



Водород как основа
низкоуглеродной
ЭКОНОМИКИ

СБОРНИК ТЕЗИСОВ

Школа-конференция / 26.11 – 01.12.2023 / Шерегеш

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
«Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова
Сибирского отделения Российской академии наук»

Центр компетенций НТИ
«ВОДОРОД КАК ОСНОВА НИЗКОУГЛЕРОДНОЙ ЭКОНОМИКИ»

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего
образования «Новосибирский национальный исследовательский государственный
университет»

ООО «Научный сервис»

«Водород как основа низкоуглеродной экономики»

Школа-конференция Центра компетенций НТИ

*26 ноября – 1 декабря 2023 г.
Шерегеш, Кемеровская обл., Россия*

Сборник тезисов

Новосибирск -2023

УДК 544.47 + 662.769.2

ББК 24.54 + 35.115 + 24.120.11

В624

В624 ВОДОРОД КАК ОСНОВА НИЗКОУГЛЕРОДНОЙ ЭКОНОМИКИ

Школа-конференция Центра компетенций НТИ, Сборник тезисов
(26 ноября – 1 декабря 2023 г., Шерегеш, Россия)

[Электронный ресурс] / под редакцией академика РАН В.И. Бухтиярова,

д.х.н. профессора РАН О.Н. Мартыанова, д.х.н. П.В. Снытникова

– Новосибирск : Институт катализа СО РАН, 2023.

– ISBN 978-5-906376-55-8

– URL: <http://conf.nsc.ru/h2nti-2023/ru>

В надзаг.:

- Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
«Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова
Сибирского отделения Российской академии наук»
- Центр компетенций НТИ
«ВОДОРОД КАК ОСНОВА НИЗКОУГЛЕРОДНОЙ ЭКОНОМИКИ»
- Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего
образования «Новосибирский национальный исследовательский государственный
университет»
- ООО «Научный сервис»

Сборник включает тезисы пленарных лекций и устных докладов.

Основные темы научной программы конференции:

- Секция 1 Технологии получения, хранения и транспортировки водорода
- Секция 2 Технологии использования водорода в производственных процессах
- Секция 3 Технологии водородного (наземного, водного и воздушного) транспорта
- Секция 4 Технологии водородной энергетики
- Секция 5 Технологии водородной безопасности

В рамках школы пройдут круглые столы по следующим направлениям:

1. Водородная отрасль: тренды, мечты, реальность
2. Развитие образования сквозь призму взаимодействия между государством,
вузами и промышленностью

УДК 544.47 + 662.769.2

ББК 24.54 + 35.115 + 24.120.11

ISBN 978-5-906376-55-8

© Институт катализа СО РАН, 2023

ОРГАНИЗАТОРЫ



Центр компетенций НТИ
«Водород как основа низкоуглеродной
экономики»



Институт катализа СО РАН



ООО «Научный сервис»



Новосибирский государственный
университет

Члены консорциума Центра



ФОНД НТИ

Оператор программы государственной поддержки
Центров НТИ

ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ

Председатель:

**Академик РАН
Валерий Иванович Бухтияров** ФИЦ Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
Новосибирск

Заместители председателя:

**д.х.н., профессор РАН
Олег Николаевич Мартьянов** ФИЦ Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
Новосибирск

д.х.н. Павел Валерьевич Снытников ФИЦ Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
Новосибирск

Члены организационного комитета:

**д.х.н., профессор РАН
Денис Владимирович Козлов** ФИЦ Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
Новосибирск

**д.х.н., профессор РАН
Екатерина Александровна Козлова** ФИЦ Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
Новосибирск

д.х.н. Вадим Анатольевич Яковлев ФИЦ Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
Новосибирск

к.х.н. Дмитрий Игоревич Потемкин ФИЦ Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
Новосибирск

Александра Романовна Иммен ФИЦ Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
Новосибирск

Анастасия Станиславовна Аникина ФИЦ Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
Новосибирск

Светлана Васильевна Зубова ООО «НАУЧНЫЙ СЕРВИС», Новосибирск

Секретариат

Дарья Юрьевна Алмаева ФИЦ Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
Новосибирск

Светлана Сергеевна Логунова ФИЦ Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
Новосибирск

Марина Сергеевна Суворова ФИЦ Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
Новосибирск

ПЛЕНАРНЫЕ ЛЕКЦИИ

ПЛ-1 ÷ ПЛ-13

ПЛ-1

О Центре компетенций НТИ "Водород как основа низкоуглеродной экономики"

Снытников П.В.

Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

pvsnyt@catalysis.ru

В конце 2021 года на базе Института катализа СО РАН после победы в конкурсе Фонда поддержки проектов Национальной технологической инициативы был создан Центр НТИ «Водород как основа низкоуглеродной экономики» [1]. В докладе обсуждаются основные научные направления деятельности Центра НТИ и полученные результаты в рамках сформированных Проектов. Есть все основания ожидать, что их комплексное выполнение на стыке катализа, электрохимии, материаловедения и химической технологии, демонстрация преимуществ разрабатываемых технологических подходов и конструкторских решений обеспечит использование водорода в качестве энергоносителя в промышленности, транспорте и в бытовых применениях с одновременным снижением роли полезных ископаемых в качестве топлива. Ожидается, что сокращение выбросов углерода в окружающую среду будет достигаться, в том числе, за счет технологий переработки сырья растительного происхождения, разработки технологий улавливания CO₂ и последующего его использования для получения ценных химических продуктов и перспективных материалов. Это заложит основу для снижения зависимости человечества от невозобновляемых источников углеводородов и эволюционного, безопасного для энергоданса Российской Федерации, увеличения доли возобновляемых источников энергии в энергосистеме.

Деятельность Центра НТИ осуществляется в сотрудничестве с членами созданного Консорциума. На текущий момент, после присоединения ряда новых участников, Консорциум Центра НТИ состоит из 12 научно-исследовательских организаций, 14 ВУЗов, 11 коммерческих компаний - представителей химической индустрии, атомной промышленности, технологических предпринимателей в энергетической сфере. Совместная деятельность участников Консорциума направлена на решение задач по следующим основным направлениям:

1) технологии получения, хранения и транспортировки водорода

за счет разработки стационарных и мобильных углеродно-нейтральных технологий получения водорода, в том числе путем переработки отходов и компонентов растительной биомассы; технологий транспортировки и хранения водорода, включая хранение в твердых носителях, в жидких органических и неорганических соединениях, компримирования и сжижения, а также специальных решений для транспортировки водорода на далекие расстояния;

ПЛ-1

2) технологии использования водорода в производственных процессах за счет разработки и модернизации различных промышленных процессов (гидрирования, гидродеоксигенации, производстве металлсодержащих наноразмерных катализаторов для химических процессов с участием водорода, активации катализаторов, применении водорода в металлургии);

3) технологии водородного транспорта за счет разработки энергоустановок на основе низко- и высокотемпературных топливных элементов, используемых в качестве основного или резервного источника электроэнергии для транспортировки грузов и людей на наземном (включая рельсовый), водном и воздушном транспорте, разработки инфраструктуры для снабжения водородом или его носителями водородного транспорта, включая разработку технологий безопасности;

4) технологии водородной энергетики за счет разработки технологии использования водорода в энергетических целях - в качестве топлива для локального получения электроэнергии и когенерации тепла при использовании стационарных энергоустановок на основе топливных элементов, проектирования элементов инфраструктуры для водородной энергетики; проектирование энергосистем с использованием водорода в качестве накопителя, включая автономные решения;

5) технологии водородной безопасности за счет разработки проектов норм и стандартов для безопасности водородных систем, с последующей разработкой документов технического регулирования.

Благодарности: Работы выполняются при финансовой поддержке Фонда НТИ

Литература:

[1] Сайт Центра НТИ «Водород как основа низкоуглеродной экономики» <https://h2nti.ru/>

ПЛ-2

Исследования и разработки в области водородной энергетики в ИФТТ РАН

Агарков Д.А., Бредихин С.И.

*Институт физики твердого тела имени Ю.А. Осипьяна РАН, Черноголовка, Россия
agarkov@issp.ac.ru*

Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) являются экологически чистыми источниками энергии, продуктами реакции являются вода и углекислый газ в случае использования в качестве топлива углеводородов. Разработка и внедрение энергоустановок (ЭУ) на ТОТЭ особенно актуальны в Российской Федерации не только в силу большой территории без доступа к Единой энергетической системе, но и поскольку они позволяют обеспечивать удаленные объекты не только электроэнергией, но и высокопотенциальным теплом. Применение электролизных установок с твердооксидными электролизными элементами (ТОЭЛЭ) – термодинамически наиболее энергоэффективный способ генерации водорода, особенно при наличии доступа к перегретому пару (например, для случая применения на атомных электростанциях).

