

СИНТЕЗ НИЗШИХ ОЛЕФИНОВ ИЗ СО И Н₂ НА КОМБИНИРОВАННЫХ ОКСИДНО-ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ (OX-ZEO)

© 2025 г. Е. Е. Колесникова*, О. В. Яшина, А. А. Панин, Н. В. Колесниченко

Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиеva РАН, Москва, 119991 Россия

*E-mail: kolesnikova@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 15 марта 2025 г.

После доработки 04 июня 2025 г.

Принята к публикации 02 июля 2025 г.

В данной работе исследован одностадийный синтез низших олефинов из СО и Н₂ при $T = 320^\circ\text{C}$ и $P = 0,1$ МПа на комбинированном катализаторе, состоящем из оксидного (MegaMax-507/Al₂O₃, ZnAlO_x, ZnO–ZrO₂) и цеолитного (Mg/HZSM-5) компонентов. Найдено, что оптимальное соотношение оксидного и цеолитного компонентов составляет 2 : 1. Активность упомянутых компонентов возрастает в ряду: MegaMax-507/Al₂O₃ < ZnAlO_x < ZnO–ZrO₂. Использование бинарного оксида ZnO–ZrO₂ в составе комбинированного катализатора позволяет достигать конверсии СО, равной 13,7%, при атмосферном давлении и умеренной температуре в отличие от условий, применяемых для исследований в данной области ($T = 400$ – 500°C , $P = 1$ – 3 МПа).

Ключевые слова: синтез-газ, комбинированные катализаторы, низшие олефины, ZnAlO_x, CuO, ZnO, ZrO₂, Mg/HZSM-5

DOI: 10.31857/S0028242125030052, **EDN:** LDDVPE

В настоящее время существует необходимость разработки одностадийных процессов и соответствующих многофункциональных катализитических систем для получения продуктов нефтехимического синтеза (C₂₊-углеводородов и оксигенатов) на основе оксидов углерода. Одними из востребованных продуктов являются низшие олефины, широко применяемые для получения полимеров, пластиков и волокон, используемых для изготовления электронных устройств и транспортных средств. По прогнозам, мировой рынок производства низших олефинов достигнет 329,3 млрд долларов США к 2028 г. [1].

Олефины из СО и Н₂ получают либо синтезом Фишера–Тропша (FT), либо через промежуточную стадию синтеза метанола или диметилового эфира (ДМЭ). Получение углеводородов синтезом Фишера–Тропша выглядит привлекательным, однако в условиях данного процесса образуется широкий спектр

углеводородов с числом атомов углерода от C₁ до C₂₀₊ [2–5]. Основной недостаток синтеза FT – кинетические ограничения, касающиеся селективности по низшим олефинам, поскольку распределение продуктов соответствует распределению Андерсона–Шульца–Флори, а такой способ малопригоден для производства низших олефинов в силу невысокой селективности по целевым продуктам.

Низшие олефины также могут быть получены из синтез-газа через стадию образования оксигенатов с последующим их превращением в олефины. Институтом нефтехимического синтеза РАН запатентована двухстадийная технология производства низших олефинов (C₂=–C₄=) из синтез-газа через диметиловый эфир (ДМЭ) с получением конечного продукта на цеолитах типа ZSM-5 из чистого ДМЭ, выделяемого из многокомпонентной реакционной смеси, образовавшейся на первой стадии процесса [6–8]. Предлагаемая схема включает стадии очистки

ДМЭ, а также предусматривает рециркуляцию больших объемов непрореагированного синтез-газа [7].

Возможен вариант более эффективной технологии, с меньшим числом стадий, при котором получение низших олефинов из оксигенатов проводится без промежуточной стадии их выделения, а синтез-газ, неконвертированный на первой стадии, вовлекается в реакцию образования олефинов. При организации такой схемы можно увеличить глубину переработки синтез-газа за один проход и сократить потери углеродсодержащего сырья. Для реализации данного подхода необходимо разработать катализаторы, ведущие превращение синтез-газа в низшие олефины. Однако это сопряжено с рядом проблем, заключающихся в различии условий протекания реакций образования оксигенатов из синтез-газа и низших олефинов из оксигенатов. Первая из указанных реакций протекает при более низких температурах (250–300°C) и высоких давлениях 3–5 МПа, в то время как вторая реализуется при $T = 400$ –500°C и давлении близкому к атмосферному.

Следует отметить, что наряду с оксигенатами образуется заметное количество СО₂, присутствие которого в исходной смеси может ускорять образование оксигенатов [9].

В настоящее время успешно разрабатываются комбинированные катализитические системы ОХ–ЗЕО (оксид–цеолит), которые сочетают в своем составе оксиды металлов (ОХ) для получения ДМЭ/метанола и цеолит (ЗЕО) для получения низших олефинов из образующихся оксигенатов [10–17].

В качестве оксидного компонента катализаторов конверсии синтез-газа в углеводороды применяют медьсодержащие катализаторы нескольких производителей, в том числе оксидный катализатор MegaMax-507 фирмы Clariant [12, 13], а также смешанные оксиды, активные в образовании оксигенатов ZnAl₂O₄ [16, 17] и ZnO–ZrO₂ [11, 12]. В работе [12] сообщается, что наиболее высокую активность в образовании олефинов C₂–C₄ проявил катализатор с молярным отношением Zr/Zn = 2 : 1.

