

КОНВЕРСИЯ CO₂ В СИНТЕТИЧЕСКИЕ МОТОРНЫЕ ТОПЛИВА

¹И.Н. Зубков, ¹А.Н. Салиев, ¹М.А. Зубкова, ¹Д.В. Телегин,
¹О.П. Папета, ²А.В. Дульнев, ¹Р.Е. Яковенко

Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени
М.И. Платова, г. Новочеркасск,
²ООО "НИАП-КАТАЛИЗАТОР", г. Новомосковск

Исследован процесс конверсии CO₂ в синтетические углеводороды, включающий стадии получения синтез-газа на катализаторе НИАП 06-06 и синтеза углеводородов методом Фишера-Тропша на бифункциональном цеолитсодержащем катализаторе. Проведены экспериментальные исследования процесса каталитической конверсии CO₂ в синтез-газ с целью получения газа с соотношением H₂/CO, близким к требуемому соотношению для синтеза Фишера-Тропша. Показана возможность получения бензиновой и дизельной фракций углеводородов с высоким содержанием изомерных структур, повышающих эксплуатационные характеристики моторных топлив. Установлено, что выход углеводородов C₅₊ с 1 м³ исходного CO₂ и H₂ при температуре синтеза 220 °C составляет 44,5 г.

Ключевые слова: диоксид углерода (углекислый газ), катализаторы, синтез Фишера-Тропша, бензиновое топливо, дизельное топливо, высшие олефины

Статья поступила в редакцию 03.04.2024, доработана 02.09.2024, принята к публикации 05.09.2024

Conversion of CO₂ into Synthetic Motor Fuels

¹I.N. Zubkov, ¹A.N. Saliev, ¹M.A. Zubkova, ¹D.V. Telegin, ¹O.P. Papeta, ²A.V. Dulnev,
¹R.E. Yakovenko

¹South-Russian State Polytechnic University (NPI) named after M.I. Platov, 346428 Novocherkassk, Russia,
²NIAP-KATALIZATOR LLC, 301651 Novomoskovsk, Russia

The process of CO₂ conversion into synthetic hydrocarbons including the stages of synthesis gas production on the catalyst NIAP 06-06 and hydrocarbon synthesis by the Fischer-Tropsch method on a bifunctional zeolite-containing catalyst has been investigated. Experimental studies of the process of catalytic conversion of CO₂ into synthesis gas were carried out in order to obtain gas with the ratio of H₂/CO close to the required ratio for Fischer-Tropsch synthesis. The possibility of obtaining gasoline and diesel fractions of hydrocarbons with a high content of isomeric structures that increase the performance characteristics of motor fuels has been shown. The yield of hydrocarbons C₅₊ with 1 m³ of initial CO₂ and H₂ at the synthesis temperature of 220 °C is found to be 44.5 g.

Keywords: carbon dioxide (carbonic acid gas), catalysts, Fischer-Tropsch synthesis, gasoline fuel, diesel fuel, higher olefins

Received 03.04.2024, revised 02.09.2024, accepted for publication 05.09.2024

DOI: 10.18412/1816-0395-2024-11-4-9

Разработка технологий переработки углекислого газа, являющегося побочным продуктом различных промышленных процессов, в ценные химические продукты представляет собой актуальную и важную задачу в современном мире [1, 2]. Создание такого рода технологий открывает новые возможности для производства важных химических веществ, которые могут найти применение в различных отраслях, включая полимерную, топливную, парфюмерную и др. промышленность. На сегодняшний день активно проводятся научные исследования в этой области [3, 4] и существуют некоторые технические концепции, которые предлагают перспек-

тивные пути преобразования CO₂ в широкий набор продуктов. Значимая часть исследований направлена на разработку технологий гидрирования CO₂ для получения бензинового и дизельного топлива, олефинов, спиртов [5].

Процессы гидрирования CO₂ можно разделить на прямые и не прямые [6]. Получение углеводородов прямым гидрированием CO₂ может быть рассмотрено как модифицированный синтез Фишера-Тропша, в котором вместо CO используется CO₂ [7]. В этом случае доля превращенного CO₂ в углеводороды может составлять от 6 до 50 %, а в составе продуктов преобладают низкомолекулярные углеводороды [8, 9]. В непрямом

процессе диоксид углерода восстанавливается до монооксида углерода по обратной реакции водяного газа, получаемый при этом синтез-газ может быть эффективно использован для получения метанола или синтетических топлив методом Фишера-Тропша. Это позволит применять хорошо изученные и апробированные в промышленности катализаторы синтеза углеводородов из CO и H₂.

Нами разработан бифункциональный цеолитсодержащий катализатор, предназначенный для процесса получения топливных фракций углеводородов из CO и H₂ по методу Фишера-Тропша [10]. Ранее было выполнено термодинамическое моделирование

процесса восстановления CO_2 по обратной реакции водяного газа [11]. На основании расчетов определены технологические условия восстановления CO_2 , позволяющие получить синтез-газ с оптимальным соотношением $\text{H}_2/\text{CO} = 2,1 \div 2,3$ для синтеза углеводородов по методу Фишера-Тропша на кобальтовых катализаторах. Цель настоящей работы — экспериментальное исследование процессов каталитической конверсии CO_2 в синтез-газ на промышленном катализаторе НИАП 06-06 и синтеза углеводородов на бифункциональном цеолитсодержащем катализаторе.

Экспериментальная часть

Для исследования процесса конверсии CO_2 в синтетические углеводороды разработана лабораторная установка (рис. 1).