В настоящем докладе рассмотрены современные направления исследований и разработок в области твердооксидных топливных элементов, батарей и энергетических установок на их основе, а также твердооксидных электролизных элементов, батарей и электролизных установок на их основе в Институте физики твердого тела имени Ю.А. Осипьяна Российской академии наук (г. Черноголовка, Московская обл.).

Исследования ведутся по широкому спектру задач: от поиска и исследования новых электродных материалов до создания макетов энергетических установок киловаттного класса, а также электролизных установок с производительностью до 3 Нм³/час. Команда исследователей ИФТТ РАН занимается вопросами разработки твердооксидных устройств первого (с поддерживающим твердым электролитом), второго (с поддерживающим анодом), а также третьего (с пористой металлической подложкой) поколений.

По направлению ТОТЭ и ТОЭЛЭ первого поколения с поддерживающим электролитом разработаны технические условия на производство мембран твердого электролита, налажено их производство на предприятии АО «НЭВЗ-Керамикс» (г. Новосибирск), подобраны составы многослойных электродов и условия спекания ячеек, по результатам проведения компьютерного моделирования разработана конструкция биполярных и концевых токовых коллекторов, разработаны проводящие защитные покрытия для токовых коллекторов, отработана сборка, герметизация и электрохимические испытания батарей (рисунок 1 слева). В настоящее время проводятся научно-исследовательские и опытно-конструкторские работы с разработкой, изготовлением и испытаниями экспериментальных образцов

ПЛ-2

энергетических и электролизных установок по заказу АО «ОДК» и АО «ТВЭЛ» (ГК «Росатом»), соответственно.

По направлению ТОТЭ второго поколения с поддерживающим анодом и тонкопленочным электролитом отработана технология изготовления единичных ТОТЭ (рисунок 1 справа): вопросы изготовления двухслойной несущей анодной подложки, нанесения тонкопленочного электролита, а также композиционного катода; проработана и промоделирована конструкция маломасштабных сборок и батарей. В настоящее время проводятся научно-исследовательские работы по созданию экспериментальных образцов полноразмерных батарей ТОТЭ.

По направлению ТОТЭ третьего поколения с поддерживающей пористой металлической подложкой в настоящее время проводятся научно-исследовательские работы по отработке технологии изготовления единичных топливных элементов, разрабатываются принципы коммутации ячеек в сборки.

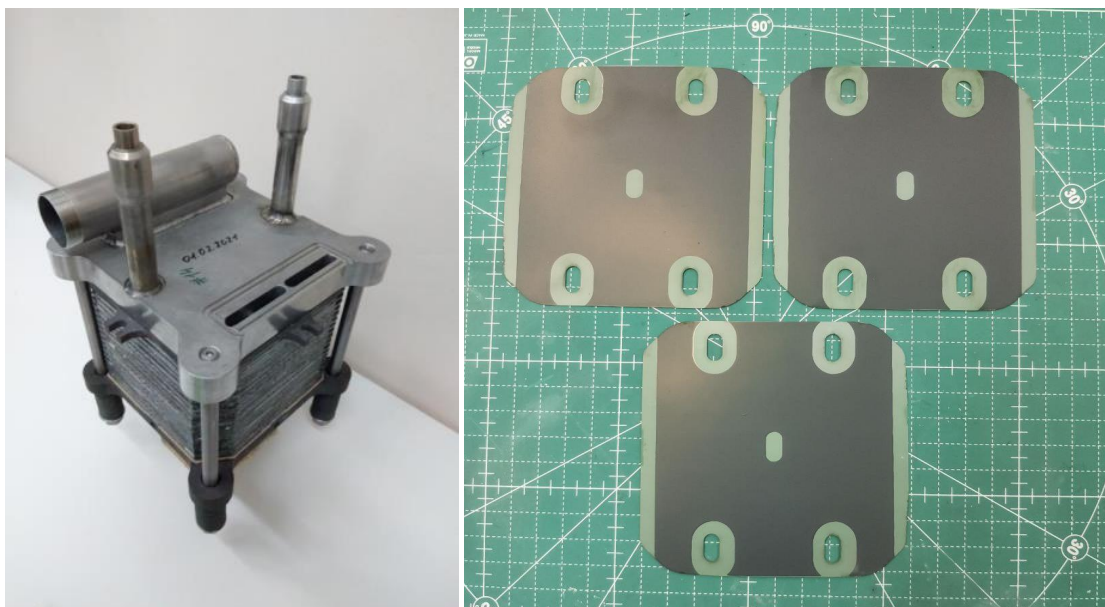


Рис. 1. Батарея ТОТЭ первого поколения мощностью 500-700 Вт (слева) и единичные ТОТЭ второго поколения (справа)

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект №17-79-30071П.

ПЛ-3

Материалы и технологии коммутации ТОТЭ в батарее

Кузьмин А.В.^{1,2,3}, Саетова Н.С.^{1,2}

1 – Вятский государственный университет, Киров, Россия

2 – Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия

3 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

a.v.kuzmin@yandex.ru

В настоящее время актуальной задачей на пути снижения выбросов диоксида углерода (декарбонизации) является переход к «зеленой» энергетике, включающей концепции водородной и распределенной энергетике. Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) имеют серьезные перспективы при решении проблем создания новых экономичных и экологически чистых технологий производства энергии. Использование таких устройств делает возможным переход от традиционной системы энергоснабжения к концепции распределенной энергетике, когда электрогенераторы располагаются непосредственно на местах потребления.

Коммутация единичных элементов в батарее является слабым местом при переходе от лабораторных макетов к реальным энергоустановкам на основе ТОТЭ. Это, главным образом, связано со сложностью подбора материалов, удовлетворяющих требованиям по химической и термической стабильности, а также не оказывающих значительного влияния на себестоимость готовой продукции.



Рис. 1. Интерконнекторы и стеклогерметики для коммутации трубчатых ТОТЭ

В настоящем докладе представлены примеры научно-технических решений, представленных на мировом рынке, и разработки специалистов Института химии и экологии ВятГУ в области создания новых материалов и технологий для коммутации ТОТЭ с акцентом на стеклогерметики и жаростойкие стали с защитным покрытием.

Благодарности: Исследования проводятся при финансовой поддержке программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030», гранта Российского научного фонда (проект №21-79-30051) и центра НТИ «Водород как основа низкоуглеродной экономики».

ПЛ-4

Мембраны и мембранная технология для решения задач водородной энергетики и проектов по декарбонизации

Баженов С.Д.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового
Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева
Российской академии наук (ИНХС РАН), Москва, Россия
sbazhenov@ips.ac.ru*

Для перехода к низкоуглеродной экономике на основе водорода и создания новой инфраструктуры необходима разработка новых высокоэффективных и низкочастотных методов выделения/очистки водорода и отделения диоксида углерода.

Разделение при помощи синтетических мембран особенно привлекательно из-за высокой энергоэффективности мембранных процессов (фазовый переход во подавляющем большинстве процессов отсутствует), низких капитальных затрат за счет компактности, модульности и мобильности мембранного разделительного оборудования, а также благодаря экологичности мембранных разделительных процессов.

В докладе будут представлены результаты исследований и разработки ИНХС РАН в области новых полимерных мембранных материалов, создания мембран и реализации мембранных процессов для селективного выделения водорода и диоксида углерода из различных технологических газовых смесей.

ПЛ-5

Производство водорода в Российской Федерации: современное состояние и перспективные направления

Потемкин Д.И.

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия
potema@catalysis.ru*

ПЛ-6

Аддитивные технологии изготовления компонентов электрохимических устройств для водородной энергетики: современное состояние дел и перспективы

Титков А.И.

*ФГБУН Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, ул. Кутателадзе, 18,
Новосибирск, 630128, Россия
a.titkov@solid.nsc.ru*

В докладе представлен обзор современного состояния дел в области аддитивных технологий изготовления элементов функциональных устройств для водородной энергетики, в частности топливных элементов. Наряду с широко используемыми в настоящее время процессами аддитивного производства (АМ), в том числе стереолитографией и ее аналогами, экструзией материала и спеканием/сплавлением порошкового слоя, различные варианты гибридной печати, объединяющие преимущества нескольких методов печати и лазерной обработки, активно исследуются и разрабатываются в настоящее время для создания сложных, в том числе микроскопических, многокомпонентных и мультифункциональных 3D-объектов. В обзоре приведены, в частности, примеры изготовления анод- и электролит-несущих твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) как «коммерческими» технологиями, так и развивающимися «гибридными» вариантами печати, в частности представлены эксперименты по печати двумерных и трехмерных объектов на гибридном 3D-принтере с использованием керамических паст на основе наноразмерного оксида никеля, циркония и церия с интегрированной послойной лазерной постобработкой.