В качестве цеолитной составляющей используют молекулярные сита со структурой СНА (SAPO-34 [10, 12, 14, 17] и SSZ-13 [11]), морде-

нит [16], цеолиты типа ZSM-5 [18, 19]. Следует отметить, что комбинированные ОХ–ЗЕО системы на основе вышеупомянутых оксидов и цеолитов используют при температурах 350–450°C и давлении 1–3 МПа.

В данной работе представлены результаты одностадийного синтеза низших олефинов из СО и Н₂ в присутствии комбинированного катализатора, состоящего из оксидного катализатора (ОХ) и цеолита HZSM-5, модифицированного Mg (ЗЕО) [7]. Цель работы – изучение эффективности комбинированного катализатора в условиях, благоприятных для образования олефинов ($T = 320$ °С и $P = 0,1$ МПа) в зависимости от соотношения компонентов катализатора и природы оксидной составляющей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление катализаторов

В данной работе в качестве оксидных составляющих комбинированных катализаторов использовали MegaMax-507/Al₂O₃ (ММА), алюмоцинковую шпинель ZnAlO_x и бинарный оксид ZnO–ZrO₂, выбор которых обусловлен их активностью в реакциях получения оксигенатов из СО и Н₂.

Катализатор MMA получали путем таблетирования физической смеси, состоящей из порошков оксидного катализатора MegaMax-507 и оксида алюминия в соотношении 1 : 2, мас. MegaMax-507 (артикул 26842627815, Clariant, Великобритания) содержит следующие компоненты в расчете на прокаленное вещество, мас.-%: CuO – 59–63, ZnO – 30–33, Al₂O₃ – 6–8. Промышленный оксид алюминия (ТУ 2163-015-44912618-2003, ЗАО «Промышленные катализаторы», Рязань, Россия) используется в качестве дегидратирующего компонента [20]. Полученные таблетки катализатора MMA измельчали и отделяли при помоши сит фракцию 2–3 мм, загружаемую в реактор.

Алюмоцинковую шпинель ZnAlO_x (Zn : Al = 1 : 1) получали методом соосаждения в соответствии с методикой, представленной в [21]. Полученный оксидный порошок после прокаливания таблетировали и далее фракционировали (2–3 мм). Содержание ZnO и Al₂O₃ в оксиде ZnAlO_x составляло 60 и 40 мас.% соответственно.

Бинарный оксид $ZnO-ZrO_2$ получали методом пропитки оксида циркония раствором азотнокислого цинка с последующей сушкой при 100°C и прокаливанием при 500°C в течение 4 ч [22]. Полученный порошок бинарного оксида таблетировали и фракционировали (2–3 мм). Содержание ZnO и ZrO_2 в готовом катализаторе составляет 12 и 88 мас.% соответственно.

В качестве цеолитной составляющей использовали катализатор $Mg/HZSM-5$, являющийся наиболее эффективным катализатором конверсии ДМЭ в низшие олефины. Цеолитный катализатор получали на основе цеолита ЦВМ с мольным отношением $SiO_2/Al_2O_3 = 32$, который представлял собой отечественный аналог цеолита типа ZSM-5 (производство ОАО «Ангарский завод катализаторов и органического синтеза») в аммонийной форме. Водородную форму (HZSM-5) получали прокаливанием порошка цеолита NH_4ZSM-5 при 500°C в течение 4 ч на воздухе. Модифицирование цеолита магнием осуществляли методом безостаточной пропитки водным раствором нитрата соответствующего металла при комнатной температуре с последующей сушкой и прокаливанием при 500°C в течение 4 ч. Содержание Mg в готовом катализаторе – 1,0 мас.%.

Комбинированные катализаторы готовили путем физического смешения гранул оксидного и цеолитного компонентов в массовых соотношениях 1 : 1, 2 : 1 и 1 : 2.

Характеристика катализаторов

Содержание оксидов металлов в исследуемых образцах определяли методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии с использованием спектрометра Thermo ARL Perform'x Sequential XFR, Thermo Fisher Scientific. В качестве источника излучения (рабочее напряжение 30–60 кВ) применяли рентгеновскую трубку с родиевым анодом. Перед проведением анализа образцы прессовали в форму таблеток.

Характеристики структуры определяли методом рентгеновской дифракции (XRD) с использованием дифрактометра Rotaflex RU-200 (Rigaku, Япония) с вращающимся медным анодом. Условия измерения составляли 40 кВ/40 мА; диапазон регистрации $10 < 2\theta < 80$. Соответствие экспериментальных пиков обнаруженным фазам

осуществляли с помощью базы данных ICDD PDF-2.¹

Рентгеновские дифракционные картины трех оксидных составляющих комбинированного катализатора представлены на рис. 1а, 1б, 1в. На дифрактограмме образца MMA (рис. 1а) четко видны два пика при $35,5$ и $38,7^\circ$, а рефлексы при $53,5$, $58,3$, $61,5$ и 75° имеют меньшую интенсивность. Все они характерны для CuO . Дифракционная картина ZnO показывает пик при $36,2^\circ$, который перекрывается с пиком CuO при $35,5^\circ$. Другие пики меньшей интенсивности при $31,8$, $46,2$, $56,6$ и $62,8^\circ$ плохо выражены из-за большой дисперсии кристаллической структуры. $\gamma-Al_2O_3$ имеет характерные пики при $46,2$, $67,3$, $85,3^\circ$.

