Reduction of CO₂ to CO // Angew Chemie Int. Ed. 2014. V. 53. P. 6705–6709. https://doi.org/10.1002/anie.201404109

80. *Bando K.K., Soga K., Kunimori K., Arakawa H.* Effect of Li additive on CO₂ hydrogenation reactivity of zeolite supported Rh catalysts // Appl. Catal. A. Gen. 1998. V. 175. P. 67–81. DOI: S0926-860X(98)00202-6

81. *Kusama H., Bando K.K., Okabe K., Arakawa H.* CO₂ hydrogenation reactivity and structure of Rh/SiO₂ catalysts prepared from acetate, chloride and nitrate precursors // Appl. Catal. A Gen. 2001. V. 205. P. 285–294. S0926-860X(00)00576-7

82. *Gogate M.R., Davis R.J.* Comparative study of CO and CO₂ hydrogenation over supported Rh–Fe catalysts // Catal. Commun. 2010. V. 11. P. 901–906. doi:10.1016/j. catcom.2010.03.020

83. *Pettigrew D.J., Trimm D.L.* The effects of rare earth oxides on the reverse watergas shift reaction on palladium/alumina // Catal. Lett. 1994. V. 28. P. 313–319.

84. *Kim S.S., Lee H.H., Hong S.C.* A study on the effect of support's reducibility on the reverse water-gas shift reaction over Pt catalysts // Appl. Catal. A Gen. 2012. V. 423–424. P. 100–107. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.02.021

85. *Porosoff M.D., Chen J.G.* Trends in the catalytic reduction of CO₂ by hydrogen over supported monometallic and bimetallic catalysts // J. Catal. 2013. V. 301. P. 30–37. http://dx.doi.org/10.1016/j.jcat.2013.01.022

86. *Porosoff M. D., Yan B.H., Chen J.G.G.* Catalytic reduction of  $CO_2$  by  $H_2$  for synthesis of CO, methanol and hydrocarbons: challenges and opportunities // Energy Environ. Sci. 2016. V. 9. P. 62-73. https://doi.org/10.1039/c5ee02657a

87. Lu B., Kawamoto K. Preparation of mesoporous  $CeO_2$  and monodispersed NiO particles in  $CeO_2$ , and enhanced selectivity of NiO/CeO₂ for reverse water gas shift reaction // Mater. Res. Bull. 2014. V. 53. P. 70-78. http://dx.doi.org/10.1016/j.materresbull.2014.01.043

88. Zhao B., Pan Y., Liu C. The promotion effect of  $CeO_2$  on  $CO_2$  adsorption and hydrogenation over  $Ga_2O_3$  // Catal. Today. 2012. V. 194. P. 60–64. http://dx.doi. org/10.1016/j.cattod.2012.05.011

89. *Kakoee A., Gharehghani A.* Carbon oxides methanation in equilibrium; a thermodynamic approach // Int. J. Hydr. En. 2020. V. 45. P. 29993–30009. https://doi. org/10.1016/j.ijhydene.2020.08.073

90. *Kangas P., Vázquez F.V., Savolainen J., Pajarre R., Koukkari P.* Thermodynamic modelling of the methanation process with affinity constraints // Fuel. 2017. V. 197. P. 217–225. http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2017.02.029

91. *Faria A.C., Miguel C.V., Madeira L.M.* Thermodynamic analysis of the CO₂ methanation reaction with in situ water removal for biogas upgrading // J. CO₂ Util. 2018. V. 26. P. 271–280. https://doi.org/10.1016/j.jcou.2018.05.005

92. *Gao J., Liu Q., Gu F., Liu B., Zhong Z., Su F.* Recent advances in methanation catalysts for the production of synthetic natural gas // RSC Adv. 2015. V. 5. P. 22759–22776. https://doi.org/10.1039/c4ra16114a

93. Sahebdelfar S., Ravanchi M.T. Carbon dioxide utilization for methane production: A thermodynamic analysis // J. Petr. Sci. Eng. 2015. V. 134. P. 14–22. http://dx.doi. org/10.1016/j.petrol.2015.07.015

94. Younas M., Kong L.L., Bashir M.J.K., Nadeem H., Shehzad A., Sethupathi S. Recent Advancements, Fundamental Challenges, and Opportunities in Catalytic Methanation of CO₂ // Energy and Fuels. 2016. V. 30. N 11. P. 8815–8831. https://doi.org/10.1021/ acs.energyfuels.6b01723

95. *Shao B., Zhang Y., Sun Zh., Li J., Gao Z., Xie Z., Hu J., Liu H.* Review. CO₂ capture and in-situ conversion: recent progresses and perspectives // Green Chem. Eng. 2022. V. 3. P. 189–198. https://doi.org/10.1016/j.gce.2021.11.009

96. *Mustu H., Yasyerli S., Yasyerli N., Dogu G., Dogu T., Djinovic P., Pintar A.* Effect of synthesis route of mesoporous zirconia based Ni catalysts on coke minimization in conversion of biogas to synthesis gas // Int. J. Hydr. En. 2015. V. 40. P. 3217–3228. http:// dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.01.023

97. Abate S., Mebrahtu C. Giglio E., Deorsola F., Bensaid S., Perathoner S., Pirone R., Centi G. Catalytic Performance of  $\gamma$ -Al₂O₃-ZrO₂-TiO₂-CeO₂ Composite Oxide Supported Ni-Based Catalysts for CO₂ Methanation // Ind. Eng Chem. Res. 2016. V. 55. P. 4451–4461. https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b00134

98. *Cai M., Wen J., Chu W., Cheng X., Li Z.* Methanation of carbon dioxide on Ni/ZrO₂-Al₂O₃ catalysts: Effects of ZrO₂ promoter and preparation method of novel ZrO₂-Al₂O₃ carrier // J. Nat. Gas Chem. 2011. V. 20. P. 318–324. https://doi.org/10.1016/S1003-9953(10)60187-9

99. Netskina O., Mucha S., Veselovskaya J., Bolotov V., Komova O., Ishchenko A., Bulavchenko O., Prosvirin I., Pochtar A., Rogov V. CO₂ Methanation: Nickel–Alumina Catalyst Prepared by Solid-State Combustion // Materials. 2021. V. 14. P. 6789. https://doi.org/10.3390/ma14226789

100. García-Moncada N., Navarro J.C., Odriozola J.A., Lefferts L., Faria J.A. Enhanced catalytic activity and stability of nanoshaped Ni/CeO₂ for CO₂ methanation in micro-monoliths // Catal. Today. 2022. V. 383. P. 205–215. https://doi.org/10.1016/J. CATTOD.2021.02.014

101. *Panagiotopoulou P*. Hydrogenation of CO₂ over supported noble metal catalysts // Appl. Catal. A. Gen. 2017. V. 542. P. 63–70. http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2017.05.026

102. *Huo X., Wang Z., Huang J., Zhang R., Fang Y.* Bulk Mo and Co-Mo carbides as catalysts for methanation // Catal. Commun. 2016. V.79. P. 39–44. http://dx.doi. org/10.1016/j.catcom.2016.03.001

103. *Kuznecova I., Gusca J.* Property based ranking of CO and CO₂ methanation catalysts // Energy Procedia. 2017. V. 128. P. 255–260. https://doi.org/10.1016/j.egy-pro.2017.09.068

104. *Garbarino G., Bellotti D., Riani P., Magistri L., Busca G.* Methanation of carbon dioxide on Ru/Al₂O₃ and Ni/Al₂O₃ catalysts at atmospheric pressure: Catalysts activation, behaviour and stability // Int. J. Hydr. En. 2015. V. 40. P. 9171–9182. http://dx.doi. org/10.1016/j.ijhydene.2015.05.059

105. Wambach J., Baiker A. A. Wokaun A. CO₂ hydrogenation over metal/zirconia catalysts // Phys. Chem. Chem. Phys. 1999. V. 1. P. 5071–5080.

106. Pandey D., Ray R., Bhardwaj R., Bojja S., Chary K.V.R., Deo G. Promotion of unsupported nickel catalyst using iron for CO₂ methanation // Int. J. Hydr. En. 2018. V. 43. P. 4987-5000. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.01.144

107. Satthawong R., Koizumi N., Song C., Prasassarakich P. Comparative Study on CO₂ Hydrogenation to Higher Hydrocarbons over Fe-Based Bimetallic Catalysts // Top Catal. 2014. V. 57. P. 588–594. https://doi.org/10.1007/s11244-013-0215-y

108. *Zhou G., Wu T., Xie H., Zheng X.* Effects of structure on the carbon dioxide methanation performance of Co-based catalysts // Int. J. Hydr. Energy. 2013. V. 38. N 24. P. 10012–10018. https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2013.05.130

109. Li W., Liu Y., Mu M., Ding F., Liu Z., Guo X., Song C. Organic acid-assisted preparation of highly dispersed Co/ZrO2 catalysts with superior activity for CO₂ methanation // Appl. Catal. B: Environ. 2019. V. 254. P. 531–540. https://doi.org/10.1016/J. APCATB.2019.05.028

110. *Rönsch S., Schneider J., Matthischke S., Schlüter M., Götz M.* Review on methanation – From fundamentals to current projects // Fuel. 2016. V. 166. P. 276–296. http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2015.10.111

111. Sharma P., Sebastian J., Ghosh S., Creaser D., Olsson L. Recent advances in hydrogenation of CO₂ into hydrocarbons via methanol intermediate over heterogeneous catalysts. Mini Review // Catal. Sci. Technol. 2021. V. 11. P. 1665–1697. https://doi. org/10.1039/d0cy01913e

112. *Abello S., Montane D.* Exploring Iron-based Multifunctional Catalysts for Fischer–Tropsch Synthesis: A Review // ChemSusChem. 2011. V. 4. N 11. P. 1538–1556. https://doi.org/10.1002/cssc.201100189

113. *Fujiwara M., Kieffer R., Ando H., Souma Y.* Development of composite catalysts made of Cu-Zn-Cr oxide/zeolite for the hydrogenation of carbon dioxide // Appl. Catal. A. Gen. 1995. V. 121. P. 113–124.

114. Yao Y., Hildebrandt D., Glasser D., Liu X. Fischer-Tropsch Synthesis Using  $H_2/CO/CO_2$  Syngas Mixtures over a Cobalt Catalyst. Ind. Eng. Chem. Res. 2010. V. 49. P. 11061–11066. DOI 10.1021/ie100414y

115. Rodemerck U., Holena M., Wagner E., Smejkal Q., Barkschat A., Baerns M. Catalyst Development for CO₂ Hydrogenation to Fuels //. ChemCatChem. 2013. V. 5. N. 7. P. 1948–1955. https://doi.org/10.1002/cctc.201200879

116. Tarasov A.L., Isaeva V.I., Tkachenko O.P., Chernyshev V.V., Kustov L.M. Conversion of CO₂ into liquid hydrocarbons in the presence of a Co-containing catalyst based

on the microporous metal-organic framework MIL-53(Al) // Fuel Procc. Technol. 2018. V. 176. P. 101–106. https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2018.03.016

117. Torrente-Murciano L., Mattia D., Jones M.D., Plucinski P.K. Formation of hydrocarbons via CO₂ hydrogenation – A thermodynamic study // J. CO₂ Util. 2014. V. 6. P. 34–39. https://doi.org/10.1016/j.jcou.2014.03.002

118. *Teimouri Z., Abatzoglou N., Dalai A.K.* Kinetics and Selectivity Study of Fischer–Tropsch Synthesis to  $C_{5+}$  Hydrocarbons: A Review // Catalysts. 2021. V. 11. P. 330. https://doi.org/10.3390/catal11030330

119. Enger B.C., Holmen A. Nickel and Fischer-Tropsch Synthesis // Catal. Rev. 2012. V. 54. P. 437–488. https://doi.org/10.1080/01614940.2012.670088

120. Shafer W.D., Gnanamani M.K., Graham U.M., Yang J., Masuku C.M., Jacobs G., Davis B.H. Fischer–Tropsch: Product Selectivity–The Fingerprint of Synthetic Fuels // Catalysts. 2019. V. 9. P. 259. https://doi.org/10.3390/catal9030259

121. Jahangiri H., Bennett J., Mahjoubi P., Wilson K., Gu S. A review of advanced catalyst development for Fischer–Tropsch synthesis of hydrocarbons from biomass derived syn-gas // Catal. Sci. Technol. 2014. V. 4. P. 2210. https://doi.org/10.1039/c4cy00327f

122. Loccufier E, Watson G, Zhao Y, Meledina M, Denis R, Derakhshandeh PG, Van Der Voort P, Leus K, Debecker D.P, De Buysser K, De Clerck K. CO₂ methanation with Ru@MIL-101 nanoparticles fixated on silica nanofibrous veils as stand-alone structured catalytic carrier // Appl Catal B Environ 2023. V. 320. P. 121972. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2022.121972

123. *Liu J., Song Y., Guo X., Song C., Guo X.* Review. Recent advances in application of iron-based catalysts for  $CO_x$  hydrogenation to value-added hydrocarbons // Chinese J. Catal. 2022. V. 43. P. 731–754. https://doi.org/10.1016/S1872-2067(21)63802-0

124. *Dorner R.W., Hardy D.R., Williams F.W., Willauer H.D.* Heterogeneous catalytic CO₂ conversion to value-added hydrocarbons // Energy and Env. Sci. 2010. V. 3. N. 7. P. 884–890. DOI:10.1039/C001514H

125. Saeidi S., Najari S., Fazlollahi F., Nikoo M.K., Sefidkon F., Klemes J.J., Baxter L.L. Mechanisms and kinetics of CO₂ hydrogenation to value-added products: a detailed review on current status and future trends // Renew. Sustain. Energy Rev. 2017. V. 80. P. 1292–1311. https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.204

126. *Riedel T., Schaub G.* Kinetics of CO₂ Hydrogenation on a K-Promoted Fe Catalyst // Ind. Eng. Chem. Res. 2001. V. 40. N. 5. P. 1355–1363.

127. Satthawong R., Koizumi N., Song C., Prasassarakich P. Bimetallic Fe–Co catalysts for CO₂ hydrogenation to higher hydrocarbons // J. CO₂ Util. 2013. V. 3–4. P. 102–106. http://dx.doi.org/10.1016/j.jcou.2013.10.002

128. *Satthawonga R., Koizumi N., Song C., Prasassarakich P.* Light olefin synthesis from CO₂ hydrogenation over K-promoted Fe–Co bimetallic catalysts // Catal. Today. 2015. V. 251. P. 34–40. http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2015.01.011

129. Numpilai T., Chanlek N., Poo-Arporn Y., Wannapaiboon S., Cheng C.K., Siri-Nguan N., Sornchamni T., Kongkachuichay P., Chareonpanich M., Rupprechter G., Limtrakul J., Witoon T. Pore size effects on physicochemical properties of Fe-Co/K-Al₂O₃ catalysts and their catalytic activity in CO₂ hydrogenation to light olefins // Appl. Surf. Sci. 2019. V. 483. P. 581–592. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.03.331

130. *Choi Y.H., Jang Y.J., Park H., Kim W.Y., Lee Y.H., Choi S.H., Lee J.S.* Carbon dioxide Fischer-Tropsch synthesis: A new path to carbon-neutral fuels // Appl. Catal. B: Env. 2017. V. 202. P. 605–610. http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.09.072

131. Chaipraditgul N., Numpilai T., Cheng C.K., Siri-Nguan N., Sornchamni T., Wattanakit C., Limtrakul J., Witoon T. Tuning interaction of surface-adsorbed species over Fe/K-Al₂O₃ modified with transition metals (Cu, Mn, V, Zn or Co) on light olefins production from CO₂ hydrogenation // Fuel. 2021. V. 283. N. 119248. P. 1–8. https://doi. org/10.1016/J.FUEL.2020.119248 132. Kulikova M.V., Chudakova M.V., Ivantsov M.I., Dementyva O.S., Maksimov A.L. Hydrocarbon Synthesis from CO₂ and H₂ Using the Ultrafine Iron-Containing Catalytic Systems Based on Carbonized Cellulose // Eurasian Chem.-Technol. J. 2022. V. 24. P. 149–156. https://doi.org/10.18321/ectj1327

133. *Guo L., Cui Y., Li H., Fang Y., Prasert R., Wu J., Yang G., Yoneyama Y., Tsubaki N.* Selective formation of linear-alpha olefins (LAOs) by CO₂ hydrogenation over bimetallic Fe/Co-Y catalyst // Catal. Commun. 2019. V. 130. P. 105759. https://doi.org/10.1016/j. catcom.2019.105759

134. *Sai Prasad P.S., Bae J.W., Jun K.-W., Lee K.-W.* Fischer–Tropsch Synthesis by Carbon Dioxide Hydrogenation on Fe-Based Catalysts // Catal. Surv. Asia. 2008. V. 12. P. 170-183. https://doi.org/10.1007/s10563-008-9049-1

135. Evdokimenko N.D., Kapustin G.I., Tkachenko O.P., Kalmykov K.B., Kustov A.L. Zn Doping Effect on the Performance of Fe-Based Catalysts for the Hydrogenation of CO₂ to Light Hydrocarbons // Molecules. 2022. V. 27. P. 1065. https://doi.org/10.3390/ molecules27031065

136. *Liu X., Xu V, Cao C., Yang Z., Xu J.* Effects of Zinc on  $\chi$ -Fe₅C₂ for Carbon Dioxide Hydrogenation to Olefins: In-sights from Experimental and Density Function Theory Calculation // Chinese J Chem. Eng. 2022. https://doi.org/10.1016/j.cjche.2022.03.027

137. Wang X., Zhang J., Chen J., Ma Q., Fan S., Zhao T-S. Effect of preparation methods on the structure and catalytic performance of Fe–Zn/K catalysts for CO₂ hydrogenation to light olefins // Chinese J. of Chem. Eng. 2018. V. 26. P. 761–767. https://doi.org/10.1016/j.cjche.2017.10.013

138. Hu B., Frueh S., Garces H.F., Zhang L., Aindow M., Brooks C., Kreidler E., Suib S.L. Selective hydrogenation of CO₂ and CO to useful light olefins over octahedral molecular sieve manganese oxide supported iron catalysts // Appl. Catal. B: Env. 2013. V. 132–133. P. 54–61. http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.11.003

139. Xu Y., Zhai P., Deng Y., Xie J., Liu X., Wang S., Ma D. Highly Selective Olefin Production from CO₂ Hydrogenation on Iron Catalysts: A Subtle Synergy between Manganese and Sodium Additives // Angew. Chem. Int. Ed. 2020. V. 59. P. 21736–21744. https://doi.org/10.1002/anie.202009620

140. *Martinelli M., Visconti C.G., Lietti L., Forzatti P., Bassano C., Deiana P.* CO₂ reactivity on Fe–Zn–Cu–K Fischer–Tropsch synthesis catalysts with different K-loadings // Catal. Today. 2014. V. 228. P. 77–88. http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2013.11.018

141. Numpilai T., Witoon T., Chanlek N., Limphirat W., Bonura G., Chareonpanich M., Limtrakul J. Structure–activity relationships of Fe-Co/K-Al₂O₃ catalysts calcined at different temperatures for CO₂ hydrogenation to light olefins // Appl. Catal. A: Gen. 2017. V. 547. P. 219–229. http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2017.09.006

142. Yuan F., Zhang G., Zhu J., Ding F., Zhang A., Song C., Guo X. Boosting light olefin selectivity in CO₂ hydrogenation by adding Co to Fe catalysts within close proximity // Catal. Today. 2021. V. 371. P. 142–149. https://doi.org/10.1016/J.CATTOD.2020.07.072

143. *He Y., Shi H., Johnson O., Joseph B., Kuhn J.N.* Selective and Stable In-Promoted Fe Catalyst for Syngas Conversion to Light Olefins // ACS Catal. 2021. V. 11. P. 15177–15186. https://doi.org/10.1021/acscatal.1c04334

144. Li J., Zhang C., Cheng X., Qing M., Xu J., Wu B., Yang Y., Li Y. Effects of alkaline-earth metals on the structure, adsorption and catalytic behavior of iron-based Fischer–Tropsch synthesis catalysts // Appl. Catal. A: Gen. 2013. V. 464–465. P. 10–19. http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2013.04.042

145. *Satthawong R., Koizumi N., Song C., Prasassarakich P.* Comparative Study on CO₂ Hydrogenation to Higher Hydrocarbons over Fe-Based Bimetallic Catalysts // Top. Catal. 2014. V. 57. P. 588–594. https://doi.org/10.1007/s11244-013-0215-y

146. Hwang S.-M., Han S.J., Min J.E., Park H.-G., Jun K.-W., Kim S.K. Mechanistic insights into Cu and K promoted Fe-catalyzed production of liquid hydrocarbons via

 $\rm CO_2$  hydrogenation // J.  $\rm CO_2$  Util. 2019. V. 34. P. 522–532. https://doi.org/10.1016/j. jcou.2019.08.004

147. Zhang J., Lu S., Su X., Fan S., Ma Q., Zhao T. Selective formation of light olefins from CO₂ hydrogenation over Fe–Zn–K catalysts // Int. J. CO₂ Util. 2015. V. 12. P. 95–100. http://dx.doi.org/10.1016/j.jcou.2015.05.004

148. Visconti C.G., Martinelli M., Falbo L., Infantes-Molina A., Lietti L., Forzatti P., Iaquaniello G., Palo E., Picutti B., Brignoli F. CO₂ hydrogenation to lower olefins on a high surface area K-promoted bulk Fe-catalyst // Appl. Catal. B. Env. 2017. V. 200. P. 530–542. http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.07.047

149. . Wei J., Sun J., Wen Z., Fang C., Ge Q., Xu H. New insights into the effect of sodium on  $Fe_3O_4$ - based nanocatalysts for  $CO_2$  hydrogenation to light olefins // Catal. Sci. Technol. 2016. V. 6. P. 4786–4793. DOI: 10.1039/c6cy00160b

150. Sun Z., Chen X., Lu F., Zhou L., Zhang Y. Effect of Rb promoter on  $Fe_3O_4$  microsphere catalyst for  $CO_2$  hydrogenation to light olefins // Catal. Commun. 2022. V. 162. P. 106387. https://doi.org/10.1016/j.catcom.2021.106387

151. *Mai K., Elder T., Groom L.H., Spivey J.J. Fe*-based Fischer Tropsch synthesis of biomass-derived syngas: Effect of synthesis method // Catal. Commun. 2015. V. 65. P. 76–80. http://dx.doi.org/10.1016/j.catcom.2015.02.027

152. ten Have I.C., Kromwijk J.J.G., Monai M., Ferri D., Sterk E.B., Meirer F., Weckhuysen B.M. Uncovering the reaction mechanism behind CoO as active phase for CO₂ hydrogenation // Nat. Commun. 2022. V. 13. N 1. P. 324. https://doi.org/10.1038/s41467-022-27981-x

153. Jo H., Khan M.K., Irshad M., Arshad W.M., Kim S.K., Kim J. Unraveling the role of cobalt in the direct conversion of CO₂ to high-yield liquid fuels and lube base oil // Appl. Catal. B: Env. 2022. V. 305. P. 121041. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.121041

154. *Khodakov A.Y.* Fischer-Tropsch synthesis: Relations between structure of cobalt catalysts and their catalytic performance // Catal. Today. 2009. V. 144. P. 251–254. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2008.10.036

155. *Riedel T., Claeys M., Schulz H., Schaub G., Nam S.-S., Jun K.-W., Choi M.-J., Kishan G., Lee K.-W.* Comparative study of Fischer–Tropsch synthesis with H₂/CO and H₂/CO₂ syngas using Fe- and Co-based catalysts // Appl. Catal. A: Gen. 1999. V. 186. P. 201–213.

