

УДК 544.47

NI-СОДЕРЖАЩИЙ СТЕКЛОВОЛОКНИСТЫЙ КАТАЛИЗАТОР ГИДРОГЕНОЛИЗА ЛЕГКИХ ПАРАФИНОВ: ВЗАИМОСВЯЗЬ АКТИВНОСТИ И УСЛОВИЙ ПРИГОТОВЛЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ

© 2025 г. М. Сibaа^{a, *}, В. Б. Харитонцев^a, Н. А. Шулаев^a, Е. А. Тиссен^a,
А. Н. Загоруйко^{a, b}, А. В. Ельшев^a

^aТюменский Государственный Университет, ул. Володарского, 6, Тюмень, 625003 Россия

^bФГБУН ФИЦ Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
просп. Акад. Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090 Россия

*e-mail: m.sibaa@utmn.ru

Поступила в редакцию 10.05.2025 г.
После доработки 29.06.2025 г.
Принята к публикации 30.06.2025 г.

Выполнена оценка эффективности никельсодержащих структурированных стекловолоконистых катализаторов (СВК), приготовленных двумя различными методами, для процесса гидрогенолиза предельных углеводородов, включая пропан, бутан и пентан. Установлена зависимость размера кристаллитов и дисперсности активного компонента (АК) катализатора от метода получения и температурных условий восстановления. Импульсный поверхностный термосинтез (ИПТ) способствует наиболее равномерному распределению АК по поверхности носителя и его более высокой дисперсности. Размер кристаллитов в первую очередь определяется температурой восстановления АК. Наивысшую каталитическую активность показал СВК, содержащий ~10 вес. % никеля, приготовленный методом ИПТ и восстановленный при минимальной температуре 300°C. В сравнении с промышленным никелевым катализатором образцы Ni/СВК показали в десятки раз более высокую удельную каталитическую активность на единицу массы никеля. Применение никельсодержащих СВК, синтезированных методом ИПТ, весьма перспективно в развивающихся каталитических технологиях гидрогенолиза парафинов, таких как переработка фракций газового конденсата в метан.

Ключевые слова: гидрогенолиз, стекловолоконистый катализатор, парафины, импульсный поверхностный термосинтез, поверхностный термосинтез, никель

DOI: 10.31857/S0453881125030089

ВВЕДЕНИЕ

Повышение эффективности переработки углеводородного сырья и снижение зависимости от импортной продукции, развитие импортозамещения и разработка собственного оборудования и технологий являются высокоактуальными научными и практическими задачами в сфере расширения использования сырьевых ресурсов РФ [1, 2].

Сокращения и обозначения: АК – активный компонент; ГК – газовый конденсат; УВ – углеводороды; ШФЛУ – широкая фракция легких углеводородов; ИПТ – импульсный поверхностный термосинтез; ПТ – поверхностный термосинтез; ПК – промышленный катализатор; РФА – рентгенофазовый анализ; СЭМ – сканирующая электронная микроскопия; СВК – стекловолоконистый катализатор; ЭДС – энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия; ИСП–МС – масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой.

Добыча газового конденсата (ГК) в РФ постоянно возрастает, и ожидается, что объем его добычи в 2030 г. увеличится примерно на 60% по сравнению с 2020 г. [3]. Представляя собой ценный источник углеводородов (УВ) для нефтеперерабатывающей промышленности, ГК может быть переработан на начальном этапе в стабильный конденсат и первичные продукты: бензин, дизтопливо, ШФЛУ, сжиженные газы, мазут и газ стабилизации. Но месторождения ГК не всегда обладают нужной инфраструктурой для его транспортировки и дальнейшей переработки. Одно из возможных решений данной проблемы – переработка ГК с применением процесса гидрогенолиза. Продуктами гидрогенолиза ГК являются легкие парафины, в первую очередь метан, который далее может использоваться для нужд нефтехимической

промышленности непосредственно на месторождении для его энергообеспечения или далее транспортироваться вместе с основным потоком добываемого природного газа.

Гидрогенолиз УВ включает разрыв связей С—С и образование связей С—Н путем взаимодействия УВ с водородом в присутствии катализатора. Эти реакции экзотермические и катализируются различными переходными металлами, такими как никель, кобальт, рутений, родий, осмий и платина [4, 5]. Никельсодержащие катализаторы широко применяются благодаря своей высокой активности и относительно низкой стоимости [6, 7]. В результате гидрогенолиза происходит расщепление исходных молекул с образованием более простых соединений, которые в дальнейшем могут использоваться в различных областях нефтеперерабатывающей и химической промышленности [8, 9].

Однако проведение подобных каталитических процессов с применением катализаторов на основе традиционных носителей приводит к технологическим проблемам из-за ограничений массо- и теплопереноса и высоких гидравлических сопротивлений. Перспективным решением данной проблемы является использование структурированных каталитических систем, таких как стекловолкнистые катализаторы (СВК) [10–22]. К достоинствам СВК относятся возможность формирования структурированных каталитических картриджей, обладающих уникально высоким соотношением интенсивности массообмена к удельному гидравлическому сопротивлению [10], и высокая теплопроводность, позволяющая создавать эффективные каталитические реакторы для реакций с высокими тепловыми эффектами [23].

В основном СВК получают двумя методами: поверхностным термосинтезом (ПТ) и импульсным поверхностным термосинтезом (ИПТ).

Приготовление СВК методом ПТ основано на нанесении активного компонента (АК) путем пропитки раствором его предшественника, содержащего топливную добавку, стекловолкна (СВ) с последующей сушкой и термообработкой в муфельной печи в течение нескольких часов. В отличие от ПТ, ИПТ включает кратковременную и локальную высокотемпературную обработку поверхности образца СВ, пропитанного раствором предшественника и топливной добавки. Этот тепловой импульс инициирует окислительно-восстановительную реакцию, в которой обычно используется воздух в качестве окислителя,

что приводит к образованию активной фазы компонента. Важно отметить, что кратковременная термическая обработка (длительностью не более 30 с) может вести к появлению фаз, которые обладают большей каталитической активностью по сравнению с фазами, полученными прокаливанием при тех же температурах, например, в муфельной печи [24–29].

При необходимости нанесения значительных количеств активного компонента (до 10–15 мас. %) синтез СВК может включать дополнительный промежуточный шаг – нанесение на поверхность микроволокон вторичного слоя диоксида кремния [10, 14–17] или оксида алюминия [21], позволяющего заметно увеличить удельную площадь поверхности носителя.

Интересным является также тот факт, что гидрогенолиз УВ считается прототипом структурно чувствительной реакции, скорость которой зависит от размера частиц и степени дисперсности АК, а на морфологические характеристики АК в свою очередь оказывает влияние метод приготовления катализатора [30, 31].