На дифрактограмме образца $ZnAlO_x$ (рис. 1б) выявлены пики, относящиеся к шпинели Al_2ZnO_4 – $30,5$, $36,4$, $55,3$, $59,2$, $64,3$, $73,6$, $78,3^\circ$. Дифракционная картина ZnO показывает пики при $31,8$, $36,2$, $46,2$, $56,6$ и $62,8^\circ$, а также пики меньшей интенсивности.

На дифракционной картине образца $ZnO-ZrO_2$ (рис. 1в) обнаружен характерный рефлекс при $36,2^\circ$, соответствующий фазе ZnO , остальные отражения составляют дифракционную картину ZrO_2 , в которой присутствуют характерные пики при $28,1$, $31,3$, $34,4$ и 50° .

Текстурные характеристики образцов определяли методом низкотемпературной адсорбции азота на приборе BELSORP Mini-X (MicrotracBEL, Япония) при 77 К. Общую удельную площадь поверхности измеряли методом Брунауэра–Эммета–Теллера (BET) при относительном парциальном давлении $P/P_0 = 0,2$, общий объем пор – при относительном парциальном давлении $P/P_0 = 0,99$, распределение мезопор по размерам, площадь и объем мезопор – по десорбционной кривой методом Барретта–Джойнера–Халенды (BJH), распределение микропор по размерам – по адсорбционной кривой методом MP, а определение площади внешней поверхности – по адсорбционной кривой методом t -plot.

Кислотные характеристики образцов изучали методом термопрограммированной десорбции аммиака (ТПД NH_3) на приборе УСГА-101

¹<https://www.icdd.com/pdf-2/> (дата обращения: 19.05.2025)

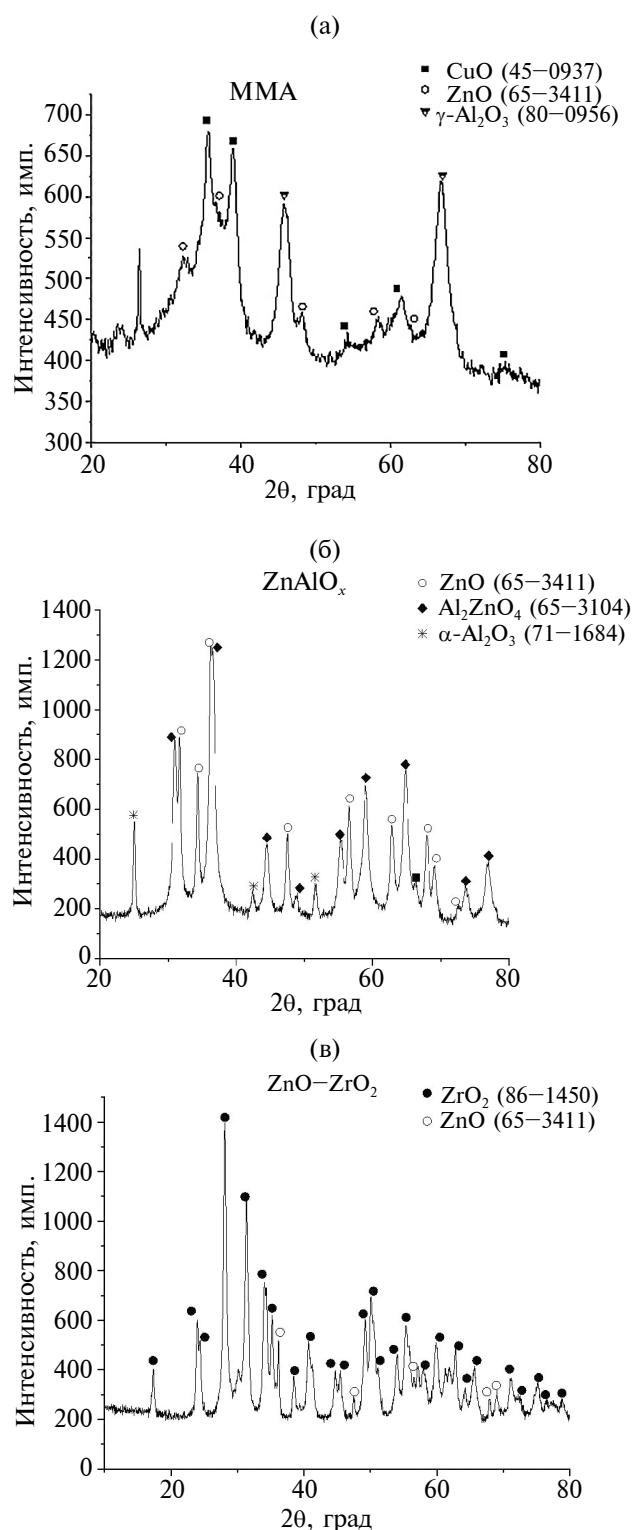


Рис. 1. Дифрактограммы оксидных составляющих комбинированных катализаторов: (а) — MMA, (б) — ZnAlO_x, (в) — ZnO—ZrO₂.

производства компании «УНИСИТ». Навеску образца (0,5 г) помещали в кварцевый реактор и прокаливали в токе газа-носителя (He) в течение 1 ч при температуре 600°C. Скорость газа-носителя — 0,7 мл/с. Прокаливание проводили для удаления с поверхности образца адсорбированных паров воды и других примесей. После охлаждения до 100°C проводили адсорбцию аммиака до полного насыщения образца, о котором судили по достижении исходной концентрации аммиака в выходящем газе. Затем для удаления слабосвязанного аммиака (физическая адсорбция) образец продували гелием при данной температуре в течение 1 ч, после чего образец охлаждали до комнатной температуры и включали программированный нагрев печи со скоростью 10 град/мин до 600°C, скорость гелия 0,7 мл/с. Концентрацию кислотных центров в исследуемых образцах определяли по количеству аммиака, десорбирующемуся в момент фиксации десорбционных пиков, и выражали в микромолях на 1 г катализатора.

