

Введение В 1997 г. в Киото было подписано важнейшее международное соглашение о сокращении выброса парниковых газов в атмосферу, которое получило широкую международную известность как Киотский протокол. Страны-участницы приняли на себя обязательства к 2008 2012 гг. уменьшить выбросы в среднем на 5 % от уровня 1990 г. Киотский протокол определил для этого три рыночных механизма, которые получили наименование "механизмы гибкости": проекты совместного осуществления, механизмы чистого развития и международная торговля квотами на выброс парниковых газов. Основными источниками выбросов CO₂ в атмосферу являются транспорт и дымовые газы энергетических установок различного типа, мощности и назначения. Дымовые газы наиболее крупнотоннажный газовый поток, загрязняющий атмосферу продуктами горения топлива в печах установок переработки нефти (АВТ) и нефтехимических производств. В составе дымовых газов кроме азота, диоксида углерода и небольшого количества избыточного кислорода (1-2 %) содержатся вредные оксиды азота, серы и углерода (в сумме до 10 %), а также продукты неполного сгорания топлива. На одну тонну перерабатываемой нефти из печей выбрасывается около 500-600 м³ дымового газа. При сжигании 1 м³ природного газа, например, в печах или котлах ТЭЦ с коэффициентом избытка воздуха 1,1 образуется 3,1 м³ дымовых газов следующего состава: % масс. CO₂ 12,8; O₂ 1,8; N₂ -74,6; CO 0,1; CH₄ -0,2; H₂O (пар) 10,5. Соответствующий состав дымовых газов в объемных процентах выглядит следующим образом : CO₂ 8,3; O₂ -1,0; N₂ 74,0; CO 0,1; CH₄ -0,3; H₂O 16,3. На установке, перерабатывающей 6 млн т нефти в год (ЭЛОУ-АВТ-6), образование дымового газа в печах составляет -от 3 до 3,6 млрд м³ в год, в том числе углекислоты 0,5-0,6 млн т в год или 1400-1700 т в сутки. Параллельно с нефтеперерабатывающими и нефтехимическими комбинатами работают и тепловые электростанции, обеспечивающие предприятия и населенные пункты электроэнергией и тепловой энергией. Одна крупная ТЭЦ, сжигает природ500-600 т в сутки, образуя выбросы углекислоты в количестве от 100 до 400 т/сутки. Таким образом, суммарное количество углекислоты с одной установки ЭЛОУ-АВТ 6 и с одной обслуживающей ее ТЭЦ составит около 300 т в час. Если всю эту углекислоту использовать в качестве углеродсодержащего сырья для получения углеводородов или оксигенатов (спирты, эфиры) продуктов нефтехимического синтеза, получится крупный нефтехимический комбинат, производящий не менее 2 000 000 тонн в год продуктов на вторичном сырье, одновременно снизятся выбросы диоксида углерода в атмосферу. Оптимальным вариантом утилизации углекислого газа из дымовых газов было бы его прямое превращение в метиловый спирт или смесь углеводородов. Однако катализаторы такого процесса пока неизвестны. Известны процессы превращения диоксида углерода в метан метанированием и в синтез-газ пароуглекислотной конверсией природного газа. Таким образом, утилизация CO₂ предполагает два основных направления: 1 прямое