Лабораторная установка состоит из блока подготовки сырья; блока восстановления CO_2 , включающего реактор конверсии CO_2 и узел охлаждения, сепарирования и осушки конвертированного газа; реакторного блока синтеза углеводородов, включающего реактор синтеза, а также узел охлаждения и сепарирования продуктов.

Исходным сырьем является CO_2 и H_2 (ГОСТ 8050-85, ГОСТ 3022-80 АО "Московский газоперерабатывающий завод"). Исследование процесса восстановления CO_2 проведено проточным методом со стационарным слоем катализатора НИАП-06-06. Марка 2 производства ООО "НИАП-КАТАЛИЗАТОР" (табл. 1).

Для исследования синтеза Фишера-Тропша использовали бифункциональный цеолитсодержащий катализатор $\text{Co-Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 + \text{HZSM-5} + \text{Al}_2\text{O}_3$ [10], представляющий собой композит на основе катализатора $\text{Co-Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ и цеолита HZSM-5 — 30 (мольное соотношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 40,5$ (ООО "Ишимбайский специализированный химический завод катализаторов")), сформованный в гранулы с помощью связующего вещества — бёмит ("Sasol", Pural TH 80). Технические характеристики катализатора представлены в табл. 1.

Восстановление CO_2 по обратной реакции водяного газа изучали при давлении 1,0 МПа, температуре 550 °С, соотношении $\text{H}_2/\text{CO}_2 = 1$, объемной скорости

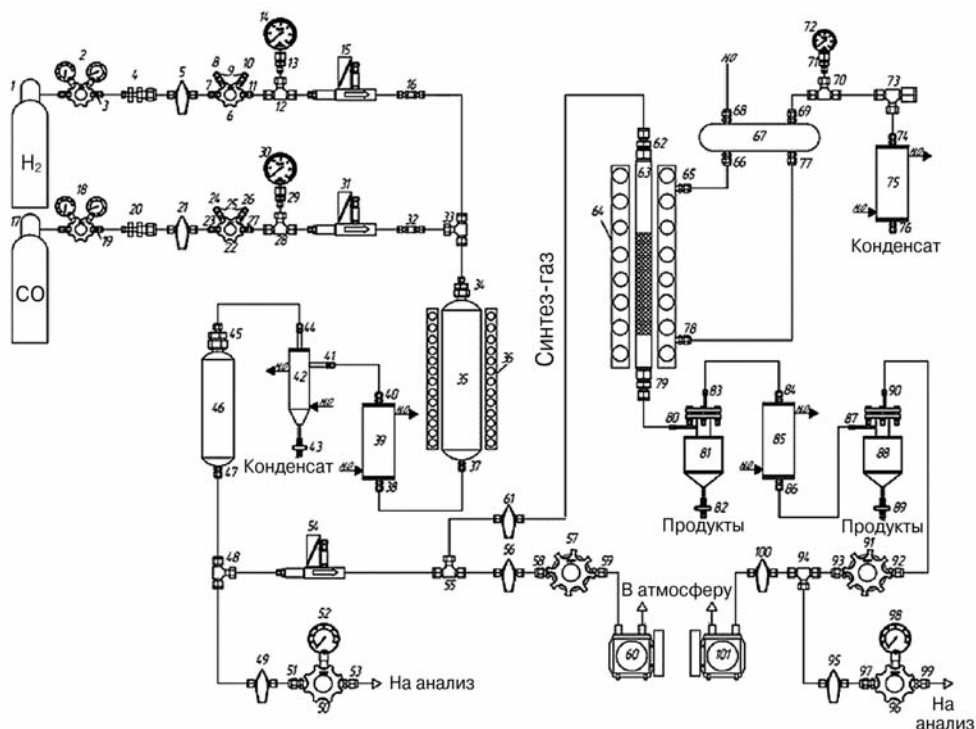


Рис. 1. Схема лабораторной установки конверсии CO_2 в синтетические углеводороды:

1, 17 – баллон газовый; 2, 18 – редуктор баллонный; 3, 19 – штуцер баллонный; 4, 20 – фитинг соединительный с монтажной гайкой; 5, 21, 49, 56, 61, 95, 100 – кран шаровой; 6, 22, 50, 96 – регулятор давления "после себя"; 7, 8, 10, 11, 23, 24, 26, 27, 51, 53, 58, 59, 92, 93, 97, 99 – фитинг соединительный с наружной резьбой; 9, 25 – заглушки фитинга; 12, 28, 33, 48, 55, 70, 94 – тройник равнопроходной; 13, 29, 71 – соединительный фитинг с внутренней резьбой; 14, 30, 72, 52, 98 – манометр; 15, 31, 54 – регулятор расхода газа; 16, 32 – клапан обратный; 34, 45, 62, 79 – соединитель равнопроходной; 35 – реактор конверсии; 36 – печь реактора конверсии; 37, 38, 40, 41, 44, 47, 65, 66, 68, 69, 74, 76, 80, 83, 84, 86, 87, 90 – соединитель равнопроходной; 39, 75, 85 – холодильник; 42, 81, 88 – сепаратор; 43, 82, 89 – вентиль игольчатый; 46 – адсорбер; 57, 91 – регулятор давления "до себя"; 60, 101 – счетчик газа; 63 – реактор синтеза углеводородов; 64 – печь реактора синтеза углеводородов; 67 – паросборник; 73 – клапан сбросной

Fig. 1. Scheme of the laboratory machine for CO_2 conversion into synthetic hydrocarbons:

1, 17 – gas cylinder; 2, 18 – cylinder reducer; 3, 19 – cylinder connector; 4, 20 – connecting fitting with mounting nut; 5, 21, 49, 56, 61, 95, 100 – ball valve; 6, 22, 50, 96 – downstream pressure regulator; 7, 8, 10, 11, 23, 24, 26, 27, 51, 53, 58, 59, 92, 93, 97, 99 – connecting fitting with external thread; 9, 25 – fitting plugs; 12, 28, 33, 48, 55, 70, 94 – equal tee; 13, 29, 71 – connecting fitting with internal thread; 14, 30, 72, 52, 98 – manometer; 15, 31, 54 – gas flow regulator; 16, 32 – check valve; 34, 45, 62, 79 – reducing connector; 35 – conversion reactor; 36 – conversion reactor furnace; 37, 38, 40, 41, 44, 47, 65, 66, 68, 69, 74, 76, 80, 83, 84, 86, 87, 90 – equal connector; 39, 75, 85 – cooler; 42, 81, 88 – separator; 43, 82, 89 – needle valve; 46 – adsorber; 57, 91 – upstream pressure regulator; 60, 101 – gas counter; 63 – hydrocarbon synthesis reactor; 64 – furnace of hydrocarbon synthesis reactor; 67 – steam collector; 73 – relief valve

газа (ОСГ) 19000 ч^{-1} . Синтез углеводородов проводили при давлении 1,0 МПа, температуре 220–240 °С, ОСГ 450 ч^{-1} , используя в качестве исходного сырья весь газ (CO , H_2 , CO_2 и CH_4), по-

лученный на стадии восстановления CO_2 . Продолжительность работы в непрерывном режиме составляла 110 ч. Показатели процессов — степень превращения, селективность по продуктам реак-

Таблица 1. Технические характеристики катализаторов

Table 1. Technical characteristics of catalysts

Показатели	Катализатор	
	НИАП 06-06. Марка 2	$\text{Co-Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 + \text{HZSM-5} + \text{Al}_2\text{O}_3$
Размеры, мм:		
диаметр	$4,5 \pm 1,0$	2,0–3,0
длина	–	2,0–3,0
Массовая доля, %:		
CuO	$37,0 \pm 5,0$	–
ZnO	$48,0 \pm 5,0$	–
Co_3O_4	–	8,0–11,0
Насыпная плотность, кг/м^3	1200–1500	450–550
Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$	–	180–20

ции — рассчитывались по мольному соотношению продуктов. Погрешность в представлении экспериментальных результатов составляет ~ 5 отн. %.

Объем загрузки катализатора на стадии восстановления CO_2 со-

ставлял $1,5 \text{ см}^3$, на стадии синтеза углеводородов — 50 см^3 . Активацию катализаторов осуществляли водородом в следующих условиях: НИАП-06-06 при температуре 350°C , давлении $0,1 \text{ МПа}$, ОСГ 3600 ч^{-1} в течение 1 ч; катализатор синтеза углеводородов при температуре 400°C , давлении $0,1 \text{ МПа}$, ОСГ 1000 ч^{-1} в течение 3 ч.

Состав исходного газа, газообразных продуктов синтеза и углеводородов C_{5+} определяли методами газо-адсорбционной и газожидкостной хроматографии на приборах "Кристалл 5000" ("Хроматэк", Россия) и Agilent GC 7890A с масс-детектором MSD 5975C ("Agilent Technologies", США).

Рентгенофазовый анализ (РФА) катализаторов проводили на порошковом рентгеновском дифрактометре ARL X'TRA Thermo Fisher Scientific ("Thermo Fisher Scientific", Швейцария) с использованием монохроматизированного $\text{CuK}\alpha$ -излучения. Углы сканирования 2θ составляли $5\text{--}90^\circ$, скорость сканирования $1,2^\circ/\text{мин}$.

Температурно-программированное восстановление водородом (ТПВ) проводили на приборе ChemiSorb 2750 ("Micromeritics"). Предварительно катализаторы продували гелием при температуре 200°C в течение 1 ч. Условия проведения ТПВ: навеска ~ $0,12 \text{ г}$; азото-водородная газовая смесь (10 об. % H_2); расход смеси 20 мл/мин ; температурный диапазон $100\text{--}800^\circ\text{C}$; скорость нагрева 20°C/мин .

Прочность гранул катализатора на раздавливание определяли с помощью экстензометра ИПГ-1. Среднюю прочность гранул рассчитывали как среднее арифметическое из двадцати измерений.

Результаты и их обсуждение

Механическая прочность гетерогенных катализаторов, используемых в трубчатых реакторах — важный аспект для обеспечения эффективной работы всей технологической цепочки получения готового продукта. Механическая прочность на раздавливание катализатора НИАП 06-06 составляет $5,7 \text{ МПа}$ (по торцу) и $5,9 \text{ МПа}$ (по образующей), в то время как для катализатора синтеза углеводородов $1,8 \text{ МПа}$.

Исследование катализаторов методом РФА показало (рис. 2, а, кривая 1), что в составе катализатора НИАП 06-06 идентифицированы фазы оксидов меди CuO в интервале углов $2\theta \approx 21\text{--}83^\circ$, цинка ZnO при $2\theta \approx 24\text{--}89^\circ$ и алюминия Al_2O_3 — $2\theta \approx 24\text{--}89^\circ$. В составе бифункционального цеолитсодержащего катализатора (рис. 2, а, кривая 2) идентифицированы фазы оксидов Co_3O_4 (рефлексы в интервале $2\theta \approx 20\text{--}65^\circ$), Al_2O_3 (рефлексы при $2\theta \approx 40^\circ, 46^\circ$ и 68°) и цеолита ZSM-5 (рефлексы в области углов $2\theta \approx 2\text{--}30^\circ$). SiO_2 — рентгеноаморфен. Наличие трудно-восстанавливаемых фаз не обнаружено. Присутствие в катализаторах фазы Al_2O_3 обусловлено способами их получения. Так, Al_2O_3 в составе катализатора НИАП 06-06 является носителем, а в случае бифункционального цеолитсодержащего катализатора — формируется из бёмита в процессе термообработки. Низкая интенсивность рефлексов фазы Al_2O_3 обусловлена, вероятно, в первом случае малым содержанием в составе катализатора, а во втором — низкой степенью кристалличности. Размер частиц металлического кобальта, определенный на основании уравнения Шеррера [12], в бифункциональном цеолитсодержащем катализаторе равен 8 нм .