Проведение катализитического эксперимента

Экспериментальные исследования по превращению оксидов углерода в низшие олефины осуществляли на установке проточного типа ($D_{\text{реактора}} = 16$ мм) со стационарным слоем катализатора. В изотермическую зону реактора загружали катализатор (размер зерна 2–3 мм) массой 3 г (оксидный или цеолитный, или комбинированный с различным массовым соотношением оксидной и цеолитной составляющих), разбавленный кварцем в соотношении 1 : 2, об. Реакцию проводили при температуре 320°C, давлении 0,1 МПа, объемной скорости подачи сырья 20,5 л/ч. В качестве сырья использовали смеси следующего состава: синтез-газ, содержащий 43 об.% СО + 53 об.% Н₂, а также смесь 40 об.% СО + 15 об.% СО₂ + 45 об.% Н₂.

Регулирование расхода реакционных смесей, подаваемых на установку, осуществляли с помощью регулятора расхода газа Bronkhorst F-232M-RAD-33-V (Нидерланды). Температуру в реакторе контролировали при помощи автоматизированных измерителей-регуляторов температуры ОВЕН ТРМ-210 (Россия). Расход газообразных продуктов определяли на выходе из реактора с помощью газовых часов Shinagawa DC-1C-M (Япония). В ходе эксперимента жидкие продукты собирали в приемники, после чего

регистрировали массу и объем жидкой фазы и выполняли анализ.

Смеси газообразных и жидких органических продуктов анализировали на колонке капиллярного типа Poraplot Q (фаза – сополимер стирола и дивинилбензола, длина колонки 25 м, диаметр колонки 0,53 мм, толщина слоя неподвижной фазы 10 мкм) в режиме программированного подъема температуры от 50 до 180°C, газ-носитель – аргон (расход 30 мл/мин). Идентификацию компонентов осуществляли на хроматографе с пламенно-ионизационным детектором. Анализ содержания неорганических газов проводили с использованием колонки с активированным углем СКТ-3 и детектора по теплопроводности для идентификации компонентов.

Обрабатывали хроматографические пики с помощью компьютерной программы NetChromWin.

Показатели процесса определяли на основе материального баланса.

Конверсию СО (X) рассчитывали по формуле (1):

$$X = \frac{m_0 - m}{m_0} \times 100, \%, \quad (1)$$

где m_0 и m – масса СО на входе и выходе из реактора соответственно, г.

Селективность образования продуктов (S) рассчитывали по формуле (2):

$$S = \frac{m_1}{m_{\text{сумм}}} \times 100, \text{ мас. \%,} \quad (2)$$

где m_1 , $m_{\text{сумм}}$ – масса продукта и масса всех образовавшихся продуктов соответственно, г.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Важные характеристики катализаторов – их кислотные и текстурные свойства, а также фазовый состав. Соответствующие характеристики компонентов комбинированных катализаторов, использованных в работе, приведены ниже.

Текстурные характеристики определяли по изотермам низкотемпературной адсорбции/десорбции азота, представленным на рис. 2.

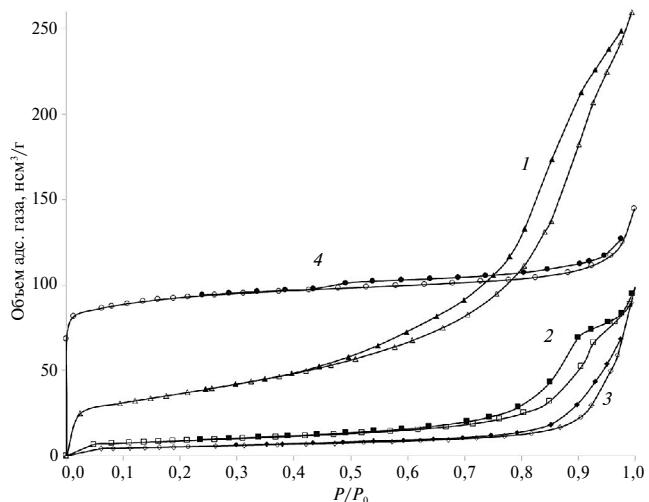


Рис. 2. Изотермы низкотемпературной адсорбции–десорбции азота для компонентов комбинированных катализаторов: 1 – MMA, 2 – ZnAlO₄, 3 – ZnO–ZrO₂, 4 – Mg/HZSM-5.

Согласно классификации IUPAC, изотерма цеолитного образца Mg/HZSM-5 является изотермой I типа, указывающей на то, что практически вся поверхность катализатора обусловлена наличием микропор. Наличие небольшой петли гистерезиса типа H4 свидетельствует о присутствии небольшого количества мезопор.

Изотерма компонента MMA относится к типу II, который указывает на сильное взаимодействие поверхности адсорбата с адсорбентом, а наличие петли гистерезиса типа H3 свидетельствует о наличии мезопор в значительном количестве. Доля микропор в данном образце крайне мала. Изотермы оксидных компонентов ZnAlO₄ и ZnO–ZrO₂ представляют собой изотермы III типа, характерные для мезопористых материалов, в которых энергия взаимодействия между молекулами адсорбата превышает таковую между молекулами адсорбата и адсорбента. Обе изотермы имеют четко выраженные петли гистерезиса типа H3, свидетельствующие о преобладании мезопор [23]. В табл. 1 приведены текстурные характеристики материалов.