Цель настоящей работы заключается в сравнительной оценке эффективности никельсодержащих СВК для процесса гидрогенолиза, а также в установлении взаимосвязи между способом синтеза СВК и их свойствами и активностью. Работа включает определение морфологических характеристик кристаллитов, зависящих от метода получения катализатора и температурных условий восстановления, а также подбор оптимальных условий для приготовления высокоэффективных в процессе гидрогенолиза УВ никельсодержащих СВК. Никель был выбран в качестве активного катализатора благодаря своей высокой активности и стабильности в процессе гидрогенолиза, а также низкой стоимости по сравнению с благородными металлами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление Ni/СВК

В качестве носителя использовали стекловолкно КТ-11-ТО, $S_{уд} = 0.4 \text{ м}^2/\text{г}$, $V_{пор} = 0.001 \text{ см}^3/\text{г}$ (ОАО “НПО Стеклопластик”, г. Зеленоград, Россия). Химический состав стекловолкна: 94.5–96.0% SiO_2 , до 3.5% Al_2O_3 , до 1% CoO и до 1% SO_3 . Стеклоткань предварительно прокаливали в муфельной печи при температуре 600°C в течение 5 ч для удаления загрязнений. Затем на поверхность волокон перед нанесением ак-

тивного компонента наносили слой вторичного носителя в виде кремнезоля марки Nanosil-30 от компании “Промстеклоцентр”. Содержание SiO_2 – 329–362 г/л; рН 9.0–10.6; $S_{\text{уд}} = 217$ –326 м²/г; средний размер частиц: 8–12 нм. Кремнезоль наносили на стекловолокно методом пропитки по влагоемкости. По результатам взвешивания стекловолокна до и после пропитки количество нанесенного кремнезоля составило 30% от исходной массы СВ. Далее стекловолокно сушили на воздухе в течение 24 ч, после чего помещали в муфельную печь (5 ч при температуре 550°C).

В качестве предшественника АК использовали $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Готовили раствор $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с заданной концентрацией. Полученный раствор смешивали с мочевиной, которая выступала в качестве топливной добавки. Топливная добавка способствует образованию более дефектных и дисперсных частиц АК по поверхности носителя при прокаливании (массовое соотношение мочевины к никелю составляло 3). Экспериментально определяли, какое количество раствора нитрата никеля может впитать 10 г носителя. Носитель пропитывали небольшими порциями раствора. Далее носитель (влажные волокна) сушили на воздухе в течение 2 ч, после чего волокна разделили на две части. Первую часть прокалили при температуре 570°C (максимальная температура нагрева строительного фена, паспортные данные) с помощью строительного фена в течение 10 с (метод ИПТ), а вторую часть поместили в муфельную печь: 450°C, 5 ч, скорость нагрева – 5°C/мин (метод ПТ). Содержание никеля в Ni/СВК согласно результатам анализа ИСП-МС составило 9.85 мас. %.

Для сравнения каталитических свойств полученных СВК использовали образец гранулированного промышленного никелевого катализатора (ПК): $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ с содержанием никеля 16 мас. %.

Методы оценки физико-химических параметров катализаторов

Определение фазового состава образцов и их кристаллохимических характеристик проводили методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре TD-3700 (“Tongda”, Китай); излучение $\text{CuK}\alpha$, диапазон углов $2\theta = 30^\circ$ – 90° , использовали базу данных Powder Diffraction File (PDF). Размер кристаллитов рассчитан с применением Лоренцовой конволюции в программном комплексе TOPAS3. В процессе расчета размера кристаллитов учитывали инструментальный вклад

в полуширину дифракционных отражений. Для нахождения инструментального вклада была произведена съемка дифрактограммы образца α - SiO_2 и ее обработка с целью установления профильных параметров UVWXY.

Удельную площадь поверхности и параметры порового пространства образцов оценивали методом порометрии по изотермам адсорбции–десорбции N_2 при 77 К на оборудовании ASAP 2020 (“Micromeritics”, США). Перед измерением адсорбции образец сначала дегазировали при 400°C в вакууме до давления <1 мм рт. ст. для удаления влаги. Для измерения площади поверхности использовали метод Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ). Общий объем пор находили по адсорбированному объему азота при P/P_0 около 0.99. Средний размер пор определяли по методу Барретта–Джойнера–Халенда (ВЖН). Объем микропор определяли методом t-plot в диапазоне толщин от 0.4 до 0.8 нм.

Дисперсность АК на поверхности СВК оценивали с помощью хемосорбции по изотермам десорбции H_2 при 35°C, прибор ASAP 2020 (“Micromeritics”, США).

Перед проведением измерений восстановленные при различных температурах образцы СВК нагревали до 400°C в токе аргона в течение 1 ч. Далее образцы вакуумировали в течение 1 ч, затем охлаждали в токе аргона до 35°C в течение 10 мин. Хемосорбцию H_2 осуществляли в диапазоне давлений от 0.26 до 60 кПа. Количество сильно адсорбированного H_2 (необратимая хемосорбция) определяли путем вычитания изотермы обратной адсорбции из изотермы полной адсорбции. При расчете дисперсности металла предполагали сферическую модель для металлических частиц и стехиометрию адсорбции $\text{H}/\text{Ni} = 1$.

Снимки поверхности образцов катализаторов получены методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе MIRA3 LMU (“TESCAN”, Чехия) при ускоряющем напряжении 5 кВ с параметром SpotSize 66.88 Å. Также на данном приборе при помощи ЭДС-приставки X-Max (“Oxford instruments”, Великобритания) изучали поверхностное распределение химических элементов и качественный состав поверхности частиц катализаторов. Анализ выполняли при ускоряющем напряжении 20кВ. Перед исследованием на образцы наносили проводящее покрытие. Обработку результатов ЭДС анализа и построение карты выполняли с помощью программы AZtec.

Оценка каталитических свойств Ni/CBK

Эксперимент по оценке каталитической активности образцов проводили в реакторе с неподвижным слоем катализатора при атмосферном давлении. Реактор представляет собой кварцевую трубку с внутренним диаметром 0.9 см и длиной 25 см. Используемый Ni/CBK массой 0.15 г загружали в реактор в виде нитей в хаотичном порядке. Промышленный катализатор массой 0.3 г предварительно измельчали и просеивали до фракции 1–2 мм. Разница между массами катализаторов в экспериментах связана с существенно меньшей плотностью слоя Ni/CBK. Температурный диапазон испытаний варьировали от 200 до 450°C.

Перед проведением каталитических реакций приготовленные катализаторы восстанавливали в потоке H₂ (150 мл/мин, 5 ч) при различных температурах (300, 400, 500 и 600°C).

В качестве источников УВ для процесса гидрогенолиза использовали газовые смеси: C₃H₈/N₂ с содержанием C₃H₈ 3%; C₄H₁₀/N₂ с содержанием C₄H₁₀ 3.5% и C₅H₁₂. Пентан, который непосредственно подавали на испаритель (кварцевая подогреваемая трубка) с помощью хроматографического насоса (0.1 мл/мин), уносился током азота (23 мл/мин) в реактор с катализатором, предварительно смешиваясь с водородом. Объемное соотношение потоков H₂/УВ находилось на уровне 10 : 1 для пропана и бутана, а в случае пентана оно составляло 20 : 1. Объемный расход газовой смеси после смешения всех компонентов, поступающих в реактор с катализатором, для смесей C₃H₈/N₂/H₂ и C₄H₁₀/N₂/H₂ составлял 45.5 мл/мин, для C₅H₁₂/N₂/H₂ – 37 мл/мин.

Концентрации исходных газов, поступающих в реактор, и продуктов реакции на выходе определяли с помощью газовой хроматографии на приборе Chromatec Crystal 5000.2 (“Хроматэк”, Россия) с пламенно-ионизационным детектором. Относительная погрешность определения кон-

центраций компонентов газовой смеси согласно паспортным данным прибора составляет 2%.