ПЛ-7

Компактные генераторы на основе ЭХГ с микротрубчатыми ТОТЭ

Сивак А.В.

ООО «НИЦ «ТОПАЗ», Москва, Россия

11@njl.ru

В докладе обобщен опыт коллектива сотрудников ООО «НИЦ «ТОПАЗ» по разработке серии компактных электрохимических генераторов (ЭХГ) «Топаз» с микротрубчатыми твердооксидными топливными элементами (МТ-ТОТЭ). ЭХГ традиционно содержит в себе три основных реакционных блока: батарея МТ-ТОТЭ, каталитический риформер углеводородов и каталитический дожигатель отходящих из ТОТЭ газов, а также вспомогательные подсистемы, обеспечивающие запуск и функционирование. Рабочая температура батареи МТ-ТОТЭ поддерживается в диапазоне 720-750 °С распределением тепловых мощностей между риформером и дожигателем путём варьирования газовых потоков.

В генераторе используется батарея МТ-ТОТЭ анод-несущей конструкции с длиной активной области 60 мм. Анодная основа диаметром 3 мм изготавливается из NiO-8YSZ кермета методом экструзии с фазовой инверсией, последующие слои ТОТЭ наносятся на основу из суспензий.

Опытные образцы ЭХГ «Топаз» имеют массу от 3 кг, электрическая мощность батареи МТ-ТОТЭ 100 Вт.

Компактные ЭХГ «Топаз» предназначены для использования в качестве автономного источника электропитания для дополнения встроенной аккумуляторной батареи современной мобильной электронной аппаратуры (индивидуального электротранспорта, робототехники, ноутбуков), а также для использования в качестве основного или временного источника электропитания стационарных систем различного назначения малой мощности потребления: станций фото-видеофиксации, датчиков мониторинга, сигнальных осветительных устройств и других применений. Разработка и освоение производства ЭХГ «Топаз» ведется при финансовой поддержке ООО «Инэнерджи» и Фонда поддержки проектов НТИ.

ПЛ-8

Крупнотоннажный водород для низкоуглеродной экономики: результаты НИОКР в рамках проекта НТИ

Яковлев В.А.

Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

yakovlev@catalysis.ru

В рамках проекта НТИ разрабатываются инновационные технологические решения получения, кондиционирования, хранения и использования водорода на предприятиях нефте- и газохимического комплекса РФ, которые отвечают современным требованиям по энергоэффективности и вызовам по переходу к низкоуглеродной экономике. Предлагаемые технические решения будут мягко интегрированы в существующую инфраструктуру предприятий нефте- и газохимического комплекса, где уже используются технологии получения и использования водорода. При этом существующая сырьевая база получения метана меняться не будет. Новые технические решения касаются выделения водорода из водородсодержащего газа после парового риформинга и улавливанию CO_2 из отходящих газов с использованием аминной очистки в вихревых абсорбере/десорбере с получением высокодисперсного закрученного газожидкостного слоя, аминной очистки в компактных модульных мембранно-абсорбционных разделительных аппаратах, а также связывания CO_2 путем его захоронения в пласте с решением проблемы коллоидной дестабилизации нефти при закачке CO_2 . Хранение водорода предлагается при помощи технологии жидких органических носителей водорода (ЖОНВ, ЛОНС), основанной на промышленно доступных в РФ материалах и позволяющей запасать, хранить и транспортировать энергию в виде водорода, химически связанного с органической жидкостью и высвобождаемого при необходимости вблизи или непосредственно на месте потребления. Кроме того, будет развиваться технология хранения крупнотоннажного водорода в жидком криогенном состоянии. При этом будут решаться задачи по снижению энергетических затрат на сжижение водорода, каталитическая очистка следовых количеств кислорода, каталитической конверсии водорода из орто- в пара-состояние для его длительного хранения.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке проекта НТИ «Водородная энергетика как основа низкоуглеродной экономики».

ПЛ-9

Твердополимерные топливные элементы: особенности конструирования и эксплуатации

Смирнова Н.В.

*Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ)
имени М.И. Платова, Новочеркасск, Россия
smirnova_nv@mail.ru*

ПЛ-10

Разработки консорциума Центра НТИ ФИЦ ПХФ и МХ РАН в области твердополимерных топливных элементов

Левченко А.В.¹, Чуб А.В.¹, Кузьмин М.Н., Мельников А.П.², Голодницкий А.Э.²

1 – ФИЦ ПХФ и МХ РАН, Черноголовка, Россия

2 – ООО «Инэнерджи, Москва, Россия

a.levchenko@icp.ac.ru

Использование водородно-воздушных топливных элементов для генерации электрической энергии является активно развивающимся трендом в различных областях промышленности. Водородные топливные элементы уже активно применяются в составе транспортных средств и в автономных и резервных источниках электропитания.

Использование энергоустановок на основе топливных элементов позволяют получить высокие значения энергоемкости для подвижных платформ, где важной составляющей является масса. Энергоемкость для ряда подобных установок составляет 400-1000 Вт*ч/кг, что значительно превосходит значение энергоемкости современных литий-ионных аккумуляторов. Это позволяет существенно повысить автономность портативной техники, робототехники и транспорта, работающих на электрической тяге по сравнению с литий-ионными аккумуляторами.

В рамках доклада будут представлены разработки Центра НТИ ФИЦ ПХФ и МХ РАН и партнеров по консорциуму в области водородно-воздушных топливных элементов и энергоустановок на их основе. Разработаны источники энергии для портативной техники, робототехники в частности беспилотных летательных аппаратов, а также легкого транспорта. Для ряда задач проведено моделирование энергоустановок на основе топливных элементов. Показаны преимущества водородных источников энергии и описана проблематика разработок.

ПЛ-11

Фотокатализ на полупроводниках для получения водорода и восстановления углекислого газа

Козлова Е.А.

Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

kozlova@catalysis.ru

Ежегодный рост энергопотребления и сокращение запасов ископаемого углеродсодержащего сырья диктуют необходимость разработки новых видов возобновляемых источников энергии. При этом одним из наиболее перспективных направлений развития энергетики будущего может стать развитие солнечной энергетики. Особо привлекательным в этой области считается процесс фотокаталитического получения водорода под действием видимого света, поскольку в данном случае осуществляется трансформация солнечной энергии в энергию химических связей [1]. Уникальные свойства водорода позволяют считать его универсальным и наиболее экологически чистым химическим энергоносителем, пригодным для использования практически во всех типах тепловых двигателей и многих других типах энергогенерирующих устройств [2].

Также сегодня человечество сталкивается с проблемой утилизации парниковых газов, особенно углекислого газа. Улавливание и вовлечение диоксида углерода в химические превращения является актуальной задачей не только с точки зрения использования CO₂ в качестве источника углерода, но и для уменьшения его концентрации в атмосфере. Восстановление CO₂ в мягких условиях, как правило, протекает под действием дополнительных физических воздействий, таких, как световое излучение. Фотокаталитическое восстановление CO₂, является перспективным процессом, имитирующим функцию природного фотосинтеза. CO₂ может быть преобразован в более реакционноспособные соединения, такие как CO и CH₄, посредством фотокатализа с использованием возобновляемых источников: света, CO₂ и воды [2].

Основным фактором, сдерживающим практическое внедрение фотокаталитических процессов, является отсутствие эффективных и одновременно стабильных гетерогенных фотокатализаторов, функционирующих под действием видимого света, составляющего около 43% солнечного спектра. В последнее время больше внимание исследователей привлекает слоистый полимерный материал – графитоподобный нитрид углерода g-C₃N₄. Данный материал обладает свойствами полупроводника с шириной запрещенной зоны 2.7 эВ, и положениями валентной зоны и зоны проводимости, подходящими для фотокаталитического разложения воды и восстановления CO₂. Традиционно g-C₃N₄ синтезируют методом термической конденсации обогащенных азотом органических предшественников – цианамидов, меламин и мочевины.

ПЛ-11

Разрабатывают различные подходы к увеличению активности фотокатализаторов на основе $g\text{-C}_3\text{N}_4$.