156. *Iloy R.A., Jalama K.* Effect of Operating Temperature, Pressure and Potassium Loading on the Performance of Silica-Supported Cobalt Catalyst in CO₂ Hydrogenation to Hydrocarbon Fuel // Catalysts. 2019. V. 9. P. 807. https://doi.org/10.3390/catal9100807

157. Shi Z., Yang H., Gao P., Chen X., Liu H., Zhong, L., Wang H., Wei W., Sun Y. Effect of Alkali Metals on the Performance of CoCu/TiO₂ Catalysts for CO₂ Hydrogenation to Long-Chain Hydrocarbons. Chin // J. Catal. 2018. V. 39. N.8. P. 1294–1302. https://doi. org/10.1016/S1872-2067(18)63086-4

158. *Gu H., Ding J., Zhong Q., Zeng Y., Song F.* Promotion of surface oxygen vacancies on the light olefins synthesis from catalytic CO₂ hydrogenation over Fe-K/ZrO₂ catalysts // Int. J. Hydr. Energy. 2019. V. 44. N 23. P. 111808–11816. https://doi.org/10.1016/j. ijhydene.2019.03.046

159. Gabra M.D., Usman M., Khan S., Shehzad F., Galadima A., Ehsan M.F., Ghanem A.S., Humayun M. CO₂ towards fuels: A review of catalytic conversion of carbon dioxide to hydrocarbons // J. of Env. Chem. Eng.2021. V. 9. P. 104756. https://doi. org/10.1016/j.jece.2020.104756

160. *da Silva I.A., Mota C.J.A.* Conversion of CO₂ to Light Olefins Over Iron-Based Catalysts Supported on Niobium Oxide // Front Energy Res. 2019. V. 7. P. 593–610. https://doi.org/10.3389/fenrg.2019.00049

161. Torrente-Murciano L., Chapman R.S.L., Narvaez-Dinamarca A., Mattia D., Jones M.D. Effect of nanostructured ceria as support for the iron catalysed hydrogenation of  $CO_2$  into hydrocarbons // Phys. Chem. Chem. Phys. 2016. V. 18. P. 15496–15500. https://doi.org/10.1039/c5cp07788e

162. Konopatsky A.S., Firestein K.L., Evdokimenko N.D., Kustov A.L., Baidyshev V.S., Chepkasov I.V., Popov Z.I., Matveev A.T., Shetinin I.V., Leybo D.V., Volkov I.N., Kovalskii A.M., Golberg D., Shtansky D.V. Microstructure and catalytic properties of Fe₃O₄/BN, Fe₃O₄(Pt)/BN, and FePt/BN heterogeneous nanomaterials in CO₂ hydrogenation reaction: Experimental and theoretical insights // J. Catal. 2021. V. 402. P. 130–142. https://doi.org/10.1016/j.jcat.2021.08.026

163. *Rafati M., Wang L., Shahbazi A.* Effect of silica and alumina promoters on coprecipitated Fe–Cu–K based catalysts for the enhancement of CO₂ utilization during Fischer–Tropsch synthesis // J. CO₂ Util. 2015. V.12. P. 34–42. http://dx.doi.org/10.1016/j. jcou.2015.10.002

164. *Gu H., Ding J., Zhong Q., Zeng Y., Song F.* Promotion of surface oxygen vacancies on the light olefins synthesis from catalytic CO₂ hydrogenation over Fe-K/ZrO₂ catalysts // Int. J. Hydr. Energy. 2019. V. 44. N 23. P. 111808–11816. https://doi.org/10.1016/j. ijhydene.2019.03.046

165. Parastaev A., Muravev V., Osta E.H., van Hoof A.J.F., Kimpel T.F., Kosinov N., Hensen E.J.M. Boosting CO₂ hydrogenation via size-dependent metal-support interactions in cobalt/ceria-based catalyst // Nat. Catal. 2020. V. 3. N 6. P. 526–533. https://doi.org/10.1038/s41929-020-0459-4

166. *Oh J.-H., Bae J.W., Park S.-J., Khanna P.K., Jun K.-W.* Slurry-Phase Fischer– Tropsch Synthesis Using Co/c-Al₂O₃, Co/SiO₂ and Co/TiO₂: Effect of Support on Catalyst Aggregation // Catal. Lett. 2009. V. 130. P. 403–409. https://doi.org/10.1007/s10562-009-0021-0

167. *Han F.; Zhang Z.; Niu N.; Li J.* Preparation and Characterization of SiO₂/Co and C/Co Nanocomposites as Fisher-Tropsch Catalysts for CO₂ Hydrogenation // Chem. Res. Chinese Universities. 2018. V. 34. N. 4. P. 635–642. https://doi.org/10.1007/s40242-018-7381-1

168. Xiong H., Motchelaho M.A., Moyo M., Jewell L.L., Coville N.J. Fischer–Tropsch synthesis: Iron-based catalysts supported on nitrogen-doped carbon nanotubes synthesized by post-doping // Appl. Catal. A: Gen. 2014. V. 482. P. 377–386. http://dx.doi. org/10.1016/j.apcata.2014.06.019

169. Wang S., Wu T., Lin J., Ji Y., Yan S., Pei Y., Xie S., Zong B., Qiao M. Iron-potassium on single-walled carbon nanotubes as efficient catalyst for CO₂ hydrogenation to heavy olefins // ACS Catal. 2020. V. 10. N 11. P. 6389–6401. https://doi.org/10.1021/acscatal.0c00810

170. Hwang S.-M., Zhang C., Han S.J., Park H.-G., Kim Y.T., Yang S., Jun K.-W., Kim S.K. Mesoporous carbon as an effective support for Fe catalyst for CO₂ hydrogenation to liquid hydrocarbons // J. CO₂ Util. 2020. V. 37. P. 65–73. https://doi.org/10.1016/j. jcou.2019.11.025

171. *Fu T., Jiang Y., Lv J., Li Z.* Effect of carbon support on Fischer–Tropsch synthesis activity and product distribution over Co-based catalysts // Fuel Proc. Techn. 2013. V. 110. P. 141–149. http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2012.12.006

172. Dong Z., Zhao J., Tian Y., Zhang B., Wu Y. Preparation and Performances of ZIF-67-Derived FeCo Bimetallic Catalysts for CO₂ Hydrogenation to Light Olefins // Catalysts. 2020. V. 10. N 4. P. 455. https://doi.org/10.3390/catal10040455

173. . Asalieva E., Sineva L., Sinichkina S., Solomonik I., Gryaznov K., Pushina E., Kulchakovskaya E., Gorshkov A., Kulnitskiy B., Ovsyannikov D., Zholudev S., Mord-kovich V. Exfoliated graphite as a heat-conductive frame for a new pelletized Fischer–Tropsch synthesis catalyst. Appl. Catal. A. Gen. 2020. V. 601. P. 117639. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2020.117639

174. *Díaz J.A., de la Osa A.R., Sánchez P., Romero A., Valverde J.L.* Influence of CO₂ co-feeding on Fischer–Tropsch fuels production over carbon nanofibers supported cobalt catalyst // Catal. Commun. 2014. V. 44. P. 57–62. http://dx.doi.org/10.1016/j.cat-com.2013.07.033

175. *Lim X*. How to make the most of carbon dioxide // Nature. 2015. V. 526 (7575). P. 628–30. https://doi.org/10.1038/526628a. Erratum in: Nature. 2016. V. Jan 14 529(7585). P 141. PMID: 26511561.

176. *HeX*. CO₂ hydrogenation for ethanol production: a thermodynamic analysis // Int. J. Oil Gas Coal Eng. 2017. V. 5. P 145–152. https://doi.org/10.11648/j.ogce.20170506.14

177. Xu D., Wang Y., Ding M., Hong X., Liu G., Tsang S.C.E. Review. Advances in higher alcohol synthesis from CO₂ hydrogenation // Chem. 2021. V. 7. P. 849–881. https://doi.org/10.1016/j.chempr.2020.10.019

178. Zeng F., Mebrahtu C., Xi X., Liao L., Ren J., Xie J., Heeres H.J., Palkovits R. Review. Catalysts design for higher alcohols synthesis by CO₂ hydrogenation: Trends and future perspectives // Appl. Catal. B: Env. 2021. V. 291. P. 120073. https://doi. org/10.1016/j.apcatb.2021.120073

179. Inui T. Yamamoto T., Inoue M., Hara H., Takeguchi T., Kim J.B. Highly effective synthesis of ethanol by CO₂-hydrogenation on well balanced multi-functional FT-type composite catalysts // Appl. Catal. A. Gen. 1999. V. 186. P. 395–406. https://doi. org/10.1016/S0926-860X(99)00157-X

180. Guo H., Li S., Peng F., Zhang H., Xiong L., Huang C., Wang C., Chen X. Roles investigation of promoters in K/Cu–Zn catalyst and higher alcohols synthesis from CO₂ hydrogenation over a novel two-stage bed catalyst combination system // Catal. Lett. 2015. V. 145. P. 620–630. https://doi.org/10.1007/s10562-014-1446-7

181. Guo W., Gao W., Wang H., Tian Higher J. Alcohols Synthesis from CO₂ Hydrogenation over K2O-modified CuZnFeZrO₂ Catalysts. Adv. Mater. Res. 2014. V. 827. P. 20–24. doi:10.4028/www.scientific.net/AMR.827.20

182. Takagawa M., Okamoto A., Fujimura H., Izawa Y., Arakawa H. Ethanol synthesis from carbon dioxide and hydrogen // Stud. Surf. Sci. Catal. 1998. V. 114. P. 525–528.

183. Li S., Guo H., Luo C., Zhang H., Xiong L., Chen X., Ma L. Effect of iron promoter on structure and performance of K/Cu-Zn catalyst for higher alcohols synthesis from  $CO_2$  hydrogenation // Catal. Lett. 2013. V. 143. P. 345–355. https://doi.org/10.1007/s10562-013-0977-7

184. Li S., Guo H., Zhang H., Luo J., Xiong L., Luo C., Chen X. The reverse watergas shift reaction and the synthesis of mixed alcohols over K/Cu-Zn catalyst from CO₂ hydrogenation // Adv. Mater. Res. 2013. V. 772 P. 275–280. https://doi.org/10.4028/www. scientific.net/AMR.772.275

185. Xu D., Ding M., Hong X., Liu G., Tsang, S.C.E. Selective  $C_{2+}$  alcohol synthesis from direct CO₂ hydrogenation over a Cs promoted Cu-Fe-Zn catalyst // ACS Catal. 2020. V. 10. P. 5250–5260. https://doi.org/10.1021/acscatal.0c01184

186. Ding L., Shi T., Gu J., Cui Y., Zhang Z., Yang C., Chen T., Lin M., Wang P., Xue N., Peng L., Guo X., Zhu Y., Chen Z., Ding W. CO₂ hydrogenation to ethanol over Cu@ Na-Beta // Chem. 2020. V. 6. P. 2673–2689. https://doi.org/10.1016/j.chempr.2020.07.001

187. An B., Li Z., Song Y., Zhang J., Zeng L., Wang C., Lin W. Cooperative copper centers in a metal–organic framework for selective conversion of CO₂ to ethanol // Nat. Catal. 2019. V. 2. P. 709–717. https://doi.org/10.1038/s41929-019-0308-5

188. Zeng L., Wang Z., Wang Y., Wang J., Guo Y., Hu H., He X., Wang C., Lin W. Photoactivation of Cu centers in metalorganic frameworks for selective CO₂ conversion to ethanol // J. Am. Chem. Soc. 2020. V. 142. P. 75–79. https://doi.org/10.1021/jacs.9b11443

189. Xi X., Zeng F., Zhang H., Wu X., Ren J., Bisswanger T., Stampfer C., Hofmann J.P., Palkovits R., Heeres H.J. CO₂ Hydrogenation to Higher Alcohols over K-Promoted Bimetallic Fe–In Catalysts on a Ce–ZrO₂ Support // ACS Sustainable Chem. Eng. 2021. V. 9. P. 6235–6249. https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c08760

190. Zheng J., An K., Wang J., Li J., Liu Y. Direct synthesis of ethanol via CO₂ hydrogenation over the Co/La-Ga-O composite oxide catalyst // J. Fuel Chem. Technol. 2019. V. 47. P. 697–708. https://doi.org/10.1016/S1872-5813(19)30031-3

191. *Liu S., Zhou H., Zhang L., Ma Z., Wang Y.* Activated carbon-supported Mo-Co-K sulfide catalysts for synthesizing higher alcohols from CO₂ // Chem. Eng. Technol. 2019. V. 42. P. 962–970. https://doi.org/10.1002/ceat.201800401

192. *Chen Y., Choi S., Thompson L.T.* Low temperature CO₂ hydrogenation to alcohols and hydrocarbons over Mo₂C supported metal catalysts // J. Catal. 2016. V. 343 P. 147–156. https://doi.org/10.1016/j.jcat.2016.01.016

193. Álvarez A., Bansode A., Urakawa A., Bavykina A.V., Wezendonk T.A., Makkee M., Gascon J., Kapteijn F. Challenges in the Greener Production of Formates, Formic Acid, Methanol, and DME by Heterogeneously Catalyzed CO₂ Hydrogenation Processes // Chem. Rev. 2017. V. 117. P. 9804–9838. https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00816

194. *Catizzone E., Freda C., Braccio G., Frusteri F., Bonura G.* Dimethyl ether as circular hydrogen carrier: Catalytic aspects of hydrogenation/dehydrogenation steps // J. Energy Chem. 2021. V. 58. P. 55–77. https://doi.org/10.1016/j.jechem.2020.09.040

195. Jia G., Tan Y., Han Y. A Comparative Study on the Thermodynamics of Dimethyl Ether Synthesis from CO Hydrogenation and CO₂ Hydrogenation // Ind. Eng. Chem. Res. 2006. V. 45. P. 1152–1159. https://doi.org/10.1021/ie050499b

196. *Catizzone E., Bonura G., Migliori M., Frusteri F., Giordano G.* CO₂ Recycling to Dimethyl Ether: State-of-the-Art and Perspectives // Molecules. 2018. V. 23. P. 31–58. https://doi.org/10.3390/molecules23010031

197. *Chen W-H, Hsu C-L., Wang X-D.* Thermodynamic approach and comparison of two-step and single step DME (dimethyl ether) syntheses with carbon dioxide utilization // Energy. 2016. V. 109. P. 326–340. http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2016.04.097

198. *Guil-López R., Mota N., Llorente J., Millán E., Pawelec B., Fierro J.L.G., Navarro R.M.* Methanol Synthesis from CO₂: A Review of the Latest Developments in Heterogeneous Catalysis // Materials. 2019. V. 12. P. 3902. https://doi.org/10.3390/ma12233902

199. Zhong J., Yang X., Wu Z., Liang B., Huang Y., Zhang T. State of the art and perspectives in heterogeneous catalysis of CO₂ hydrogenation to methanol // Chem. Soc. Rev. 2020. V. 49. N 5. P. 1385–1413. https://doi.org/10.1039/C9CS00614A

200. *Kilo M., Weigel J., Wokaun A., Koeppel R. A., Stoeckli A., Baiker A.* Effect of the Addition of Chromium and Manganese Oxides on Structural and Catalytic Properties of Copper/Zirconia Catalysts for the Synthesis of Methanol from Carbon Dioxide // J. Mol. Catal. A: Chem. 1997. V. 126. P. 169–184.

201. Ким К.О., Евдокименко Н.Д., Прибытков П.В., Телеева М.А., Борков С.А., Кустов А.Л. Получение метанола из CO₂ на Cu-Zn/xAl₂O_{3-(1-x)}SiO₂ катализаторах, влияние состава носителя // Журн. физич. Химии. 2021. Т. 95 N 12. С. 1855–1858. https://doi.org/10.31857/S0044453721120128

202. Bonura G., Khassin A.A., Yurieva T.M., Cannilla C., Frusteri F., Frusteri L. Structure control on kinetics of copper reduction in Zr–containing mixed oxides during catalytic hydrogenation of carbon oxides to methanol // Catal. Today. 2020. V. 342. P. 39–45. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.10.038

203. *Wang, Y.H., Gao, W.G., Wang, H., Zheng Y-E., Li K.-Z., Ma R.-G.* Morphology and activity relationships of macroporous CuO–ZnO–ZrO₂ catalysts for methanol synthesis from CO₂ hydrogenation // Rare Met. 2016. V. 35. P. 790–796. https://doi.org/10.1007/s12598-015-0520-7

204. *Liu X., Bai S., Zhuang H., Yan Z.* Preparation of Cu/ZrO2 catalysts for methanol synthesis from  $CO_2/H_2$  // Front. Chem. Sci. Eng. 2012. V. 6. P. 47–52. https://doi.org/10.1007/s11705-011-1170

205. *Wu C., Cheng D., Wang M., Ma D.* Understanding and Application of Strong Metal–Support Interactions in Conversion of CO₂ to Methanol: A Review // Energy Fuels. 2021. V. 35. N 23. P. 19012–19023. https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c02440

206. Kang S., Bae J.W., Kim H.-S., Dhar G.M., Jun K-W. Enhanced Catalytic Performance for Dimethyl Ether Synthesis from Syngas with the Addition of Zr or Ga on a Cu-ZnO-Al₂O₃/ $\gamma$ -Al₂O₃ Bifunctional Catalyst // Energy Fuels. 2021. V. 24. P. 804–810. https://doi.org/10.1021/ef901133z

207. Sugawa S., Sayama K., Okabe K., Arakawa H. Methanol synthesis from CO₂ and H₂ over silver catalyst // Energy Convers. Manag. 1995. V. 36. P. 665–668, https:// doi.org/10.1016/0196-8904(95)00093-S

208. Wang W., Chen Y., Zhang M. Facet effect of  $In_2O_3$  for methanol synthesis by  $CO_2$  hydrogenation: A mechanistic and kinetic study // Surfaces and Interfaces. 2021. V. 25. P. 101244. https://doi.org/10.1016/j.surfin.2021.101244

209. Pustovarenko A., Dikhtiarenko A., Bavykina A., Gevers L., Ramírez A., Russkikh A., Telalovic S., Aguilar A., Hazemann J.-L., Ould-Chikh S., Gascon J. Metal–Organic Framework-Derived Synthesis of Cobalt Indium Catalysts for the Hydrogenation of CO₂ to Methanol // ACS Catalysis. 2020. V. 10. P. 5064–5076. https://dx.doi.org/10.1021/ acscatal.0c00449

210. Lu Z., Wang J., Sun K., Xiong S., Zhang Z., Liu C. CO₂ hydrogenation to methanol over Rh/In₂O₃–ZrO₂ catalyst with improved activity // Green Chemical Engineering. 2022. V. 3. P. 165–170. https://doi.org/10.1016/j.gce.2021.12.002

211. Wang J., Li G., Li Z., Tang C., Feng Z., An H., Liu H., Liu T., Li C. A highly selective and stable ZnO-ZrO₂ solid solution catalyst for CO₂ hydrogenation to methanol // Sci. Adv. 2017. V. 3. N e1701290. pp. 1–10. https://doi.org/10.1126/SCIADV.1701290

212. Aguayo A.T., Ereña J., Mier D., Arandes J.M., Olazar M., Bilbao J. Kinetic Modeling of Dimethyl Ether Synthesis in a Single Step on a CuO–ZnO–Al₂O₃/γ-Al₂O₃ Catalyst // Ind. Eng. Chem. Res. 2007. V. 46. N 17. P. 5522–5530. https://doi.org/10.1021/ie070269s