Для изучения процесса восстановления катализаторов использовали метод ТПВ (рис. 2, б). Согласно результатам ТПВ для катализатора НИАП 06-06 (рис. 2, б, кривая 1) характерно наличие одного пика поглощения водорода с максимумом при температуре 324°C , который соответствует переходу $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^0$ [13].

Процесс восстановления оксида кобальта Co_3O_4 до металлического Co^0 идет поэтапно: $\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Co}^0$. Первая стадия процесса $\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{2+}$ протекает в интервале температур $300\text{--}350^\circ\text{C}$, а вторая $\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Co}^0$ при $400\text{--}500^\circ\text{C}$. Согласно результатам ТПВ (рис. 2, б, кривая 2) восстановление кобальта в бифункциональном катализаторе идет последовательно и подтверждается наличием двух максимумов при температурах 355 и 451°C . Отношение площадей максимумов поглощения водорода, необходимого для перехода $\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^0$, отличается от теоретически ожидаемого значения и

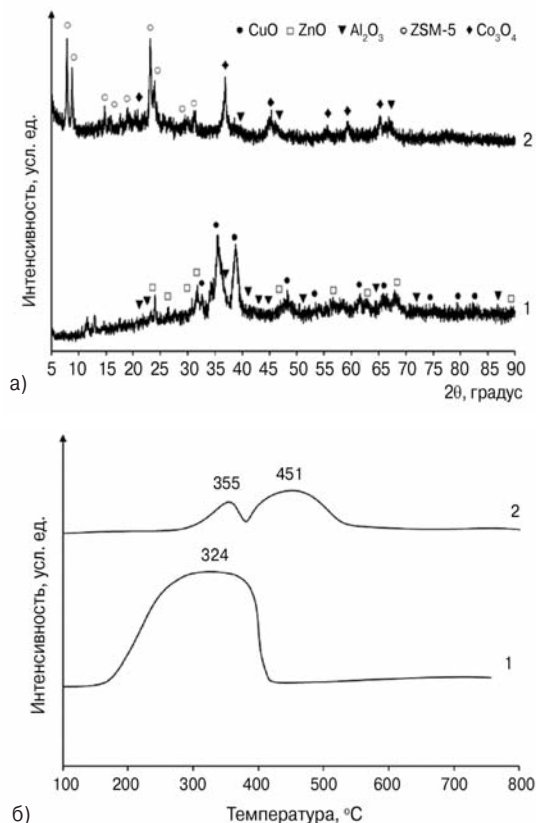


Рис. 2. Дифрактограммы (а) катализаторов в оксидной форме и спектры ТПВ (б) катализаторов: 1 — НИАП 06-06; 2 — бифункциональный цеолитсодержащий катализатор

Fig. 2. Diffractograms (a) of catalysts in oxide form and thermal imaging spectra (b) of catalysts: 1 — NIAP 06-06; 2 — bifunctional zeolite-containing catalyst

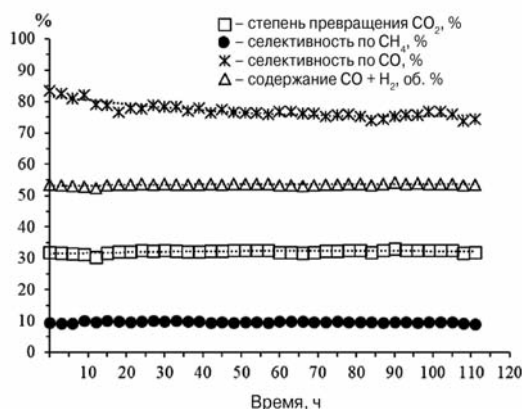


Рис. 3. Зависимость показателей восстановления CO_2 в синтез-газ при давлении $1,0 \text{ МПа}$, температуре 550°C , соотношении $\text{H}_2/\text{CO}_2 = 1$, ОСГ 19000 ч^{-1} от продолжительности синтеза

Fig. 3. Dependence of CO_2 reduction rates into synthesis gas at pressure 1.0 МПа , temperature 550°C , H_2/CO_2 ratio = 1, gas volume velocity 19000 h^{-1} on synthesis duration

составляет 2,7. Восстановленный кобальт представлен β -фазой, имеющей гранецентрированную кубическую решетку (ГЦК) [10]. В целом, с учетом механизма формирования и функционирования активного компонента катализаторов, восстановление принято вести до перевода 40–60 % кобальта в металлическое состояние [14]. Таким образом, в настоящей работе активацию водородом выполняли при температуре 400 °С в течение 3 ч для достижения степени восстановления кобальта (отношение металлического кобальта к его общему содержанию в катализаторе), равной ~ 50 %.

Стадия восстановления CO₂. В табл. 2 представлены показатели процесса восстановления CO₂ при давлении 1,0 МПа, температуре 550 °С, соотношении H₂/CO₂ = 1, ОСГ 19000 ч⁻¹.