В лекции систематизированы данные о подходах, применяемых к синтезу графитоподобного нитрида углерода, в Институте катализа им. Г.К. Борескова СО РАН. В частности, будут рассмотрены такие синтетические подходы, как создание гетероструктур, нанесение сокатализаторов и различные методы темплатного синтеза. Обсуждается связь между характеристиками синтеза $g\text{-C}_3\text{N}_4$ и его активностью в целевых процессах получения водорода и восстановления углекислого газа. Кроме того, будет обсуждаться изучение механизма реакции восстановления углекислого газа методами DRIFTS и XAS в режиме *in situ*.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 21-13-00314).

Литература:

[1] Козлова Е.А., Пармон В.Н. // Успехи химии. 2017. Т. 86. № 9. С. 870-906.

[2] Козлова Е.А., Люлюкин М.Н. и др. // Успехи химии. 2021. Т. 90. № 12. С. 1529-1543.

Пероксид водорода: перспективные методы получения и применения в технологиях защиты окружающей среды и в энергетике

Лебедева М.В.^{1,2}, Мальцева Н.В.^{1,2}, Селищев Д.С.^{1,2}, Смирнова Н.В.³, Першин А.А.⁴,
Козлов Д.В.^{1,2}

1 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

2 – Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

*3 – Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ)
имени М.И. Платова, Новочеркасск, Россия*

4 – ООО «Завод Аэролайф», Москва, Россия

kdv@catalysis.ru

Пероксид водорода (H_2O_2) является экологически чистым окислителем, используемым для очистки сточных вод от органических загрязнителей. В основе современных технологий интенсивного окисления (Advanced Oxidation Processes – AOPs) лежит деструкция органических соединений в результате цепных реакций окисления, активированных гидроксильными радикалами (ОН-радикалами).

Благодаря сильным окислительным свойствам разбавленные растворы H_2O_2 применяются в медицине, в сельском хозяйстве, в пищевой промышленности. В последние годы H_2O_2 рассматривается в качестве универсального химического соединения, выполняющего роль и топлива, и окислителя в H_2O_2 топливных элементах. Интеграция в состав топливного фотоэлектрода (фототопливный элемент) необходима для прямого преобразования солнечного излучения в электроэнергию, исключая использование солнечных панелей и электролизеров.

По данным BusinessStat, в августе 2022 г. 1/3 потребляемой H_2O_2 в России закупалась за рубежом. В промышленности H_2O_2 получают в виде концентрированных растворов (от 37 масс. % и выше) энергозатратными, экологически небезопасными методами, которые экономически обоснованы только при крупнотоннажном производстве. Транспортировка концентрированных растворов H_2O_2 до потребителя требует дополнительных расходов на введение стабилизаторов и последующую очистку от них, поскольку концентрированный H_2O_2 взрывоопасен. Локализация малотоннажного производств растворов H_2O_2 необходимой концентрации непосредственно на местах ее потребления с применением электро- и фотоэлектрокаталитических процессов, основанных на реакциях восстановления кислорода и окисления воды, способно обеспечить экологическую обоснованность и повысить экономическую целесообразность процессов, в которых применение перекиси водорода критически важно.

В докладе рассмотрены современные достижения и перспективы как в области (фото)электрохимической генерации H_2O_2 , так и её применения.

Благодарности: Работа выполнена в рамках финансирования Центра НТИ «Водород как основа низкоуглеродной экономики». Исследования в области приготовления электрокатализаторов на основе углеродных материалов выполнены в рамках государственного задания ИК СО РАН (проект 0239-2021-0007).

Современные и перспективные технологии производства, транспортировки и использования жидкого водорода

Кротов А.С., Устюгова Т.Г., Крикунова М.П., Самохвалов Я.В., Полянский Н.Н.,
Егорова А.И.
МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, Россия
krotov@bmstu.ru

Жидкий водород (температура кипения при атм. давлении - 20,1 К) обладает уникальными свойствами: самая высокая удельная массовая плотность энергии с учетом тары хранения, среди распространенных жидких топлив. При этом жидкий водород обладает относительно низкой объемной плотностью энергии. Перечисленные свойства жидкого водорода обуславливают основную область его применения: топливо для транспортного сектора как на электрическом приводе, так и с двигателями внутреннего сгорания.

Энергозатраты при сжижении водорода составляют до 30% от энергии, которую можно получить от его использования. В настоящее время лучшие из действующих установок ожижения водорода обеспечивают энергозатраты на уровне 13 кВт·ч/кг, в то время как перспективные концепции ожижителей планируют снижение данного показателя до 7 кВт·ч/кг, при теоретически возможном минимуме 4 кВт·ч/кг [1].

Ожижение водорода возможно при его охлаждении до температуры ниже критической (33,5 К). Для обеспечения такого уровня температуры охлаждающим рабочим телом могут быть: неон, водород, гелий или их смесь. Наиболее эффективным хладагентом является водород. Неон и гелий используются для упрощения установок с точки зрения обеспечения пожаровзрывобезопасности. Однако для снижения энергозатрат на охлаждение и ожижение водородного сырья необходимо предварительное охлаждение для снятия теплоты на промежуточном температурном уровне (от температуры окружающей среды до 70-80К) с целью компенсации части теплопритоков и уменьшения недорекуперации теплообменных аппаратов. Организовать предварительно охлаждение можно жидким азотом с помощью открытого или замкнутого цикла, или смесевым хладагентом.

Главной особенностью ожижения водорода по сравнению с другими газами является необходимость проведения орто-пара конверсии для долгосрочного хранения сжиженного продукта. Требуется из 25% параводорода при температуре окружающей среды 300 К во всем объеме перейти к концентрации до 99,8% параводорода при 20,4 К в процессе ожижения. Переход водорода из орто- в пара-форму с изменением спинового изомера сопровождается выделением значительного количества теплоты, которую необходимо отводить в процессе сжижения, на что тратится около 30% энергии в установках ожижения водорода. Отвод теплоты орто-пара конверсии водорода наиболее эффективно осуществлять при той же температуре при которой данная теплота образовалась, так как энергозатраты на производство холода растут с понижением температуры. Практическое осуществление данного подхода связано со значительными техническими сложностями, на преодоление которых направлены усилия разработчиков установок ожижения водорода.

Из вышеизложенного следует, что ожижитель водорода обладает несколькими степенями охлаждения, которые можно реализовать различными по эффективности способами.

Помимо этого, значительное влияние на энергозатраты установок ожижения водорода оказывает КПД компрессорных и расширительных машин, использующихся в данных установках, над совершенствованием которых также работают производители оборудования.

При итоговом дросселировании охлажденного сырьевого водорода ожижить весь поток невозможно, часть газа во избежание потерь нужно возвращать на ожижение и подмешивать к потоку. Возврат в начало цикла на уровень температуры окружающей среды для сжатия до высокого давления основного потока не является эффективным решением. Предпочтительнее возврат на ближайший температурный уровень дросселирования потока. В МГТУ им. Н.Э. Баумана ведутся работы по оценке энергозатрат циклов ожижения водорода с

предварительным охлаждением на смесевом хладагенте и возвратом отпарных газов с помощью эжектора в низкотемпературную часть цикла.

Предлагаются технологии для эффективного крупнотоннажного ожижения до 25 т/сутки с удельными энергозатратами согласно модели 7,75 кВт·ч/кг. Такой показатель достигается за счет комбинации энергоэффективных решений в части организации охлаждения (смесевой хладагент и цикл низкотемпературного охлаждения на водороде) и за счет компактного и эффективного способа организации орто-пара конверсии водорода в многопоточных пластинчато-ребристых теплообменных аппаратах.

В части ожижения водорода малой производительности разработано решение на базе криогенных газовых машин (криокулеров) производительностью до 90 литров/сут или 0,3 кг/ч. Подобных установок ожижения водорода малой производительности в РФ нет, при этом в мире их насчитывается всего несколько образцов (Корея, Япония, Германия, США).

Система предварительного охлаждения и низкотемпературной очистки от микропримесей компонентов воздуха (в том числе кислорода) реализована в отдельном малогабаритном блоке, охлаждение газообразного водорода до необходимой температуры обеспечивается криокулером. Система орто-пара конверсии разделена на несколько температурных уровней, охлаждение обеспечивается криокулерами.

Разрабатываемое решение имеет перспективу для применения на малых заправочных станциях для заправки техники жидким водородом, либо в качестве решения по обеспечению длительного бездренажного хранения жидкого водорода. Также отдельные технологические решения, отработанные на стенде, могут в будущем использоваться для создания более крупных ожижителей водорода.

Транспортировка жидкого водорода осуществляется в емкостях с экранно-вакуумной теплоизоляцией. Современные ёмкости обеспечивают испаряемость на уровне менее 1% в сутки, при этом срок бездренажного хранения (до повышения давления при котором начинает срабатывать газосброс) может составлять до 40 суток при изначальной заправке емкости жидким водородом атмосферного давления. Существуют системы, обеспечивающие бездренажное хранение жидкого водорода за счёт компенсации теплопритоков криогенными охладителями различных типов, они необходимы для длительного хранения водорода в местах его использования, где имеются сложности с его доставкой [2].