213. An X., Zuo Y-Z., Zhang Q., Wang D., Wang J.-F. Dimethyl Ether Synthesis from CO₂ Hydrogenation on a CuO–ZnO–Al₂O₃–ZrO₂/HZSM-5 Bifunctional Catalyst // Ind. Eng. Chem. Res. 2008. V. 47. N 17. P. 6547-6554. https://doi.org/10.1021/ie800777t

214. *Saravanan K., Ham H., Tsubaki N., Bae J.W.* Recent progress for direct synthesis of dimethyl ether from syngas on the heterogeneous bifunctional hybrid catalysts // Appl. Catal. B: Env. 2017. V. 217. P. 494–522. http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.05.085

215. Frusteri F, Bonura G., Cannilla C., Ferrante G.D., Aloise A., Catizzone E., Migliori M., Giordano G. Stepwise tuning of metal-oxide and acid sites of CuZnZr-MFI hybrid catalysts for the direct DME synthesis by CO₂ hydrogenation // Appl. Catal. B: Env. 2015. V. 176–177. P. 522–531. http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.04.032

216. Ordóñez E.M., Mota N., Guil-López R., Pawelec B.G., Fierro J.L.G., Yerga R.M.N. Direct Synthesis of Dimethyl Ether on Bifunctional Catalysts Based on Cu–ZnO(Al) and Supported  $H_3PW_{12}O_{40}$ : Effect of Physical Mixing on Bifunctional Interactions and Activity // Ind. Eng. Chem. Res. 2021. V. 60. P. 18853–18869. https://doi. org/10.1021/acs.iecr.1c03046

217. Cara C., Secci F., Lai S., Mameli V., Skrodczky K., Russo P.A., Ferrara F., Rombi E., Pinna N., Mureddu M., Cannas C. On the design of mesostructured acidic catalysts for the one-pot dimethyl ether production from  $CO_2$ // J.  $CO_2$  Util. 2022. V. 62. P. 102066. https://doi.org/10.1016/j.jcou.2022.102066

218. Banivaheb S., Pitter S., Delgado K.H., Rubin M., Sauer J., Dittmeyer R. Recent Progress in Direct DME Synthesis and Potential of Bifunctional Catalysts // Chem. Ing. Tech. 2022. V. 94.N 3. P. 240-255. https://doi.org/10.1002/cite.202100167

219. Дементьев К.И., Дементьева О.С., Иванцов М.И., Куликова М.В., Магометова М.В., Максимов А.Л., Лядов А.С., Старожицкая А.В., Чудакова М.В. Перспективные направления переработки диоксида углерода с использованием гетерогенных катализаторов (обзор) // Нефтехимия. 2022. Т. 62. N 3. C. 289–327. https://doi. org/10.31857/S0028242122030017

220. *Frusteri F.* CO₂ Recycling to Dimethyl Ether: State-of-the-Art and Perspectives // Molecules. 2018. V. 23. P. 31. https://doi.org/10.3390/molecules23010031 221. *Mota N.* Direct Synthesis of Dimethyl Ether from CO₂: Recent Advances in Bifunctional/Hybrid Catalytic Systems // Catalysts. 2021. V. 11. P. 411. https://doi.org/10.3390/catal11040411

222. *Liu X.M., Lu G.Q., Yan Z.F., Beltramini J.* Recent Advances in catalysts for methanol synthesis via hydrogenation of CO and  $CO_2$  // Ind. Eng. Chem. Res. 2003. V. 42. N 25. P. 6518-6530. https://doi.org/10.1021/ie020979s

223. Sun K., Lu W., Wang M., Xu X. Low-temperature synthesis of DME from CO₂/ H₂ over Pd-modified CuO–ZnO–Al₂O₃–ZrO₂/HZSM-5 catalysts // Catal. Commun. 2004. V. 5. N 7. P. 367-370. https://doi.org/10.1016/j.catcom.2004.03.012

224. Wang L-X, Wang L., Xiao F-S. Tuning product selectivity in CO₂ hydrogenation over metal-based catalysts // Chem. Sci. 2021. V. 12. P. 14660-14673. https://doi. org/10.1039/d1sc03109k

225. Navarro-Jaén S., Virginie M., Thuriot-Roukos J., Wojcieszak R., Khodakov A.Y. Structure–performance correlations in the hybrid oxide-supported copper–zinc SAPO-34 catalysts for direct synthesis of dimethyl ether from  $CO_2$  // J. Mater. Sci. 2022. V. 57. N 5. P. 3268–3279. https://doi.org/10.1007/s10853-022-06890-w

226. Navarro-Jae'n S., Virginie M., Morin J-C., Thuriot-Roukos J., Wojcieszak R., Khodakov A.Y. Hybrid monometallic and bimetallic copper–palladium zeolite catalysts for direct synthesis of dimethyl ether from CO₂ // New J. Chem. 2022. N 8. https://doi. org/10.1039/d1nj05734k

227. Wild S., de Oliveira Campos B.L., Zevaco T.A., Guse D., Kind M., Pitter S., De lgado K.H., Sauer J. Experimental investigations and model-based optimization of CZZ/H-FER 20 bed compositions for the direct synthesis of DME from CO₂-rich syngas // React. Chem. Eng. 2022. https://doi.org/10.1039/d1re00470k

228. Frusteri F, Migliori M, Cannilla C., Frusteri L., Catizzone E., Aloise A., Giordano G., Bonura G. Direct CO₂-to-DME hydrogenation reaction: New evidences of a superior behaviour of FER-based hybrid systems to obtain high DME yield // J. CO₂ Util. 2017. V. 18. P. 353–361. http://dx.doi.org/10.1016/j.jcou.2017.01.030

229. *Zha F., Ding J., Chang Y., Ding J., Wang J., Ma J.* Cu-Zn-Al Oxide Cores Packed by Metal-Doped Amorphous Silica-Alumina Membrane for Catalyzing the Hydrogenation of Carbon Dioxide to Dimethyl Ether // Ind. Eng. Chem. Res. 2012. V. 51. P. 345–352. https://doi.org/10.1021/ie202090f

230. *Qi G.-X., Fei J.-H., Zheng X.-M., Hou Z.-Y.* DME synthesis from carbon dioxide and hydrogen over Cu–Mo/HZSM-5 // Catal. Lett. 2001. V. 72. N 1–2. P. 121–124.

231. Лищинер И.И., Малова О.В., Тарасов А.Л., Коробцев С.В., Кротов М.Ф., Потапкин Б.В. Особенности получения ДМЭ из синтез-газа на смесевых катализаторах // Катализ в промышленности. 2016. Т. 16. N 2. C. 23–29. https://doi. org/10.18412/1816-0387-2016-2-23-29

232. *Морозов Л.Н., Ляхин Д.В., Буров А.В.* Моделирование процесса синтеза диметилового эфира в промышленном реакторе на смешанных катализаторах // Химическая технология. 2018. Т.19. N 1. C. 35–40.

233. *Лин Г.И., Кипнис М.А.* Производство диметилового эфира из азотсодержащего синтез-газа // Нефтехимия. 2021. Т. 61. N 1. С. 113–118. https://doi.org/10.31857/ S0028242121010123

234. Bonura G., Todaro S., Frusteri L., Majchrzak-Kucęba I., Wawrzy'nczak D., P'aszti Z., T'alas E., Tompos A., Ferenc L., Solt H., Cannilla C., Frusteri F. Inside the reaction mechanism of direct CO₂ conversion to DME over zeolite-based hybrid catalysts // Appl. Catal B Env. 2021. V. 294. P. 120255. https://doi.org/10.1016/j.ap-catb.2021.120255

#### 2.2.6. Получение карбоновых кислот

# Горбунов Д.Н.^{1,2*}, Ненашева М.В.^{1,2}, Теренина М.В.², Кардашева Ю.С.², Кардашев С.В.², Наранов Е.Р.¹, Бугаев А.Л.³, Солдатов А.В.³, Максимов А.Л.¹, Караханов Э.А.², Дементьев К.И.¹, Дементьева О.С.¹, Иванцов М.И.¹, Куликова М.В.¹

¹Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, г. Москва 119991 Россия, Москва, ул. Ленинский проспект, 29 ²Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, кафедра Химии нефти и органического катализа, 119234, Москва, ГСП-1, Ленинские Горы, 1 ³МИИ интеллектуальных материалов ЮФУ 344090, Россия, Ростов-на-Дону, улица А. Сладкова, д 178/24

Муравьиная кислота является ценным химическим продуктом с мировым производством более 500 тыс. т/год. Ее используют в кожевенной и текстильной промышленности, в процессах гальванопокрытия различных изделий, в производстве смол, лаков, пластификаторов и стекла [1]. Наибольшее применение муравьиная кислота находит в качестве консервирующего и антибактериального препарата при заготовке кормов для животных. В последнее время муравьиная кислота предлагается в качестве потенциального жидкого органического носителя водорода (LOHC) для использования в водородной энергетике [2].

Получение муравьиной кислоты из СО2 является перспективным процессом с позиции экономики замкнутого цикла. При этом с точки зрения атомной эффективности весьма привлекательно прямое гидрирование СО2 до муравьиной кислоты – для ее образования требуется только один моль водорода и не происходит потери кислорода из молекулы диоксида углерода. Однако эта реакция термодинамически неблагоприятна, и для преодоления энергетического барьера возникает необходимость использования стехиометричеких количеств оснований для стабилизации свободной кислоты в виде солей, эфиров и т.д. В органических средах применяются различные амины, тогда как в воде используются растворы щелочей или карбонатов. Впервые прямой синтез муравьиной кислоты из диоксида углерода и водорода в условиях гомогенного катализа был описан в 1976 г. [3] с использованием различных катализаторов на основе металлов VIII группы, содержащих моно- или бисфосфиновые лиганды, включая катализатор Уилкинсона [(Ph₃P)₃RhCl]. При давлении 5.0 МПа (CO₂:H₂ = 1:1 об.) за 20 часов в бензоле в присутствии NEt, максимальное значение числа оборотов реакции (TON), равное 87, достигалось при использовании гидридного комплекса  $H_2Ru(PPh_3)_4$ .

С тех пор проведено большое число исследований в этом направлении, их результаты суммированы во многих обзорах, например [4–15]. Большинство описанных катализаторов представляют собой комплексы благородных металлов (Ru, Rh, Ir) с полидентантными фосфор- и/или азотсодержащими лигандами.

Многие исследователи отмечали активирующее действие добавок небольшого количества воды при проведении реакции в неводных средах [4]. «Ускоряющий эффект» воды при гидрировании СО₂ в смеси ТГФ/вода, содержащей до 25 % воды, был исследован в работе [16]. Гидрирование СО, проводили в присутствии комплекса TpRu(PPh₂)(CH₂CN)H (Tp = гидротрис-(пиразол)борат) и NEt, при давлении  $CO_2/H_2 = 2.5/2.5$  MПа и температуре 100°С. Показано, что добавление воды к ТГФ значительно ускоряет образование муравьиной кислоты. За 16 ч проведения реакции в чистом ТГФ число оборотов реакции (TON) составило 30 моль продукта на моль катализатора. В водном ТГФ, содержащем 5 % воды, число оборотов реакции возросло до 720. Увеличение содержания воды до 12.5 % приводит к повышению каталитической активности, а при дальнейшем росте доли воды в реакционной смеси до 25 % образование муравьиной кислоты происходит исключительно в водной фазе и лишь в следовых количествах в фазе ТГФ. Авторы объясняют повышение каталитической активности системы в присутствии воды снижением величины активационного барьера в смеси ТГФ/ вода по сравнению с чистым ТГФ. В работах [17, 18] высказано мнение, что увеличение активности катализатора в присутствии воды может быть вызвано тем, что водородные связи между молекулами воды и кислородом СО2 увеличивают электрофильность углерода в молекуле СО₂, что способствует присоединению СО₂ к металлическому центру.

Весьма значимых показателей гидрирования  $CO_2$  в водных растворах КОН удалось достичь при использовании комплексов иридия с *N*-донорными лигандами [19,20]. Так, биядерный комплекс иридия [{IrCp*H₂O}}₂(thbpym)] с мостиковым бипиримидиновым лигандом (Cp* = пентаметилциклопентадиенил, thbpym = 4,4',6,6'-тетрагидрокси-2,2'-бипиримидин) **1** при давлении 4.0–5.0 МПа и 50–80° демонстрирует высокие значения частоты оборотов реакции (TOF) – 53800 ч⁻¹ и TON 153000, а TOF 64 ч⁻¹ и TON 7200 могут быть достигнуты даже при атмосферном давлении и комнатной температуре [21]. Такую активность комплексов авторы объясняют образованием сильно электронодонорного оксианиона **2**, который возникает в результате депротонирования гидроксизаместителей в лиганде (рис. 2.2.6.1). Депротонирование лиганда также увеличивает растворимость катализатора в воде.



Гидроксильная форма

Оксианионная форма

Рис. 2.2.6.1. Кислотно-основное равновесие между гидроксильной (1) и оксианионной формами (2)

Еще одна разновидность протон-чувствительных лигандов – производных тетразола **3-7** (рис. 2.2.6.2) использована авторами [22,23] для синтеза комплексов иридия и палладия, проявивших активность в гидрировании диоксида углерода при 160°С и 4.0 МПа. Для комплексов иридия число оборотов реакции составило 1564 за 24 часа, в то время как на палладиевом катализаторе этот показатель был гораздо ниже – всего 561.



Рис. 2.2.6.2. Протон-чувствительные лиганды на основе тетразола 3-7

Наиболее активными катализаторами гидрирования СО2 в водных растворах оснований на сегодняшний день признаны комплексы благородных металлов с лигандами пинцерного типа, впервые предложенные в 2009 году [24]. При использовании комплекса [IrH₃(PNP)] (PNP =  $2,6 - (CH_2PiPr_2)_2C_5H_3N)$ , частота оборотов реакции составила 150000 ч⁻¹ при 200°С в водном растворе КОН. Максимальное значение ТОN 350000 было достигнуто через 48 часов при 120°, что соответствует концентрации формиата около 0.7 моль/л. Сходный по строению комплекс рутения [RuCl(H)(CO)(PNP)]  $(PNP = 2,6 - (CH_2Pt-Bu_2)_2C_5H_3N)$ , в растворе диметилформамида и в присутствии диазабициклоундецена (ДБУ) в качестве основания проявил еще более высокую активность – при 4.0 МПа и 120°С частота оборотов реак-ции достигала 1100000 ч⁻¹, в результате чего концентрация формиата составила 1.2 моль л⁻¹. В более мягких условиях – при общем давлении всего 0.5 МПа и температуре 90°С значение ТОF составило 60000 ч⁻¹, а при температуре 65° оно было заметно ниже – 7900 ч⁻¹ [25–27]. Стабильный на воздухе водорастворимый формиатный комплекс [IrH₂(CO₂H)(PNP)] (где  $PNP = HN (i - Pr_2PC_2H_4)_2)$  также представляет собой высокоактивный катализатор гидрирования  $CO_2$  в водном растворе КОН [28] – значение ТОN дохо-дит до 348000 (0.7 моль л⁻¹ формиата) и ТОF до 18780 ч⁻¹ при 185°С. Было показано, что донорное взаимодействие между лигандом PNP и формиатом способствует внедрению  $\rm CO_2$  в гидрид Ir^{III}.

В последнее время значительный прогресс достигнут в дизайне катализаторов на основе металлов не платиновой группы – более дешевых железа [29–31] и кобальта [32, 33]. Как и в случае платиновых металлов, наиболее активными оказываются комплексы с полидентатными лигандами – комплекс [FeH₂(CO)(*t*Bu-PNP)] [29] (аналог высокоактивного Ir-PNP комплекса Нозаки) позволяет проводить гидрирование  $CO_2$  до формиата натрия с частотой оборотов реакции 156 ч⁻¹и числом оборотов реакции 788 в относительно мягких условиях (80°С, общее давление 1.0 МПа при комнатной температуре). В 2013 году авторы [32] разработали высокоактивную каталитическую систему на основе кобальта для гидрирования СО₂ до муравьиной кислоты в растворе ТГФ в присутствии аминов. Достаточно высокое значение TOF 74000 ч⁻¹ было достигнуто при комнатной температуре и давлении всего 2.0 МПа с использованием комплекса [Co(dmpe)₂H] (dmpe = 1,2-бис(диметилфосфино)этан). Однако этот результат был получен лишь в присутствии супероснования Веркаде. С помощью этой системы TOF 3400 ч⁻¹ и TON 2000 были получены даже при атмосферном давлении и комнатной температуре. При использовании ДБУ (диазабициклоундецен) в качестве основания частота оборотов реакции снижается до 220 ч⁻¹ при комнатной температуре и общем давлении 4.0 МПа [34], а в присутствии более слабого основания NEt₂ реакция не протекает. Авторы предположили, что высокая основность необходима для регенерации комплекса [Co(dmpe)₂H], который образуется путем депротонирования промежуточного соединения  $[Co(dmpe)_2(H)_2]^+$ .

Одной из проблем, сопровождающих получение муравьиной кислоты прямым гидрированием  $CO_2$  в присутствии оснований, является необходимость ее высвобождения из образующихся аддуктов и образование большого количества солевых отходов. В связи с этим постоянно проводится поиск каталитических систем, способных проводить процесс без использования основных агентов. Был предпринят ряд попыток гидрирования  $CO_2$  в кислотных условиях [35–37]. В качестве катализаторов использовались водорастворимые комплексы иридия и рутения с бипиридиновыми лигандами, однако их активность была значительно ниже, чем у катализаторов, используемых в основных условиях – максимальное значение TON не превышало 50 за 70 часов, что соответствует концентрации муравьиной кислоты 0.06M (5.5 МПа  $H_2$ , 2.5 МПа  $CO_2$ , 40°C) [36].

Свободная муравьиная кислота концентрацией 0.13М была получена при гидрировании диоксида углерода в водных растворах в присутствии комплекса [RhCl(TPPMS)₃] (TPPMS = натриевая соль моносульфированного трифенилфосфина) и небольших концентраций формиата натрия (0.05М) (5.0 МПа H₂, 5.0 МПа CO₂, 50°C) [38]. В отсутствие добавки формиата натрия наблюдалось лишь незначительное образование муравьиной кислоты, что, по мнению авторов, указывает на то, что NaHCO₂, скорее всего, участвует в образовании активной формы катализатора.

Более впечатляющих результатов удалось добиться при использовании в качестве среды для проведения гидрирования  $CO_2$  полярных растворителей, например, ДМСО, которые способны стабилизировать муравьиную кислоту за счет водородных связей, что также позволяет снять термодинамические ограничения процесса прямого гидрирования  $CO_2$  до НСООН. Так, в [39] сообщается, что в присутствии водорастворимого рутениевого комплекса с 1,3,5-триаза-7-фосфадамантаном можно получить 0.2М НСООН (TON = 159) в воде при 20.0 МПа и 60°С, тогда как в ДМСО концентрация муравьиной кислоты достигает 1.9М при 10.0 МПа и той же температуре (TON = 700 за 120 ч, TOF = 5.8 ч⁻¹). Кроме того, катализатор оказался очень стабильным и его можно было повторно использовать несколько раз без потери активности. В сходных условиях рутениевый комплекс с тридентатным фосфином Акрифос (Акрифос = 4,5-бис(дифенилфосфино)акридин) [40] оказался намного менее активным и выход кислоты составил всего 0.33М. Авторы полагают, что это объясняется ингибированием катализатора продуктом реакции. Добавление ацетатного буфера решает эту проблему, и концентрация получаемой кислоты в конечной смеси повышается до 1.27M, а TOF достигает 1019 ч⁻¹. Аналогичный результат был получен при использовании иридиевых комплексов с дииминовыми лигандами [41] – активность катализатора значительно возрастала при добавлении к реакционной смеси карбонатных буферных растворов.

Весьма эффективным оказалось использование в качестве буферной среды для проведения гидрирования СО₂ до муравьиной кислоты основных ионных жидкостей (ИЖ), в которых противоионами выступают ацетаты или формиаты. За счет сильного кулоновского взаимодействия муравьиной кислоты и ионной жидкости термодинамическое равновесие процесса сдвигается в сторону образования продукта [42]. В [43] сообщается о селективном и эффективном каталитическом гидрировании СО₂ до муравыной кислоты с использованием синергетической комбинации ионной жидкости с основными анионами и относительно простых катализаторов, полученных из карбонильного прекурсора Ru₃(CO)₁₂. Были получены растворы муравьиной кислоты с весьма высокой концентрацией – до 1.2М, а значение TON достигало 17000. В этой системе ИЖ на основе имидазолия, связанного с ацетат-анионом, действует как предшественник для образования каталитически активных частиц Ru – H, как стабилизатор катализатора и как кислотный буфер, сдвигая равновесие в сторону образования свободной муравьиной кислоты. Более того, ИЖ действует как «энтропийный драйвер», структурируя окружение катализатора. Благоприятные термодинамические условия позволяют реакции эффективно протекать при 3.0 МПа CO₂, 4.0 МПа H₂ и 70°С. Авторы продолжили изыскания в этом направлении [44,45] и разработали каталитическую систему, представляющую собой комбинацию ацетатной ионной жидкости (1,2-диметил-3-бутилимидазолий ацетат (BMMIOAc)), кислоты Льюиса (трифталат скандия (Sc(OTf)₃)) и рутениевого комплекса с N-героциклическим лигандом пинцерного типа (2,6-бис(1-бутилимидазолий)пиридиний хлорид). В оптимальных условиях были получены беспрецедентно высокие показатели для гидрирования ди-оксида углерода в муравьиную кислоту (TON >  $8 \times 10^5$  и TOF >  $2.1 \times 10^4$  ч⁻¹), сравнимые с таковыми для наиболее эффективных систем, содержащих щелочные лобавки.