Степень превращения CO₂ составила 32,2 %, селективность по СО и CH₄ — 77,1 и 9,7 %. В составе сухого конвертированного газа (синтез-газ) содержание СО и H₂ составило 53,5 %, а соотношение H₂/СО равно 2,3. Катализатор НИАП-06-06 проявляет высокую производительность по синтез-газу — 15070 м³/(м³_{кат}·ч) и позволяет получать 1,6 м³ синтез-газа с 1 м³ СО₂.

Стабильность работы катализаторов — ключевой параметр их применимости для промышленной реализации технологии. Определено, что на протяжении всего периода испытания катализатора НИАП 06-06 в процессе восстановления CO₂ в синтез-газ основные показатели процесса (степень превращения CO₂, селективность по СО и CH₄, объемное содержание СО+H₂) практически не изменялись (рис. 3).

Стадия синтеза Фишера-Тропша. Результаты экспериментальных исследований процесса восстановления CO₂ показали возможность получения газа с соотношением H₂/СО, близкому к требуемому соотношению для синтеза Фишера-Тропша. Далее получаемый конвертированный газ задействовали для синтеза углеводородов на бифункциональном катализаторе при различных температурах процесса (рис. 4, табл. 3). Учитывая, что конвертированный газ содержит 44,5 % СО₂, то для установления его

влияния на синтез углеводородов проведены исследования на концентрированном синтез-газе при давлении 1,0 МПа, температуре 240 °С, соотношении H₂/СО = 2 и ОСГ 500 ч⁻¹.

Как правило, бифункциональные катализаторы синтеза Фишера-Тропша проявляют высокую активность при работе с концентрированным синтез-газом в диапазоне температур 230–250 °С [10]. При использовании синтез-газа, полученного восстановлением CO₂, степень превращения СО возрастает от 84,7 до 94,2 % в диапазоне температур 220–240 °С. Селективность по углеводородам C₅₊ снижается от 66,7 до 39,1 %. При этом закономерно с ростом температуры увеличивается селективность по метану. Наибольшая производительность по углеводородам C₅₊ достигнута при температуре 220 °С и составила 17,6 кг/(м³_{кат}·ч). В условиях синтеза углеводородов возможно образование СО₂ в результате протекания побочной реакции водяного газа. В настоящей работе в диапазоне выбранных технологических параметров объем СО₂ на выходе из реактора синтеза углеводородов превышает объем входящего в него СО₂. Можно заключить, что в данном процессе образуется дополнительное количество СО₂ (при 240 °С селективность образования 1,2 %), а входящий в состав конвертированного газа СО₂ является инертным компонентом и не участвует в синтезе углеводородов.

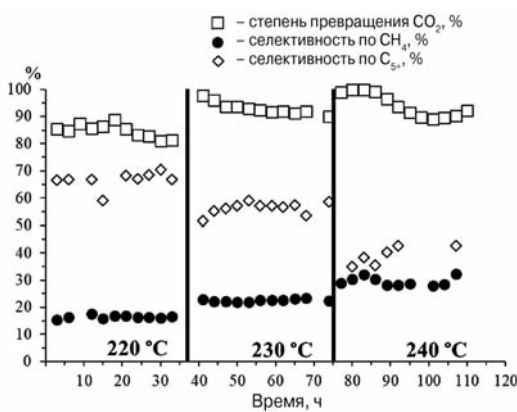


Рис. 4. Зависимость степени превращения CO, селективности по метану и углеводородам C₅₊ от продолжительности синтеза
Fig. 4. Dependence of the degree of CO conversion, selectivity for methane and C₅₊ hydrocarbons on the duration of synthesis

Использование концентрированного газа в аналогичных условиях синтеза приводит к снижению степени превращения СО до 86,9 %. Селективность по углеводородам C₅₊ возрастает до 70,9 % и, как следствие, производительность катализатора по углеводородам C₅₊ практически в 6 раз больше, чем на конвертированном газе. Таким образом, на концентрированном газе образуется больше углеводородов C₅₊, что может приводить к увеличению нагрузки на кислотный компонент катализатора (цеолит ZSM-5). Это способствует снижению интенсивности реакций гидрооблагораживания (крекинг, изомеризация) углеводородов на кислотных центрах цеолита ZSM-5. В условиях синтеза на конвертированном газе образу-

Таблица 2. Показатели процесса восстановления CO₂
Table 2. Indicators of CO₂ reduction process

Степень превращения CO ₂ , %	Состав сухого газа, об. %				Выход синтез-газа с 1 м ³ CO ₂ , м ³ /ч	Производительность по синтез-газу, м ³ /(м ³ _{кат} ·ч)	Содержание СО+H ₂ , об. %	Соотношение H ₂ /CO
	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄				
32,2	37,2	16,3	44,5	2,0	1,6	15070	53,5	2,3

Таблица 3. Показатели синтеза углеводородов
Table 3. Indicators of hydrocarbon synthesis

Температура, °С	Степень превращения СО, %	Селективность, %		Производительность по углеводородам C ₅₊ , кг/(м ³ _{кат} ·ч)
		по CH ₄	по C ₅₊	
Конвертированный газ*				
220	84,7	16,4	66,7	17,6
230	93,0	22,5	56,3	15,4
240	94,2	29,6	39,1	11,6
Концентрированный газ**				
240	86,9	17,3	70,9	68,8

* Содержание, об. %: Н₂ – 37,2; СО – 16,3; СО₂ – 44,5; CH₄ – 2,0.

** Содержание, об. %: Н₂ – 66,7; СО – 33,3.

* Содержание, об. %: H₂ – 37,2; CO – 16,3; CO₂ – 44,5; CH₄ – 2,0.
** Содержание, об. %: H₂ – 66,7; CO – 33,3.