Из табл. 1 видно, что среди оксидных компонентов наибольшей площадью поверхности (131 м²/г) и общим объемом пор (0,395 см³/г) обладает катализатор MMA, характеризующийся развитой системой мезопор; при этом наибольший средний диаметр пор (27,7 нм) имеет бинарный оксид ZnO–ZrO₂.

Таблица 1. Текстурные характеристики компонентов комбинированного катализатора

Катализатор	Площадь пор, м ² /г				Объем пор, см ³ /г			Средний <i>D</i> _{пор} , нм
	<i>S</i> _{BET}	<i>S</i> _{мезо}	<i>S</i> _{микро}	<i>S</i> _{внеш}	<i>V</i> _{общ}	<i>V</i> _{мезо}	<i>V</i> _{микро}	
Оксидная составляющая								
MMA	131	37	85	9	0,395	0,163	0,232	12,1
ZnAlO _x	32	18	10	4	0,136	0,089	0,047	15,8
ZnO–ZrO ₂	19	10	8	1	0,132	0,055	0,077	27,7
Цеолитная составляющая								
Mg/HZSM-5	353	33	312	7	0,210	0,086	0,124	2,4

Таблица 2. Кислотные характеристики компонентов комбинированных катализаторов

Катализатор	Количество десорбированного аммиака, мкмоль/г			Соотношение I/II
	I (<350°C)	II (>350°C)	Всего	
Оксидная составляющая				
MMA	335	150	485	2,2
ZnAlO _x	144	39	183	3,7
ZnO–ZrO ₂	166	54	220	3,1
Цеолитная составляющая				
Mg/HZSM-5	715	375	1090	1,9

Кислотные характеристики изучали методом ТПД аммиака. Для удобства обсуждения экспериментальных данных центры, с которых аммиак десорбируется до 350°C, относят к средним (I), а выше 350°C – к сильным кислотным центрам (II) (табл. 2).

Из табл. 2 видно, что среди оксидных катализаторов MMA характеризуется наиболее высокой общей кислотностью и обладает наибольшим содержанием как центров I типа (средней силы), так и центров II типа (сильных). Однако на катализаторах ZnAlO_x и ZnO–ZrO₂ обнаружено более благоприятное для целевой реакции соотношение кислотных центров указанных типов, поскольку в исследуемых условиях (*T* = 320°C) на высокотемпературных центрах II типа, вероятно, будет иметь место прочная (необратимая) адсорбция продуктов реакции.

Важный параметр эффективности комбинированных катализаторов – массовое соотношение оксидной и цеолитной составляющих. Для определения оптимального соотношения ука-

занных компонентов использовали катализатор синтеза оксигенатов из синтез-газа – MMA и катализатор синтеза олефинов из ДМЭ – Mg/HZSM-5.

Одностадийный синтез низших олефинов из СО и Н₂ осуществляли в присутствии комбинированных катализаторов в следующих сочетаниях:

MMA–Mg/HZSM-5, ZnAlO_x–Mg/HZSM-5,
ZnO–ZrO₂–Mg/HZSM-5.

Результаты конверсии синтез-газа в низшие олефины на комбинированном катализаторе приведены в табл. 3.

Как видно из данных, представленных в табл. 3, сочетание MMA с Mg/HZSM-5 приводит к снижению конверсии СО при соотношениях 1 : 2 и 1 : 1, за исключением соотношения MMA–Mg/HZSM-5 = 2 : 1, в случае которого конверсия СО составляет 6,5%. Следует отметить, что для всех приведенных в таблице катализаторов реакция идет в основном с образованием ме-

Таблица 3. Конверсия $\text{CO} + \text{H}_2$ в низшие олефины на комбинированном катализаторе MMA–Mg/HZSM-5

Катализатор	X_{CO} , %	Селективность, мас.%					
		CH_4	$\text{C}_{2=}$	$\text{C}_{3=}$	$\Sigma \text{C}_{4=}$	$\Sigma \text{C}_2 - \text{C}_{4=}$	алканы C_{2+}
MMA	7,5	52,8	12,8	10,4	3,3	26,5	20,7
Mg/HZSM-5	<2	60,5	15,2	9,7	4,3	29,2	10,5
MMA–Mg/HZSM-5 (1 : 2)	<3	69,2	9,6	6,3	3,9	19,8	11,0
MMA–Mg/HZSM-5 (1 : 1)	<3	70,1	9,4	6,5	4,3	20,2	9,7
MMA–Mg/HZSM-5 (2 : 1)	6,5	59,4	14,6	10,7	6,0	31,3	9,3

Условия: $T = 320^\circ\text{C}$, $P = 0,1$ МПа, $V_{\text{смеси}} = 20,5$ л/ч. Сырье: $\text{CO} + \text{H}_2$ (1 : 1). Данные приведены через 4 ч.

тана (более 50 мас.%). С увеличением содержания оксидного компонента наблюдается повышение не только конверсии CO , но и селективности по низшим олефинам. Наблюдаемую тенденцию можно объяснить тем, что с увеличением количества оксидной составляющей в составе комбинированного катализатора усиливается образование оксигенатов. Дальнейшие исследования были проведены в присутствии комбинированных катализаторов с соотношением $\text{OX} : \text{ZEO} = 2 : 1$.