Одним из наиболее распространенных способов улавливания  $CO_2$ , образующегося в качестве побочного продукта во многих промышленных процессах является его поглощение растворами аминов. В связи с этим представляет интерес разработка каталитических систем, позволяющих использовать эти растворы для получения муравьиной кислоты по реакции прямого гидрирования  $CO_2$ . В работах [46, 47] был предложен подход, который сочетает улавливание  $CO_2$  аминами в водной среде и его последующее

превращение в формиат. С этой целью использовались родиевые комплексы HRh(PPh₂)₄ и RhCl(PPh₂)₃ в растворе триэтиламина. При комнатной температуре и давлении 6 МПа (СО₂/H₂=2) за 20 часов концентрация муравьиной кислоты достигала 0.96М. Отмечается [47], что добавление нитрата калия увеличивает стабильность и производительность каталитической системы. При проведении гидрирования СО₂ в водном растворе как в присутствии аминов, так и с участием неорганических оснований существенно повысить выход муравьиной кислоты позволяет использование поверхностно-активных веществ, в частности – полиэтиленгликоля (ПЭГ). [48,49]. В оптимальных условиях (температура 50°, давление 2.0 МПа) за 10 часов концентрация муравьиной кислоты достигала 10М в присутствии каталитической системы RuCl₃/PPh₃/ПЭГ. В [50] описано успешное применение с той же целью тетраметилгуанидина (TMG) или диазабицикло-[2.2.2]-октана (DABCO), которые служат двойной цели: поглощать CO₂ с одной стороны, и стабилизировать формиат, с другой стороны. Высокие выходы, до 95 % формиатного продукта, были получены в мягких условиях (5.0 МПа H₂, 55°C) в присутствии пинцерных комплексов на основе Ru и Fe в воде. Кроме того, возможность многократного использования катализатора была продемонстрирована в двухфазной системе, включающей воду и 2-метилтетрагидруфуран. Путем пятикратного повторного использования органического слоя с растворенным в нем катализатором было достигнуто суммарное значение TON > 7000 для формиата.

В 2017 году было проведено исследование [51] двухфазных систем для получения аддуктов формиат-амин путем гидрирования СО₂ с использованием водных растворов аминов с подобной вышеописанным молекулярной структурой и в условиях, аналогичных тем, которые используются при очистке СО₂ в промышленных масштабах. Двухфазная система состояла из гидрофобных растворителей в качестве фазы иммобилизации катализатора и воды в качестве фазы для экстракции продукта (схема 2). Было показано, что амины распределялись между двумя фазами в зависимости от их структуры, тогда как все аддукты формиат-амин почти количественно экстрагировались в водную фазу. Наиболее производительной оказалась система, состоящая из метилизобутилкарбиола и водных растворов этаноламина с использованием *цис*-[Ru(dppm)₂Cl₂] в качестве прекурсора – при избыточном давлении 0.5–1.0 МПа превращение насыщенных СО₂ водных растворов моноэтаноламина в соответствующий формиатный аддукт проводилось в полунепрерывном процессе общее значение TON составило 150000 за 11 циклов при среднем значении TOF  $14 \times 10^3$  ч⁻¹.



*Схема 2*. Процесс гидрирования CO₂ до муравьиной кислоты в двухфазной системе, включающей моно- и диэтаноламины, используемые в процессах очистки CO₂ [64]

Совсем недавно был предложен интересный подход к получению муравьиной кислоты в водном растворе без применения оснований [52]. Процесс проводят в ячейке высокого давления, разделенной полупроницаемой мембраной (схема 3). В ячейку загружают водный раствор катализатора (смесь трихлорида рутения и TPPTS) и вводят в систему диоксид углерода и водород. Образующаяся кислота диффундирует через мембрану, а раствор катализатора задерживается ею. После отделения раствор кислоты подвергается концентрированию с помощью электродиализа, что позволяет достичь достаточно высоких концентраций конечного продукта – до 2.5М.



Схема 3. Процесс непрерывного получения НСООН путем гидрирования CO₂. а) образование муравьиной кислоты и концентрирование в автономном режиме; (б) образование муравьиной кислоты и оперативное концентрирование [52]

Несмотря на то что описано большое количество эффективных каталитических систем для прямого гидрирования  $CO_2$  в муравьиную кислоту или ее аддукты, для этого процесса было разработано лишь несколько технологических схем. Так, процесс прямого синтеза муравьиной кислоты из  $CO_2$  был описан и запатентован компанией BASF в 2010/2011 гг. [53–55]. В этом процессе гидрирование  $CO_2$  ведут в присутствии катализатора  $H_2Ru(PnBu_3)_4$ , тригексиламина (NHex₃) и высококипящих диолов, что приводит к образованию соответствующего аминного аддукта. За 1–2 часа при 50°С и давлении около 10 МПа ( $CO_2/H_2 = 1/3$ ) достигается концентрация муравьиной кислоты в диоле 8.7 % (до выделения). Процесс, протестированный в пилотном масштабе, можно условно разделить на три шага: (1) гидрирование, (2) экстракция катализатора и (3) разделение продукта (схема 4).



*Схема 4*. Концепция процесса синтеза муравьиной кислоты гидрированием CO₂. МК = муравьиная кислота [54]

Сначала  $CO_2$  гидрируют в присутствии NHex₃ и высококипящих диолов, что приводит к образованию двухфазной системы. Образующиеся аддукты MK–NHex₃ растворимы в полярной фазе диолов, а катализатор предпочтительно растворяется в фазе неполярного амина. После реакции фазы разделяют, и аминную фазу, содержащую большую часть активного катализатора, возвращают на стадию гидрирования. Фазу продукта, которая содержит следовые количества катализатора, экстрагируют свободным амином. Амин от экстракции катализатора также рециркулируют обратно на стадию гидрирования. После экстракции фаза продукта не содержит катализатора. Затем муравьиная кислота может быть отделена от высококипящего диола и амина перегонкой. Растворитель возвращают непосредственно на стадию гидрирования, тогда как амин используется для экстракции катализатора, что приводит к замкнутым циклам использования для растворителя, катализатора и амина. Полное отделение катализатора перед перегонкой необходимо, поскольку в противном случае муравьиная кислота разлагается до

CO₂ и H₂. Кроме того, было показано, что добавление CO к смеси перед перегонкой дезактивирует катализатор, и предварительная экстракция не требуется. Катализатор можно реактивировать в условиях реакции в реакторе гидрирования. Дальнейшие исследования BASF [56] показали, что использование низкокипящих растворителей, таких как метанол, этанол и/или вода вместо диола, приводит к более высоким выходам аддукта муравьиная кислота/амин.

Недавно (2017 г.) компания Reactwell начала разработку процесса получения муравьиной кислоты, основанного на работах немецких ученых [57, 58]. В этой концепции CO₂ используется в сверхкритических условиях в качестве подвижной фазы и, в сочетании с ионной жидкостью, в качестве стационарной фазы, содержащей рутениевый катализатор и нелетучее основание (схема 5).



*Схема 5*. Процесс получения муравьиной кислоты с использованием сверхкритического CO₂ и ионной жидкости [57]

В этих условиях сверхкритическая фаза эффективно переносит оба реагента в фазу ИЖ, где  $CO_2$  гидрируется до муравьиной кислоты, которая экстрагируется тут же и выводится из реактора. Термодинамически сольватация муравьиной кислоты в фазе sc $CO_2$  может рассматриваться как движущая сила. В целом эта реакционная система объединяет реакцию и разделение в единой технологической установке. В лабораторных условиях общее число оборотов оставалось ограниченным из-за большой загрузки катализатора, наилучшие показатели были достигнуты в условиях непрерывного потока в течение более 200 часов (давление 20.0 МПа, 50°С, TON 485).

Помимо муравьиной кислоты не меньший интерес представляет собой получение  $C_{2+}$  кислот в присутствии гетерогенных катализаторов. Уксусная кислота является важнейшим химическим сырьем либо растворителем для производства высокомаржинальных продуктов: винилацетат, алкилацетаты, уксусный ангидрид и терефталевая кислота, широко используемые в полимерной, химической, текстильной и электронной промышленности. Уксусная кислота производится в основном карбонилированием метанола на гомогенных катализаторах на основе Rh или Ir с использованием специальных реакторных систем. Пропионовая кислота также является важным химических препаратов. Основной метод синтеза пропионовой кислоты заключается в гидрокарбоксилировании этилена с использованием карбонила никеля в качестве катализатора. Разумеется, разработка методов производства карбоновых кислот из диоксида углерода имеет важнейшее значение для достижения углеродной нейтральности мировой экономики.

Прямому гидрированию диоксида углерода в уксусную кислоту посвящено крайне небольшое число работ [59,60]. Основным препятствием для селективного гидрирования  $CO_2$  является крайне высокая химическая стойкость его молекулы и сложность контроля селективности реакции гидрирования. Так, в более поздней работе [60] в присутствии соосажденных оксидных Ni-Zn катализаторов достигнута селективность по уксусной и пропионовой кислоте свыше 70%. Авторы предполагают, что Ni способствует гидрированию  $CO_2$  до CO и далее в частицы HCOH в то время, как Zn увеличивает число кислородных вакансий, на которых сорбируется  $CO_2$ . К сожалению, конверсия диоксида углерода в присутствии изученных катализаторов крайне низка и не превышает 10% при высокой селективности по монооксиду углерода.

Другим подходом к конверсии CO₂ в уксусную кислоту является его применение в качестве окислителя и карбонилирующего агента в реакции карбонилирования метана:

$$CH_4 + CO_2 \rightarrow CH_3COOH$$

Эта реакция во всем диапазоне температур характеризуется положительным значением изменения энергии Гиббса (58.1 кДж/моль) и, таким образом, не может быть эффективно осуществлена без применения специальных подходов. Хотя в литературе имеется ряд сообщений об успешном применении катализаторов на основе Сu- и Zn-замещенных алюмосиликатов для синтеза уксусной кислоты из метана и диоксида углерода [61,62], однако стабильность катализаторов во времени невелика. Причиной дезактивации катализаторов, вероятно, является изменение валентного состояния металлов, участвующих в реакции и тем самым изменяющих маршрут протекания стадий реакции. Кроме того, производительность изученных катализаторов по уксусной кислоте крайне низка и не превышает 200 мкмоль/(г_{кат}*ч). В качестве перспективных методов осуществления реакции карбонилирования метана диоксидом углерода можно предложить использование отдельного окислителя (кислород [63] или водяной пар [64]) либо организация реакции в замкнутых химических циклах с циркуляцией катализатора карбонилирования и непрерывной регенерацией его состояния. Тем не менее даже с учетом специальных подходов для перехода процесса хотя бы на пилотную стадию необходима разработка высокопроизводительных катализаторов карбонилирования метана диоксидом углерода.

### Список литературы по подразделу

1. *Reutemann W., Kieczka H.* Formic acid // Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011. P. 14–33. https:// doi.org/10.1002/14356007.a12 013.pub2

2. *Eppinger J., Huang K.-W.* Formic acid as a hydrogen energy carrier // ACS Energy Letters. 2017. V. 2. P. 188–195. https://doi.org/10.1021/acsenergylett.6b00574

3. *Inoue Y., Izumida H., Sasaki Y., Hashimoto H.* Catalytic fixation of carbon dioxide to formic acid by transition-metal complexes under mild conditions // Chem. Lett. 1976. V. 5. P. 863–864. https://doi.org/10.1246/cl.1976.863

4. Jessop P.G., Joó F., Tai C.-C. Recent advances in the homogeneous hydrogenation of carbon dioxide // Coord. Chem. Rev. 2004. V. 248. P. 2425–2442. https://doi. org/10.1016/j.ccr.2004.05.019

5. *Drees M., Cokoja M., Kühn F.E.* Recycling CO₂? computational considerations of the activation of CO2 with homogeneous transition metal catalysts // ChemCatChem. 2012. V. 4. P. 1703–1712. https://doi.org/10.1002/cctc.201200145

6. *Cokoja M., Bruckmeier C., Rieger B., Herrmann W.A., Kühn F.E.* Transformation of carbon dioxide with homogeneous transition-metal catalysts: a molecular solution to a global challenge? // Angew. Chem. Int. Ed. 2011. V. 50. P. 8510–8537. https://doi. org/10.1002/anie.201102010

7. *Piccirilli L., Lobo Justo Pinheiro D., Nielsen M.* Recent progress with pincer transition metal catalysts for sustainability // Catalysts. 2020. V. 10. P. 773. https://doi. org/10.3390/catal10070773

8. *Klankermayer J., Wesselbaum S., Beydoun K., Leitner W.* Selective catalytic synthesis using the combination of carbon dioxide and hydrogen: catalytic chess at the interface of energy and chemistry // Angew. Chem. Int. Ed. 2016. V. 55. P. 7296–7343. https://doi.org/10.1002/anie.201507458

9. *Federsel C., Jackstell R., Beller M.* State-of-the-art catalysts for hydrogenation of carbon dioxide // Angew. Chem. Int. Ed. 2010. V. 49. P. 6254–6257. https://doi. org/10.1002/anie.201000533

10. *Zhang X., Cao Y., Chen Q., Shen C., He L.* Recent progress in homogeneous reductive carbonylation of carbon dioxide with hydrogen // Acta Physico Chimica Sinica. 2020. V. 37. 2007052. https://doi.org/10.3866/PKU.WHXB202007052

11. Puerta-Oteo R., Hölscher M., Jiménez M.V., Leitner W., Passarelli V., Pérez-Torrente J.J. Experimental and theoretical mechanistic investigation on the catalytic CO2 hydrogenation to formate by a carboxylate-functionalized bis (N -heterocyclic carbene) zwitterionic iridium(I) compound // Organometallics. 2018. V. 37. P. 684–696. https://doi. org/10.1021/acs.organomet.7b00509

12. *Wang W.-H., Hime Y.* Recent advances in transition metal-catalysed homogeneous hydrogenation of carbon dioxide in aqueous media // Hydrogenation, InTechOpen. 2012. P. 249-268. https://doi.org/10.5772/48658

13. *Wang W.-H., Feng X., Bao M.* Transformation of CO₂ to formic acid or formate with homogeneous catalysts, in Transformation of carbon dioxide to formic acid and methanol. Singapore: Springer. 2018. P. 7–42. https://doi.org/10.1007/978-981-10-3250-9_2

14. *Kumar A., Gao C.* Homogeneous (de)hydrogenative catalysis for circular chemistry – using waste as a resource // ChemCatChem. 2021. V. 13. P. 1105–1134. https://doi.org/10.1002/cctc.202001404

15. Fujita E., Muckerman J.T., Himeda Y. Interconversion of CO2 and formic acid by bio-inspired Ir complexes with pendent bases // Biochim. Biophys. Acta, Bioenerg. 2013. V. 1827. P. 1031–1038. https://doi.org/10.1016/j.bbabio.2012.11.004

16. Lindner E., Keppeler B., Wegner P. Catalytic hydrogenation of carbon dioxide with the cationic bis(chelate)rhodium complex Rh(P O)2BPh4 // Inorg. Chim. Acta. 1997. V. 258. P. 97–100. https://doi.org/10.1016/S0020-1693(96)05497-7

17. Yin C., Xu Z., Yang S.-Y., Ng S.M., Wong K.Y., Lin Z., Lau C.P. Promoting effect of water in ruthenium-catalyzed hydrogenation of carbon dioxide to formic acid // Organo-metallics. 2001. V. 20. P. 1216–1222. https://doi.org/10.1021/om000944x

18. *Lau C.P., Chen Y.Z.* Hydrogenation of carbon dioxide to formic acid using a 6,6'-dichloro-2,2'-bipyridine complex of ruthenium,cis-Ru(6,6'-Cl2bpy)2(H2O)2 (CF3SO3)2// J. Mol. Catal. A: Chem. 1995. V. 101. P. 33–36. https://doi.org/10.1016/1381-1169(95)00068-2

19. *Himeda Y., Onozawa-Komatsuzaki N., Sugihara H., Arakawa H., Kasuga K.* Half-sandwich complexes with 4,7-dihydroxy-1,10-phenanthroline: water-soluble, highly efficient catalysts for hydrogenation of bicarbonate attributable to the generation of an oxyanion on the catalyst ligand // Organometallics. 2004. V. 23. P. 1480–1483. https://doi. org/10.1021/om030382s

20. *Himeda Y., Onozawa-Komatsuzaki N., Sugihara H., Kasuga K.* Simultaneous tuning of activity and water solubility of complex catalysts by acid–base equilibrium of ligands for conversion of carbon dioxide // Organometallics. 2007. V. 26. P. 702–712. https://doi.org/10.1021/om060899e

21. Hull J.F., Himeda Y., Wang W.-H., Hashiguchi B., Periana R., Szalda D.J., Muckerman J.T., Fujita E. Reversible hydrogen storage using CO2 and a proton-switchable iridium catalyst in aqueous media under mild temperatures and pressures // Nat. Chem. 2012. V. 4. P. 383–388. https://doi.org/10.1038/nchem.1295

22. Ocansey E., Darkwa J., Makhubela B.C.E. Chiral-at-metal: iridium(III) tetrazole complexes with proton-responsive P-OH groups for CO2 hydrogenation // Front. Chem. 2020. V. 8. P. 591353. https://doi.org/10.3389/fchem.2020.591353

23. Ocansey E., Darkwa J., Makhubela B.C.E. Pd-phosphite and Pd-Pd tetrazolyl paddlewheel complexes as catalysts for CO2 hydrogenation // Inorg. Chim. Acta. 2021. V. 523. P. 120389. https://doi.org/10.1016/j.ica.2021.120389

24. *Tanaka R., Yamashita M., Nozaki K.* Catalytic hydrogenation of carbon dioxide using Ir(III)-pincer complexes // J. Am. Chem. Soc. 2009. V. 131. P. 14168–14169. https://doi.org/10.1021/ja903574e

25. *Filonenko G.A., Conley M.P., Copéret C., Lutz M., Hensen E.J.M., Pidko E.A.* The impact of metal–ligand cooperation in hydrogenation of carbon dioxide catalyzed by ruthenium PNP pincer // ACS Catal. 2013. V. 3. P. 2522–2526. https://doi.org/10.1021/ cs4006869

26. *Filonenko G.A., Hensen E.J.M., Pidko E.A.* Mechanism of CO2 hydrogenation to formates by homogeneous Ru-PNP pincer catalyst: from a theoretical description to performance optimization // Catal. Sci. Technol. 2014. V. 4. P. 3474–3485. https://doi. org/10.1039/C4CY00568F.

27. Filonenko G.A., van Putten R., Schulpen E.N., Hensen E.J.M., Pidko E.A. Highly efficient reversible hydrogenation of carbon dioxide to formates using a ruthenium PNP-pincer catalyst // ChemCatChem. 2014. V. 6. P. 1526–1530. https://doi.org/10.1002/cctc.201402119

28. Schmeier T.J., Dobereiner G.E., Crabtree R.H., Hazari N. Secondary coordination sphere interactions facilitate the insertion step in an iridium (III) CO2 reduction catalyst // J. Am. Chem. Soc. 2011. V. 133. P. 9274–9277. https://doi.org/10.1021/ja2035514

29. Langer R., Diskin-Posner Y., Leitus G., Shimon L.J.W., Ben-David Y., Milstein D. Low-Pressure Hydrogenation of carbon dioxide catalyzed by an iron pincer complex exhibiting noble metal activity // Angew. Chem. Int. Ed. 2011. V. 50. P. 9948–9952. https://doi.org/10.1002/anie.201104542

30. Ziebart C., Federsel C., Anbarasan P., Jackstell R., Baumann W., Spannenberg A., Beller M. Well-defined iron catalyst for improved hydrogenation of carbon dioxide and bicarbonate // J. Am. Chem. Soc. 2012. V. 134. P. 20701–20704. https://doi.org/10.1021/ja307924a

31. *Coufourier S., Gaignard Gaillard Q., Lohier J.-F., Poater A., Gaillard S., Renaud J.-L.* Hydrogenation of CO2, hydrogenocarbonate, and carbonate to formate in water using phosphine free bifunctional iron complexes // ACS Catal. 2020. V. 10. P. 2108–2116. https://doi.org/10.1021/acscatal.9b04340

32. Jeletic M.S., Mock M.T., Appel A.M., Linehan J.C. A cobalt-based catalyst for the hydrogenation of CO2 under ambient conditions // J. Am. Chem. Soc. 2013. V. 135. P. 11533–11536. https://doi.org/10.1021/ja406601v

33. *Federsel C., Ziebart C., Jackstell R., Baumann W., Beller M.* Catalytic hydrogenation of carbon dioxide and bicarbonates with a well-defined cobalt dihydrogen complex // Chem. – Eur. J. 2012. V. 18. P. 72–75. https://doi.org/10.1002/chem.201101343

34. Jeletic M.S., Helm M.L., Hulley E.B., Mock M.T., Appel A.M., Linehan J.C. A Cobalt Hydride Catalyst for the Hydrogenation of CO2 : pathways for catalysis and deactivation // ACS Catal. 2014. V. 4. P. 3755–3762. https://doi.org/10.1021/cs5009927

35. *Tsai J.C., Nicholas K.M.* Rhodium-catalyzed hydrogenation of carbon dioxide to formic acid // J. Am. Chem. Soc. 1992. V. 114. P. 5117–5124. https://doi.org/10.1021/ja00039a024

36. *Hayashi H., Ogo S., Fukuzumi S.* Aqueous hydrogenation of carbon dioxide catalysed by water-soluble ruthenium aqua complexes under acidic conditions // Chem. Commun. 2004. № 23. P. 2714. https://doi.org/10.1039/b411633j

37. Ogo S., Kabe R., Hayashi H., Harada R., Fukuzumi S. Mechanistic investigation of  $CO_2$  hydrogenation by Ru(II) and Ir(III) aqua complexes under acidic conditions: two catalytic systems differing in the nature of the rate determining step // Dalton Trans. 2006. No 39. P. 4657. https://doi.org/10.1039/b607993h

38. *Zhao G., Joó F.* Free formic acid by hydrogenation of carbon dioxide in sodium formate solutions // Catal. Commun. 2011. V. 14. P. 74–76. https://doi.org/10.1016/j.cat-com.2011.07.017

39. *Moret S., Dyson P.J., Laurenczy G.* Direct synthesis of formic acid from carbon dioxide by hydrogenation in acidic media // Nat. Commun. 2014. V. 5. P. 4017. https://doi.org/10.1038/ncomms5017

40. *Rohmann K., Kothe J., Haenel M.W., Englert U., Hölscher M., Leitner W.* Hydrogenation of CO2 to formic acid with a highly active ruthenium acriphos complex in DMSO and DMSO/water // Angew. Chem. Int. Ed. 2016. V. 55. P. 8966–8969. https://doi.org/10.1002/anie.201603878

41. *Lu S.-M., Wang Z., Li J., Xiao J., Li C.* Base-free hydrogenation of CO2 to formic acid in water with an iridium complex bearing a N,N'-diimine ligand // Green Chem. 2016. V. 18. P. 4553–4558. https://doi.org/10.1039/C6GC00856A

42. *Yasaka Y., Wakai C., Matubayasi N., Nakahara M.* Controlling the equilibrium of formic acid with hydrogen and carbon dioxide using ionic liquid // J. Phys. Chem. A. 2010. V. 114. P. 3510–3515. https://doi.org/10.1021/jp908174s

43. Weilhard A., Qadir M.I., Sans V., Dupont J. Selective CO₂ hydrogenation to formic acid with multifunctional ionic liquids // ACS Catal. 2018. V. 8. P. 1628–1634. https://doi.org/10.1021/acscatal.7b03931

44. *Weilhard A., Argent S.P., Sans V.* Efficient carbon dioxide hydrogenation to formic acid with buffering ionic liquids // Nat. Commun. 2021. V. 12. P. 231. https://doi.org/10.1038/s41467-020-20291-0

45. *Weilhard A., Salzmann K., Navarro M., Dupont J., Albrecht M., Sans V.* Catalyst design for highly efficient carbon dioxide hydrogenation to formic acid under buffering conditions // J. Catal. 2020. V. 385. P. 1–9. https://doi.org/10.1016/j.jcat.2020.02.027

46. *Ежова Н.Н., Колесниченко Н.В., Булыгин А.В., Сливинский Е.В., Хан С.* Гидрирование CO2 до муравьиной кислоты в присутствии комплекса Уилкинсона // Изв. AH Cep. Хим. 2002. №. 12. С. 2008–2012 Ezhova N.N., Kolesnichenko N.V., Bulygin A.V., Slivinskii E.V., Han S. Hydrogenation of CO₂ to formic acid in the presence of the Wilkinson complex // Russ. Chem. Bull. 2002. V. 51. № 12. С. 2165–2169.

