

УДК 544.478.1:547.313:661.183.6:661.726

СИНТЕЗ НИЗШИХ ОЛЕФИНОВ ИЗ СО И Н₂ НА КОМБИНИРОВАННЫХ ОКСИДНО-ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ (ОХ–ЗЕО)

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

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева 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 ($T = 400\text{--}500^\circ\text{C}$, $P = 1\text{--}3$ 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 каталитических 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 непрореагировавшего 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 $T = 400–500^\circ\text{C}$ и давлении близком 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 каталитические 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 CHA (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 ($T = 320^\circ\text{C}$ 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 ММА 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 ММА измельчали и отделяли при помощи 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 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 32$, 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 $\text{NH}_4\text{ZSM-5}$ 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) отчетливо 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. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 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 Баррета–Джойнера–Халенды (BJH), распределение микропор по размерам – по адсорбционной кривой методом МР, 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)

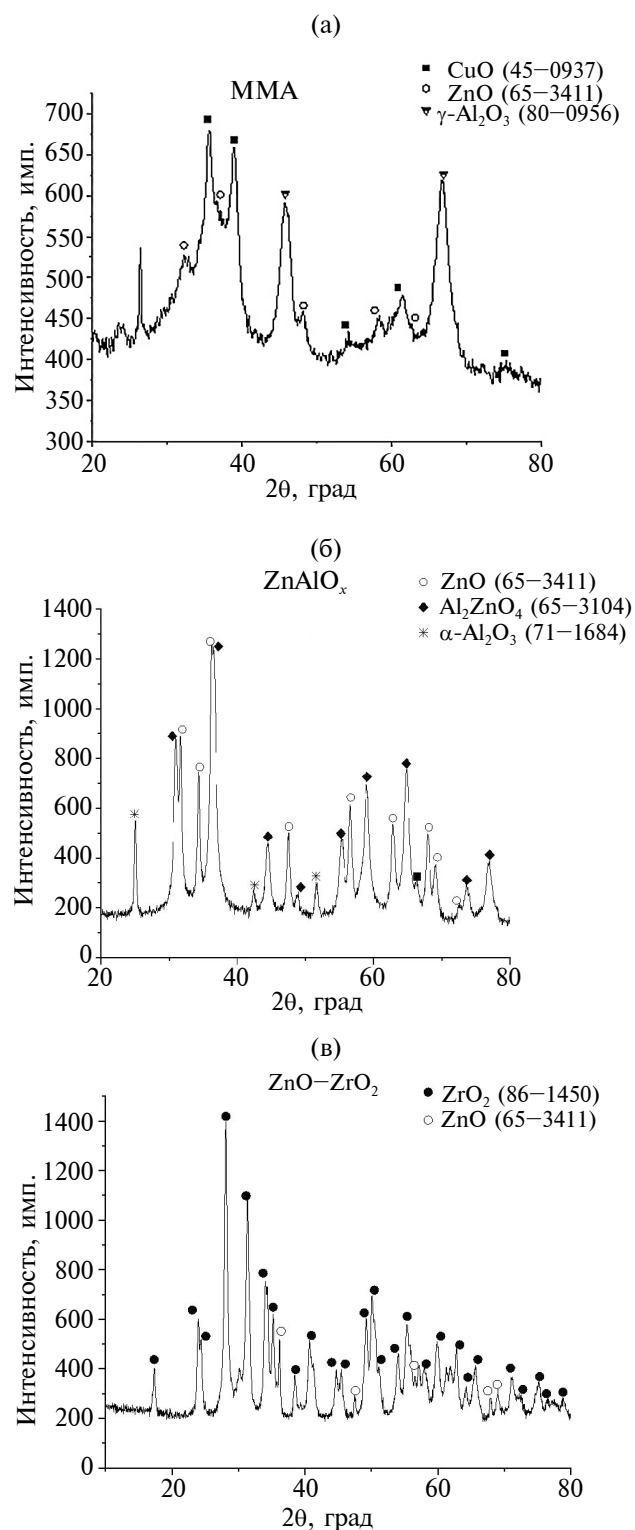


Рис. 1. Дифрактограммы оксидных составляющих комбинированных катализаторов: (а) — MMA, (б) — ZnAlO_x, (в) — ZnO–ZrO₂.