Основными направлениями использования жидкого водорода являются заправочные станции, где водород может заправляться как в жидком виде, так и газифицироваться насосом высокого давления, кроме того, жидкий водород можно применять в качестве энергоносителя на транспорте. Использование водорода в качестве энергоносителя, в топливных элементах, двигателях, осуществляется в газообразном состоянии. При этом хранение может быть обеспечено и в сжиженном виде. Важным преимуществом жидкого водорода, помимо высокой массовой плотности энергии, является возможность использования его хладоресурса для отвода теплоты от систем транспортного средства.

Перспектива использования водорода в качестве энергоносителя привлекает всё больше внимания, однако для активного внедрения в текущую энергетическую инфраструктуру следует снижать стоимость жидкого водорода, что требует удешевления его производства, то есть минимальных затрат энергии на этот процесс и снижения капитальных затрат на оборудование для реализации ожижителя. Решения МГТУ им. Н.Э. Баумана отвечают актуальным запросам, активно ведутся экспериментальные работы по реализации разработанных решений в части ожижения и хранения жидкого водорода.

Литература:

- [1] Majid Aasadnia, Mehdi Mehrpooya // Applied Energy .212 (2018) p. 57–83
- [2] W U Notardonato, A M Swanger, J E Fesmire, K M Jumper, W L Johnson, T M Tomsik //IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 278 (2017)

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

УД-01 ÷ УД-35

Регенерируемые композитные сорбенты CO_2 на основе K_2CO_3 и углеродных нанотрубок

Деревщиков В.С., Кузнецов В.Л., Веселовская Ж.В., Мосеенков С.И.,
Сукнев А.П., Яценко Д.А., Леонова А.А., Супрун Е.А.
Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия
derevsh@catalysis.ru

Среди способов решения проблемы роста концентрации CO_2 в атмосфере Земли перспективным направлением может стать создание инфраструктуры по улавливаю и переработке CO_2 в ценные химические энергоносители, позволяющие транспортировать и запасть энергию от возобновляемых источников. Одним из ключевых факторов, обеспечивающих внедрение инфраструктуры утилизации диоксида углерода, является создание энергетически эффективных и экономически рентабельных систем улавливания диоксида углерода. В качестве перспективных материалов для выделения CO_2 из воздуха рассматриваются сорбенты на основе карбоната калия [1].



Рис. 1. Схема синтеза и преимущества сорбента $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{УНТ}$.

Целью данной работы являлся синтез новых регенерируемых сорбентов для выделения диоксида углерода из воздушных смесей, а также исследование их структуры и сорбционных свойств. K_2CO_3 -содержащие сорбенты с углеродными нанотрубками (УНТ) в качестве носителя были приготовлены методом экструзионного формования с последующей термообработкой. Пористые нанотрубки смешивали с водно-изопропанольным раствором ацетата калия и экструдировали плунжерным экструдером. После сушки на воздухе полученные гранулы прокачивали при температуре $500\text{ }^\circ\text{C}$ в атмосфере аргона для превращения ацетата калия в карбонат (рис.1).

Образцы сорбентов были охарактеризованы с помощью набора физико-химических методов (СЭМ, низкотемпературная адсорбция азота, РФА, РФЛС) и испытаны в процессе улавливания углекислого газа из атмосферного воздуха в проточном реакторе. Сорбент с содержанием K_2CO_3 44,8 мас. % продемонстрировал перспективно высокую сорбционную динамическую емкость по CO_2 (8,9 мас. %) в условиях периодических

УД-01

циклов сорбции/регенерации (нагревной короткоцикловой адсорбции), превосходящую емкость родственных материалов, полученных ранее [2].

Помимо высокой сорбционной емкости, преимуществом сорбентов K_2CO_3 /УНТ является низкая температура регенерации (150 °С).

Также полезной особенностью разработанных материалов является возможность изготовления из них не только гранул, но и блоков с требуемой формой, что востребовано в системах очистки воздуха, требующих низкого гидравлического сопротивления [3].

Полученные результаты открывают перспективы для разработки прототипов структурированных реакторов для промышленной очистки газоздушных смесей от CO_2 .

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011390054-1 (0239-2021-0010)).

Литература:

- [1] Veselovskaya J.V., Derevschikov V.S., Kardash T.Y., Stonkus O.A., Trubitsina T.A., Okunев A.G. // Int. J. Greenh. Gas Control. 2013. Т.17. С. 332–340.
- [2] Derevschikov V.S. , Veselovskaya J.V., Shalygin A.S., Yatsenko D.A., Sheshkovas A.Z., Martyanov O.N. // Chinese J. Chem. Eng. 2022. Т.46. С. 11–20.
- [3] Rodríguez-Mosqueda R., Bramer E. A., Roestenberg T., Brem G. // Ind. Eng. Chem. Res. 2018. Т.57 (10). С. 3628–3638.

УД-02

Сорбционные характеристики накопителей водорода на основе Ti-Cr-V, синтезированных методом плавления в плазме аномального тлеющего разряда

Жданов А.Е., Сыртанов М.С.
ФГАОУ ВО НИ ТПУ, Томск, Россия
aez14@tpu.ru

Проблема поиска альтернативных источников энергии особенно актуальна в настоящее время. В силу своих физических и химических свойств, водород является перспективным источником энергии. По сравнению с системами хранения газообразного и жидкого водорода, интерметаллиды могут безопасно хранить высокую плотность водорода при комнатной температуре. Одними из наиболее перспективных материалов накопителей водорода являются интерметаллиды на основе TiVCr благодаря своей циклической стабильности, емкости по водороду и высокой кинетике сорбции/десорбции водорода [1].

Для синтеза материалов со стехиометриями $Ti_{33}V_{33}Cr_{33}$ и $Ti_{21.5}V_{40}Cr_{38.5}$, использовались порошки титана, ванадия и хрома. Образцы были получены и переплавлены по три раза методами аномального разряда и электродуговой плавкой. После синтеза материалов, проводился 48-часовой отжиг при температуре 1400 °C [2].

Согласно элементному анализу, сплавы, синтезированные с использованием метода плавления в плазме аномального тлеющего разряда, являются достаточно однородными и соответствуют стехиометрическому составу, близкому к $Ti_{21.5}V_{40}Cr_{38.5}$. Однако, в случае сплава $Ti_{33}V_{33}Cr_{33}$, полученного методом электродуговой плавки, наблюдается содержание кислорода на спектрах.

На дифрактограммах, для образцов наблюдаются рефлексы основной фазы TiVCr с ОЦК-решеткой, а также фазы Ti_3O с ГПУ-модификацией. Параметры решеток для образцов: $Ti_{21.5}V_{40}Cr_{38.5}$ электродуговой – 2.9980 Å, $Ti_{21.5}V_{40}Cr_{38.5}$ плавление в плазме аномального тлеющего разряда – 3.0028 Å, $Ti_{33}V_{33}Cr_{33}$ электродуговой – 3.0257 Å, $Ti_{33}V_{33}Cr_{33}$ плавление в плазме аномального тлеющего разряда – 3.0299 Å.

После активационной обработки, циклические процессы сорбции/десорбции проводились автоматически в едином технологическом цикле при температуре 120 °C. На рисунке 1а и 1б, представлены данные первых трех циклов для материалов накопителей $Ti_{21.5}V_{40}Cr_{38.5}$. На рисунке 1в и 1г, представлены данные первых шести циклов для материалов накопителей $Ti_{33}V_{33}Cr_{33}$.