47. Ежова Н.Н., Колесниченко Н.В., Булыгин А.В., Кремлева Е.В., Филатова М.П., Сливинский Е.В. Особенности гидрирования СО₂ в муравьиную кислоту в присутствии трифенилфосфиновых комплексов родия // Нефтехимия. 2004. Т. 44. № 1. С. 27. Ezhova N.N., Kolesnichenko N.V., Bulygin A.V., Kremleva E.V., Filatova M.P., Slivinskiĭ E.V. The Specifics of Carbon Dioxide Hydrogenation to Formic Acid in the Presence of Triphenylphosphine Rhodium Complexes // Pet. Chem. 2004. V. 44. № 1. Р. 24–27.

48. Егазарьяни С.В., Караханов Э.А., Кардашев С.В., Максимов А.Л., Миносьяни С.С. Гидрирование диоксида углерода в муравьиную кислоту на макрокомплексах рутения // Нефтехимия. 2002. Т. 42. № 4. С. 451–454. Кагаkhanov Е.А., Egazar'yants S.V., Kardashev S.V., Maksimov A.L., Minos'yants S.S., Sedykh A.D. Hydrogenation of carbon dioxide to formic acid in aqueous solutions of polyethylene oxide // Pet. Chem. 2001. V. 41. № 4. P. 268–271.

49. Караханов Э.А., Егазарьянц С.В., Кардашев С.В., Максимов А.Л., Миносьянц С.С., Седых А.Д. Каталитическое гидрирование диоксида углерода в муравьиную кислоту в водных растворах полиэтиленоксида // Нефтехимия. 2001. Т. 41. С. 293–297. Egazar'yants S.V., Karakhanov E.A., Kardashev S.V., Maksimov A.L., Minos'yants S.S. Hydrogenation of carbon dioxide into formic acid on ruthenium macrocomplexes // Pet. Chem. 2002. V. 42. № 6. Р. 414-417.

50. Kothandaraman J., Goeppert A., Czaun M., Olah G.A., Surya Prakash G.K. CO₂ capture by amines in aqueous media and its subsequent conversion to formate with reusable ruthenium and iron catalysts // Green Chem. 2016. V. 18. P. 5831–5838. https://doi.org/10.1039/C6GC01165A

51. Scott M., Blas Molinos B., Westhues C., Franciò G., Leitner W. Aqueous biphasic systems for the synthesis of formates by catalytic  $CO_2$  hydrogenation: integrated reaction and catalyst separation for  $CO_2$ -scrubbing solutions // ChemSusChem. 2017. V. 10. P. 1085–1093. https://doi.org/10.1002/cssc.201601814

52. *Zhang Z., Liu S., Hou M., Yang G., Han B.* Continuous-flow formic acid production from the hydrogenation of CO2 without any base // Green Chem. 2021. V. 23. P. 1978–1982. https://doi.org/10.1039/D0GC04233A

53. Пат. WO2010149507А2. 2010.

54. *Schaub T., Paciello R.A.* A process for the synthesis of formic acid by CO2 hydrogenation: thermodynamic aspects and the role of CO // Angew. Chem. Int. Ed. 2011. V. 50. P. 7278–7282. https://doi.org/10.1002/anie.201101292

55. *Kreimeyer A*. New Directions in industrial chemical research as reflected in Angewandte Chemie // Angew. Chem. Int. Ed. 2013. V. 52. P. 147–154. https://doi. org/10.1002/anie.201208912

56. Пат. WO2013050367A2. 2013.

57. *Wesselbaum S., Hintermair U., Leitner W.* Continuous-Flow hydrogenation of carbon dioxide to pure formic acid using an integrated scCO2 process with immobilized catalyst and base // Angew. Chem. Int. Ed. 2012. V. 51. P. 8585–8588. https://doi.org/10.1002/anie.201203185

58. Пат. WO2012095345A1. 2012.

59. Noriyuki I., Kouji H., Atsushi S., Tadashi H., Yuichi M. Unique Temperature Dependence of Acetic Acid Formation in CO2 Hydrogenation on Ag-promoted Rh/SiO2 Catalyst //Chemistry Letters. 1994. V. 23. № 2. P. 263–264. https://doi.org/10.1246/CL.1994.263

60. Sibi M.G., Verma D., Setiyadi H.C., Khan M.K., Karanwal N., Kwak S.K., Chung K.Y., Park J.-H., Han D., Nam K.-W., Kim J. Synthesis of monocarboxylic acids via direct CO2conversion over Ni-Zn intermetallic catalysts // ACS Catalysis. 2021. V. 11. P. 8382–8398. https://doi.org/10.1021/ACSCATAL.1C00747

61. *Rabie A.M., Betiha M.A., Park S.E.* Direct synthesis of acetic acid by simultaneous co-activation of methane and CO₂ over Cu-exchanged ZSM-5 catalysts // Applied Catalysis B: Environmental. 2017. V. 215. P. 50–59. https://doi.org/10.1016/J.AP-CATB.2017.05.053

62. *Shavi R., Ko J., Cho A., Han J.W., Seo J.G.* Mechanistic insight into the quantitative synthesis of acetic acid by direct conversion of CH4 and CO2: An experimental and theoretical approach // Applied Catalysis B: Environmental. 2018. V. 229. P. 237–248. https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2018.01.058

63. *Huang W., Zhang C., Yin L., Xie K.* Direct Synthesis of Acetic Acid from CH₄ and CO₂ in the Presence of O₂ over a V2O5-PdCl₂/Al₂O₃ Catalyst // Journal of Natural Gas Chemistry. 2004. V. 13. № 2. P. 113–115. https://doi.org/10.1137/1.9780898718683.ch4

64. Zevenhoven R., Eloneva S., Teir S. Chemical fixation of  $CO_2$  in carbonates: Routes to valuable products and long-term storage // Catalysis Today. 2006. V. 115. No 1–4. P. 73–79. https://doi.org/10.1016/J.CATTOD.2006.02.020

# 2.2.7. Реакции гидроформилирования и карбонилирования

# Горбунов Д.Н.^{1,2}, Ненашева М.В.^{1,2}, Теренина М.В.², Кардашева Ю.С.², Кардашев С.В.², Наранов Е.Р.¹, Бугаев А.Л.³, Солдатов А.В.³, Максимов А.Л.¹, Караханов Э.А.²

¹Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, г. Москва 119991 Россия, Москва, ул. Ленинский проспект, 29

²Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, кафедра Химии нефти и органического катализа, 119234, Москва, ГСП-1, Ленинские Горы, 1

³МИИ интеллектуальных материалов ЮФУ 344090, Россия, Ростов-на-Дону, улица А. Сладкова, д 178/24,

Реакции карбонилирования и гидроформилирования являются важными промышленными способами получения кислородсорержащих соединений – спиртов, альдегидов, эфиров и карбоновых кислот, производимых в объемах, измеряющихся десятками миллионов тонн в год [1, 2]. Ключевым реагентом в этих процессах является монооксид углерода. Несмотря на то, что в ближайшей перспективе замена монооксида углерода на  $CO_2$  в их промышленной реализации едва ли представляется возможной, исследования в данной области проводятся достаточно активно [3, 4]. Во многих из них первой стадией является восстановление  $CO_2$  до CO посредством так называемой обратной реакции водяного газа (RWGSR):

$$CO_2 + H_2 \iff CO + H_2O$$

с последующим вступлением СО в реакцию карбонилирования или гидроформилирования.

Стоит отметить, что реакции карбонилирования и гидроформилирования до сих пор являются одной из немногочисленных сфер промышленных процессов, где, несмотря на все сложности, связанные с отделением и повторным использованием катализатора, по сей день используется исключительно гомогенный металлокомплексный катализ (для гидроформилирования пропилена применяется также двухфазный промышленный процесс [1, 5]). Катализаторами данных реакций служат карбонильные комплексы переходных металлов (как правило, образующиеся in situ), которые достаточно легко вымываются с поверхности твердых носителей, усложняя разработку стабильно функционирующих гетерогенных катализаторов. Анализ научной литературы показывает, что в этой области в последнее десятилетие достигнут значительный прогресс [6-8], однако промышленных процессов с использованием гетерогенных катализаторов карбонилирования и гидроформилирования до сих пор не существует. В связи с этим и реакции с участием СО₂ в гидроформилировании и карбонилировании наиболее интересно рассматривать именно с точки зрения гомогенного металлокомплексного катализа.

### Гидроформилирование

В качестве альтернативных источников СО для гидроформилирования – взаимодействия олефинов с синтез-газом с образованием альдегидов – предлагаются различные соединения, такие как формальдегид, муравьиная кислота, метилформиат [9, 10]. Также интересные результаты получены при использовании обратной реакции водяного газа, при этом необходимый для восстановления СО₂ водород в таких системах требуется и на стадии, собственно, гидроформилирования [9, 11]. В серии работ группы Tominaga et al. [12–16] на комплексах рутения впервые была реализована следующая последовательность реакций:



Избыток водорода в присутствии комплексов рутения приводил к гидрированию образовавшихся альдегидов, что можно отнести к преимуществам процесса, т.к. значительная часть альдегидов, получаемых по реакции гидроформилирования, впоследствии перерабатывается в спирты, и возможность одностадийного получения первичных спиртов из олефинов является перспективным способом снижения капитальных затрат для процессов оксосинтеза [17].

В работе 2000 года [12] наиболее высокого выхода циклогексилметанола  $(88\%, \text{TOF} = 0.4 \text{ y}^{-1})$  в реакции гидроформилирования-гидрирования циклогексена в системе CO₂/H₂ удалось добиться при использовании прекурсора H₄Ru₄(CO)₁₂ в присутствии хлорида лития в N-метилпирролидоне, реакция проводилась при давлении смеси СО₂:Н₂ в соотношении 1:1 8.0 МПа при 140°С в течение 30 часов. Использование в аналогичных условиях синтез-газа привело к схожему результату (82 % циклогексилметанола). Без добавления галогенидов происходило гидрирование двойных связей непредельного субстрата, а продукты гидроформилирования обнаружены не были. В 2003 году Jääskeläinen и Haukka [16] сравнили действие каталитических систем данного типа с использованием различных рутениевых прекурсоров и добавок. Они показали, что катион соли-промотора также влияет на выход спиртов. Среди катионов щелочных металлов Li⁺ в наибольшей степени способствует преобладанию реакции гидроформилирования над реакцией гидрирования С = С связи. Наиболее эффективной оказалась комбинация Ru₂(CO)₆Cl₂ и Li₂CO₃ (выход спиртов 85 %, TOF = 0.6 ч⁻¹ при 150°С и 6.0 МПа,  $CO_2:H_2 = 1:1$ ), в которой присутствует как хлорид-анион, так и катион лития.

Использование карбонильных комплексов рутения с фосфиновым и пиридиновым лигандами [13] приводило к снижению выхода оксигенатов по сравнению с опытами с Ru₃(CO)₁₂, что, по всей видимости, связано с менее активным образованием СО в случае применения данных прекурсоров. Методом масс-спектрометрии установлено присутствие в растворе после реакции со смесью  $CO_2/H_2$  иона  $[H_3Ru_4(CO)_{12}]^-$ , которого не было обнаружено после реакции с синтез-газом. Авторы работы [13] предполагают, что эта частица под воздействием хлорид-аниона дегидрируется с образованием комплекса [Ru₄(CO)₁₂]⁴⁻, который координирует молекулу CO₂ и обеспечивает протекание обратной реакции водяного газа. Сравнение общего количества вырабатывающегося СО и количества спиртов и альдегидов на ранних этапах реакции (3 ч) позволило сделать вывод, что обратная реакция водяного газа проходит быстрее, чем гидроформилирование [19], следовательно, гидрирование СО₂ не является скорость-определяющей стадией данного процесса. Гидрирование альдегида также проходит достаточно быстро – при изучении зависимости состава реакционной смеси от времени (150°С, СО₂:H₂ = 1:1, 6.0 МПа, циклогексен:Ru = 11:1), максимальный выход альдегида наблюдали через час после начала реакции, он составлял около 20 %, при этом образование спирта также начиналось в течение первого часа, и уже через три часа его количество превышало количество альдегида.

Данная система была успешно применена для гидроформилированиягидрирования олефинов в ионных жидкостях [14–16], которые служат одновременно реакционной средой и источником галогенид-анионов. Использование ионных жидкостей позволяет проводить отделение продуктов реакции методом экстракции и использовать каталитическую систему многократно. Наиболее высоких выходов гептанола-1 при тандемном гидроформилировании-гидрировании гексена-1 (82 % за 10 часов при 160° и 8.0 МПа,  $CO_2:H_2 = 1:1$ ) удалось достичь при использовании ионной жидкости смешанного состава [BMI][Cl+NTf₂] [16] (BMI – катион 1-бутил-3-метилимидазолия). Данная система была активна как минимум в пяти последовательных реакциях, при этом выход спиртов снижался только при втором использовании (до 75 %) и далее сохранялся на этом уровне. Позже [20] при помощи спектроскопии ЯМР было обнаружено, что при проведении данной реакции в ионных жидкостях, содержащих ион 3-бутил-1-метилимидазолия, происходит образование гидридно-карбениевых комплексов рутения, вероятно, образующихся посредством окислительного присоединения имидазольного фрагмента к  $Ru^0$  по C-H связи (рис. 2.2.7.1). Кроме того, обнаружено промотирующее действие ортофосфорной кислоты на реакции гидроформилирования и гидрирования альдегида.



R = Me, [BMMI]Cl

*Рис. 2.2.7.1.* Образование гидридно-карбениевых комплексов рутения в среде ионных жид-костей

В 2019 году [21] показано, что добавление фосфорной и других слабых кислот – уксусной, бензойной, муравьиной – повышает активность системы [Ru(CO)₃Cl₂]₂/ [BMI]Cl в обратной реакции водяного газа, проводимой в N-метилпирролидоне. Сильные кислоты, напротив, снижают выход монооксида углерода. Также в реакции гидроформилирования-гидрирования в условиях реакции обратного водяного газа были испытаны биметаллические каталитические системы, содержащие карбонильные комплексы рутения и кобальта:



```
3.0 МПа СО2, 3.0 МПа Н2, NMP, 140°С, 10 часов
```

Для ряда непредельных субстратов достигнуты выходы >80 %, что соответствует значениям ТОГ 8–9 ч⁻¹ (относительно атомов рутения).

Эффективными прекурсорами для реакции как в присутствии галогенидов металлов, так и в среде ионных жидкостей, являются полимерные комплексы рутения состава [Ru(CO)₄]_n [22]. Спирты C₇ образуются из гексена-1 с выходами 40–65 %. Данные ИК-спектрометрии свидетельствуют о том, что полимерная структура [Ru(CO)₄]_n в процессе реакции разрушается и частично восстанавливается впоследствии.

В работе [23] подробно изучалось влияние фосфорсодежащих лигандов на активность системы Ru₃(CO)₁₂/LiCl/NMP. Добавление фосфиновых
лигандов приводило к небольшому увеличению выходов оксигенатов, при этом гораздо более эффективными оказались системы, содержащие фосфитные лиганды – некоторые из них увеличивали выход спиртов более чем в 2 раза. Использование фосфитного лиганда также позволило получить значительный выход спиртов (55 %) при более мягких условиях реакции (115°C). Исследования отдельных стадий процесса показали, что присутствие фосфита не увеличивает активность системы в обратной реакции водяного газа, при этом наличие хлорида лития принципиально для протекания данной стадии. Продемонстрировано положительное влияние как фосфитного лиганда, так и хлорида лития на протекание стадий гидроформилирования олефина и гидрирования альдегида с образованием спирта.

Описанный подход был применен для решения интересной комплексной задачи – получения альдегидов и спиртов из алканов и диоксида углерода [24]. На первой стадии процесса предполагалось производить фотокаталитическое дегидрирование алканов с образованием олефинов, а на второй – гидроформилирование смесью  $CO_2$  и водорода. Таким образом, в производстве спиртов и альдегидов можно избежать как стадии пиролиза, для реализации которой требуется большое количество теплоты, и, как следствие, сжигание ископаемого топлива, так и применения монооксида углерода. Стадию гидроформилирования бутена-1 проводили в реакторе непрерывного действия на SILP-катализаторе: ионные жидкости, содержащие комплексы рутения и фосфиновый или фосфитный лиганды, были нанесены на высокопористый оксид кремния. Данная система показала очень низкую эффективность в гидроформилировании бутена-1: выход оксопродуктов  $C_5$  составил менее 0.02 %, при этом преобладающими процессами являлись гидрирование и изомеризация бутена-1 (реакция проводилась при температуре 125°С и давлении 2.1 МПа). Селективность по альдегидам несколько возросла при использовании двух пространственно разделенных катализаторов – рутениевого для RWGSR и родиевого для гидроформилирования, однако выход пентаналя (в этом случае образования спиртов не наблюдалось) оставался очень низким. Тем не менее сама возможность проведения

Также показана возможность применения системы  $Ru_3(CO)_{12}/LiCl$  в реакции гидроаминометилирования олефинов [25]:  $CO_2 + H_2 \longrightarrow CO + H_2O$ 

$$R^{1} \longrightarrow +CO + H_{2} \longrightarrow R^{1} \longrightarrow O$$

$$R^{1} \longrightarrow O + HNR^{2}R^{3} \longrightarrow R^{1} \longrightarrow NR^{2}R^{3} + H_{2}O$$

$$R^{1} \longrightarrow NR^{2}R^{3} + H_{2} \longrightarrow R^{1} \longrightarrow NR^{2}R^{3}$$

$$R^{1} \longrightarrow +CO_{2} + 3H_{2} + HNR^{2}R^{3} \longrightarrow R^{1} \longrightarrow NR^{2}R^{3} + 2H_{2}O$$

В присутствии вторичного амина взаимодействие альдегида с амином оказывается предпочтительнее, чем гидрирование с образованием спирта,

поэтому реакция гидроаминометилирования шла с высокой селективностью (выходы аминов до 98 % в присутствии бензилтриэтиламмоний хлорида, 160°С, 8.0 МПа, 5 дней). Возможно и проведение данной тандемной реакции с использованием в качестве реакционной среды ионных жидкостей [26], которое приводило к аналогичным выходам аминов в несколько более мягких условиях с добавлением фосфитов или ортофосфорной кислоты (120°С, 6.0 МПа, 36 часов). Кроме того, установлено, что присутствие аминов в данной системе подавляет основную побочную реакцию – гидрирование C = C связи.