производства компании «УНИСИТ». Навеску образца (0,5 г) помещали в кварцевый реактор и прокачивали в токе газа-носителя (He) в течение 1 ч при температуре 600°C. Скорость газаносителя — 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 со скоростью 10 град/мин до 600°C, скорость течения 0,7 мл/с. Концентрацию кислотных центров в исследуемых образцах определяли по количеству аммиака, десорбирующегося в момент фиксации десорбционных пиков, и выражали в микромолях на 1 г катализатора.

Проведение каталитического 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 CO (X) рассчитывали по формуле (1):

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

где m_0 и m – масса CO 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.

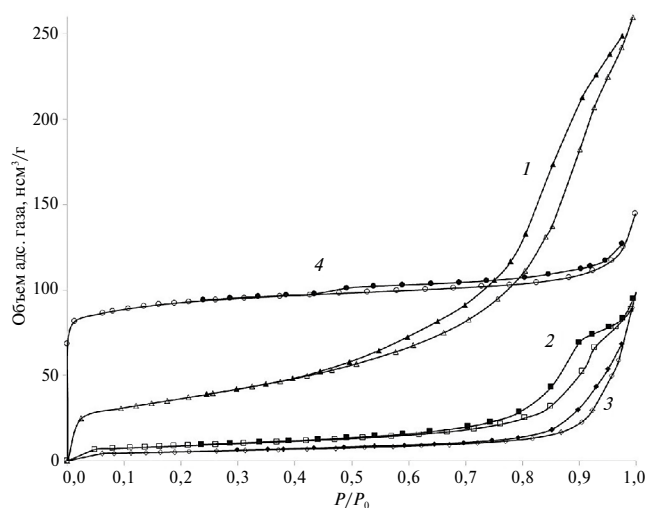


Рис. 2. Изотермы низкотемпературной адсорбции–десорбции азота для компонентов комбинированных катализаторов: 1 – MMA, 2 – ZnAlO_x , 3 – ZnO-ZrO_2 , 4 – Mg/HZSM-5 .

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 ZnAlO_x и ZnO-ZrO_2 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 ($131 \text{ м}^2/\text{г}$) и общим объемом пор ($0,395 \text{ см}^3/\text{г}$) обладает катализатор MMA, характеризующийся развитой системой мезопор; при этом наибольший средний диаметр пор ($27,7 \text{ нм}$) имеет бинарный оксид ZnO-ZrO_2 .

Таблица 1. Текстульные характеристики компонентов комбинированного катализатора

Катализатор	Площадь пор, м²/г				Объем пор, см³/г			Средний $D_{\text{пор}}$, нм
	$S_{\text{ВЕТ}}$	$S_{\text{мезо}}$	$S_{\text{микро}}$	$S_{\text{внеш}}$	$V_{\text{общ}}$	$V_{\text{мезо}}$	$V_{\text{микро}}$	
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

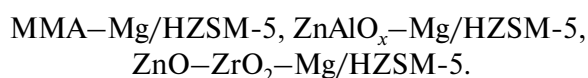
Кислотные характеристики изучали методом ТПД аммиака. Для удобства обсуждения экспериментальных данных центры, с которых аммиак десорбируется до 350°C, относят к средним (I), а выше 350°C – к сильным кислотным центрам (II) (табл. 2).

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 ($T = 320^\circ\text{C}$) 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:



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	$X_{\text{CO}}, \%$	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 ZnO-ZrO_2 , эффективные в процессах получения оксигенатов из синтез-газа.