УД-02

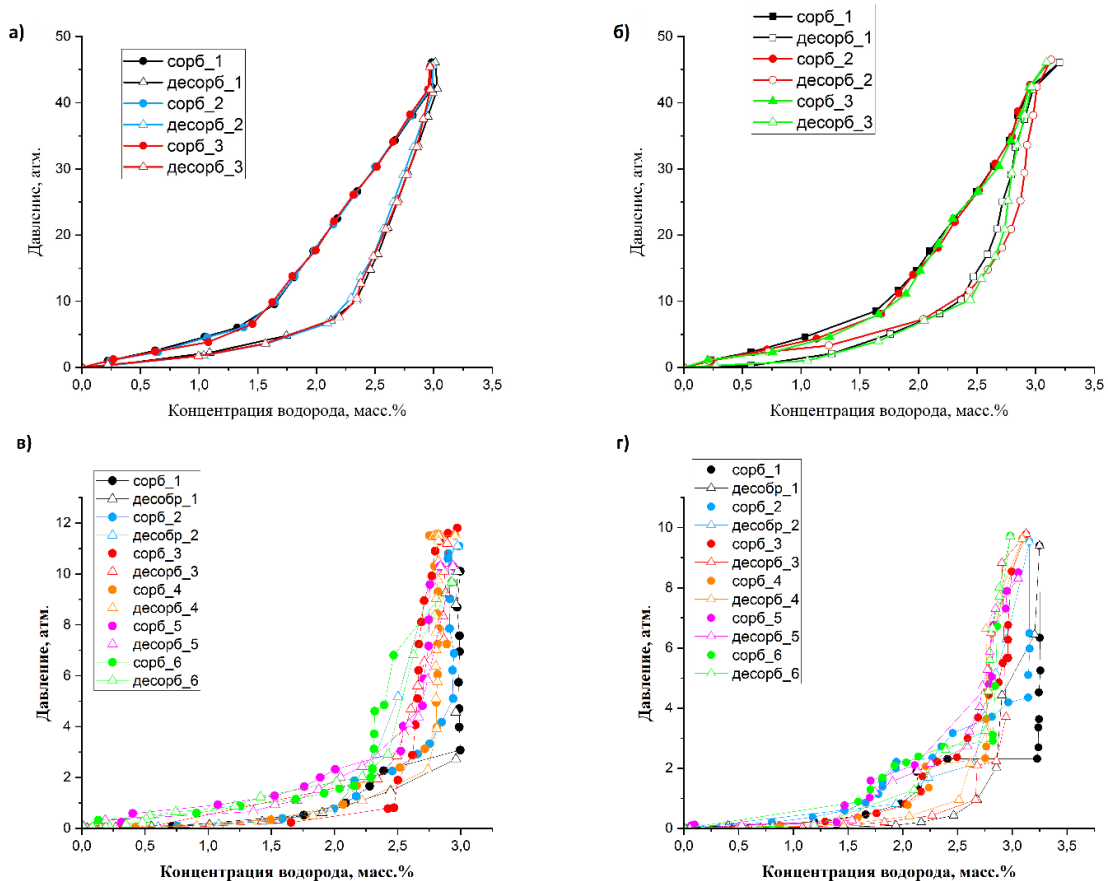


Рис. 1. PCI кривые сорбции/десорбции порошков $Ti_{21.5}V_{40}Cr_{38.5}$, полученных, а – методом электродуговой плавки, б – методом плавления в плазме аномального тлеющего разряда, и $Ti_{33}V_{33}Cr_{33}$ полученных, в – методом электродуговой плавки, г – методом плавления в плазме аномального тлеющего разряда

По данным рисунков 3.6 и 3.7, можно сделать вывод, что материал-накопитель со стехиометрией в среднем $Ti_{33}V_{33}Cr_{33}$ имеет большую сорбционную емкость на 1.13%, в отличие от $Ti_{21.5}V_{40}Cr_{38.5}$, а также метод плавления в плазме аномального тлеющего разряда имеет на 8.1% больше максимальную сорбционную емкость материала при первом наводороживании накопителя TiVCr, по сравнению с методом электродуговой плавки. Так же стоит отметить, что наличие фазы оксида в сплаве, приводит к уменьшению максимальной сорбционной емкости.

Благодарности: Исследование выполнено при финансовой поддержке Государственного задания в рамках научного проекта № FSWW-2021-0017.

Литература:

- [1] Ажажа В. М. и др. Материалы для хранения водорода : анализ тенденции развития на основе данных об информационных потоках //Вопросы атомной науки и техники. – 2006.
- [2] Zhdanov A. E. et al. Synthesis of $Ti_{21.5}V_{40}Cr_{38.5}$ alloy by abnormal glow discharge plasma //Materials Letters. – 2023. – Т. 335. – С. 133736

Исследование процесса безводородного гидрирования СО в присутствии катализаторов на основе углеродного носителя

Грабчак А.А., Свицерский С.А., Куликова М.В.

*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия
ale.grabchak@ips.ac.ru*

Углеродсодержащие газы, выделяющиеся в результате промышленной деятельности, являются одним из основных факторов глобального потепления и изменения климата. Разработка процессов их переработки позволяет рассматривать такие газы не только как негативный климатический фактор, но и как источник ценного сырья для получения широкого спектра химических продуктов.

Улавливание и утилизация углерода (CCU) предлагает многообещающий путь сокращения выбросов парниковых газов, особенно в сталелитейной промышленности, где большие количества СО и Н₂ выбрасываются в виде отходящих газов. Например, доменный кислородный газ, генерируемый в кислородной печи, куда вводят кислород для снижения содержания углерода в чугуне, богат окисью углерода (60–70% по объему) [1].

Подход, принятый в нашем исследовании, заключался в преобразовании отходящих газов, богатых СО, смешанных с водяным паром, в углеводороды в процессе «безводородного гидрирования» СО (синтез Кельбея–Энгельгардта). Синтез Кельбея–Энгельгардта является малоизученным процессом в связи с тем, что, при близком к процессу Фишера–Тропша химизме, не имеет перед ним преимуществ по экономическим показателям. Однако, с учетом современных принципов «зеленой химии», этот процесс становится актуальным для изучения и применения.

Ранние исследования процесса Кельбея–Энгельгардта проводились на катализаторах [2], аналогичных применяемым в синтезе Фишера–Тропша – железных и кобальтовых на оксидных носителях [3]. Однако, особенности данного процесса, в частности – его протекание в гидротермальных условиях, диктуют необходимость поиска иного подхода к разработке катализаторов. Одним из возможных направлений является применение катализаторов на основе углеродных носителей, в частности – биоуглерода, формирующегося в процессах гидротермальной карбонизации (ГТК) и торрефикации.

В данной работе нами исследованы биметаллические железно-кобальтовые катализаторы на основе биоуглерода, полученного в процессе ГТК целлюлозы (карбонизат целлюлозы, КЦ). Полученные результаты представлены в таблице 1.

УД-03

Таблица 1 – Влияние состава катализатора на его свойства в синтезе Кельбеля-Энгельгардта

Наименование образца	Т, °С	Kco, %	Селективность, %			
			C ₁	C ₂ -C ₄	C ₅₊	CO ₂
5Fe/5Co/SiO ₂	220	5,96	0,01	0,18	66,04	33,77
	240	7,86	0,36	0,60	70,54	28,49
5Fe/5Co/KЦ	220	19,39	0,39	0,01	95,53	4,06
	240	21,34	0,34	0,01	96,73	2,93
10Fe/10Co/KЦ	220	30,03	0,02	0,22	93,19	6,57
	240	94,15	2,95	1,57	41,40	54,09

Из представленных данных, видно, что активность и селективность образования целевых продуктов синтеза, для катализатора на основе биоуглерода значительно выше чем для катализатора на оксидном носителе при одинаковом содержании активных компонентов в области низких для процесса безводородного гидрирования температур (220-240°С). При этом селективность образования побочного продукта CO₂ в присутствии катализатора на углеродном носителе практически на порядок ниже. Увеличение содержания активных компонентов в составе катализатора приводит к повышению активности катализатора, но способствует негативным тенденциям в области селективности образования CO₂.

Таким образом, проведенные исследования показали, что катализаторы на основе биоуглерода, полученного в процессе ГТК целлюлозы, по активности и селективности превосходят катализаторы на основе оксидного носителя. Повышение содержания активных компонентов в составе катализатора способствует увеличению его активности в процессе «безводородного гидрирования» CO, но приводит к увеличению вклада побочных реакций и снижению селективности. Разработанный тип катализаторов является перспективным для применения в синтезе Кельбеля-Энгельгардта и требует дальнейшего изучения.

Благодарности: Работа выполнена в рамках Государственного задания ИНХС РАН.

Литература:

- [1] Hos T., Herskowitz M. Utilization of CO-rich waste gases from the steel industry for production of renewable liquid fuels // Energy Convers. Manag. 2021. Vol. 240. P. 114233.
- [2] Miyata Y. et al. Kinetic and Mechanistic Studies on the Kölbel-Engelhardt Reaction over an Iron Oxide Catalyst // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1984. Vol. 57, № 3. P. 667–672.
- [3] Kuz'min A.E. et al. A possible role of paramagnetic states of iron carbides in the fischer-tropsch synthesis selectivity of nanosized slurry catalysts // J. Catal. 2019. Vol. 380. P. 32–42.