превращение в метан; и 2 превращение в метанол или смесь килородсодержащих соединений и углеводов. Первый вариант осуществляется при наличии недорогого водорода. Второй вариант предполагает использование в качестве дополнительного реагента метана (природного газа). В зависимости от этих условий и потребности в том или ином продукте оба варианта могут быть осуществлены согласно имеющимся разработкам, однако они не лишены существенных недостатков. Превращение оксидов углерода в метан является энергетически затратным процессом и не может быть конкурентноспособным в условиях России, обладающей самыми большими запасами природного газа, по крайней мере в обозримом будущем. Превращение углекислоты в синтез-газ методом пароуглекислотной конверсии опять же предполагает переработку природного газа и использование высоких температур. Гораздо более привлекательным и практически осуществимым может быть процесс превращения диоксида углерода в синтез-газ методами неполного гидрирования. Прямое превращение CO_2 в метанол или углеводороды пока никем не подтверждается из-за инертности молекулы углекислого газа. Гораздо более реальным может быть двустадийный процесс: на первой стадии получение синтез-газа из углекислого газа и затем, на второй стадии, превращение его по известным и отработанным технологиям в продукты нефтехимии. Вторая стадия давно освоена в промышленности и не требует дополнительных исследований. Экспериментальная часть. Нами проведено исследование по подбору катализаторов непосредственного превращения CO_2 в синтез-газ в присутствии водорода. Нам представляется более эффективным и экологически приемлемым использование электролитического водорода, получение которого может быть организовано на тех же ТЭЦ за счет использования избыточной части вырабатываемой электроэнергии. Возможно также использование водорода, образующегося на установках дегидрирования углеводородов, который сжигается в топливной сети. Предпочтение отдавалось таким катализаторам, которые позволяют проводить процесс при низких давлениях и температурах. Соотношение H_2 : CO_2 подбиралось соответственно поставленной задаче, чтобы полученный синтез-газ имел соотношение H_2 : CO_2 от 1:1 и выше пригодное для синтеза углеводородов и метанола. Испытанию подвергались катализаторы, полученные методом пропитки носителей солями (в основном азотнокислыми) металлов: Zn, Co, Fe, Ni и др. После пропитки носителей катализаторы подвергались термической обработке и восстановлению в токе водорода. Опыты проводились на лабораторной проточной установке с металлическим реактором, объемом 100 см³, оборудованным электрообогревом. Температура контролировалась в среднем слое катализатора термопарой со вторичным цифровым прибором с точностью до 0,1 °C. Анализ продуктов проводился на хроматографе "Хроматек-Кристалл" с детектором по теплопроводности, газ-носитель-водород, колонка $d = 2\text{ мм}$, $l =$

1м. Сорбент цеолит13X. Углекислый газ из баллона 1 через вентиль тонкой регулировки, пройдя ротаметр 4, смешивался с водородом, и вся смесь подавалась снизу в металлический обогреваемый реактор 5 объемом 100 см³, заполненный катализатором. Температура в центре каталитической зоны измерялась термопарой. Продукты реакции (жидкая фаза) после охлаждения и конденсации в холодильнике 6 собиралась в приемнике 7. Объем газовой фазы на выходе регистрировался газовым счетчиком барабанного типа ГСБ-400. Рис. 1

Лабораторная установка каталитической конверсии CO₂: 1 баллон с углекислотой, 2 генератор водорода, 3,4 – ротаметры, 5 реактор, 6 холодильник-конденсатор, 7 приемник продуктов синтеза, 8 газовый счетчик ГСБ, 9 – регистратор температуры КСП-4, 10 – регулятор напряжения. Нами было синтезировано несколько образцов катализаторов, не содержащих драгоценных металлов. Результаты по конверсии CO₂ на разных образцах синтезированных катализаторов представлены в таблицах 1 и 2, рисунках 2 и 3.

Таблица 1

Конверсия CO₂ на биметаллических катализаторах при мольном соотношении H₂:CO₂ = 3:1 (носитель-силикагель) Катализатор T, °C Состав газа, % об. Конв. CO₂, % об. CO CH₄ CO₂ Ni(2,0%) + Zn(4,6%) 150 54,6 35,4 10,0 90,0 200 30,7 69,3 100,0 250 24,3 75,7 100,0 300 19,1 80,9 100,0 350 17,2 82,8 100,0 Co + Fe 150 7,3 28,5 64,2 35,8 190 17,6 72,5 9,9 90,1 200 27,4 68,4 4,2 95,8 225 50,0 49,3 0,7 99,3 250 6,6 92,2 1,2 98,2 275 22,2 75,9 1,9 98,1 300 22,2 75,9 1,9 98,1 Co(2,3%) + Zn(9,2%) 150 12,9 49,5 37,6 63,4 180 7,1 92,9 0,0 100,0 195 10,5 89,3 0,2 99,8 225 10,0 90,0 0,0 100,0 250 9,1 90,7 0,2 99,8