Конверсию углеводорода X и селективности образования продуктов S_i рассчитывали по следующим уравнениям:

$$X = \frac{C_{\text{вх}} - C_{\text{вых}}}{C_{\text{вх}}} \times 100\%,$$

$$S_i = \frac{C_i n_i}{\sum_i C_i n_i} \times 100\%,$$

где C_{вх} – концентрация УВ на входе в реактор (мол. %), C_{вых} – концентрация УВ на выходе из реактора (мол. %), C_i – концентрация i-го целевого продукта (мол. %), n_i – количество атомов углерода в молекуле i-го продукта, i – индекс продукта (CH₄, C₂H₆, C₃H₈, C₄H₁₀).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Физико-химические характеристики Ni/CBK

Текстурные характеристики образцов 10% Ni/CBK представлены в табл. 1.

Согласно полученным данным порометрического анализа (табл. 1), стекловолоконно с нанесенным 10% АК имеет меньшие удельную площадь поверхности и объем пор в сравнении с исходным образцом. Это вероятнее всего связано с полной закупоркой микропор и части среднеразмерных пор активным компонентом. Подтверждением данного предположения является неизменный вид изотермы и петли гистерезиса до и после нанесения АК. Притом образцы, синтезированные двумя методами, характеризуются практически идентичными значениями удельной площади поверхности, что говорит об одинаковом распределении АК по объему пор.

Данные, полученные в экспериментах по хемосорбции водорода (табл. 2), подтверждают, что дисперсность никеля в СВК, приготовленных ме-

Таблица 1. Свойства синтезированных катализаторов гидрогенолиза углеводородов

Образец	S _{уд} , м ² /г	V _{пор} , см ³ /г
Носитель СВ	0.4	0.001
Носитель СВ-SiO ₂	105.5(2)	0.100
СВК-ИПТ	47.9(1)	0.052
СВК-ПТ	48.8(3)	0.053
Промышленный катализатор	22.7(4)	0.090

Таблица 2. Дисперсность и размер кристаллов никеля образцов СВК, восстановленных при разных температурах

№	Образец	Температура восстановления, °С	Дисперсность Ni, %	Размер кристаллитов, нм
1	СВК-ИПТ	300	2.30	13.2
2		400	1.30	20.3
3		500	1.24	48.5
4		600	1.10	55.3
5	СВК-ПТ	300	0.76	14.7
6		400	0.60	24.7
7		500	0.55	43.9
8		600	0.42	54.9
9	ПК	300	0.53	18.1

тодом ИПТ, в 2–3 раза выше по сравнению с таковой СВК, синтезированной методом ПТ.

Как показано на рис. 1, все образцы имеют изотермические кривые IV типа с петлей гистерезиса типа H2 в диапазоне относительных давлений (P/P_0) 0.3–1.0. Особенностью этих типов изотерм адсорбции является наличие точки перегиба, свидетельствующей о завершении образования монослоя и переходе к полимолекулярной адсорбции. Наличие верхнего почти горизонтального участка на изотерме соответствует капиллярной конденсации.

Вероятно, нанесенный оксид кремния является микропористым (интенсивное поднятие изотермы в области малых относительных давлений) с небольшим вкладом узких мезопор (наличие петли гистерезиса). Тип H2 наблюдается при ад-

сорбции на материалах с корпускулярной структурой, т.е. образованной спекшимися частицами приблизительно одинакового размера, но распределение и форма пор в этом случае неоднородны. Катализаторы, приготовленные двумя методами и восстановленные при одинаковых температурах, имеют примерно одинаковые размеры кристаллитов никеля (табл. 2).

По данным РФА, на дифрактограммах образцов катализаторов СВК после восстановления в токе H_2 присутствуют только рефлексы никеля (рис. 2). С повышением температуры восстановления интенсивность рефлексов никеля возрастает, а значение полуширины рефлексов уменьшается, что свидетельствует об увеличении размеров кристаллов АК в приготовленных катализаторах.

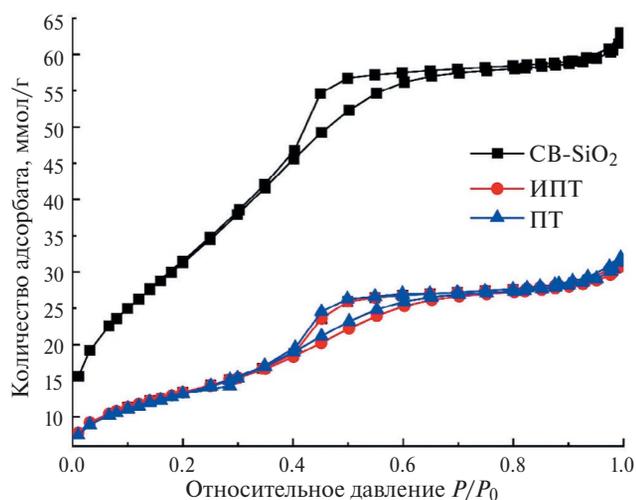


Рис. 1. Изотермы адсорбции–десорбции азота для образцов СВК, содержащих 10 мас. % никеля и приготовленных методами ПТ и ИПТ, и стекловолоконистого носителя со вторичным слоем SiO_2 .

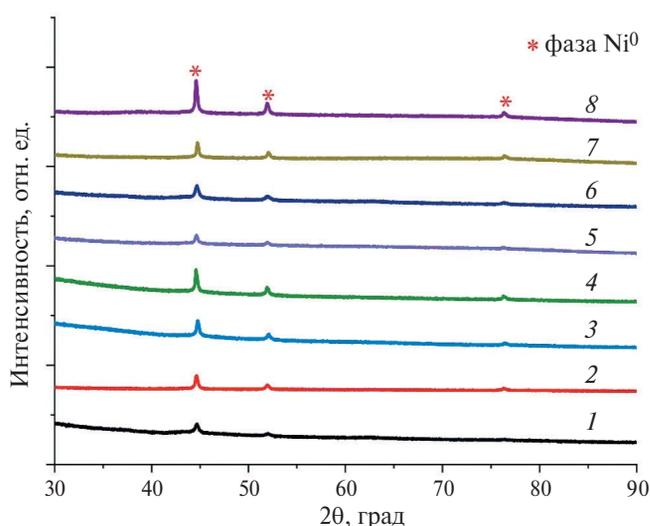


Рис. 2. Дифрактограммы образцов Ni/SVK, восстановленных при различных температурах. Номера кривых соответствуют номерам образцов СВК в табл. 2.

По данным СЭМ на поверхности вторичного носителя — SiO_2 — на всех восстановленных образцах преимущественно закрепились агломераты кристаллитов никеля с размерами от 0.2 до 2 мкм (рис. 3). С повышением температуры восстановления морфологические характеристики образцов СВК изменяются значительно. Части-

цы никеля начинают спекаться и образовывать более крупные агломераты, а также скатываться в межволоконное пространство. Образцы, приготовленные методом ПТ, имеют более плотное распределение агломератов никеля, чем образцы, полученные методом ИПТ, что скорее всего связано с более равномерным нагревом.