Исследование риформинга дизельного топлива в синтез-газ на блочных структурированных катализаторах

Бурматова М.А.^{1,2}, Шилов В.А.^{1,2}, Снытников П.В.¹

1 – *Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия*

2 – *Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия*
sva@catalysis.ru

В контексте глобального потепления, водород рассматривается как перспективный энергоноситель будущего. В последние десятилетия возрос интерес к разработке электрохимических генераторов (ЭХГ) на основе твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ). Подобные ЭХГ являются более эффективными по сравнению с электрогенераторами на основе двигателей внутреннего сгорания, обеспечивают бесшумную работу и длительный срок эксплуатации. Однако применение ЭХГ ограничивается недостаточно развитой инфраструктурой водородных заправочных станций [1]. На начальном этапе перехода к топливным элементам предлагается использовать жидкие топлива для производства водорода непосредственно в месте его потребления в электрохимическом генераторе. Наиболее подходящим носителем водорода является дизельное топливо (ДТ), характеризующееся высокой энергетической плотностью, развитой инфраструктурой и отлаженной логистикой. Работающие на ДТ энергоустановки могут в дальнейшем использоваться в различных областях применения в качестве источника электроэнергии.

Однако до сих пор не существует коммерческого катализатора и топливного процессора для преобразования дизельного топлива в водород-содержащий газ, необходимый для питания топливных элементов. Трудности в разработке связаны с многокомпонентностью состава дизельного топлива, а также наличия в нем серы. Дизельное топливо содержит ди- и поли-ароматические соединения, конверсия которых является наиболее проблематичной. Неполное превращение топлива приводит к зауглероживанию катализатора и его дезактивации. Деграционные процессы также возникают из-за спекания активного компонента при высоких температурах (700-1000 °С). Все эти факторы создают трудности в разработке эффективного катализатора и топливного процессора.

В данной работе был исследован структурированный катализатор $\text{Rh/Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_{2-\delta}/\theta\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{FeCrAl}$ для конверсии дизельного топлива в синтез-газ. При проведении начальных исследований с использованием модельных смесей дизельного топлива была обнаружена зависимость образования побочных продуктов от условий реакции и размера катализатора. Исследовано влияние добавок платины и редкоземельных металлов на свойства родиевых катализаторов в процессах паровой конверсии и автотермического риформинга дизельного топлива. Было изучено влияние серосодержащих соединений на активность и стабильность катализатора в реакциях риформинга углеводородов дизельной фракции.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 19-19-00257, <https://rscf.ru/project/19-19-00257>.

Синтез и исследование Pt-катализаторов изомеризации ароматической фракции С-8 на основе иерархических цеолитов типа ZSM-5

Рубцова М.И., Демихова Н.Р., Глотов А.П.

РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, Москва, Россия

rubtsova.m@gubkin.ru

Гидроизомеризация ароматической фракции С-8 является основным способом промышленного получения п-ксилола, служащего ценным сырьем для производства полиэтилентерефталата. Сырье процесса содержит смесь ксилолов (50-60 % м- и 20-25 % л- и о-изомеров), а также 5-20 % этилбензола (ЭБ). В условиях газофазной изомеризации в присутствии водорода превращения ксилолов могут протекать по двум механизмам: мономолекулярному (через 1,2-метильный сдвиг) и бимолекулярному (посредством диспропорционирования или трансалкилирования). Этилбензол может быть подвергнут изомеризации в дополнительное количество ксилолов через образование нафтеновых интермедиатов или же dealкилированию с образованием бензола [1].

В качестве катализаторов процесса гидроизомеризации традиционно используются бифункциональные системы, содержащие благородный металл и кислотный носитель. Функциональными компонентами носителей могут быть различные пористые системы, такие как цеолиты или упорядоченные мезопористые алюмосиликаты. Среди них цеолиты структурного типа MFI (ZSM-5) наиболее эффективны, благодаря обилию в них кислотных центров Бренстеда и высокой структурной селективности по отношению к целевому л-изомеру [2]. Однако микропористая структура ZSM-5 создает стерические ограничения, препятствующие трансформации этилбензола в ксилолы и протеканию изомеризации по бимолекулярному механизму. Кроме того, зачастую срок службы данных систем невелик за счет отложения продуктов крекинга в узких порах цеолита и быстрого зауглероживания кислотных центров, ответственных за протекание процесса изомеризации. Одним из вариантов решения данной проблемы является создание вторичной системы мезопор в структуре ZSM-5 путем использования в процессе синтеза твердого со-темплата.

В данной работе были получены Pt-содержащие катализаторы на основе микро-мезопористых цеолитов типа ZSM-5. Синтез цеолитов осуществляли темплатным (с применением бромида тетрапропиламмония) и бестемплатным методами с использованием природных алюмосиликатных нанотрубок галлуазита в качестве структурообразующего агента, обеспечивающего формирование мезопор. Исходные гели были подвергнуты гидротермальной обработке при 190 °С в течение 48 ч в стальных автоклавах с тефлоновыми вкладышами. В условиях гидротермальной обработки галлуазитные нанотрубки (ГНТ) подвергались перекристаллизации и выступали также в качестве дополнительного источника оксидов кремния и алюминия для формирования каркаса цеолитов. Полученные материалы были сформованы в виде экструдатов с

УД-05

использованием бемита в качестве связующего. Нанесение платины (расчетное количество – 0,5 % масс.) осуществляли методом пропитки носителей раствором $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Полученные цеолиты, носители и Pt-катализаторы были охарактеризованы широким спектром физико-химических методов анализа: рентгеноструктурный анализ, рентгенофлуоресцентный элементный анализ, просвечивающая и сканирующая электронная микроскопия, низкотемпературная адсорбция-десорбция азота (табл. 1), термопрограммируемая десорбция аммиака.

Таблица 1. Текстульные характеристики образцов

Образец	$S_{\text{БЭТ}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$S_{\text{микропор}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$V_{\text{пор}}, \text{ см}^3/\text{г}$	$V_{\text{микропор}}, \text{ см}^3/\text{г}$
ZSM-5(τ):ГНТ	583	344	0,13	0,07
ZSM-5(τ):ГНТ/ Al_2O_3	310	129	0,18	0,07
Pt/ZSM-5(τ):ГНТ/ Al_2O_3	284	128	0,16	0,07
ZSM-5(бτ):ГНТ	225	166	0,09	0,05
ZSM-5(бτ):ГНТ/ Al_2O_3	189	79	0,15	0,04
Pt/ZSM-5(бτ):ГНТ/ Al_2O_3	181	67	0,13	0,04

Активность синтезированных Pt-катализаторов была исследована в реакции гидроизомеризации ароматической фракции С-8. Эксперименты проводили в проточном стальном реакторе при следующих условиях: давление H_2 – 1,0 МПа, ОСПС – 2-6 ч⁻¹, диапазон температур – 360-420 °С, соотношение H_2 /сырьё – 1200 нл/л. Анализ состава продуктов реакции проводили методом газожидкостной хроматографии.

Приготовленные катализаторы продемонстрировали высокую активность в процессе изомеризации ароматической фракции С-8: при их использовании удалось достичь 100 % конверсии этилбензола. Катализатор, полученный темплатным методом, обеспечивал протекание изомеризации по двум параллельным маршрутам – моно- и бимолекулярному. Катализатор, синтезированный без использования темплата, в большей степени инициировал реакции, протекающие по мономолекулярному маршруту. Максимальное соотношение п-/о-изомеров (1,08) было достигнуто в присутствии катализатора Pt/ZSM-5(бτ):ГНТ/ Al_2O_3 при 360 °С.

Благодарности: Работа выполнена в рамках Государственного задания РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина (шифр FSZE-2022-0002).

Литература:

- [1] Guisnet M., Gnep N. S., Morin S. Mechanisms of xylene isomerization over acidic solid catalysts // Microporous and mesoporous materials. – 2000. – Т. 35. – С. 47-59.
- [2] Rasouli M. et al. Bifunctional Pt/Fe-ZSM-5 catalyst for xylene isomerization // Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. – 2017. – Т. 78. – С. 438-446.

Паровая конверсия метанола в водородсодержащий газ

Кузнецова А.Д.^{1,2}, Бадмаев С.Д.¹, Снытников П.В.¹

1 – *Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия*

2 – *Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия*
a.kuznetsova1@gsu.ru

На сегодняшний день энергоустановки на базе топливных элементов рассматриваются как перспективные альтернативные источники энергии. Твердоокисные топливные элементы (ТОТЭ) обеспечивают высокие показатели КПД, а так же в их конструкции отсутствуют благородные металлы, что делает их весьма многообещающими для разработки энергоустановок на базе топливных элементов. Важно отметить, что для обеспечения работы ТОТЭ может быть использован как чистый водород, так и водородсодержащий газ, который получен путем каталитической конверсии углеводородов или кислородсодержащих органических соединений.