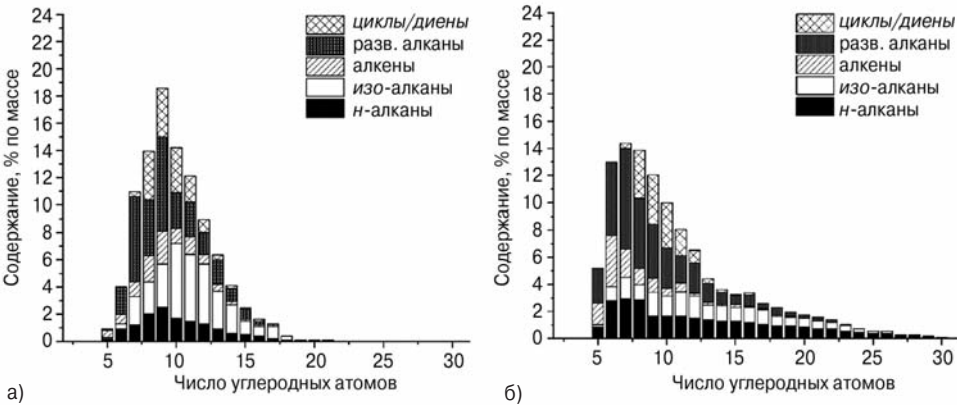


Рис. 5. Молекулярно-массовое распределение углеводородов C_{5+} , полученных на конвертированном (а) и концентрированном (б) синтез-газе
Fig. 5. Molecular weight distribution of C_{5+} hydrocarbons obtained from converted (a) and concentrated (b) synthesis gas

ется меньше углеводородов C_{5+} , что приводит к интенсификации процессов их переработки на цеолите ZSM-5. Это способствует увеличению селективности образования газообразных продуктов и снижению длины углеводородной цепи углеводородов C_{5+} .

Действительно, в составе углеводородов C_{5+} (табл. 4), полученных на концентрированном газе, содержание бензиновой (C_5-C_{10}) и дизельной ($C_{11}-C_{18}$) фракций составляет 58,0 и 31,7 % по массе, а содержание продуктов C_{19+} достигает 10,3 % по массе. В то же время в составе продуктов C_{5+} , полученных на конвертированном газе при температуре синтеза 240 °С, содержание бензиновой и дизельной фракций составляет 62,1 и

37,6 % по массе, а содержание продуктов C_{19+} не превышает 0,3 % по массе.

Продукты синтеза, полученные на конвертированном газе, характеризуются повышенным содержанием разветвленных углеводородов (изо/н = 2,5). Так, содержание углеводородов разветвленного строения в бензиновой фракции ниже в 1,4 раза в сравнении с содержанием в дизельной фракции (показатели изо/н равны 2,2 и 3,0 соответственно). Значительное количество ненасыщенных углеводородов обнаружено в составе бензиновой фракции, в то время как в дизельной фракции их содержание в 2,8 раза ниже.

Молекулярно-массовое распределение углеводородов C_{5+}

для образцов синтетической нефти подтверждает описанные изменения (рис. 5). Длина углеводородной цепи синтезированных углеводородов в случае конвертированного газа не превышает 24 атомов углерода, а концентрированного — 30.

Распределение всех групп углеводородов является унимодальным с максимальным значением концентрации для углеводородов C_8-C_{12} для конвертированного и C_6-C_{10} для концентрированного газов.

Заключение

В работе выполнены экспериментальные исследования процесса конверсии CO_2 в синтетические углеводороды с использованием катализаторов, технологии приготовления которых апробированы в промышленных условиях. По результатам исследования можно сделать следующие выводы:

- в течение всего периода испытаний (110 ч непрерывной работы) катализатор НИАП 06-06 в процессе восстановления CO_2 в синтез-газ, а также бифункциональный цеолитсодержащий катализатор продемонстрировали стабильность основных показателей процесса — степени превращения исходных компонентов, селективностей и производительности образования продуктов. Выход углеводородов C_{5+} с 1 м³ исходного CO_2 и H_2 при температуре синтеза 220 °С составил 44,5 г;
- показана возможность получения смеси углеводородов C_{5+} с суммарным содержанием бензиновой и дизельной фракций более 99 % по массе с высоким содержанием углеводородов изостроения в своем составе, повышающих эксплуатационные характеристики моторных топлив;
- установлено, что при повышении температуры процесса на стадии синтеза углеводородов при использовании синтез-газа, полученного восстановлением CO_2 , наблюдаются свойственные процессу синтеза углеводородов изменения селективности образования продуктов — увеличение газообразования и снижение доли образующихся углеводородов C_{5+} . Реализованные эксперименты обосновывают пригодность разработанных отечественных катализаторов для синтеза углеводородов из CO_2 .

Таблица 4. Состав углеводородов C ₅₊						
Table 4. Composition of C ₅₊ hydrocarbons						
Группа	Содержание, % по массе				изо/н	о/п
	C ₅ –C ₁₀	C ₁₁ –C ₁₈	C ₁₉₊	Всего		
Конвертированный газ*						
н-алканы	8,5	5,4	0,3	14,2	2,5	0,9
изо-алканы	13,8	17,1	0,0	30,9		
алкены	7,6	2,9	0,0	10,5		
разв-алкены	22,0	8,0	0,0	30		
циклы/диены	10,2	4,2	0,0	14,4		
Всего	62,1	37,6	0,3	100,0		
Концентрированный газ*						
н-алканы	12,8	10,3	5,8	28,9	1,4	1,0
изо-алканы	7,1	9,6	3,3	20,0		
алкены	10,2	1,6	0,1	11,9		
разв-алкены	27,4	9,1	1,1	37,6		
циклы/диены	0,5	1,1	0,0	1,6		
Всего	58,0	31,7	10,3	100,0		
*Состав см. табл. 2.						
Примечание. изо/н – отношение содержания углеводородов изостроения к содержанию углеводородов нормального строения; о/п – отношение содержания олефинов к содержанию парафинов.						