Наиболее эффективным оказался катализатор, содержащий церий до 8% на γ-Al₂O₃. Синтезированный катализатор не требует предварительного восстановления, а разрабатывается в процессе подъема температуры. Оптимальный температурный режим 300-350°C. В этих условиях достигается 100 % -ая конверсия диоксида углерода при 100 % -ой селективности по оксиду углерода. Продукт синтез-газ с мольным соотношением H₂:CO = (3-2):1. Испытания церийсодержащего катализатора в течение двух месяцев не выявили заметного снижения активности. Отложения кокса на катализаторе составили менее 0,1 % мас. Полное удаление кокса достигается окислительной регенерацией при 500-550°C в течение трёх часов.

Таблица 2

Конверсия CO₂ на вновь синтезированном Al-Ce катализаторе при мольном соотношении H₂:CO₂ = 3:1 № T, °C Состав газа, % об. Конверсия CO₂, % об. CO CO₂ 1 100 8,1 91,9 8,1 2 115 11,6 88,4 11,6 3 160 16,7 83,3 16,7 4 200 26,8 73,2 26,8 5 250 55,9 44,1 55,9 6 260 71,0 29,0 71,0 7 270 76,3 23,7 76,3 8 290 77,9 29,1 77,9 9 300 84,1 15,8 84,1 10 340 89,1 10,9 89,1 11 350 99,9 0,1 99,9 12 360 100,0 0,0 100,0 13 370 100,0 0,0 100,0

На рисунке 2 представлены кривые конверсии CO₂ на исследованных катализаторах в температурном диапазоне 150 – 350 °C. Рис. 2 Зависимость конверсии углекислого газа от температуры на гетерогенных катализаторах при мольном отношении H₂:CO₂ = 3:1 На рисунке 3 представлены кривые зависимости выхода оксида углерода от температуры на

трёх цериевых катализаторах на различных носителях. Рис. 3 Зависимость выхода оксида углерода от температуры на цериевых катализаторах с различными носителях при мольном отношении $\text{H}_2:\text{CO}_2 = 3:1$ Выбор цериевого катализатора превращения CO_2 в синтез-газ обусловлен акцепторными свойствами CeO_2 по отношению к кислороду. В соединениях с кислородом церий проявляет степень окисления $3+$ и $4+$, образуя CeO_2 и Ce_2O_3 , что связано с переходом одного или двух $4f$ электронов в $5d$ -состояние [1]. Данный переход может осуществляться при термическом воздействии, химическом восстановлении и др. В других источниках [2] указывается, что превращения CeO_2 в Ce_2O_3 и обратно происходят при повышенной температуре 1600°C . Под действием высокой температуры диоксид церия проявляет сильные акцепторные свойства по отношению к кислороду, например, в молекулах CO_2 и H_2O . Отнимая кислород у CO_2 и H_2O , CeO_2 превращается в Ce_2O_3 , при этом образуется смесь оксида углерода и водорода (синтез-газ). При охлаждении Ce_2O_3 обратно переходит в CeO_2 . Переход Ce^{4+} в Ce^{3+} и обратно, вероятно, можно осуществить и под действием восстановителей, например, водорода [3].

Выводы Согласно полученным результатам можно заключить следующее. 1. На биметаллических катализаторах $\text{Co}+\text{Zn}$, $\text{Co}+\text{Fe}$, $\text{Ni}+\text{Zn}$ возможно достичь практически полной конверсии CO_2 при температурах до $300\text{--}350^\circ\text{C}$ и атмосферном давлении, но в этом случае основным продуктом реакции является метан. 2. На катализаторе, содержащем только Zn при атмосферном давлении можно селективно превращать CO_2 в CO при температурах до 350°C , но конверсии CO_2 не превышает 70 % масс. 3. На специально синтезированном алюмоцериевом катализаторе при атмосферном давлении достигается полное превращение CO_2 в CO в температурном интервале $300\text{--}350^\circ\text{C}$. Продукт реакции синтез газ с соотношением $\text{H}_2:\text{CO} = 2:1$.