До недавнего времени исследования гидроформилирования смесью  $CO_2/H_2$  фокусировались на рутениевых каталитических системах, при этом известно, что наиболее активными в гидроформилировании являются комплексы родия [1]. В работе, опубликованной в 2021 году, [27] родий-фосфиновые каталитические системы были применены для проведения последовательности восстановления  $CO_2$  – гидроформилирование. Для успешного проведения реакции требовался также уксусный ангидрид. Он участвует в образовании монооксида углерода: первоначально  $CO_2$  восстанавливается до муравьиной кислоты, которая, взаимодействуя с уксусным ангидридом, образует смешанный ангидрид HCOOAc, в свою очередь, разлагающийся в условиях реакции до монооксида углерода и уксусной кислоты. В сравнительно мягких условиях различные непредельные субстраты были превращены в альдегиды с выходами 47–97 % за 12 часов (*н:изо* до 9:1):

$$\mathbb{R}^{1} \xrightarrow{R^{2}} \mathbb{R}^{2} \xrightarrow{2.0 \text{ MIIa}} 0.5\text{ MIIa} \xrightarrow{0.5\text{ MIIa}} \frac{Rh(acac)(CO)_{2} (2 \text{ MOJDH},\%),}{Rh/PTA=1/6} \qquad \mathbb{R}^{1} \xrightarrow{R^{2}} + \mathbb{R}^{1} \xrightarrow{CHO} \mathbb{R}^{2}$$

Лиганд РТА (1,3,5-триаза-7-фосфоадамантан), оказавшийся наиболее эффективным из использованных в работе, показан на рис. 2.2.7.2.

Основываясь на анализе спектров ЯМР, полученных в ходе эксперимента с  ${}^{13}\text{CO}_2$ , авторы пришли к выводу, что реакция идет по двум различным механизмам, один из которых предполагает взаимодействие олефина с СО и водородом, а другой – прямое участие ангидрида НСООАс в каталитическом цикле (рис. 5).



Рис. 2.2.7.2. Возможный механизм гидроформилирования смесью CO₂/H₂

#### Карбонилирование олефинов

Гидрокарбонилирование и гидроэтерификация – синтез карбоновых кислот и сложных эфиров из ненасыщенных субстратов и монооксида углерода – также имеют промышленное значение, в частности, они используются в производстве пропионовой кислоты и метилпропионата [28]. Если бы соответствующие эффективные условия и катализаторы были найдены, использование диоксида углерода вместо СО в данных процессах могло бы сделать их производство более экологичным и экономичным:

 $RCH=CH_2 + H_2O + CO \longrightarrow RCH_2CH_2CO_2H$  $C_2H_4 + CO + CH_3OH \longrightarrow CH_3CH_2CO_2CH_3$ 

Прямое взаимодействие этилена и CO₂ в жестких условиях (180 °C и 70.0 МПа) с образованием пропионовой кислоты было описано еще в 1972 году [29]. Реакция проходила в присутствии комплекса (Ph₃P)₃RhCl, а также бромоводородной кислоты в качестве промотора. За 12 часов конверсия этилена составила 91 %, при этом помимо пропионовой кислоты (выход 38 %) наблюдалось образование этанола (24 %) и этилпропионата (11 %).

Интерес к данной реакции возобновился в последнее десятилетие в связи с растущей обеспокоенностью проблемами экологии и поисками альтернативных источников сырья для химической промышленности. Так, в работе 2013 года [30] карбоновые кислоты были получены из СО₂ и соответствующих олефинов с использованием водорода в качестве восстановителя на родиевом катализаторе в присутствии трифенилфосфина и метилиодида. Реакции проводились в уксусной кислоте в менее жестких условиях (180°, 7.0 МПа). Выходы кислот повышались при добавлении *п*-толуолсульфокислоты. Из циклогексена соответствующая кислота была получена с выходом 92 % за 16 часов, соотношение субстрат : родий составляло около 20:1. На начальных этапах реакции зафиксировано образование циклогексилиодида и циклогексилацетата (последний, по-видимому, образуется из циклогексилиодида и уксусной кислоты, которая служит в системе растворителем). Наличие этих соединений позволило авторам предположить, что в качестве субстратов возможно использовать не только олефины, но и спирты. Данное предположение было экспериментально подтверждено. Хроматографический анализ газовой смеси и эксперименты с изотопно-меченными соединениями показали, что реакция идет через образование СО по обратной реакции водяного газа.

Вскоре была опубликована работа [31], в которой продемонстрировано, что каталитическая система, содержащая карбонильные комплексы рутения и хлорид-анионы, ранее успешно использованная в гидроформилировании, способна катализировать метоксикарбонилирование олефинов, при этом добавления водорода для восстановления CO₂ не требовалось. Реакция проходила как в присутствии хлорида лития, так и в среде ионных жидкостей:

$$n-C_{6}H_{13}$$
 + CO₂ + MeOH   
 $RU_{3}(CO)_{12} (1 \text{ мольн.%})$   
[BMIM]Cl (2 экв.)  
 $n-C_{6}H_{13}$  +  $n-C_{8}H_{18}$   
 $n-C_{6}H_{13}$  +  $n-C_{8}H_{18}$   
 $92\%$  7%

Впоследствии система была исследована в условиях проточного реактора [32], при этом  $CO_2$  находился в сверхкритическом состоянии, что облегчало его взаимодействие с растворенным в ионной жидкости катализатором. В метоксикарбонилировании циклогексена в проточном режиме выход кислоты 77 % был достигнут за 90 минут. В стационарных условиях использование сверхкритического  $CO_2$  также существенно повышало выход целевого продукта по сравнению с субкритическими условиями, исследованными в предыдущей работе.

В дальнейшем [33] было показано, что биметаллические рутений-кобальтовые системы могут быть эффективны в метоксикарбонилировании олефинов при меньших затратах благородного металла. Наиболее высокий выход в метоксикарбонилировании циклогексена был достигнут при использовании комбинации [Ru(CO)₃Cl₂]₂/Co₂(CO)₈. Содержащая эти комплексы фаза на основе ионной жидкости ([BMI]Cl) (1-*н*-бутил-3-метилимидазолий хлорид) была активна как минимум в шести последовательных реакциях, при этом выход сложного эфира постепенно снижался с 91 до 73 % (условия: 4.0 МПа, 160°, 20 часов, субстрат:Co = 1:50, субстрат:Ru = 1:100). При этом интересно, что при отсутствии соединений рутения в системе, Co₂(CO)₈ не катализирует метоксикарбонилирование не только в реакции с CO₂, но и в реакции с CO, однако наиболее существенное влияние карбонил кобальта оказывает именно на стадию метоксикарбонилирования: восстановление водорода на рутениевом комплексе идет практически одинаково в монометаллической рутениевой и биметаллической системах.

Описан ряд примеров проведения карбонилирования непредельных соединений с участием  $CO_2$ , где используют такие сильные восстановители как  $Et_2Zn$  [34,35], реактивы Гриньяра [36], металлический марганец [37] или силаны [38], которые трудно было бы задействовать в крупнотоннажном химическом производстве. Интересная система создана в работе [39], где в качестве альтернативного источника карбонильной группы выступал N-формилсахарин, который образовывался путем связывания  $CO_2$ , при этом связывающее вещество могло быть использовано многократно (рис. 2.2.7.3). Карбонилирование на палладиевом комплексе проходило с хорошими выходами при комнатной температуре, однако в процессе образования N-формилсахарина также приходилось использовать водородное соединение кремния для восстановления  $CO_2$ .



Рис. 2.2.7.3. Карбонилирование олефинов с использованием СО2 и N-формилсахарина

Завершая обсуждение взаимодействия олефинов с диоксидом углерода, нельзя не упомянуть еще одну реакцию – получение акрилатов из этилена и CO₂. Акрилаты являются мономерами для полиакрилатов, востребованных материалов, использующихся, в частности, в качестве суперабсорбентов [40]. В настоящее время их получают из акриловой кислоты, производимой двухстадийным окислением из пропилена [41]. Реакцию между СО, и этиленом с образованием акриловой кислоты в литературе иногда называют «реакцией мечты», подразумевая ее атомную эффективность и высокую ценность продукта при доступности реагентов, однако она термодинамически не выгодна, в отличие от реакции образования акрилата [42]. Долгое время исследователям не удавалось создать систему, в которой происходило бы не просто взаимодействие этилена и диоксида углерода на металлоцентре с образованием металлолактонов, а превращение их в акрилаты с восстановлением активного центра, который мог бы работать в следующем каталитическом цикле [41]. Впервые эта задача была решена в 2012 году [43] с использованием прекурсора Ni(COD)₂, бидентатного фосфинового лиганда и трет-бутилата натрия в качестве основания (рис. 2.2.7.4), однако процесс переработки СО, и этилена в акрилат натрия не мог быть осуществлен в обычном каталитическом режиме: цикл пришлось разделить на две части, первая из которых - образование никелелактона- происходит под давлением CO₂ 0.6 МПа, а две другие – в отсутствие CO₂, поскольку диоксид углерода реагирует с алкоголятами натрия и таким образом препятствует отделению продукта от никелевого центра. Применение такой «двухчастной» каталитической системы позволило добиться значения TON>10, что на тот момент было значительным достижением.



Рис 2.2.7.4. Процесс переработки СО₂ и этилена в акрилат натрия на никелевом катализаторе

Вскоре было обнаружено, что использование в качестве оснований фенолятов позволяет проводить данную реакцию в одну стадию [44]. Особенно эффективным оказался орто-фторфенолят натрия: при давлении 0.3 МПа и 100°С значение ТОN в случае его применения составило 107. Активность никелевых катализаторов возрастает с увеличением «bite angle» (геометрический параметр, характеризующий угол между двумя связями металл-лиганд в комплексах металла с бидентатным лигандом) фосфинового лиганда, при этом большой избыток лиганда замедляет реакцию [45]. В 2015 году была продемонстрирована каталитическая активность комплексов  $Pd^0$  в данной реакции [46]. В реакционную среду добавляли металлический цинк с целью восстановления палладия из комплекса  $Pd(COD)Cl_2$ , при этом прекурсор ( $\eta^5$ -Cp) $Pd(\eta^3$ -allyl) можно было использовать и без дополнительного восстановителя. Кроме этилена в соответствующие кислоты на комплексах палладия были преобразованы 1,3-бутадиен и 1,3-пентадиен:



Фосфиновый комплекс  $Pd^0 Pd(PPh_3)_4$  был успешно использован в работах [47, 48] без добавления цинка, при этом в качестве основания снова действовал третбутилат натрия. В N-циклогексилпирролидоне за 20 часов при давлении 5.0 МПа (этилен:CO₂ = 1:4) и 145 °C было достигнуто значение TON около 500 [47].

Прогресс в данной области продолжается: исследователи синтезируют новые фосфиновые лиганды [49], уточняют понимание механизма реакции при помощи расчетных методов [50, 51], разрабатывают системы разделения продуктов и каталитической смеси для многократного использования [42, 52–55]. Недавно [56] продемонстрирована возможность использования комплексов рутения для получения акрилата натрия с отношением продукт:рутений, превышающим стехиометрическое. Изучение каталитической реакции образования производных акриловой кислоты из этилена и диоксида углерода, впервые проведенной менее десяти лет назад, находится на начальной стадии и может принести множество интересных результатов в будущем.

## Карбонилирование спиртов и простых эфиров

Еще одна важнейшая реакция, относящаяся к процессам карбонилирования – карбонилирование метанола, – на данный момент является основным способом получения уксусной кислоты. В качестве промышленных катализаторов используются комплексы кобальта, родия и иридия [28, 57]. Данная реакция идет через промежуточное образование метилиодида, который далее взаимодействует с монооксидом углерода на металлоцентре, что в конечном итоге приводит к образованию уксусной кислоты.

Карбонилирование метилиодида под воздействием CO₂ и водорода описано группой японских ученых в 1995 году [58]. При давлении 8.0 МПа и температуре 240 °C монометаллические системы, содержащие карбонил кобальта и карбонил рутения, оказались неактивны в реакции получения уксусной кислоты, однако при использовании обоих карбонилов одновременно желаемый продукт был получен (TON = 11, расчет на атом рутения). Кроме того, в карбонилировании метилиодида оказалась активна система, содержащая Co₂(CO)₈ и Ni(COD)₂. Т.к. добавление монооксида углерода не оказывало существенного влияния на ход реакции, авторы предположили, что образование уксусной кислоты протекает через непосредственное внедрение молекулы CO₂ по связи углерод-металл, а не через промежуточное образование CO по обратной реакции водяного газа.

Следующий шаг предполагал поиск условий, в которых метилиодид образовывался бы in situ из метанола, как это происходит в промышленных процессах производства уксусной кислоты, и он был сделан в работе Qian et al. [59], где использовались биметаллические родий-рутениевые каталитические системы и Lil в качестве иодсодержащего промотора. Выяснилось, что эффективному протеканию реакции способствует добавление имидазола – в его присутствии в системе Ru₃(CO)₁₂/Rh₂(OAc)₄ значение TOF (рассчитано на родиевый комплекс) увеличивается почти в шесть раз, с 5.5 до 30.8 ч⁻¹ (200°С, 8.0 МПа). Каталитическую систему использовали в пяти последовательных реакциях, при этом ее активность практически не уменьшалась (уксусную кислоту удаляли после каждого цикла отгонкой в вакууме), суммарное значение TON составило более 1000. Предполагается, что рутениевый комплекс способствует гидрированию интермедиата CH₃COORhI (рис. 2.2.7.5). Ранее уже упоминалось, что в работе [30], посвященной главным образом карбонилированию двойных связей на родий-фосфиновом комплексе, зафиксирована возможность получения высших карбоновых кислот при взаимодействии спиртов с СО2 в присутствии иодидов, однако ее авторы предполагали, что в изучаемой ими системе реакция идет через промежуточное образование монооксида углерода. Тем не менее, исходя из собственных наблюдений и в соответствии с представлениями о карбонилировании метилиодида [58], авторы [59] придерживаются точки зрения, что CO₂ внедряется в связь R-металл напрямую. В частности, они обнаружили, что присутствие имидазола ингибирует восстановление СО₂ до СО, при этом увеличивая эффективность системы в целевой реакции.



Рис. 2.2.7.5. Предполагаемый механизм карбонилирования метанола с использованием биметаллической каталитической системы

Впоследствии той же группой авторов было опубликовано продолжение данного исследования [60]. Они сконцентрировались на монометаллических родиевых каталитических системах с различными азотсодержащими лигандами. Более эффективным лигандом по сравнению с имидазолом оказался 4-метилимидазол, кроме того, было обнаружено, что хлорид лития является хорошим сокатализатором: в случае использования прекурсора  $Rh_2(CO)_4Cl_2$  он предотвращает образование родиевой черни и позволяет достичь значения TOF 26.2 ч⁻¹ (10.0 МПа,  $CO_2:H_2 = 1:1, 180^{\circ}C, 15$  ч). Эксперименты с изотопно-меченым метанолом показали, что ни один из атомов кислорода в уксусной кислоте – продукте не содержится в исходном метаноле, что подтверждает ранее изложенные представления авторов о механизме реакции.

В качестве субстрата для карбонилирования смесью CO₂ и водорода были использованы простые эфиры [61], в том числе циклические, такие как ТГФ и тетрагидропиран:

$$R \sim R' + CO_2 + H_2 \xrightarrow{Irl_4, Lil} R/R'-COOH$$
  
B AcOH

Реакции проводили в присутствии тетраиодида иридия, а также иодида лития. Хлориды кобальта, родия и рутения оказались неэффективны в данной каталитической системе. При 170°С и давлении 7.0 МПа (CO₂:H₂ = 5:2) за 16 часов реакции были достигнуты выходы кислот до 70 % (субстрат:иридий = 122:1). В тех случаях, где это позволяло строение субстрата, образовывались смеси кислот нормального и разветвленного строения, поскольку, как было показано при изучении зависимости смеси продуктов от времени, реакция идет с промежуточным образованием двойной связи C=C (рис. 2.2.7.6), к которой впоследствии присоединяется HI с образованием *н*- и *изо*-иодпроизводных. Интересно, что в случае эфиров с длиной алкильных радикалов C₂-C₃ наблюдалось также образование кислот с n+2 атомами углерода (например, двух бутановых кислот из диэтилового эфира, суммарный выход 20 %).



Рис. 2.2.7.6. Механизм карбонилирования простых эфиров смесью СО₂ и водорода

#### Список литературы по подразделу

1. Franke R., Selent D., Börner A. Applied hydroformylation // Chem. Rev. 2012. V. 112. P. 5675–5732. https://doi.org/10.1021/cr3001803

2. *Feng S., Song X., Ren Z., Ding Y.* La-stabilized, single-atom Ir/AC catalyst for heterogeneous methanol carbonylation to methyl acetate // Ind. Eng. Chem. Res. 2019. V. 58. P. 4755–4763. https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b05402

3. *Wu X.-F., Zheng F.* Synthesis of Carboxylic acids and esters from CO2 // Top. Curr. Chem. 2017. V. 375. P. 4. https://doi.org/10.1007/s41061-016-0091-6

4. *Wang L., Sun W., Liu C.* Recent Advances in Homogeneous Carbonylation Using CO2 as CO Surrogate // Chin. J. Chem. 2018. V. 36. P. 353–362. https://doi.org/10.1002/cjoc.201700746

5. Горбунов Д.Н., Волков А.В., Кардашева Ю.С., Максимов А.Л., Караханов Э.А. Гидроформилирование в нефтехимии и органическом синтезе: реализация процесса и решение проблемы рециркуляции гомогенных катализаторов (обзор). // Нефтехимия. 2015. Т. 55, № 6. С. 443–460. Gorbunov D.N., Volkov A. V., Kardasheva Yu. S., Maksimov A.L., Karakhanov E.A. Hydroformylation in petroleum chemistry and organic synthesis: Implementation of the process and solving the problem of recycling homogeneous catalysts (Review) // Pet. Chem. 2015. V. 55. № 8. P. 587–603. https://doi. org/10.1134/S0965544115080046

6. Жучков Д.П., Ненашева М.В., Теренина М.В., Кардашева Ю.С., Горбунов Д.Н., Караханов Э.А. Полимерные гетерогенные катализаторы в гидроформилировании непредельных соединений (обзор) // Нефтехимия. 2021. Т. 61, № 1. С. 5–20. Zhuchkov D.P., Nenasheva M.V., Terenina M.V., Kardasheva Yu.S., Gorbunov D.N., Karakhanov E.A. Polymeric Heterogeneous Catalysts in the Hydroformylation of Unsaturated Compounds // Pet. Chem. 2021. V. 61. Р. 1–14. https://doi.org/10.1134/ S0965544121010011

7. Gorbunov D., Nenasheva M., Naranov E., Maximov A., Rosenberg E., Karakhanov E. Tandem hydroformylation/hydrogenation over novel immobilized Rhcontaining catalysts based on tertiary amine-functionalized hybrid inorganic-organic materials // Appl. Catal. A: Gen. 2021. V. 623. P. 118266. https://doi.org/10.1016/j. apcata.2021.118266

8. Gorbunov D., Safronova D., Kardasheva Y., Maximov A., Rosenberg E., Karakhanov E. New Heterogeneous Rh-Containing Catalysts Immobilized on a Hybrid organic– inorganic surface for hydroformylation of unsaturated compounds // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2018. V. 10. P. 26566–26575. https://doi.org/10.1021/acsami.8b02797

9. Горбунов Д.Н., Ненашева М.В., Кардашева Ю.С., Караханов Э.А. Альтернативные источники синтез-газа в гидроформилировании непредельных соединений // Изв. АН. Сер. хим. 2020. № 4. С. 625–634. Gorbunov D.N., Nenasheva M. V., Kardasheva Yu.S., Karakhanov E.A. Alternative sources of syngas for hydroformylation of unsaturated compounds // Russ. Chem. Bull. 2020. V. 69. № 4. Р. 625–634. https://doi. org/10.1007/s11172-020-2810-y

10. Gorbunov D., Nenasheva M., Terenina M., Kardasheva Y., Maksimov A., Karakhanov E. Methyl formate: how it can be used as formyl group source for synthesis of aldehydes via hydroformylation? // ChemistrySelect. 2020. V. 5. P. 6407–6414. https:// doi.org/10.1002/slct.202001327

11. Wang X., Ping W., Ebadi A.G., Majedi S., Hossaini Z., Toughani M. Hydroxymethylation of unsaturated hydrocarbons with CO2: An overview // J. CO2 Util. 2021. V. 50. P. 101592. https://doi.org/10.1016/j.jcou.2021.101592

12. *Tominaga K., Sasaki Y.* Ruthenium complex-catalyzed hydroformylation of alkenes with carbon dioxide // Catal. Commun. 2000. V. 1. P. 1–3. https://doi.org/10.1016/ S1566-7367(00)00006-6

13. *Tominaga K., Sasaki Y.* Ruthenium-catalyzed one-pot hydroformylation of alkenes using carbon dioxide as a reactant // J. Mol. Catal. A: Chem. 2004. V. 220. P. 159–165. https://doi.org/10.1016/j.molcata.2004.06.009

14. *Tominaga K., Sasaki Y.* Biphasic hydroformylation of 1-hexene with carbon dioxide catalyzed by ruthenium complex in ionic liquids // Chem. Lett. 2004. V. 33. P. 14–15. https://doi.org/10.1246/cl.2004.14

15. *Tominaga K., Sasaki Y.* Hydroformylation with carbon dioxide using ionic liquid media // Studies in surface science and catalysis. V. 153. Carbon dioxide utilization for global sustainability. 2004. P. 227–232. https://doi.org/10.1016/S0167-2991(04)80253-2