На комбинированном катализаторе MMA–Mg/HZSM-5 реакция получения олефинов из CO и H_2 протекает через промежуточное образование метанола и/или ДМЭ, причем превращение синтез-газа в оксигенаты является

лимитирующей стадией, ускорение которой, как отмечено выше, можно ожидать при наличии CO_2 в исходной смеси.

Для проверки предположения, сформулированного в работе [9], о роли CO_2 в образовании оксигенатов был проведен эксперимент с добавлением 15 об.% CO_2 в исходную газовую смесь. Количество CO_2 подбирали таким образом, чтобы соблюсти соотношения $\text{CO} : \text{H}_2 = 1 : 1$ и $\text{CO}_2 : \text{H}_2 = 1 : 3$, которые являются наиболее подходящими для получения оксигенатов. Однако введение в синтез-газ диоксида углерода оказалось неблагоприятным для протекания целевой реакции: селективность по низшим олефинам снизилась почти на 10 мас.% преимущественно за счет роста содержания метана и алканов C_{2+} в продуктах реакции (рис. 3).

Негативный эффект добавления CO_2 , скорее всего, связан с условиями ($P = 0,1$ МПа), выбранными для получения низших олефинов на комбинированном катализаторе, в то время как в работе [9] использовали результаты экспериментов по синтезу оксигенатов в присутствии CO_2 , полученных при давлении 0,5–1 МПа.

Существенное влияние на конверсию CO и распределение продуктов реакции оказывает химический состав оксидного компонента комбинированного катализатора (табл. 2).

В качестве оксидных составляющих были испытаны MMA, ZnAlO_x , а также $\text{ZnO} - \text{ZrO}_2$, эффективные в процессах получения оксигенатов из синтез-газа.

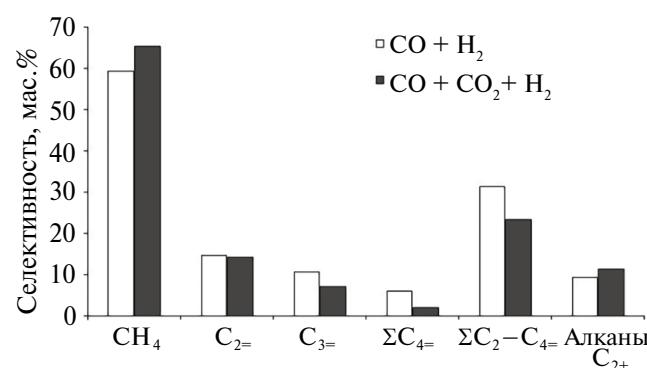


Рис. 3. Влияние реакционной смеси на состав продуктов в присутствии катализатора MMA–Mg/HZSM-5 (2 : 1). Условия: $T = 320^\circ\text{C}$, $P = 0,1$ МПа, $V_{\text{смеси}} = 20,5$ л/ч. Сырье: $\text{CO} + \text{H}_2$ (1 : 1). Данные приведены через 4 ч.

Таблица 4. Влияние состава оксидной составляющей (OX) на каталитические свойства комбинированной каталитической системы в реакции получения низших олефинов из синтез-газа

Катализатор	$X_{CO}, \%$	Селективность по УВ, мас.%						Уд. производительность по $\Sigma C_2 - C_{4=}$, ммоль/г ч ⁻¹
		CH ₄	C ₂₌	C ₃₌	$\Sigma C_{4=}$	$\Sigma C_2 - C_{4=}$	алканы C ₂₊	
MMA–Mg/HZSM-5	6,5	59,4	14,6	10,7	6,0	31,3	9,3	0,18
ZnAlO _x –Mg/HZSM-5	8,0	49,5	14,8	11,6	6,4	32,8	17,7	0,22
ZnO–ZrO ₂ –Mg/HZSM-5	13,7	43,6	15,7	19,7	9,7	45,1	11,3	0,50

Условия: $T = 320^\circ\text{C}$, $P = 0,1 \text{ МПа}$, $V_{\text{меси}} = 20,5 \text{ л/ч}$, $m_{\text{кат}} = 3 \text{ г}$. Сырье: CO + H₂ (1 : 1). Данные приведены через 4 ч. Соотношение компонентов комбинированных катализаторов OX : ZEO = 2 : 1.

Замена MMA на ZnAlO_x в комбинированном катализаторе приводит к небольшому увеличению конверсии CO с 6,5 до 8,0%, содержание C₂–C₄ олефинов в продуктах реакции не изменяется, а количество алканов C₂₊ увеличивается на 8,4% (табл. 4). При использовании бинарного оксида ZnO–ZrO₂ превращение синтез-газа протекает с конверсией CO 13,7%, что является наибольшей среди выбранных каталитических систем и превосходит конверсию CO, равную 9,5% для катализатора с аналогичным оксидным компонентом Zn–Zr (1 : 2), описанного в [12].

Различия в показателях, вероятно, связаны с большей долей диоксида циркония (7 : 1 в настоящей работе против 3 : 1 и 6 : 1 в [12]), который является дегидратирующим компонентом и способствует превращению метанола в ДМЭ, образование олефинов из которого требует более низкой температуры ($T = 320^\circ\text{C}$ против 400°C в [12]).

В присутствии ZnO–ZrO₂–Mg/HZSM-5 селективность образования низших олефинов существенно возрастает и составляет 45,1 мас.%; при этом содержание метана на 10–15 мас.% ниже, чем на ZnAlO_x–Mg/HZSM-5 и MMA–Mg/HZSM-5 соответственно.