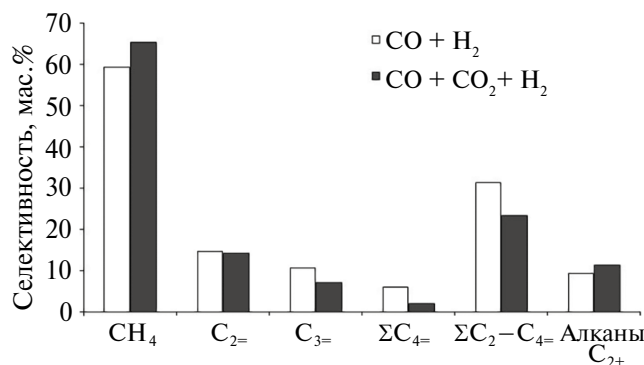


Рис. 3. Влияние реакционной смеси на состав продуктов в присутствии катализатора MMA-Mg/HZSM-5 (2 : 1). Условия: $T = 320^\circ\text{C}$, $P = 0,1$ МПа, $V_{\text{смеси}} = 20,5$ л/ч. Сырье: $\text{CO} + \text{H}_2$ (1 : 1). Данные приведены через 4 ч.

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

Катализатор	$X_{\text{CO}}, \%$	Селективность по УВ, мас.%						Уд. производи- тельность 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: $T = 320^\circ\text{C}$, $P = 0,1$ МПа, $V_{\text{смеси}} = 20,5$ л/ч, $m_{\text{кат}} = 3$ г. Сырье: СО + Н₂ (1 : 1). Данные приведены через 4 ч. Соотношение компонентов комбинированных катализаторов ОХ : ZEO = 2 : 1.

Замена MMA на ZnAlO_x в комбинированном катализаторе приводит к небольшому увеличению конверсии СО 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 СО 13,7%, что является наибольшей среди выбранных каталитических систем и превосходит конверсию СО, 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 СО и Н₂ 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 СО и Н₂ 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 ($T = 320^\circ\text{C}$, $P = 0,1$ 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% ($T = 320^\circ\text{C}$, $P = 0,1$ МПа, $\text{CO} : \text{H}_2 = 1 : 1$ об., $V_{\text{газа}} = 6,8$ л/ч·г_{кат}), что в 1,5 раза превосходит аналогичный показатель катализатора, предложенного в [12] ($T = 400^\circ\text{C}$, $P = 1,0$ МПа, $\text{CO} : \text{H}_2 = 1 : 2$ об., $V_{\text{газа}} = 3,6$ л/ч·г_{кат}). Такого результата удалось достичь за счет увеличения доли диоксида циркония в 4 раза, что обуславливает образование ДМЭ, превращающегося в олефины при более низкой температуре ($T = 320^\circ\text{C}$ против 400°C в вышеупомянутой работе).

Комбинированный катализатор $\text{ZnO-ZrO}_2\text{-Mg/HZSM-5}$ можно рассматривать как основу для разработки каталитических ОХ–ЗЕО-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 Наталия Васильевна, д.х.н., проф., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2534-2624>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chernyak S., Corda M., Dath J., Ordonsky 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>
2. Крылова А.Ю. Продукты синтеза Фишера–Тропша (обзор) // Химия твердого топлива. 2014. № 1. С. 23–36. <https://doi.org/10.7868/S0023117714010046>
3. 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 CO₂ emission and enhanced activity // Appl. Catal. B Env. 2017. V. 204. P. 475–485. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.11.058>
4. 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>
5. 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>
6. Батова Т.И., Колесникова Е.Е., Колесниченко Н.В., Кузьмина Н.И., Хаджиев С.Н., Хиврич Е.Н., Широкова Г.Н. Катализатор и способ синтеза олефинов из диметилового эфира в его присутствии. Патент РФ № 2518091. 2014.
7. 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.
8. Хаджиев С.Н., Магомедова М.В., Костюкович Ю.Ю. Способ получения диметилового эфира методом одностадийного синтеза и его выделения. Патент RU № 2528409 С1. 2013.
9. Розовский А.Я. Диметилловый эфир и бензин из природного газа // Росс. хим. журн. 2003. Т. XLVII, № 6. С. 53–61.
10. Мусич П.Г., Косова Н.И., Абраменкова М.А., Шилева 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>
11. 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>]
 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-olefins 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>]
 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>