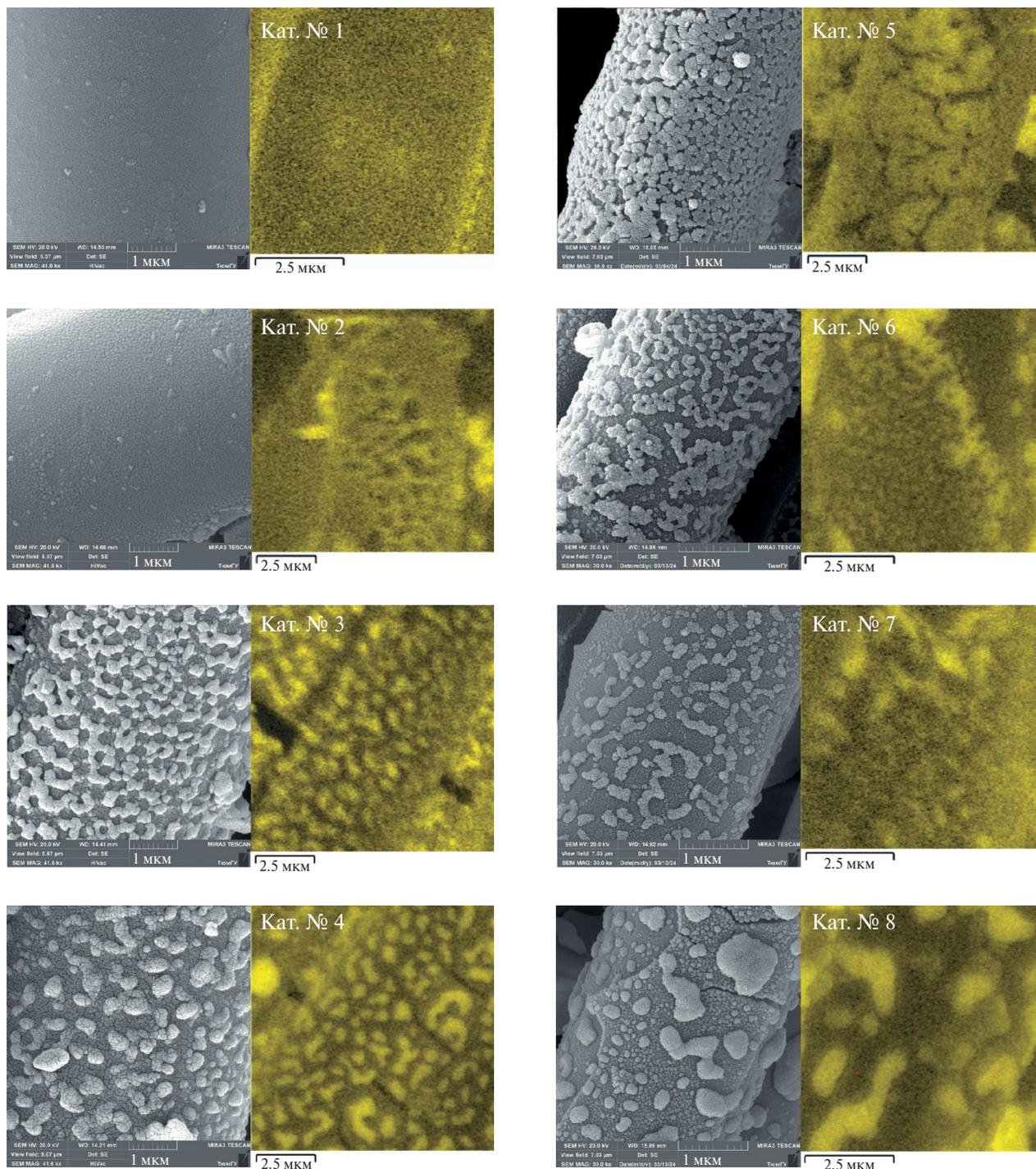


Рис. 3. Морфология и распределение никеля на поверхности СВК, восстановленных при различных температурах. Номера катализаторов на изображениях соответствуют номерам образцов СВК в табл. 2.

Результаты испытаний катализаторов

Гидрогенолиз пропана. В табл. 3–5 и на рис. 4–6 представлены результаты эксперимента: конверсия, концентрации продуктов и селективности для реакции гидрогенолиза C_3H_8 , C_4H_{10} и C_5H_{12} соответственно.

Продукты гидрогенолиза C_3H_8 представляют собой газовую смесь метана и этана. Видно (табл. 3), что концентрация CH_4 в продуктах реакции возрастает с повышением температуры, в то время как концентрация C_2H_6 проходит че-

рез максимум в области 250–300°C, потом снижается, а при высоких температурах C_2H_6 вовсе отсутствует в продуктах реакции.

Из данных табл. 3 следует, что катализаторы, синтезированные двумя методами (восстановленные при одинаковой температуре), продемонстрировали схожую каталитическую активность. Но стоит заметить, что образцы, полученные методом ИПТ, примерно на 10–12% превосходят по своей активности катализаторы, приготовленные методом ПТ, в диапазоне 250–300°C.

Таблица 3. Состав продуктов гидрогенолиза пропана

Образец	$T, ^\circ C$	$X, \%$	Конц. CH_4 , мол. %	Конц. C_2H_6 , мол. %	$S_{CH_4}, \%$	$S_{C_2H_6}, \%$
1	200	0.6	0.01	0.00	100.0	0.0
	250	4.6	0.28	0.02	87.6	12.4
	300	68.9	4.28	0.05	97.7	2.3
	350	98.8	7.43	*	99.9	0.1
	400	99.9	7.61	0.00	100.0	0.0
2	200	0.6	*	0.00	100.0	0.0
	250	1.4	0.05	0.01	69.2	30.8
	300	33.5	2.23	0.08	93.3	6.7
	350	94.2	7.00	0.02	99.4	0.6
	400	99.8	7.61	0.00	100.0	0.0
	450	100	7.65	0.00	100.0	0.0
3	200	0.6	*	0.00	100.0	0.0
	250	1.4	0.04	0.01	68.4	31.6
	300	33.1	2.02	0.14	87.8	12.2
	350	92.5	6.80	0.04	98.8	1.2
	400	99.8	7.59	*	99.9	0.1
	450	100	7.61	0.00	100.0	0.0
4	200	0.6	0.00	0.00	100.0	0.0
	250	1.3	0.16	0.10	44.8	55.2
	300	12.4	0.62	0.10	75.5	24.5
	350	71.0	4.79	0.18	93.0	7.0
	400	96.3	7.18	0.01	99.7	0.3
	450	99.6	7.54	0.00	100.0	0.0
5	200	0.6	0.01	0.00	100.0	0.0
	250	4.5	0.21	0.03	77.8	22.2
	300	57.8	4.25	0.02	99.1	0.9
	350	95.0	7.11	*	99.9	0.1
	400	99.4	7.52	0.00	100.0	0.0
	450	99.9	7.56	0.00	100.0	0.0
6	200	0.3	*	0.00	100.0	0.0
	250	1.7	0.04	0.01	68.8	31.3
	300	24.8	1.65	0.06	93.2	6.8
	350	85.5	6.25	0.01	99.7	0.3
	400	99.2	7.49	0.00	100.0	0.0
	450	99.9	7.61	0.00	100.0	0.0

Окончание таблицы 3 на стр. 242.

Таблица 3. (окончание)

Образец	$T, ^\circ\text{C}$	$X, \%$	Конц. CH_4 , мол. %	Конц. C_2H_6 , мол. %	$S_{\text{CH}_4}, \%$	$S_{\text{C}_2\text{H}_6}, \%$
7	200	0.1	*	0.00	100.0	0.0
	250	1.2	0.03	0.01	56.5	43.5
	300	20.2	1.29	0.06	91.5	8.5
	350	82.1	5.87	0.03	99.0	1.0
	400	99.1	7.51	0.00	100.0	0.0
	450	99.9	7.71	0.00	100.0	0.0
8	200	0.0	0.00	0.00	0.0	0.0
	250	0.9	*	0.00	100.0	0.0
	300	3.0	0.08	0.01	79.1	20.9
	350	34.4	2.20	0.13	89.4	10.6
	400	90.7	6.70	0.04	98.8	1.2
	450	99.5	7.75	*	99.9	0.1
9	200	0.0	0.00	0.00	0.0	0.0
	250	2.8	0.02	0.00	100.0	0.0
	300	10.8	1.09	0.23	70.3	29.7
	350	48.2	2.80	*	99.9	0.1
	400	87.4	5.86	0.00	100.0	0.0
	450	91.5	7.63	0.00	100.0	0.0

Примечание. X – конверсия углеводорода, S_i – селективность образования i -продукта.