Наблюдаемая тенденция в поведении исследуемых оксидов, вероятно, определяется их кислотными и текстурными характеристиками (табл. 1, 2).

Приведенные в табл. 2 кислотные характеристики не могут объяснить то, что наиболее активным оксидным компонентом комбинированного катализатора синтеза низших олефинов из CO и H₂ является бинарный оксид ZnO–ZrO₂,

общая кислотность и доля центров I типа в котором характеризуются средними значениями для исследованных в работе образцов.

Как обнаружено выше, при сопоставлении текстурных свойств исследованных оксидных компонентов (табл. 1), ZnO–ZrO₂ имеет наибольший средний диаметр пор (27,7 нм), почти вдвое превышающий соответствующие характеристики для MMA (12,1 нм) и алюмоцинковой шпинели (15,8 нм), что обеспечивает большую доступность активных центров для молекул реагентов и благоприятствует десорбции продуктов из пор катализатора.

Таким образом, наиболее оптимальной оксидной составляющей для создания комбинированного катализатора получения низших олефинов из CO и H₂ является бинарный оксид ZnO–ZrO₂.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Найдено, что оптимальное массовое соотношение оксидного и цеолитного компонентов комбинированной каталитической системы составляет 2 : 1. Введение преобладающего количества оксидного компонента необходимо для ускорения синтеза оксигенатов (лимитирующей стадии) в неблагоприятных для них условиях ($T = 320^\circ\text{C}$, $P = 0,1 \text{ МПа}$), которые оптимальны для получения низших олефинов из оксигенатов.

Установлено, что показатели процесса значительно зависят от химического состава оксидной составляющей. Активность упомянутых компонентов возрастает в ряду: MegaMax-507/Al₂O₃ < ZnAlO_x < ZnO–ZrO₂.

Использование бинарного оксида $ZnO-ZrO_2$ в составе комбинированного катализатора позволяет достигать конверсии CO 13,7% ($T = 320^\circ C$, $P = 0,1$ МПа, $CO : H_2 = 1 : 1$ об., $V_{газа} = 6,8$ л/ч·г_{кат}), что в 1,5 раза превосходит аналогичный показатель катализатора, предложенного в [12] ($T = 400^\circ C$, $P = 1,0$ МПа, $CO : H_2 = 1 : 2$ об., $V_{газа} = 3,6$ л/ч·г_{кат}). Такого результата удалось достичь за счет увеличения доли диоксида циркония в 4 раза, что обусловливает образование ДМЭ, превращающегося в олефины при более низкой температуре ($T = 320^\circ C$ против $400^\circ C$ в вышеупомянутой работе).

Комбинированный катализатор $ZnO-ZrO_2-Mg/HZSM-5$ можно рассматривать как основу для разработки каталитических $OX-ZEO$ -систем, которые станут эффективными для одностадийных процессов переработки синтез-газа в низшие олефины.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИНХС РАН.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Аналитический центр проблем глубокой переработки нефти и нефтехимии» ИНХС РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Колесникова Екатерина Евгеньевна, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8762-8025>

Яшина Ольга Владимировна, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1521-3901>

Панин Александр Алексеевич, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9748-3445>

Колесниченко Наталья Васильевна, д.х.н., проф., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2534-2624>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Chernyak S., Corda M., Dath J., Ordovsky V., Khodakov A. Light olefin synthesis from a diversity of renewable and fossil feedstocks: state-of-the-art and outlook // Chem. Soc. Rev. 2022, № 51. P. 7994–8044. <https://doi.org/10.1039/D1CS01036K>
- Крылова А.Ю. Продукты синтеза Фишера–Тропша (обзор) // Химия твердого топлива. 2014. № 1. С. 23–36. <https://doi.org/10.7868/S0023117714010046>
- Cheng Y., Lin J., Wu T., Wang H., Xie S., Pei Y., Yan Sh., Qiao M., Zong B. Mg and K dual-decorated Fe-on-reduced graphene oxide for selective catalyzing CO hydrogenation to light olefins with mitigated CO_2 emission and enhanced activity // Appl. Catal. B Env. 2017. V. 204. P. 475–485. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.11.058>
- Kulikova M. The new Fischer–Tropsch process over ultrafine catalysts // Catalysis Today. 2020. V. 348. P. 89–94. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.09.036>
- Oschatz M., Krans N., Xie J., de Jong K.P. Systematic variation of the sodium/sulfur promoter content on carbon-supported iron catalysts for the Fischer–Tropsch to olefins reaction // J. Energy Chem. 2016. V. 25. P. 985–993. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2016.10.011>
- Батова Т.И., Колесникова Е.Е., Колесниченко Н.В., Кузьмина Н.И., Хаджиев С.Н., Хиврич Е.Н., Широбокова Г.Н. Катализатор и способ синтеза олефинов из диметилового эфира в его присутствии. Патент РФ № 2518091. 2014.
- Хаджиев С.Н., Колесниченко Н.В., Горяинова Т.И., Бирюкова Е.Н., Кулумбеков Р.В. Катализатор и способ получения олефинов из диметилового эфира в его присутствии. Патент RU № 24451582012. 2011.
- Хаджиев С.Н., Магомедова М.В., Костюкович Ю.Ю. Способ получения диметилового эфира методом одностадийного синтеза и его выделения. Патент RU № 2528409 С1. 2013.
- Розовский А.Я. Диметиловый эфир и бензин из природного газа // Росс. хим. журн. 2003. Т. XLVII, № 6. С. 53–61.
- Мусич П.Г., Косова Н.И., Абраменкова М.А., Шиляев Л.П., Курина Л.Н., Курзина И.А., Восьмериков А.В. Цеолитные катализаторы в реакции получения диметилового эфира из CO и H_2 // Вестник Томского гос. ун-та. Химия. 2015. № 2. С. 59–68. <https://doi.org/10.17223/24135542/2/6>
- Liu X., Zhou W., Yang Y., Cheng K., Kang J., Zhang L., Zhang G., Min X., Zhang Q., Wang Y. Design of efficient bifunctional catalysts for direct conversion of