16. *Tominaga K*. An environmentally friendly hydroformylation using carbon dioxide as a reactant catalyzed by immobilized Ru-complex in ionic liquids // Catal. Today. 2006. V. 115. P. 70–72. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2006.02.019

17. Torres G.M., Frauenlob R., Franke R., Börner A. Production of alcohols via hydroformylation // Catal. Sci. Technol. 2015. V. 5. P. 34–54. https://doi.org/10.1039/C4CY01131G

18. *Jääskeläinen S., Haukka M.* The use of carbon dioxide in ruthenium carbonyl catalyzed 1-hexene hydroformylation promoted by alkali metal and alkaline earth salts // Appl. Catal. A: Gen. 2003. V. 247. P. 95–100. https://doi.org/10.1016/S0926-860X(03)00063-2

19. *Fujita S., Okamura S., Akiyama Y., Arai M.* Hydroformylation of cyclohexene with carbon dioxide and hydrogen using ruthenium carbonyl catalyst: influence of pressures of gaseous components // Int. J. Mol. Sci. 2007. V. 8. P. 749–759. https://doi. org/10.3390/i8080749

20. *Ali M., Gual A., Ebeling G., Dupont J.* Ruthenium-catalyzed hydroformylation of alkenes by using carbon dioxide as the carbon monoxide source in the presence of ionic liquids // ChemCatChem. 2014. V. 6. P. 2224–2228. https://doi.org/10.1002/cctc.201402226

21. Zhang X., Tian X., Shen C., Xia C., He L. Acid-Promoted hydroformylative synthesis of alcohol with carbon dioxide by heterobimetallic ruthenium-cobalt catalytic system // ChemCatChem. 2019. V. 11. P. 1986–1992. https://doi.org/10.1002/cctc.201802091

22. Kontkanen M.-L., Oresmaa L., Moreno M.A., Jänis J., Laurila E., Haukka M. One-dimensional metal atom chain Ru(CO)4n as a catalyst precursor–Hydroformylation of 1-hexene using carbon dioxide as a reactant // Appl. Catal. A: Gen. 2009. V. 365. P. 130–134. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.06.006

23. *Liu Q., Wu L., Fleischer I., Selent D., Franke R., Jackstell R., Beller M.* Development of a ruthenium/phosphite catalyst system for domino hydroformylation-reduction of olefins with carbon dioxide // Chem. – Eur. J. 2014. V. 20. P. 6888–6894. https://doi.org/10.1002/chem.201400358

24. Fritschi S., Korth W., Julis J., Kruse D., Hahn H., Franke R., Fleischer I., Chowdhury A.D., Weding N., Jackstell R., Beller M., Jess A. Synthese von aliphatischen Aldehyden aus Alkanen und Kohlendioxid: Valeraldehyd aus Butan und CO2 – Machbarkeit und Grenzen // Chem. Ing. Tech. 2015. V. 87. P. 1313–1326. https://doi.org/10.1002/ cite.201400158

25. *Srivastava V.K., Eilbracht P.* Ruthenium carbonyl-complex catalyzed hydroaminomethylation of olefins with carbon dioxide and amines // Catal. Commun. 2009. V. 10. P. 1791–1795. https://doi.org/10.1016/j.catcom.2009.05.019

26. *Ali M., Gual A., Ebeling G., Dupont J.* Carbon dioxide transformation in imidazolium salts: hydroaminomethylation catalyzed by Ru-complexes // ChemSusChem. 2016. V. 9. P. 2129–2134. https://doi.org/10.1002/cssc.201600385

27. *Hua K., Liu X., Wei B., Shao Z., Deng Y., Zhong L., Wang H., Sun Y.* Chemo- and regioselective hydroformylation of alkenes with CO2 /H2 over a bifunctional catalyst // Green Chem. 2021. V. 23. P. 8040–8046. https://doi.org/10.1039/D0GC03913F

28. *Bertleff W., Roeper M., Sava X.* Carbonylation, in: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. 2007. P. 73–98. https://doi.org/10.1002/14356007.a05_217.pub2

29. Лапидус А.Л., Пирожков С.Д., Корякин А.А. Каталитический синтез пропионовой кислоты карбоксилированием этилена диоксидом углерода // Изв. АН СССР. Сер. Хим. 1978. №12. С. 2814–2816. Lapidus A.L., Pirozhkov S.D., Koryakin A.A. Catalytic synthesis of propionic acid by carboxylation of ethylene with carbon dioxide // Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci. 1978. V. 27. P. 2513–2515. https://doi. org/10.1007/BF00941114

30. Ostapowicz T.G., Schmitz M., Krystof M., Klankermayer J., Leitner W. Carbon dioxide as a C1 building block for the formation of carboxylic acids by formal catalytic hydrocarboxylation // Angew. Chem. Int. Ed. 2013. V. 52. P. 12119–12123. https://doi.org/10.1002/anie.201304529

31. *Wu L., Liu Q., Fleischer I., Jackstell R., Beller M.* Ruthenium-catalysed alkoxy-carbonylation of alkenes with carbon dioxide // Nat. Commun. 2014. V. 5. P. 3091. https://doi.org/10.1038/ncomms4091

32. *Stouten S.C., Noël T., Wang Q., Beller M., Hessel V.* Continuous ruthenium-catalyzed methoxycarbonylation with supercritical carbon dioxide // Catal. Sci. Technol. 2016. V. 6. P. 4712–4717. https://doi.org/10.1039/C5CY01883H

33. *Zhang X., Shen C., Xia C., Tian X., He L.* Alkoxycarbonylation of olefins with carbon dioxide by a reusable heterobimetallic ruthenium–cobalt catalytic system // Green Chem. 2018. V. 20. P. 5533–5539. https://doi.org/10.1039/C8GC02289E

34. *Williams C.M., Johnson J.B., Rovis T.* Nickel-catalyzed reductive carboxylation of styrenes using CO 2 // J. Am. Chem. Soc. 2008. V. 130. P. 14936–14937. https://doi.org/10.1021/ja8062925

35. *Li S., Yuan W., Ma S.* Highly regio- and stereoselective three-component nickelcatalyzed syn-hydrocarboxylation of alkynes with diethyl zinc and carbon dioxide // Angew. Chem. Int. Ed. 2011. V. 50. P. 2578–2582. https://doi.org/10.1002/anie.201007128

36. *Greenhalgh M.D., Thomas S.P.* Iron-catalyzed, highly regioselective synthesis of α-aryl carboxylic acids from styrene derivatives and CO2 // J. Am. Chem. Soc. 2012. V. 134. P. 11900–11903. https://doi.org/10.1021/ja3045053

37. Gaydou M., Moragas T., Juliá-Hernández F., Martin R. Site-selective catalytic carboxylation of unsaturated hydrocarbons with CO2 and water // J. Am. Chem. Soc. 2017. V. 139. P. 12161–12164. https://doi.org/10.1021/jacs.7b07637

38. *Fujihara T., Xu T., Semba K., Terao J., Tsuji Y.* Copper-Catalyzed Hydrocarboxylation of alkynes using carbon dioxide and hydrosilanes // Angew. Chem. Int. Ed. 2011. V. 50. P. 523–527. https://doi.org/10.1002/anie.201006292

39. *Gehrtz P.H., Ĥirschbeck V., Fleischer I.* A recyclable CO surrogate in regioselective alkoxycarbonylation of alkenes: indirect use of carbon dioxide // Chem. Commun. 2015. V. 51. № 63. P. 12574–12577. https://doi.org/10.1039/C5CC05012J

40. *Frank M.* Superabsorbents, in: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. 2003. P. 213–232. https://doi.org/10.1002/14356007.f25 f01

41. Wang X., Wang H., Sun Y. Synthesis of acrylic acid derivatives from CO₂ and ethylene // Chem. 2017. V. 3. P. 211–228. https://doi.org/10.1016/j.chempr.2017.07.006

42. *Schaub T*. Sodium acrylate from ethylene and CO2: the path from basic research to a system appropriate for a continuous process, in organometallics in process chemistry // Cham: Springer. 2018. P. 253–270. https://doi.org/10.1007/3418 2018 21

43. Lejkowski M.L., Lindner R., Kageyama T., Bódizs G.É., Plessow P.N., Müller I.B., Schäfer A., Rominger F., Hofmann P., Futter C., Schunk S.A., Limbach M. The first catalytic synthesis of an acrylate from CO2 and an alkene-a rational approach // Chem. – Eur. J. 2012. V. 18. P. 14017–14025. https://doi.org/10.1002/chem.201201757

44. Huguet N., Jevtovikj I., Gordillo A., Lejkowski M.L., Lindner R., Bru M., Khalimon A.Y., Rominger F., Schunk S.A., Hofmann P., Limbach M. Nickel-catalyzed direct carboxylation of olefins with CO2: one-pot synthesis of  $\alpha$ , $\beta$ -unsaturated carboxylic acid salts // Chem. – Eur. J. 2014. V. 20. P. 16858–16862. https://doi.org/10.1002/chem.201405528

45. *Vavasori A., Calgaro L., Pietrobon L., Ronchin L.* The coupling of carbon dioxide with ethene to produce acrylic acid sodium salt in one pot by using Ni(II) and Pd(II)-phosphine complexes as precatalysts // Pure Appl. Chem. 2018. V. 90. P. 315–326. https://doi.org/10.1515/pac-2017-0706

46. Stieber S.C.E., Huguet N., Kageyama T., Jevtovikj I., Ariyananda P., Gordillo A., Schunk S.A., Rominger F., Hofmann P., Limbach M. Acrylate formation from CO2 and ethylene: catalysis with palladium and mechanistic insight // Chem. Commun. 2015. V. 51. № 54. P. 10907–10909. https://doi.org/10.1039/C5CC01932J

47. *Manzini S., Cadu A., Schmidt A.-C., Huguet N., Trapp O., Paciello R., Schaub T.* Enhanced activity and recyclability of palladium complexes in the catalytic synthesis of sodium acrylate from carbon dioxide and ethylene // ChemCatChem. 2017. V. 9. P. 2269–2274. https://doi.org/10.1002/cctc.201601150

48. *Manzini Š., Huguet N., Trapp O., Paciello R.A., Schaub T.* Synthesis of acrylates from olefins and CO2 using sodium alkoxides as bases // Catal. Today. 2017. V. 281. P. 379–386. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.03.025

49. *Knopf I., Tofan D., Beetstra D., Al-Nezari A., Al-Bahily K., Cummins C.C.* A family of cis-macrocyclic diphosphines: modular, stereoselective synthesis and application in catalytic CO2 /ethylene coupling // Chem. Sci. 2017. V. 8. P. 1463–1468. https://doi. org/10.1039/C6SC03614G

50. *Li Y., Liu Z., Zhang J., Cheng R., Liu B.* Insights into the base-assisted acrylate formation from CO2 /C2H4 coupling by Pd- and Ni-catalyst: A DFT mechanistic study // ChemCatChem. 2018. V. 10. P. 5669–5678. https://doi.org/10.1002/cctc.201801305

51. *Li Y., Liu Z., Cheng R., Liu B.* Mechanistic aspects of acrylic acid formation from CO2 -ethylene coupling over palladium- and nickel-based catalysts // ChemCatChem. 2018. V. 10. P. 1420–1430. https://doi.org/10.1002/cctc.201701763

- 52. Пат. WO 2015173276. 2015.
- 53. Пат. WO 2015173277. 2015.

54. Пат. WO 2016180775. 2016.

55. Пат. WO 2017178282. 2017.

56. *Takahashi K., Hirataka Y., Ito T., Iwasawa N.* Mechanistic investigations of the ruthenium-catalyzed synthesis of acrylate salt from ethylene and CO2 // Organometallics. 2020. V. 39. P. 1561–1572. https://doi.org/10.1021/acs.organomet.9b00659

57. Sunley G.J., Watson D.J. High productivity methanol carbonylation catalysis using iridium // Catal. Today. 2000. V. 58. P. 293–307. https://doi.org/10.1016/S0920-5861(00)00263-7

58. Fukuoka A., Gotoh N., Kobayashi N., Hirano M., Komiya S. Homogeneous bimetallic catalysts for production of carboxylic acids from carbon dioxide, hydrogen, and organic iodides // Chem. Lett. 1995. V. 24. P. 567–568. https://doi.org/10.1246/cl.1995.567

59. *Qian Q., Zhang J., Cui M., Han B.* Synthesis of acetic acid via methanol hydrocarboxylation with CO2 and H2 // Nat. Commun. 2016. V. 7. P. 11481. https://doi. org/10.1038/ncomms11481

60. *Cui M., Qian Q., Zhang J., Chen C., Han B.* Efficient synthesis of acetic acid via Rh catalyzed methanol hydrocarboxylation with CO2 and H2 under milder conditions // Green Chem. 2017. V. 19. P. 3558–3565. https://doi.org/10.1039/C7GC01391D

61. Wang Y., Qian Q., Zhang J., Bediako B.B.A., Wang Z., Liu H., Han B. Synthesis of higher carboxylic acids from ethers, CO2 and H2. // Nat. Commun. 2019. V. 10. P. 5395. https://doi.org/10.1038/s41467-019-13463-0

## 2.3. Заключение

В настоящее время не существует предпочтительного направления переработки  $CO_2$  с участием водорода в гетерогенно-каталитических процессах, поскольку конкретное применение получаемого в каждом месте продукта определяет, какой путь является наиболее рациональным. Необходимы значительные усилия как для поиска новых катализаторов превращения  $CO_2$ , так и для снижения стоимости производства «зеленого водорода», чтобы переработка  $CO_2$  с участием водорода стала экономически эффективной. Несмотря на большую востребованность процессов каталитического гидирования  $CO_2$ , все предлагаемые в настоящее время технологии дорогостоящи, поскольку включают несколько стадий и потребляют энергии больше, чем могут дать получаемые продукты.

## 3. Циклоприсоединение СО₂ к эпоксидам в проточных реакторах

# Шаманаев И.В., Козлов Д.В., Бухтиярова Г.А.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск i.v.shamanaev@catalysis.ru

Описанные выше процессы превращения CO₂ в топлива и химические продукты в основном используют водород. Однако возможно применение других веществ, которые обеспечивают термодинамически более благоприятные реакции. К ним относятся различные О- и N-содержащие соединения, вступающие в реакции циклоприсоединения с CO₂. В данном разделе будет

приведен обзор циклоприсоединения CO₂ к эпоксидам (к этиленоксиду, пропиленоксиду и др.) в проточных установках в присутствии гетерогенных катализаторов. Реакция с этиленоксидом уже нашла применение в промышленности, однако остаются вопросы, связанные с реализацией данного процесса в проточных реакторах с использованием гетерогенных катализаторов.

## 3.1. Актуальность циклоприсоединения СО,

Производство этиленоксида в России составляет около 500 тыс. тонн в год [ссхххv, ссхххvi]. Используется классический метод окисления на серебряном катализаторе, в ходе которого может происходить и глубокое окисление до CO₂ (рис. 3.1).

> H₂C=CH₂ + 0.5 O₂ → ^O + 117 кДж/моль H₂C=CH₂ + 3 O₂ → 2 CO₂ + 2 H₂O + 1412 кДж/моль

Рис. 3.1. Реакция получения этиленоксида и побочная реакция образования СО2

При селективности по этиленоксиду ~80% образуется ~125 тыс. тонн  $CO_2$  в год. В связи с последними тенденциями «зеленой» энергетики и принципами «зеленой» химии возникает естественное желание вовлечь получающийся  $CO_2$  в дальнейшие превращения, чтобы избежать его выбросов в атмосферу. При определенных условиях и при наличии необходимого катализатора  $CO_2$  способен взаимодействовать с основным продуктом – этиленоксидом с получением этиленкарбоната (рис. 3.2).

#### Рис. 3.2. Реакция получения этиленкарбоната

Этиленкарбонат – ценное химическое соединение, апротонный полярный растворитель, использующийся для приготовления электролитов в литийионных аккумуляторах. В таких же целях используется и пропиленкарбонат.

Кроме этого, этиленкарбонат, как сложный эфир, может выступать в качестве исходного реагента для последовательных стадий переэтерификации. Его циклическая структура обеспечивает высокий выход продуктов.

Компанией Asahi Kasei был разработан процесс по производству поликарбоната [3, 4] (рис. 3.3).



Рис. 3.3. Схема производства поликарбоната по технологии Asahi Kasei

Первой стадией является получение этиленкарбоната из этиленоксида и CO₂. Предлагается использовать CO₂, полученный в качестве побочного продукта производства этиленоксида. Затем взаимодействие этиленкарбоната с метанолом дает этиленгликоль высокого товарного качества и диметилкарбонат. Далее предлагается получать дифенилкарбонат переэтерефикацией с фенолом, который полимеризуют с бисфенолом А с получением поликарбоната.

Поликарбонат – один из важнейших пластиков, отличающихся прочностью, химической устойчивостью и прозрачностью. Из него делают различные прозрачные конструкционные материалы, автомобильные фары, линзы, очки, емкости для воды большого объема и т.д. [5].

Разработка компании Asahi Kasei очень важна, потому что основным процессом получения поликарбоната было фосгенирование бисфенола А. У технологии фосгенирования имеется ряд важных недостатков [5], основными из которых являются использование высокотоксичного фосгена и образование большого количества побочных продуктов (хлорорганические соединения, NaCl, HCl).

В связи с постоянно растущим спросом на поликарбонат с каждым годом растут объемы и мощности его производства по новому процессу [4] (рис. 3.4). Так, в 2012 году впервые в России было запущено производство поликарбоната на ПАО «Казаньоргсинтез». В качестве катализатора используется раствор йодида калия в этиленкарбонате [6, 7].



Рис. 3.4. Объемы производства поликарбоната по процессу Asahi Kasei

Как промежуточный продукт, этиленкарбонат также применяется в синтезе чистого моноэтиленгликоля. Прямой гидролиз этиленоксида приводит к смеси моно-, ди- и триэтиленгликолей, поэтому стадия образования этиленкарбоната с последующим гидролизом водяным паром позволяет получить только моноэтиленгликоль высокого качества [8] (рис. 3.5). Такой процесс предоставляется компанией Shell под товарным названием OMEGA (Only-Mono-Ethylene-Glycol-Advanced-Process).



Рис. 3.5. Процесс OMEGA (Only-Mono-Ethylene-Glycol-Advanced-Process, Shell)

## 3.2. Термодинамика циклоприсоединения СО2

Поскольку CO₂ является крайне устойчивой молекулой, а этиленоксид является соединением с напряженным циклом, при раскрытии которого может выделяться большое количество тепла, важным является термодинамический анализ данной реакции. Кроме того, для технологической реализации процесса также важно знать условия, в которых данные вещества находятся в газовой, жидкой среде или в сверхкритическом состоянии.

Для расчетов использовались базы данных библиотеки CoolProp [9] и Aspen Plus. При 100 °С соединения находятся в следующих фазах:

 $CO_2$ 

при 1–73 бар – сверхкритическое состояние (supercritical_gas по CoolProp) при 74–100 бар – сверхкритическое состояние (supercritical по CoolProp)

С₂Н₄О (этиленоксид)

при 1–13 бар – газ

при 14-73 бар – жидкость

при 74–100 бар – сверхкритическое состояние (supercritical_liquid по CoolProp)

С₃Н₄О₃ (этиленкарбонат) при 1–100 бар – жидкость

Ниже (рис. 3.6) приведены результаты термодинамического анализа. Реакция получения этиленкарбоната является сильно экзотермической  $\Delta H \sim -120$  кДж/моль (при 80 бар). В литературе чаще встречается значение –140 кДж/моль (расчеты по данным webbook.nist.gov при атмосферном давлении) [10]. Значение  $\Delta H$  близко к значению для реакции окисления этилена в этиленоксид, поэтому технологическая реализация данного процесса в проточном реакторе тоже должна быть рассчитана на эффективный контроль температуры.



Рис. 3.6. Термодинамический анализ реакции получения этиленкарбоната ( $C_3H_4O_3$ ) из  $CO_2$  и этиленоксида ( $C_2H_4O$ )

Следует отметить, что с этиленоксидом сложно работать в лаборатории – это легковоспламеняющийся газ. Поэтому для лабораторных исследований удобнее использовать жидкие пропиленоксид, стирол оксид, глицидол, эпихлоргидрин и т.д.

# 3.3. Катализаторы и параметры циклоприсоединения CO₂ в проточных реакторах

Общая схема установки для проведения процесса циклоприсоединения в проточном режиме представлена на рисунке 3.7. Отдельные компоненты могут изменяться (например, регулятор расхода газа для подачи  $CO_2$  вместо жидкостного насоса), но принципиально система всегда состоит из элементов подачи  $CO_2$  и эпоксида, обратных клапанов, предохранительного клапана, реактора, редуктора обратного давления («до себя») и системы сбора и анализа продуктов реакции (непрерывный онлайн-анализ, либо с периодическим отбором пробы) [11].



Рис. 3.7. Общая схема установки для проведения процесса циклоприсоединения CO₂ к эпоксидам. 1, 2 – системы подачи CO₂ и эпоксида (насосы, либо регуляторы расхода), 3, 4 – обратные клапаны, 5 – тройник, 6 – смеситель, 7 – система предварительного нагрева, 8 – манометр, 9 – предохранительный клапан, 10 – реактор, 11 – регулятор давления «до себя», 12 – система сбора и анализа продуктов реакции

В обзоре [11] приведены схемы каталитических установок проточного типа не только для циклоприсоединения CO₂ к эпоксидам, но также и к N-содержащим и органометаллическим соединениям.