*Соответствующие значения меньше 0.001 мол. %.

Таблица 4. Состав продуктов гидрогенолиза бутана

Образец	$T, ^\circ\text{C}$	$X, \%$	Конц. CH_4 , мол. %	Конц. C_2H_6 , мол. %	Конц. C_3H_8 , мол. %	$S_{\text{CH}_4}, \%$	$S_{\text{C}_2\text{H}_6}, \%$	$S_{\text{C}_3\text{H}_8}, \%$
1	200	1.8	0.01	0.00	0.00	100.0	0.0	0.0
	250	8.6	0.64	0.05	0.03	77.2	12.0	10.8
	300	81.0	10.49	0.14	0.01	97.1	2.9	0.3
	350	99.8	13.44	0.02	*	99.7	0.3	0.1
	400	100.0	13.51	0.00	0.00	100.0	0.0	0.0
5	200	1.8	0.01	0.00	0.00	100.0	0.0	0.0
	250	7.4	0.41	0.04	0.03	70.5	13.9	15.6
	300	73.6	9.51	0.20	0.02	95.4	4.0	0.6
	350	98.0	13.03	0.01	0.00	99.8	0.2	0.0
	400	99.8	13.30	0.00	0.00	100.0	0.0	0.0
9	200	0.0	0.00	0.00	0.00	0.0	0.0	0.0
	250	3.2	0.41	0.04	0.03	70.54	13.86	15.6
	300	39.2	5.49	0.20	0.02	92.3	6.7	1.0
	350	81.0	11.44	0.01	0.00	99.8	0.2	0.0
	400	93.8	12.65	0.00	0.00	100.0	0.0	0.0
	450	97.4	13.01	0.00	0.00	100.0	0.0	0.0

Примечание. X – конверсия углеводорода, S_i – селективность образования i -продукта.

*Соответствующие значения меньше 0.001 мол. %.

Таблица 5. Состав продуктов гидрогенолиза пентана

Образец	$T, ^\circ\text{C}$	$X, \%$	Конц. CH_4 , мол. %	Конц. C_2H_6 , мол. %	Конц. C_3H_8 , мол. %	Конц. C_4H_{10} , мол. %	$S_{\text{CH}_4}, \%$	$S_{\text{C}_2\text{H}_6}, \%$	$S_{\text{C}_3\text{H}_8}, \%$	$S_{\text{C}_4\text{H}_{10}}, \%$
1	200	11.7	0.01	0.00	0.00	0.00	100.0	0.0	0.0	0.0
	250	33.3	0.76	0.03	0.01	0.01	85.4	6.7	3.4	4.5
	300	95.9	4.48	0.03	0.00	0.00	98.6	1.3	0.1	0.0
	350	99.9	5.39	*	0.00	0.00	99.9	0.1	0.0	0.0
	400	100.0	5.63	*	0.00	0.00	99.9	0.1	0.0	0.0
5	200	9.7	0.01	0.00	0.00	0.00	100.0	0.0	0.0	0.0
	250	23.0	0.35	0.02	0.01	0.01	75.8	8.8	6.6	8.8
	300	92.1	3.75	0.05	*	0.00	97.2	2.6	0.2	0.0
	350	99.5	4.37	*	0.00	0.00	99.8	0.2	0.0	0.0
	400	99.8	5.11	0.00	0.00	0.00	100.0	0.0	0.0	0.0
	450	100.0	5.19	0.00	0.00	0.00	100.0	0.0	0.0	0.0
9	200	0.0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.0	0.0	0.0	0.0
	250	4.8	0.01	*	0.00	0.00	81.8	18.2	0.0	0.0
	300	11.6	0.22	0.01	0.00	0.00	91.7	8.3	0.0	0.0
	350	61.5	1.80	0.02	*	0.00	97.5	2.2	0.3	0.0
	400	93.0	3.60	*	*	0.00	99.7	0.2	0.1	0.0
	450	98.7	4.74	0.00	0.00	0.00	100.0	0.0	0.0	0.0

Примечание. X – конверсия углеводорода, S_i – селективность образования i -продукта.

*Соответствующие значения меньше 0.001 мол. %.

Промышленный катализатор демонстрирует наименьшую каталитическую активность среди всех исследуемых образцов, кроме образца № 8, полученного методом ПТ и восстановленного при 600°C (рис. 4), несмотря на то, что содержание никеля в промышленном катализаторе в 1.5 раза выше, а масса его загрузки в экспериментах в 2 раза больше, чем Ni/СВК.

При сравнении свойств катализаторов, приготовленных с использованием методов ИПТ и ПТ, в процессе гидрогенолиза C_3H_8 наблюдается различие в активности образцов в каждой группе. Обнаружена обратная зависимость между активностью и размерами кристаллов: катализаторы с меньшими размерами кристаллов (полученные при минимальной температуре восстановления 300°C) показали наивысшую активность в процессе гидрогенолиза.

Гидрогенолиз бутана. Согласно данным табл. 4, продукты гидрогенолиза C_4H_{10} представляют собой газовую смесь CH_4 , C_2H_6 и C_3H_8 . Концентрация метана в продуктах реакции постепенно увеличивается с повышением температуры. В то же время концентрации C_2H_6 и C_3H_8 достигают максимальных значений в диапазоне 250–350°C,

а затем значительно снижаются при более высоких температурах, что свидетельствует о полном расщеплении исходной молекулы УВ и промежуточных продуктов, в результате чего метан становится единственным конечным продуктом.

Как видно из рис. 5, в присутствии всех образцов СВК конверсия бутана выше по сравнению с таковой промышленного катализатора (кривая 9) во всем температурном интервале. Полная конверсия бутана для СВК наблюдается при 400°C.

Гидрогенолиз пентана. Согласно данным табл. 5, продукты гидрогенолиза C_5H_{12} представляют собой газовую смесь CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 и C_4H_{10} . Как и в случае более легких углеводородов, концентрация метана монотонно возрастает с повышением температуры, а образование фрагментов C_2 – C_4 достигает максимума в диапазоне 250–300°C.

Примечательно, что для пентана (рис. 6) разница в активности между СВК и промышленным катализатором выражена сильнее, чем для пропана и бутана. Конверсия пентана достигает 95.9 и 92.1% при 300°C для образцов 1 и 5 соответственно, что существенно выше показателей промышленного катализатора № 9.

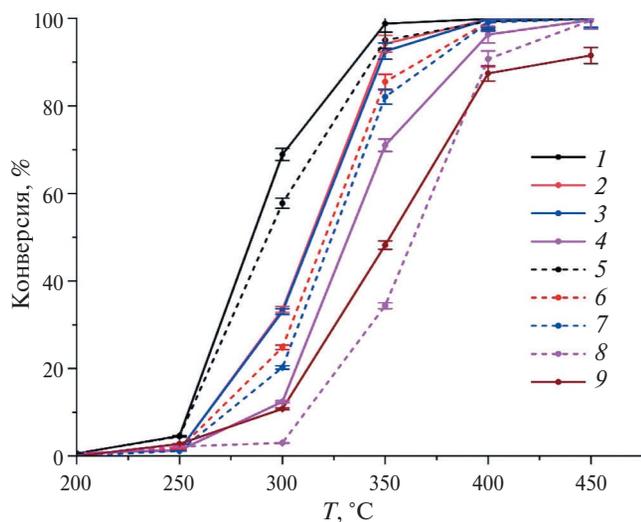


Рис. 4. Зависимость конверсии пропана от температуры, соотношение $C_3H_8/H_2 = 1/10$. Номера кривых соответствуют номерам образцов в табл. 2.