- syngas into lower olefins *via* methanol/dimethyl ether intermediates // *Chem. Sci.* 2018. V. 9. P. 4708–4718. <https://doi.org/10.1039/C8SC01597J>
12. *Cheng K., Gu B., Liu X., Kang J., Zhang Q., Wang Y.* Direct and highly selective conversion of synthesis gas into lower olefins: design of a bifunctional catalyst combining methanol synthesis and carbon–carbon coupling // *Ang. Chem.* 2016. V. 128, № 15. P. 4803–4806. <https://doi.org/10.1002/ange.201601208>
13. *Кипнис М.А., Белостоцкий И.А., Волнина Э.А., Лин Г.И.* Синтез оксигенатов из синтез-газа на CuO/ZnO/Al₂O₃-катализаторе: роль дегидратирующего компонента // Катализ в промышленности. 2018, № 5. С. 12–18. <https://doi.org/10.18412/1816-0387-2018-5-12-18> EDN: XYUQJF
[*Kipnis M.A., Belostotskii I.A., Volnina E.A., Lin G.I.* Synthesis of oxygenates from syngas on the CuO/ZnO/Al₂O₃ catalyst: the role of the dehydrating component // *Catalysis in Industry.* 2019. V. 11, № 1. P. 53–58. [https://doi.org/10.1134/S2070050419010070\]](https://doi.org/10.1134/S2070050419010070)
14. *Mao L., Zheng H., Xiao D., Ren Yu., Ran L., Tang J.* Efficient syngas-to-olefins conversion via kaolin modified SAPO-34 catalyst // *Catal. Lett.* 2024. V. 154. P. 664–673. <https://doi.org/10.1007/s10562-023-04336-9>
15. *Pan X., Jiao F., Miao D., Bao X.* Oxide-zeolite-based composite catalyst concept that enable syngas chemistry beyond Fisher–Tropsch synthesis // *Chem. Rev.* 2021. V. 121. P. 6588–6609. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c01012>
16. *Zhou W., Kang J., Cheng K., He S., Shi J., Zhou C., Zhang Q., Chen J., Peng L., Chen M., Wang Y.* Direct conversion of syngas into methyl acetate, ethanol, and ethylene by relay catalysis via the intermediate dimethyl ether // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2018. V. 57, № 37. P. 12012–12016. <https://doi.org/10.1002/anie.201807113>
17. *Ni Y., Liu Y., Chen Z., Yang M., Liu H., He Y., Fu Y., Zhu W., Liu Z.* Realizing and recognizing syngas-to-olefines reaction via dual-bed catalyst // *ACS Catal.* 2019. V. 9, № 2. P. 1026–1032. <https://doi.org/10.1021/acscatal.8b04794>
18. *Li W., Wang K., Zhan G., Huang J., Li Q.* Realizing and recognizing syngas-to-olefins reaction via a dual-bed catalyst // *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2021. V. 9, № 18. P. 6446–6458. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.1c01384>
19. *Matieva Z.M., Kolesnichenko N.V., Snatenkova Yu.M., Panin A.A., Maximov A.L.* Direct synthesis of liquid hydrocarbons from CO₂ over CuZnAl/Zn-HZSM-5 combined catalyst in a single reactor // *J. of the Taiwan Institute of Chemical Engineers.* 2023. V. 147. ID 104929. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2023.104929>
20. *Кипнис М.А., Самохин П.В., Белостоцкий И.А., Туркова Т.В.* Синтез диметилового эфира из синтез-газа на катализаторе Мегамакс 507/γ-Al₂O₃ // Катализ в промышленности. 2017. Т. 17, № 6. С. 442–449. <https://doi.org/10.18412/1816-0387-2017-6-442-449>
[*Kipnis M.A., Samokhin P.V., Belostotskii I.A., Turkova T.V.* Synthesis of dimethyl ether from synthesis gas over the megamax 507/γ-Al₂O₃ catalyst // *Catal. Ind.* 2018. V. 10, № 2. P. 97–104. [https://doi.org/10.1134/S2070050418020095\]](https://doi.org/10.1134/S2070050418020095)
21. *Ni Y., Chen Z., Fu Y., Liu Y., Zhu W., Liu Z.* Selective conversion of CO₂ and H₂ into aromatics // *Nature Commun.* 2018. V. 9. ID 3457. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-05880-4>
22. *Zhou C., Shi J., Zhou W., Cheng K., Zhang Q., Kang J., Wang Y.* Highly active ZnO–ZrO₂ aerogels integrated with H-ZSM-5 for aromatics synthesis from carbon dioxide // *ACS Catal.* 2020. V. 10, № 1. P. 302–310. <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b04309>
23. *Sing K., Williams R.* Physisorption hysteresis loops and the characterization of nanoporous materials // *Adsorption Science and Technology.* 2004. V. 22, № 10. P. 773–782. <https://doi.org/10.1260/0263617053499032>