В настоящее время многие катализаторы достигают высоких конверсий и селективностей в основном в сверхкритических условиях (T ~ 100 °C, давление >74 бар). Прежде всего это связано с нахождением CO₂ и эпоксида

в одной фазе [12, 13]. Но усилия исследователей также направлены на поиск эффективных каталитических систем, которые будут работать при более низком давлении, что важно с точки зрения практического применения. Исследовано большое количество катализаторов на основе аммониевых, фосфониевых, имидазольных солей, ионных жидкостей, комплексных соединений, металл-органических каркасов (MOF), солей (ZnCl₂, ZnBr₂, ZnI₂), оксидов (MgO), двойных слоистых гидроксидов (Mg-Al), цеолитов, нанесенных и иммобилизированных на SiO₂ сложных органических катализаторов [14]. Но исследование их активности проводится в основном в реакторах периодического действия. Лишь в нескольких работах проводятся эксперименты по циклоприсоединению в проточных реакторах.

Исследованы катализаторы на основе иммобилизированных комплексов салена (3-[N,N'-бис-(2-салицилиденамино)этил]амина) Со на МСМ-41 [12]. Бромид н-тетрабутиламмония использовался в качество сокатализатора, при этом он плохо растворяется в чистом сверхкритическом  $CO_2$ , однако хорошо в смеси сверхкритических  $CO_2$  и этиленоксида. Достигнута 86% конверсия этиленоксида, 100% селективность по этиленкарбонату (при 110 °C и 125 бар). При 40 бар конверсия снижается до 18%. Катализатор сохраняет активность (62% выход) в течение 24 ч, при этом за первые 12 ч происходит вымывание слабо связанного Со (~5%). Катализатор не проявляет активности без сокатализатора, также и сокатализатор неактивен без катализатора.

М. North и др. [15] использовали силикагель и МСМ-41 для иммобилизации комплексов салена с Al. Циклоприсоединение  $CO_2$  (20% в  $N_2$ ) к этиленоксиду проводили при атмосферном давлении в проточном реакторе. Через жидкий этиленоксид (при 10 °C) пропускали смесь  $CO_2/N_2$ . При 150 °C конверсия  $CO_2$  составляет ~55% в течение 18 ч, затем снижается практически до 0%. Предположительно, иммобилизированный комплекс распадается при длительной выдержке при 150 °C. При 100 °C конверсия  $CO_2$ составляет ~15%, катализатор стабильно работает в течение 7 дней. Были проведены эксперименты, симулирующие работу электростанции (суммарно 8 дней): работа в течение 6 ч, затем отключение и простой в течение 18 ч. Конверсия  $CO_2$  в таком режиме работы снизилась до ~2%. Однако активность можно восстановить обработкой бензил бромидом, при этом конверсия  $CO_2$  снова становится ~16%.

При использовании смешанного Cs-P-Si оксидного катализатора наблюдалась непрерывная дезактивация в циклоприсоединении к пропиленоксиду [ccl] (50% выход за 3 ч, 18% выход после 16 ч), при этом Cs₃PO₄ оказался эффективным гомогенным катализатором.

Активными оказались МОFы – MIL-101(Cr) дает 80% выход пропиленкарбоната с сокатализатором (бромид тетрабутиламмония) и 41% выход без сокатализатора (5 бар, 100 °C, 5 ч), MIL-100(Sc) – 57% выход пропиленкарбоната (5 бар, 100 °C, 24 ч) [ccli].

Исследованы нанесенные и иммобилизированные на SiO₂ ионные жидкости (аммониевые, фосфониевые и имидазольные) [18]. Обнаружен синергетический эффект гидроксильных групп SiO₂ в нанесенных ионных жидкостях. Иммобилизированные образцы проявляют заметно более низкую активность в первые 12 ч. Однако они обладают более высокой стабильностью: 38% выход пропиленкарбоната после 48 ч, в то время как выход пропиленкарбоната для нанесенного образца снизился с 89% до 20% (120 °C, 100 бар). При снижении давления до 60 бар выход пропиленкарбоната падает.

Хіаоһиі Wu и др. [19] совместно наносили ионную жидкость (хлорид 1-гидроксипропил-3-н-бутилимидазол) и NbCl₅ на протонированную форму карбоксиметилцеллюлозы. Подбирались оптимальные условия реакции с использованием автоклава. В проточном реакторе при 120 °C и 20 барах конверсия эпоксихлоропропана составила ~92% (100 ч), селективность по хлорометилэтиленкарбонату – 96%.

Liying Guo и др. [20] исследовали иммобилизированные на MCM-22 имидазольные ионные жидкости, модифицированные ZnBr₂. После 50 ч выход пропиленкарбоната составляет 63% (130 °C, 20 бар).

Исследованы гетерогенные катализаторы на основе ионообменных смол [21], а также проведено сравнение различных систем в автоклаве и проточном реакторе в зависимости от содержания воды в катализаторе (рис. 3.8). Активность и селективность смолы Dowex MSA-1 в проточном реакторе существенно не уступает такой же системе в автоклаве, при этом стабильность проверена в течение 100 ч (выход снизился с 92% до 91%).



Рис. 3.8. Зависимость выхода этиленкарбоната от содержания воды в катализаторе. Катализаторы: 1. Dowex MSA-1 [стирольная сильноосновная анионообменная смола (тип I, анион –  $Cl^-$ ), 2. Dowex MSA-1 (анион  $HCO_3^-$ ), 3. Триэтиленаминоэтилцеллюлоза, 4. TSK-GEL QAE-SW SiO₂, 5. Dowex MSA-1 (анион – Br⁻), 6. Проточный реактор: 500 г катализатора Dowex MSA-1 (тип I, анион –  $Cl^-$ ), LHSV этиленоксида – 2.5 ч⁻¹, LHSV CO₂ – 2.0 ч⁻¹, T = 100 °C, P = 80 бар, TOS=10 ч, выход = 92%, TOS = 50 ч, выход = 91%, TOS = 100 ч, выход = 91%

T.Q. Виі и др. [22] использовали в качестве катализатора мезопористые меламин-формальдегидные смолы. В циклоприсоединении к эпихлоргидрину и 1,2-бутиленоксиду селективность по карбонатам составляла около 100%. В процессе превращения эпихлоргидрина выход карбоната составляет 100% и не снижается в течение 109 ч (120 °C, 13 бар). В превращении 1,2-бутиленоксида выход стабилизируется на 86% после 133 ч и не снижается в течение 312 ч.

D. Valverde и др. [23] исследовали нанесенные катализаторы на основе ионных жидкостей (SIL – supported ionic liquids) на структурированных носителях, полученных с использованием 3D-печати из эпоксидных смол. Предварительно были выбраны оптимальные композиции для формирования носителя и проведен скрининг SIL с различными ионными жидкостями в автоклаве. Был выбран образец с 1-бутилимидазолом, показавший наибольшую конверсию (91%) стирол оксида при 100 °C, 10 бар, 12 ч. Для экспериментов в проточном реакторе были напечатаны две геометрически разные структуры носителя, а также использованы обычные гранулы коммерческой смолы. Тип структуры повлиял на производительность (в г-продукта моль-катализатора⁻¹ см⁻² ч⁻¹): в одном случае она составила 3.2, в другом – 1.5 (120 °C, 20 бар). При этом гранулированный катализатор показал значение 2.3. Все катализаторы проявляют высокую стабильность – дезактивации не наблюдается после непрерывного эксперимента в течение 5 дней. Два последовательных реактора с наиболее активным образцом катализатора были исследованы в продолжительном эксперименте циклоприсоединения СО₂ к стирол оксиду (50 ч, выход – 80%), глицидолу (последующие 150 ч, выход -99%), эпихлоргидрину (последующие 50 ч, выход -80%), и снова к стирол оксиду (50 ч, выход остался на прежнем уровне -80%).

Jianfei Sun и др. [24] синтезировали закрепленную на SBA-15 ионную жидкость (1,8-диазабицикло[5.4.0]ундецен-7). Циклоприсоединение CO₂ к пропиленоксиду проводили при достаточно низких давлениях – <40 бар. При 20 бар и 90 °C наблюдается наибольший выход пропиленкарбоната (52% после 2 ч, ~20% после 8 ч), но в ходе длительного эксперимента наблюдается практически полная потеря активности в течение 30 ч. Авторы связывают это с адсорбцией CO₂ на активных центрах катализатора.

J.C. Gaytan-Ramos и др. [25] исследовали образование пропиленкарбоната в проточном трубчатом реакторе и в безградиентном реакторе Робинсона-Махоуни в присутствии гетерогенно-гомогенной каталитической системы на основе нескольких компонентов: KI, окси-гидроксиалюминиевой матрицы, активированного угля, NaHSO₄, HNO₃ и поливинилового спирта. При 160 °C и 28 барах выход пропиленкарбоната непрерывно снижается с 60 до 5% для трубчатого реактора и с 80 до 10% для реактора Робинсона-Махоуни (длительность – 32 ч). Снижение активности авторы связывают с вымыванием активного компонента (KI). Селективность для трубчатого реактора нестабильна – 1 – 68% из-за локальных перегревов и образования побочных продуктов (пропилен гликоль, дипропиленгликоль, трипропиленгликоль). Для реактора Робинсона-Махоуни селективность снижается от 90 до 65%. При добавлении в исходную реакционную смесь KI активность существенно возрастает и не снижается, выход достигает 90%, селективность 75–85%.

N. Zanda и др. [26] исследовали 1,5,7-триазобициклодецен-5, закрепленный на коммерческих эпоксидных смолах. В результате скрининга в автоклаве была выбрана смола, позволяющая получить наиболее высокую активность. В проточной системе  $CO_2$  вводился в глицидол с помощью реактора «трубка в трубке» (tube-in-tube reactor) при 3 барах. В длительных экспериментах достигается 100% конверсия глицидола без заметной дезактивации в течение 48 ч. В таблице 3.1 приведен список катализаторов, условий циклоприсоединения и выходы карбонатов из описанных работ.

Катализатор (сокатализатор)	Реагент	T, °C	Р, бар	Выход карбоната, %	Длитель- ность, ч	Ссылка
SalenCo-MCM-41 (H-Bu ₄ NBr)	этиленоксид	110	125	62	24	[12]
SalenAl-SiO ₂	этиленоксид	100	1	15	168	[15]
Cs-P-Si смешанный оксид	пропиленоксид	200	140	18	16	[16]
MIL-101(Cr), (Bu ₄ NBr)	пропиленоксид	100	5	80	5	[17]
MIL-101(Cr)	пропиленоксид	100	5	41	5	[17]
MIL-100(Sc)	пропиленоксид	100	5	57	24	[17]
Bu ₃ NBr(CH ₂ ) ₂ O-SiO ₂	пропиленоксид	120	100	38	48	[18]
Bu ₄ NBr/SiO ₂	пропиленоксид	120	100	20	48	[18]
HBimCl-NbCl ₅ /HCMC	эпоксихлоропропан	120	20	88	120	[19]
MCM-22-CPTES-[AeMIM] [Zn ₂ Br ₅ ]	пропиленоксид	130	20	63	50	[20]
Dowex MSA-1	этиленоксид	100	80	91	100	[21]
мезопористые меламин- формальдегидные смолы	1,2-бутиленоксид	120	13	86	312	[22]
мезопористые меламин- формальдегидные смолы	эпихлоргидрин	120	13	100	109	[22]
1-бутилимидазол/эпоксидная смола	стирол оксид	120	65	80	50	[23]
1-бутилимидазол/эпоксидная смола	глицидол	90	65	99	150	[23]
1-бутилимидазол/эпоксидная смола	эпихлоргидрин	90	65	80	50	[23]
DBU@SBA-15	пропиленоксид	90	20	20 (0)	8 (30)	[24]
КІ/АІООНС/NaHSO ₄ /HNO ₃ / поливиниловый спирт (КІ)	пропиленоксид	160	28	90	52	[25]
TBD@PS	глицидол	70	13.1	100	48	[26]

Таблица 3.1. Катализаторы, условия циклоприсоединения и выходы карбонатов

## 3.4. Заключение

Реакция присоединения  $CO_2$  к эпоксидам различного строения имеет важное практическое значение. Анализ литературы показывает, что можно получить активные гетерогенные катализаторы данных процессов и успешно применить их в каталитических реакторах проточного типа. К активным катализаторам относятся нанесенные ионные жидкости, комплексные соединения металлов, металлорганические каркасы, комплексные каталитические системы. Повышение эффективности катализатора можно добиться за счет добавки Льюисовского основания в качестве модификатора. Встречающиеся в литературе системы проявляют достаточно высокую стабильность, что является одним из ключевых факторов для промышленной реализации. Но стоит отметить, что такие системы, как ионные жидкости, могут сильно дезактивироваться вследствие локальных перегревов. Вопрос замены промышленного гомогенного катализатора циклоприсоединения  $CO_2$  к этиленоксиду гетерогенным катализатором, тем не менее, остается открытым. Необходимы экономические и технологические оценки для определения целесообразности использования дорогих гетерогенных систем по сравнению с дешевым и доступным KI.

## Список литературы

1. Годовой отчёт ОАО «Сибур-Нефтехим» за 2008 год. ОАО «Сибур-Нефтехим», 2009. 58 с.

2. *Сафин Д.Х., Петухов А.А., Швец В.Ф.* Современное состояние производств оксидов этилена и пропилена, продуктов их переработки в ОАО Нижнекамскнефтехим // Химическая промышленность сегодня. 2005. № 8. С. 45–50.

3. Fukuoka S., Kawamura M., Komiya K., Tojo M., Hachiya H., Hasegawa K., Aminaka M., Okamoto H., Fukawa I., Konno S. A novel non-phosgene polycarbonate production process using by-product CO₂ as starting material. Green Chemistry. The Royal Society of Chemistry. 2003. V. 5. N 5. P. 497–507. http://dx.doi.org/10.1039/B304963A

4. Fukuoka S., Fukawa I., Adachi T., Fujita H., Sugiyama N., Sawa T. Industrialization and Expansion of Green Sustainable Chemical Process: A Review of Non-phosgene Polycarbonate from CO₂. Organic Process Research & Development. 2019. V. 23. N 2. P. 145–169. https://doi.org/10.1021/acs.oprd.8b00391

5. Минигулов Ф.Г., Сафин Д.Х., Пресняков В.В., Зарипов Р.Т., Пресняков А.В., Шигабутдинов А.К., Сафин А.Ф., Валитов А.Р. Сравнительный анализ существующих промышленных технологии производства поликарбонатов // Химическая промышленность сегодня. 2020. № 3. С. 22–27.

6. Гайфуллин А.А., Минигулов Ф.Г., Сафин Д.Х., Пресняков А.В., Тунцева С.Н., Харлампиди Х.Э. Подходы к выбору технологии переработки побочных продуктов процесса получения поликарбонатов. Сообщение 1. анализ состава побочного продукта производства этиленкарбоната // Вестник Технологического университета. 2020. Т. 23. № 6. С. 40-43.

7. Минигулов Ф.Г., Пресняков В.В., Шигабутдинов А.К., Сафин Д.Х., Пресняков А.В., Валитов А.Р., Сафин А.Ф. Некоторые особенности экологически безопасной «бесфосгенной» технологии производства поликарбонатов // Пластические массы. 2020. № 5–6. С. 45–47. https://doi.org/10.35164/0554-2901-2020-5-6-45-47

8. *Johannes H., Milligen V., Veenstra P.* Process for the preparation of alkylene gly-col. WO2009071651A1. 2009-06-11.

9. *Bell I.H., Wronski J., Quoilin S., Lemort V.* Pure and Pseudo-pure Fluid Thermophysical Property Evaluation and the Open-Source Thermophysical Property Library Cool Prop // Industrial Engineering Chemistry Research. 2014. V. 53. N 6. P. 2498–2508. https://doi.org/10.1021/ie4033999

10. *Rehman A., Faisal S., Farhan J., Amir I., Syed Waqas A., Adam H.* Recent advances in the synthesis of cyclic carbonates via CO2 cycloaddition to epoxides // J Environ Chem Eng. Elsevier, 2021. Vol. 9. N 2. P. 105113. https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105113

11. Seo H., Nguyen L.V., Jamison T.F. Using Carbon Dioxide as a Building Block in Continuous Flow Synthesis// Adv Synth Catal. 2019. Vol. 361. N 2. P. 247–264. https://doi.org/10.1002/adsc.201801228

12. Lu X. B., Xiu J. H., He R., Jin K., Luo L. M., Feng X.J. Chemical fixation of CO₂ to ethylene carbonate under supercritical conditions: continuous and selective// Appl. Catal. A Gen. 2004. V. 275. N 1–2. P. 73–78. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2004.07.022

13. *He L.N., Yasuda H., Sakakura T.* New procedure for recycling homogeneous catalyst: propylene carbonate synthesis under supercritical CO₂ conditions. Green Chemistry. The Royal Society of Chemistry. 2003. V. 5. N 1. P. 92–94. https://doi.org/10.1039/B210007J

14. Samikannu A., Konwar L.J., Mäki-Arvela P., Mikkola J.P. Renewable N-doped active carbons as efficient catalysts for direct synthesis of cyclic carbonates from epoxides and CO₂ // Appl. Catal. B. 2019. V. 241. P. 41–51. https://doi.org/10.1016/j.ap-catb.2018.09.019

15. *North M., Villuendas P., Young C.* A Gas-Phase Flow Reactor for Ethylene Carbonate Synthesis from Waste Carbon Dioxide // Chemistry – A European Journal. 2009. V. 15. N 43. P. 11454–11457. https://doi.org/10.1002/chem.200902436

16. *Yasuda H., He L.N., Takahashi T., Sakakura T.* Non-halogen catalysts for propylene carbonate synthesis from CO2 under supercritical conditions // Appl Catal A Gen. 2006. V. 298. N 1–2. P. 177–180. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2005.09.034

17. James B.R., Boissonnault J.A., Wong-Foy A.G., Matzger A.J., Sanford M.S. Structure activity relationships in metal–organic framework catalysts for the continuous flow synthesis of propylene carbonate from CO₂ and propylene oxide // RSC Adv. The Royal Society of Chemistry. 2018. V. 8. N 4. P. 2132–2137. https://doi.org/10.1039/C7RA13245J

18. Sainz Martinez A., Hauzenberger C., Sahoo A.R., Csendes Z., Hoffmann H., Bica K. Continuous Conversion of Carbon Dioxide to Propylene Carbonate with Supported Ionic Liquids // ACS Sust. Chem. Eng. 2018. V. 6. N 10. P. 13131–13139. https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b02627

19. Wu X., Wang M., Xie Y., Chen C., Li K., Yuan M., Zhao X., Hou Z. Carboxymethyl cellulose supported ionic liquid as a heterogeneous catalyst for the cycloaddition of CO₂ to cyclic carbonate // Appl Catal A Gen. 2016. V. 519. P. 146–154. https://doi. org/10.1016/j.apcata.2016.04.002

20. *Guo L., Deng L., Jin X., Wang Y., Wang H.* Catalytic conversion of CO₂ into propylene carbonate in a continuous fixed bed reactor by immobilized ionic liquids // RSC Adv. 2018. V. 8. N 47. P. 26554–26562. https://doi.org/10.1039/C8RA03952F

21. *Tojo M., Fukuoka S.* Jap. Pat., 3-120270 A1, May 22, 1991; 8-32700 B1, JPH0832700B2, March 29, 1996, to Asahi Kasei Corp.

22. Bui T.Q., Konwar L.J., Samikannu A., Nikjoo D., Mikkola J.P. Mesoporous Melamine-Formaldehyde Resins as Efficient Heterogeneous Catalysts for Continuous Synthesis of Cyclic Carbonates from Epoxides and Gaseous CO₂ // ACS Sust. Chem. Eng. 2020. V. 8, N 34. P. 12852–12869. https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c03123

23. Valverde D., Porcar R., Zanatta M., Alcalde S., Altava B., Sans V., García-Verdugo E. Towards highly efficient continuous-flow catalytic carbon dioxide cycloadditions with additively manufactured reactors // Green Chemistry. The Royal Society of Chemistry. 2022. V. 24. N 8. P. 3300–3308. https://doi.org/10.1039/D1GC04593H

24. *Sun J., Li Z., Yin J.* Continuous flow synthesis of propylene carbonate using DBUbased ionic liquid in a packed bed reactor // J. of CO₂ Utilization. 2021. V. 53. P. 101723. https://doi.org/10.1016/j.jcou.2021.101723

25. Gaytan-Ramos J.C., Meneses-Ruiz E., Aguilar-Barrera C., Terres-Rojas E., Muñoz-Arroyo J.A., Díaz Velázquez H., García-González J.M., Guzmán-Pantoja J. Comparative study of continuous flow catalytic systems for the transformation of CO₂ into propylene carbonate // Chem Eng Commun. 2022. P. 1–12. https://doi.org/10.1080/0098 6445.2022.2059355

26. Zanda N., Sobolewska A., Alza E., Kleij A.W., Pericàs M.A. Organocatalytic and Halide-Free Synthesis of Glycerol Carbonate under Continuous Flow // ACS Sust. Chem. Eng. 2021. V. 9. N 12. P. 4391–4397. https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.1c01060

## ПОЛУЧЕНИЕ, ХРАНЕНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ ВОДОРОДА НОВЫЕ ИДЕИ И ПЕРСПЕКТИВНЫЕ РАЗРАБОТКИ

Подписано в печать 10.12.23. Формат 70 × 100/16. Гарнитура Таймс. Печ. л. 24,0. Усл. печ. л. 30,96. Тираж 300 экз.

Издатель – Российская академия наук

Издается по решению Научно-издательского совета Российской академии наук (НИСО РАН) от 31.03.2023 г. и распространяется бесплатно

Публикуется в авторской редакции

Корректура и верстка – ООО «ВИН». www.winfirm.ru

Отпечатано в экспериментальной цифровой типографии РАН.