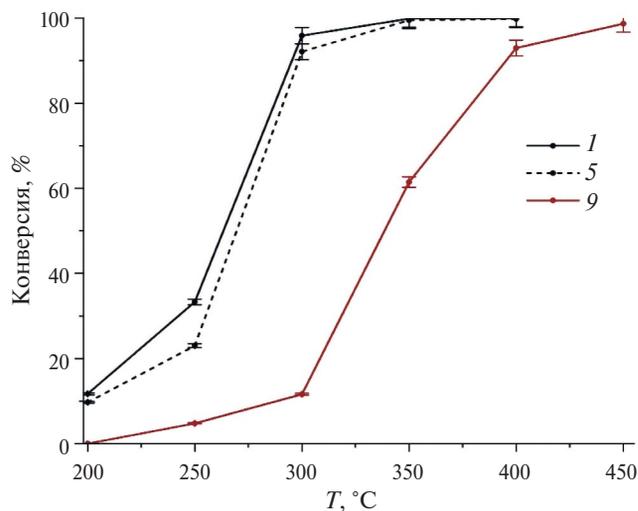


Рис. 6. Зависимость конверсии пентана от температуры, соотношение $C_5H_{12}/H_2 = 1/20$. Номера кривых соответствуют номерам образцов в табл. 2.

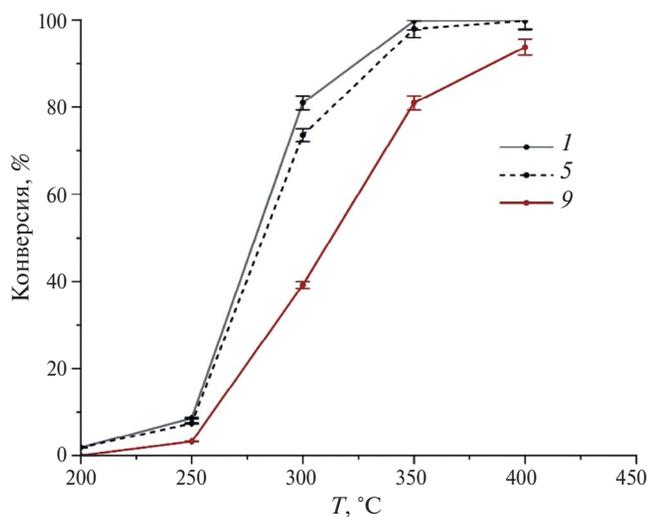


Рис. 5. Зависимость конверсии бутана от температуры, соотношение $C_4H_{10}/H_2 = 1/10$. Номера кривых соответствуют номерам образцов в табл. 2.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из табл. 3–5 видно, что образцы 10% Ni/СВК превосходят по своей активности промышленный катализатор 16% Ni/Al₂O₃. Кроме того, образец № 1, который приготовлен с использованием метода ИПТ и восстановлен при 300 °С, демонстрирует более высокую каталитическую активность по сравнению как с его аналогом, полученным методом ПТ, так и с промышленным катализатором. Во втором случае различия в активности становятся менее выраженными при переходе от пропана к пентану.

Замечено также, что с ростом температуры содержание углеводородных фрагментов C₂, C₃, C₄ в продуктах уменьшается, в то время как количество метана увеличивается.

Кроме того, скорость реакции гидрогенолиза УВ зависит от природы алкана, так как разрыв связи С–С протекает легче с увеличением длины углеродной цепи, что подтверждают литературные данные.

Для объективного сравнения активности никеля с учетом его разного содержания в единице объема слоев катализаторов, а также разным объемном расходе реакционной смеси, была рассчитана кажущаяся удельная константа скорости реакции на единицу массы АК (k , норм.мл с⁻¹ г_{Ni}⁻¹). Расчет проводили на основе допущения о реализации в реакторе режима идеального вытеснения и зависимости скорости реакции первого порядка от концентрации углеводорода:

$$k = -\frac{Q \times \ln(1 - X)}{m_{\text{кат}} \times C_{\text{Ni}}},$$

где Q – объемная скорость реакционного потока (норм.мл/с); X – конверсия углеводорода; $m_{\text{кат}}$ – масса катализатора в реакторе (г); C_{Ni} – содержание никеля в катализаторе (массовая доля). Значения чисел Пекле в условиях экспериментов достигают 80–167, что говорит о том, что в реакторе действительно реализуется режим идеального вытеснения ($Pe > 100$) или близкие к нему режимы.

Энергия активации реакции вычислена с помощью линейной аппроксимации значений констант в Аррениусовских координатах ($\ln k - 1/T$).

Расчетные значения удельной константы скорости и энергии активации для температуры 300°C на разных типах катализаторов приведены в табл. 6.

Видно, что удельная активность никеля в обоих типах Ni/SVK заметно (в десятки раз) выше, чем в традиционном катализаторе Ni/Al₂O₃. При этом удельная активность SVK № 1, синтезированного методом ИПТ, в среднем на ~30% выше таковой SVK № 5, синтезированного методом ПТ.

В ряду пропан–бутан–пентан удельная активность обоих типов SVK возрастает в ~1.5 раза с увеличением длины углеродной цепи, а также наблюдается монотонное снижение энергии активации реакции гидрогенолиза. В случае промышленного катализатора энергия активации находится примерно на одном уровне (82–87 кДж/моль), демонстрируя тенденцию к слабому снижению от пропана к пентану. Константа скорости для этого катализатора в ряду пропан–бутан–пентан имеет наибольшее значение в случае гидрогенолиза бутана, что требует дополнительных исследований.

Повышенная активность SVK по сравнению с традиционным катализатором № 9 связана с меньшим размером и большей дисперсностью кристаллитов никеля. В то же время, исходя из данных табл. 2, частицы никеля в образцах, полученных методами ИПТ и ПТ в настоящей работе, имеют почти одинаковые размеры, поэтому разница в их активности обусловлена, по всей видимости, разной дисперсностью кристаллитов никеля, которая в случае использования метода ИПТ в 3 раза выше, чем в случае ПТ. Это, вероятнее всего, связано с мгновенным и локальным нагревом участка образца SVK, приводящим к образованию хорошо диспергированного АК

на поверхности носителя. Кратковременное воздействие высокой температуры благоприятствует полному разложению предшественника АК и препятствует слипанию кристаллитов АК по причине кратковременности процесса нагрева. Также возможно, что поток горячего воздуха способствует диспергированию АК по поверхности носителя SVK (рис. 3).