Работа выполнена в рамках реализации национального проекта "Наука и университеты" при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ, проект № 075-03-2024-152/1 в лаборатории "Новые композиционные и функциональные материалы со специальными свойствами".

The work has been supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (project No 075-03-2024-152/1) at the Laboratory "Novel composite and functional materials with specific properties" within the framework of National Project "Science and Universities".

Литература

1. Dziejarski B., Krzyżyńska R., Andersson K. Current status of carbon capture, utilization, and storage technologies in the global economy: A survey of technical assessment. *Fuel*. 2023. Vol. 342. P. 127776.
2. Lange J.P. Towards circular carbo-chemicals—the metamorphosis of petrochemicals. *Energy & Environmental Science*. 2021. Vol. 14. № 8. P. 4358–4376.
3. Kamkeng A.D., Wang M., Hu J., Du W., Qian F. Transformation technologies for CO₂ utilisation: Current status, challenges and future prospects. *Chemical Engineering Journal*. 2021. Vol. 409. P. 128138.
4. Shah M.A., Shibiru A.L., Kumar V., Srivastava V.C. Carbon dioxide conversion to value-added products and fuels: opportunities and challenges: a critical review. *International Journal of Green Energy*. 2023. P. 1–20.
5. Dieterich V., Buttler A., Hanel A., Spliethoff H., Fendt S. Power-to-liquid via synthesis of methanol, DME or Fischer–Tropsch-fuels: a review. *Energy & Environmental Science*. 2020. Vol. 13. № 10. P. 3207–3252.
6. Kaiser P., Unde R.B., Kern C., Jess A. Production of liquid hydrocarbons with CO₂ as carbon source based on reverse water-gas shift and Fischer–Tropsch synthesis. *Chemie Ingenieur Technik*. 2013. Vol. 85. № 4. P. 489–499.
7. Visconti C.G., Martinelli M., Falbo L., Fratalocchi L., Lietti L. CO₂ hydrogenation to hydrocarbons over Co and Fe-based Fischer–Tropsch catalysts. *Catalysis Today*. 2016. Vol. 277. P. 161–170.
8. Xiong L., Liu S., Men Y., Li L., Niu X., Guo K., Xu J., An W., Wang J., Cong Y. Highly selective hydrogenation of CO₂ to C₅₊ hydrocarbons over Fe catalysts copromoted by K with Pd. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2022. Vol. 10. № 5. P. 108407.
9. Ra E.C., Jang S., Oh D.G., Lee J.H., Kim H.E., Kim E.H., Kim K.Y., Lee M.H., Kim K.H., Kwak J.H., Lee J.S. A versatile hybrid catalyst platform of Na/ZnFe₂O₄ and zeolite for selective hydrocarbon production from CO₂ hydrogenation. *Chemical Engineering Journal*. 2023. Vol. 470. P. 144335.
10. Yakovenko R.E., Zubkov I.N., Papeta O.P., Kataria Y.V., Bakun V.G., Svetogorov R.D., Savost'yanov A.P. The influence of platinum on the catalytic properties of bifunctional cobalt catalysts for the synthesis of hydrocarbons from CO and H₂. *Catalysts*. 2024. Vol. 14. 351.
11. Зубков И.Н., Салиев А. Н., Тимохина М.А., Лавренов С.А., Иванова Т.Г., Таранушич В.А., Яковенко Р.Е. Теоретические и экспериментальные исследования конверсии CO₂ в синтез-газ. *Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Технические науки*. 2023. № 3(219). С. 59–64.
12. Pour A.N., Hosaini E., Izadyar M., Housaindokht M.R. Particle size effects in Fischer–Tropsch synthesis by Co catalyst supported on carbon nanotubes. *Chinese Journal of Catalysis*. 2015. Vol. 36. № 8. P. 1372–1378.
13. Ay S., Ozdemir M., Melikoglu M. Effects of metal promotion on the performance, catalytic activity, selectivity and deactivation rates of Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts for methanol synthesis. *Chemical Engineering Research and Design*. 2021. Vol. 36. 175. P. 146–160.
14. Khodakov A.Y., Chu W., Fongarland P. Advances in the development of novel cobalt Fischer–Tropsch catalysts for synthesis of long-chain hydrocarbons and clean fuels. *Chemical reviews*. 2007. Vol. 107. № 5. P. 1692–1744.