Таким образом, можно сделать вывод, что основными факторами, влияющими на активность SVK, являются размер частиц и дисперсность АК. В свою очередь эти параметры зависят от способа получения SVK. Размер частиц определяется прежде всего температурой восстановления АК, а дисперсность – скоростью нагрева при термобработке носителя с нанесенным предшественником АК.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе проведена оценка эффективности никельсодержащих стекловолоконистых катализаторов для процесса гидрогенолиза предельных УВ, а также установлена взаимосвязь между условиями их синтеза и активностью. Каталитическая активность определяется размером кристаллитов и дисперсностью никеля (АК). Размер кристаллитов (15–55 нм) контролируется температурой восстановления (300–600°C), а дисперсность – способом синтеза. Катализаторы, полученные методом импульсного поверхностного термосинтеза (ИПТ), обладают в 2–3 раза более высокой дисперсностью АК и на ~30% большей удельной активностью (на единицу массы Ni) по сравнению с аналогами, приготовленные методом поверхностного термосинтеза (ПТ). Это обусловлено мгновенным локальным нагревом, предотвращающим агломерацию частиц. Наибольшую активность проявляет SVK, содержащий ~10 мас. % Ni, синтезированный ИПТ и восстановленный при минимальной температуре 300°C. Все SVK значительно (в 25–80 раз) превосходят по удельной активности (на единицу массы Ni) гранулированный промышленный катализатор Ni/Al₂O₃, несмотря на меньшее общее количество никеля в реакторе.

Таким образом, никельсодержащие SVK, полученные методом ИПТ, весьма перспективны для применения в технологиях гидрогенолиза парафинов, в частности, для переработки газового конденсата в метан. Также важно заметить, что метод ИПТ более предпочтителен для синтеза данных катализаторов, поскольку позволяет

Таблица 6. Значения кажущейся удельной константы скорости реакции гидрогенолиза C₃H₈, C₄H₁₀ и C₅H₁₂ при 300°C и энергии активации на катализаторах № 1, 5 и 9

Образец	k , норм.мл с ⁻¹ г _{Ni} ⁻¹ / E_a , кДж/моль		
	пропан	бутан	пентан
1	59.1 / 112.8	83.8 / 99.7	131.3 / 68.8
5	43.6 / 104.8	67.2 / 92.8	104.5 / 69.1
9	1.8 / 85.7	7.9 / 87.0	1.6 / 81.7

снизить капитальные затраты за счет экономии электроэнергии, а также времени и усилий, необходимых для подготовки к приготовлению катализатора.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Синтез и исследование каталитической активности СВК выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-73-10015-П. Охарактеризование СВК – при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания для Института катализа им. Борескова (проект FWUR-2024-0037).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

ИНФОРМАЦИЯ О ВКЛАДЕ АВТОРОВ

Сибая М. – концептуализация, верификация данных, формальный анализ, проведение исследования, визуализация, создание черновика рукописи, создание рукописи и ее редактирование.

Харитонцев В.Б. – формальный анализ, создание черновика рукописи, создание рукописи и ее редактирование.

Шулаев Н.А. – программное обеспечение.

Тиссен Е.А. – программное обеспечение

Загоруйко А.Н. – методология, визуализация, создание черновика рукописи, создание рукописи и ее редактирование.

Елышев А.В. – администрирование проекта, руководство исследованием, получение финансирования.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Сибая М, <https://orcid.org/0009-0005-6089-7109>

Харитонцев В.Б., <https://orcid.org/0009-0000-8050-7765>

Шулаев Н.А., <https://orcid.org/0009-0007-9673-0137>

Тиссен Е.А., <https://orcid.org/0009-0004-2622-0869>

Загоруйко А.Н., <https://orcid.org/0000-0001-6217-0302>

Елышев А.В., <https://orcid.org/0000-0001-8277-2626>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Итоги работы Минэнерго России и основные результаты функционирования топливно-энергетического комплекса в 2020 году. Задачи на 2021 год и среднесрочную перспективу. Апрель 2021. С. 70.
2. Результаты деятельности Минэнерго России и функционирования отраслей ТЭК в 2022 году. Задачи на 2023 год и среднесрочную перспективу. 2023. 26 с.
3. Выбросы метана в нефтегазовой отрасли. Аналитический центр при правительстве РФ. Энергетический бюллетень. Июль 2020. С. 28.
4. *Chen L., Zhu Y., Meyer L.C., Hale L.V., Le T.T., Karkamkar A., Lercher J.A., Gutiérrez O.Y., Szanyi J.* Effect of reaction conditions on the hydrogenolysis of polypropylene and polyethylene into gas and liquid alkanes // *React. Chem. Eng.* 2022. V. 7. P. 844. <https://doi.org/10.1039/D1RE00431J>
5. *Zhao Z., Li Z., Zhang X., Li T., Li Y., Chen X., Wang K.* Catalytic hydrogenolysis of plastic to liquid hydrocarbons over a nickel-based catalyst // *Environ. Pollut.* 2022. V. 313. Art. 120154. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2022.120154>
6. *Ginette L., Stanislas P., Mohamed P., Mohamed K.* Hydrogenolysis of saturated hydrocarbons: V. Influence of hydrocarbon structures on the activity and selectivity of Ni on silica // *J. Catal.* 1986. V. 99. № 1. P. 11. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(86\)90192-2](https://doi.org/10.1016/0021-9517(86)90192-2)
7. *Gucz L., Gudkov B.S., Tetenyi P.* The mechanism of catalytic hydrogenolysis of ethane over nickel // *J. Catal.* 1972. V. 24. 2. P. 187. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(72\)90061-9](https://doi.org/10.1016/0021-9517(72)90061-9)
8. *Курочкин А.К., Мотин Н.В.* Кавитационная конверсия мазута газовых конденсатов в дизельно-бензиновые дистилляты // *Сфера. Нефть и газ.* 2018. № 2. С. 64.
9. Патент РФ № 2620434 С1, 2017.
10. *Загоруйко А.Н.* Структурированные каталитические системы на основе стекловолоконистых катализаторов: монография / А.Н. Загоруйко, С.А. Лопатин. Новосибирск: Новосибирский государственный технический университет, 2018. С. 207.
11. *Бальжинимаяев Б.С., Сукнёв А.П., Гуляева Ю.К., Ковалев Е.В.* Силикатные стекловолоконистые катализаторы: от науки к технологиям // *Катализ в промышленности.* 2015. Т. 15. № 4. С. 22.
12. *Balzhinimaev B.S., Paukshtis E.A., Vanag S.V., Suknev A.P., Zagoruiko A.N.* Glass-fiber catalysts: Novel oxidation catalysts, catalytic technologies for environmental protection // *Catal. Today.* 2010. V. 151. P. 195. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.01.011>
13. *Balzhinimaev B.S., Simonova L.G., Barelko V.V., Toktarev A.V., Zaikovskii V.I., Chumachenko V.A.* Pt-containing catalysts on a base of woven glass fiber support: a new alternative for traditional vanadium catalysts in SO₂ oxidation process // *Chem. Eng. J.*

2003. V. 91. № 2–3. P. 175. [https://doi.org/10.1016/S1385-8947\(02\)00151-1](https://doi.org/10.1016/S1385-8947(02)00151-1)
14. Микенин П.Е., Цырульников П.Г., Котолевич Ю.С., Загоруйко А.Н. Ванадийоксидные катализаторы на основе структурированных микроволокнистых носителей для селективного окисления сероводорода // Катализ в промышленности. 2015. № 1. С. 65.
15. Zazhigalov S., Elyshev A., Lopatin S., Larina T., Cherepanova S., Mikenin P., Pisarev D., Baranov D., Zagoruiko A. Copper-chromite glass fiber catalyst and its performance in the test reaction of deep oxidation of toluene in air // Reac. Kinet. Mech. Catal. 2017. V. 120. P. 247. <https://doi.org/10.1007/s11144-016-1089-3>
16. Mikenin P., Zazhigalov S., Elyshev A., Lopatin S., Larina T., Cherepanova S., Pisarev D., Baranov D., Zagoruiko A. Iron oxide catalyst at the modified glass fiber support for selective oxidation of H₂S // Catal. Commun. 2016. V. 87. P. 36. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2016.08.038>
17. Popov M.V., Zazhigalov S.V., Larina T.V., Cherepanova S.V., Bannov A.G., Lopatin S.A., Zagoruiko A.N. Glass fiber supports modified by layers of silica and carbon nanofibers // Catal. Sustain. Energy. 2017. V. 4. P. 1. <https://doi.org/10.1515/cse-2017-0001>
18. Aldashukurova G.B., Mironenko A.V., Mansurov Z.A., Shikina N.V., Yashnik S.A., Kuznetsov V.V., Ismagilov Z.R. Synthesis gas production on glass cloth catalysts modified by Ni and Co oxides // J. Energy Chem. 2013. V. 22. № 5. P. 811. [https://doi.org/10.1016/S2095-4956\(13\)60108-4](https://doi.org/10.1016/S2095-4956(13)60108-4)
19. Britcher L.G., Matisons J.G. E-glass fiber supported hydrosilation catalysts // ACS Symp. Ser. 2000. V. 760. P. 127. <https://doi.org/10.1021/bk-2000-0760.ch008>
20. Li L., Diao Y., Liu X. Ce-Mn mixed oxides supported on glass-fiber for low-temperature selective catalytic reduction of NO with NH₃ // J. Rare Earths. 2014. V. 32. № 5. P. 409. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(14\)60086-7](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(14)60086-7)
21. Shalygin A., Paukshtis E., Kovalyov E., Balzhini-maev B. Light olefins synthesis from C₁–C₂ paraffins via oxychlorination processes // Front. Chem. Sci. Eng. 2013. V. 7. № 3. P. 279. <https://doi.org/10.1007/s11705-013-1338-1>
22. Debeche T., Marmet C., Kiwi-Minsker L., Renken A., Juillerat M.A. Structured fiber supports for gas phase biocatalysis // Enzyme Microbial Technol. 2005. V. 36. № 7. P. 911. <https://doi.org/10.1016/j.enzmictec.2005.01.012>
23. Патент РФ №66 974, 2007.
24. Larina T.V., Cherepanova S.V., Rudina N.A., Kolesov B.A., Zagoruiko A.N. Characterization of vanadia catalysts on structured micro-fibrous glass supports for selective oxidation of hydrogen sulfide // Catal. Sustain. Energy. 2016. V. 2. № 1. P. 87. <https://doi.org/10.1515/cse-2015-0007>
25. Mironenko O.O., Shitova N.B., Kotolevich Y.S., Sharafutdinov M.R., Struikhina N.O., Smirnova N.S., Kochubei D.I., Protasova O.V., Trenikhin M.V., Stonkus O.A., Zaikovskii V.I., Goncharov V. B., Tsyru'nikov P.G. Pd/Fiber glass and Pd/5% γ-Al₂O₃/Fiber glass catalysts by surface self-propagating thermal synthesis // Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. 2012. V. 21. P. 139. <https://doi.org/10.3103/S1061386212020082>
26. Afonassenko T.N., Tsyru'nikov P.G., Gulyaeva T.I., Leont'eva N.N., Smirnova N.S., Kochubei D.I., Mironenko O.O., Svintsitskii D.A., Boronin A.I., Kotolevich Yu.S., Suprun E.A., Salanov A.N. (CuO-CeO₂)/glass cloth catalysts for selective CO oxidation in the presence of H₂: The effect of the nature of the fuel component used in their surface self-propagating high-temperature synthesis on their properties // Kinet. Catal. 2013. V. 54. P. 59. <https://doi.org/10.1134/S0023158412060018>
27. Lopatin S.A., Tsyru'nikov P.G., Kotolevich Y.S., Mikenin P.E., Pisarev D.A., Zagoruiko A.N. Structured woven glass-fiber IC-12-S111 catalyst for the deep oxidation of organic compounds // Catal. Ind. 2015. V. 7. P. 329. <https://doi.org/10.1134/S2070050415040121>
28. Kotolevich Y.S., Khramov E.V., Mironenko O.O., Zubavichus Ya.V., Murzin V.Yu., Frey D.I., Metelev S.E., Shitova N.B., Tsyru'nikov P.G. Supported palladium catalysts prepared by surface self-propagating thermal synthesis // Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. 2014. V. 23. P. 9. <https://doi.org/10.3103/S1061386214010075>
29. Завьялова У.Ф., Третьяков В.Ф., Бурдейная Т.Н., Лунин В.В., Шитова Н.Б., Рыжова Н.Д., Шмаков А.Н., Низовский А.И., Цырульников П.Г. Самораспространяющийся синтез нанесенных оксидных катализаторов окисления СО и углеводородов // Кинетика и катализ. 2005. Т. 46. № 5. С. 795.
30. Flaherty D.W., Hibbitts D.D., Gürbüz E.I., Iglesia, E. Theoretical and kinetic assessment of the mechanism of ethane hydrogenolysis on metal surfaces saturated with chemisorbed hydrogen // J. Catal. 2014. V. 311. P. 350. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2013.11.026>
31. Flaherty D.W., Iglesia E. Transition-state enthalpy and entropy effects on reactivity and selectivity in hydrogenolysis of *n*-alkanes // J. Am. Chem. Soc. 2013. V. 135. № 49. P. 18586.1 <https://doi.org/10.1021/ja4093743>

Ni-Containing Glass-Fiber Catalyst for Hydrogenolysis of Light Paraffins: Relationship Between Activity and Catalyst Preparation Conditions

M. Sebaa¹, V. B. Kharitontsev¹, E. A. Tissen¹, N. A. Shulaev¹, A. N. Zagoruyko^{1, 2},
and A. V. Elyishev¹

¹Tyumen State University, адрес, Tyumen, 625003 Russia

²Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, адрес, Novosibirsk, 630090 Russia

*e-mail: m.sibaa@utmn.ru

This study evaluates the efficiency of nickel-containing structured glass-fiber catalysts prepared by two different methods for the hydrogenolysis of saturated hydrocarbons, including propane, butane, and pentane. The dependence of the crystallite size and dispersion of the catalyst's active component (AC) on the preparation method and reduction temperature conditions was established. Impulse surface thermosynthesis (ISTS) facilitates the most uniform distribution of the AC over the support surface and its higher dispersion. The crystallite size is primarily determined by the reduction temperature of the AC. The GFC containing ~10 wt % nickel, prepared by the ISTS method and reduced at the minimum temperature of 300°C, demonstrated the highest catalytic activity. Compared to a commercial nickel catalyst, the Ni/GFC samples exhibited tens of times higher specific catalytic activity per unit mass of nickel. Nickel-containing GFCs synthesized by the ISTS method are highly promising for use in advanced catalytic technologies for paraffin hydrogenolysis, particularly for processing gas condensate into methane.

Ключевые слова: hydrogenolysis, glass-fiber catalyst, paraffins, pulsed surface thermosynthesis, surface thermosynthesis, nickel

FUNDING

Synthesis and study of the catalytic activity of GFC_s were carried out with the support of the Russian Science Foundation Grant No. 22-73-10015-P. Characterization of GFCs was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation within the framework of the state assignment for the Boreskov Institute of Catalysis (project FWUR-2024-0037).