References

1. Dziejarski B., Krzyżyńska R., Andersson K. Current status of carbon capture, utilization, and storage technologies in the global economy: A survey of technical assessment. *Fuel*. 2023. Vol. 342. P. 127776.
2. Lange J.P. Towards circular carbo-chemicals—the metamorphosis of petrochemicals. *Energy & Environmental Science*. 2021. Vol. 14. № 8. P. 4358–4376.
3. Kamkeng A.D., Wang M., Hu J., Du W., Qian F. Transformation technologies for CO₂ utilisation: Current status, challenges and future prospects. *Chemical Engineering Journal*. 2021. Vol. 409. P. 128138.
4. Shah M.A., Shibiru A.L., Kumar V., Srivastava V.C. Carbon dioxide conversion to value-added products and fuels: opportunities and challenges: a critical review. *International Journal of Green Energy*. 2023. P. 1–20.
5. Dieterich V., Buttler A., Hanel A., Spliethoff H., Fendt S. Power-to-liquid via synthesis of methanol, DME or Fischer–Tropsch-fuels: a review. *Energy & Environmental Science*. 2020. Vol. 13. № 10. P. 3207–3252.
6. Kaiser P., Unde R.B., Kern C., Jess A. Production of liquid hydrocarbons with CO₂ as carbon source based on reverse water-gas shift and Fischer–Tropsch synthesis. *Chemie Ingenieur Technik*. 2013. Vol. 85. № 4. P. 489–499.
7. Visconti C.G., Martinelli M., Falbo L., Fratalocchi L., Lietti L. CO₂ hydrogenation to hydrocarbons over Co and Fe-based Fischer–Tropsch catalysts. *Catalysis Today*. 2016. Vol. 277. P. 161–170.
8. Xiong L., Liu S., Men Y., Li L., Niu X., Guo K., Xu J., An W., Wang J., Cong Y. Highly selective hydrogenation of CO₂ to C₅₊ hydrocarbons over Fe catalysts copromoted by K with Pd. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2022. Vol. 10. № 5. P. 108407.
9. Ra E.C., Jang S., Oh D.G., Lee J.H., Kim H.E., Kim E.H., Kim K.Y., Lee M.H., Kim K.H., Kwak J.H., Lee J.S. A versatile hybrid catalyst platform of Na/ZnFe₂O₄ and zeolite for selective hydrocarbon production from CO₂ hydrogenation. *Chemical Engineering Journal*. 2023. Vol. 470. P. 144335.
10. Yakovenko R.E., Zubkov I.N., Papeta O.P., Kataria Y.V., Bakun V.G., Svetogorov R.D., Savost'yanov A.P. The influence of platinum on the catalytic properties of bifunctional cobalt catalysts for the synthesis of hydrocarbons from CO and H₂. *Catalysts*. 2024. Vol. 14. 351.
11. Zubkov I.N., Saliev A. N., Timokhina M.A., Lavrenov S.A., Ivanova T.G., Taranushich V.A., Yakovenko R.E. Teoreticheskie i eksperimental'nye issledovaniya konversii SO₂ v sintez-gaz. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii. Severo-Kavkazskii region. Tekhnicheskie nauki*. 2023. № 3(219). S. 59–64.
12. Pour A.N., Hosaini E., Izadyar M., Housaindokht M.R. Particle size effects in Fischer–Tropsch synthesis by Co catalyst supported on carbon nanotubes. *Chinese Journal of Catalysis*. 2015. Vol. 36. № 8. P. 1372–1378.
13. Ay S., Ozdemir M., Melikoglu M. Effects of metal promotion on the performance, catalytic activity, selectivity and deactivation rates of Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts for methanol synthesis. *Chemical Engineering Research and Design*. 2021. Vol. 36. 175. P. 146–160.
14. Khodakov A.Y., Chu W., Fongarland P. Advances in the development of novel cobalt Fischer–Tropsch catalysts for synthesis of long-chain hydrocarbons and clean fuels. *Chemical reviews*. 2007. Vol. 107. № 5. P. 1692–1744.

И.Н. Зубков – канд. техн. наук, доцент, Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова (ЮРГПУ(НПИ) имени М.И. Платова), e-mail: 71650021.qwe@mail.ru • А.Н. Салиев – канд. техн. наук, доцент, ЮРГПУ(НПИ) имени М.И. Платова, e-mail: saliev.aleksei@yandex.ru • М.А. Зубкова – техник НИИ "Нанотехнологии и новые материалы", ЮРГПУ(НПИ) имени М.И. Платова, e-mail: timoxmasha14@mail.ru • Д.В. Телегин – техник НИИ "Нанотехнологии и новые материалы", ЮРГПУ(НПИ) имени М.И. Платова, e-mail: ttelas@mail.ru • О.П. Папета – инженер-исследователь НИИ "Нанотехнологии и новые материалы", ЮРГПУ(НПИ) имени М.И. Платова, e-mail: olya.papeta@mail.ru • А.В. Дульнев – канд. техн. наук, технический директор, ООО "НИАП-КАТАЛИЗАТОР", e-mail: dulnev@niap-kt.ru • Р.Е. Яковенко – канд. техн. наук, директор НИИ "Нанотехнологии и новые материалы", ЮРГПУ(НПИ) имени М.И. Платова, e-mail: jakovenko39@gmail.com

I.N. Zubkov – Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, South-Russian State Polytechnic University (NPI) named after M.I. Platov (SRSPU (NPI) named after M.I. Platov), e-mail: 71650021.qwe@mail.ru • A.N. Saliev – Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, SRSPU (NPI) named after M.I. Platov, e-mail: saliev.aleksei@yandex.ru • M.A. Zubkova – Technician of the Research Institute "Nanotechnologies and New Materials", SRSPU (NPI) named after M.I. Platov, e-mail: timoxmasha14@mail.ru • D.V. Telegin – Technician of the Research Institute "Nanotechnologies and New Materials", SRSPU (NPI) named after M.I. Platov, e-mail: ttelas@mail.ru • O.P. Papeta – Research Engineer of the Research Institute "Nanotechnologies and New Materials", SRSPU (NPI) named after M.I. Platov, e-mail: olya.papeta@mail.ru • A.V. Dulnev – Cand. Sci. (Eng.), Technical Director, NIAP-CATALIZATOR LLC, e-mail: dulnev@niap-kt.ru • R.E. Yakovenko – Cand. Sci. (Eng.), Director of the Research Institute "Nanotechnologies and New Materials", SRSPU (NPI) named after M.I. Platov, e-mail: jakovenko39@gmail.com