Среди этих соединений метанол является биржевым сырьем с развитой инфраструктурой, его мировое производство составляет порядка 100 млн. тонн в год. Известно, что метанол характеризуется относительно низкой температурой его превращения. Среди способов получения водородсодержащего газа из метанола, паровая конверсия (ПК) приводит к наибольшему содержанию водорода в продуктах.



Как известно из литературы [1-3], наиболее эффективными катализаторами для ПК метанола являются медьсодержащие и платиносодержащие системы. Несмотря на высокую активность и селективность Cu/CeO₂-ZrO₂ систем, их так же характеризует низкая термическая стабильность. Этому недостатка лишены Pt/CeO₂-ZrO₂ системы, которые обеспечивают полное превращение метанола в относительно мягких условиях.

В докладе рассматриваются каталитические свойства нанесенных Cu/CeO₂-ZrO₂ и Pt/CeO₂-ZrO₂ систем в отношении ПК метанола, а также их физико-химические характеристики, полученные с использованием различных методов: ТПВ, РФА, ПЭМВР, EDX и ИКС.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект № 17-79-30071.

Литература:

[1] Badmaev S.D., Sobyenin V.A. // *Catalysis Today*. 2020. V.348. P.9-14.

[2] Pechenkin A.A., Badmaev S.D., Belyaev V.D., Paukshtis E.A., Stonkus O.A., Sobyenin V.A. // *Kinetics and Catalysis*. 2017. Т. 58. № 5. С. 577-584.

[3] Бадмаев С.Д., Беляев В.Д., Потемкин Д.И., Снытников П.В., Собынин В.А., Хартон В.В. Катализ в химической и нефтехимической промышленности. 2023. Т. 23 № 2 С. 26-33.

Конверсия лигнина в водородсодержащий газ в присутствии углеродных поглотителей микроволнового излучения

Чистяков А.В., Константинов Г.И., Цодиков М.В.

*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия
chistyakov@ips.ac.ru*

Лигнин - второй после целлюлозы наиболее распространенный углеродсодержащий ресурс на Земле и единственный источник природных ароматических химических веществ. Вследствие полимерно-сшитой устойчивой молекулярной структуры ароматических углеводородов лигнин, как правило, образует отходы, которые накапливаются или непосредственно сжигаются для получения энергии на целлюлозно-бумажных комбинатах. По последним данным количество отходов лигнина составляет 150 -200 млн. тонн в год, которые образуют пожароопасные отвалы. В составе лигнина содержится достаточно большое количество водорода и углерода, не уступающее их концентрации в остаточной части нефти, что позволяет рассматривать лигнин в качестве перспективного сырьевого источника для получения синтез-газа и водорода, являющихся основными энергоносителями в нефтехимии. Исследования по разработке новых технологий, обеспечивающих получение важных продуктов и энергоносителей из лигнина являются актуальными не только для устойчивого развития общества, но и для оздоровления окружающей среды и снижения зависимости от не возобновляемых углеродсодержащих депозитов .

Целью работы является разработка научных основ эффективной переработки органической массы лигнина в процессе углекислотного риформинга в плазменно-каталитическом режиме при воздействии микроволнового излучения для получения синтез-газа и водорода.

В ходе выполнения работы были синтезированы образцы лигнина, модифицированные солями металлов триады железа с массовым содержанием по металлу в интервале 0,1-2 мас.%.

Установлено, что максимальную активность в переработке лигнина демонстрируют образцы, модифицированные кобальтом. Найдено, что для нагрева лигнина в реакционной зоне до температуры 800 °С под воздействием микроволнового излучения наименьшее время требуется образцам, содержащим 0,5-1 мас.% Со (Рисунок 1). Основные показатели процесса конверсии лигнина, модифицированного солями кобальта, представлены в Таблице 1.

УД-07

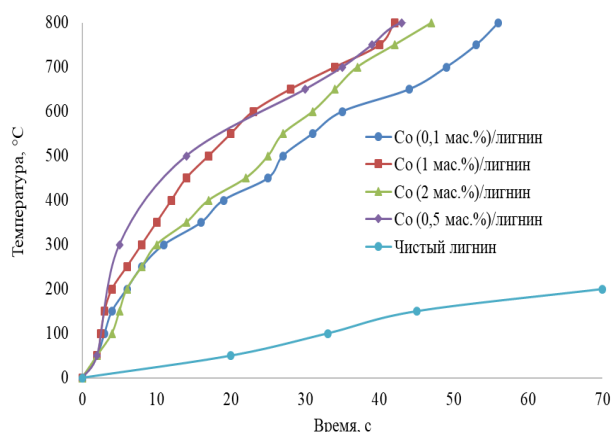


Рис. 1. Динамика нагрева лигнина, модифицированного различными количествами кобальта

Таблица 1. Основные показатели процесса конверсии лигнина, модифицированного солями кобальта

Основные показатели углекислотного риформинга лигнина	Количество нанесенного кобальта, мас.%			
	0,1	0,5	1	2
Выход газообразных продуктов, мас.%	52,6	61,5	61,1	51,4
Твердый остаток, мас.%	47,4	38,5	38,9	48,6
Степень извлечения водорода (αH_2), мол.%	61,2	83,5	83,2	56,4
Конверсия лигнина (X), %	52,6	61,5	61,1	51,4
Селективность по молекулярному водороду (SH_2), %	40,1	46,7	46,3	39,2
Состав газообразных продуктов, мол.%				
H_2	34,1	43,2	42,7	32,6
CH_4	13,9	17,1	17,8	14,3
C_2^+	4,8	4,0	3,4	5,2
CO	47,2	35,6	36,1	47,9

Установлено, что модифицирование лигнина кобальтом в количестве 0,5-1 мас.% позволяет эффективно получать водород в результате плазменно-каталитического пиролиза лигнина под действием микроволнового излучения (степень извлечения водорода превышает 80%).

Благодарность: Исследования выполнены в рамках работ по Программе развития Центра компетенций Национальной Технологической Инициативы «Водород как основа низкоуглеродной экономики» при участии в Национальном проекте «Наука и университеты» при поддержке Фонда поддержки проектов национальной технологической инициативы и Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Соглашения о формировании консорциума «Водород как основа низкоуглеродной экономики» от «06» июля 2021 г.)

Синтез и исследование свойств экспериментальных образцов металлических мембран

Сипатов И.С., Сидоров Н.И., Петрова С.А., Игнатъева Е.В., Гилев И.О.
Институт металлургии УрО РАН, Екатеринбург, Россия
ivan.sipatov@gmail.com

Потребность в особо чистом водороде (ОЧВ) в наукоемких технологиях ежегодно возрастает [1,2]. Одним из наиболее экономичных и перспективных методов получения ОЧВ является процесс разделения с использованием металлических мембран на основе палладия [3,4]. Высокая стоимость палладиевых мембранных сплавов вынуждает вести поиск более экономичных и производительных мембран для получения ОЧВ.

В настоящей работе были синтезированы в дуговой печи сплавы на основе металлов IV и V групп. В работе изучена структура и физико-механические характеристики сплавов $V_{85}Ni_{15}$, $V_{90}Ni_{10}$, $V_{90}Ti_{10}$, $Ta_{77}Nb_{23}$, а также для данных сплавов определены величины водородопроницаемости при температуре 673 К. Рентгеноструктурный анализ показал присутствие в изученных образцах сплавов преимущественное содержание ОЦК фазы – твердого раствора ванадия или тантала в соответствии с составом сплава. В работе также приведены экспериментальные данные по водородопроницаемости сплава системы Pd-In-Ru. Сравнение экспериментальных данных показало, что при температуре 673 К изученные сплавы несколько уступают палладиевому сплаву по величине водородопроницаемости, но превышают значение $1 \cdot 10^{-9}$ моль·м⁻¹·с⁻¹·Па^{-0.5}.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке консорциума «Водород как основа низкоуглеродной экономики», договор № 1035/23.

Литература:

- [1] Kozhakhmetov S., Sidorov N., et.al. Alloys based on Group 5 metals for hydrogen purification membranes // Journal of Alloys and Compounds. 2015. V.645, P. s36-s40.
- [2] Sipatov I.S., Sidorov N.I., et al.// Inorganic Materials. 2018. V.54. №7. P. 645-651.
- [3] Пивень В.А., Куракин В.А., Сидоров Н.И. Параметры взаимодействия водорода со сплавами палладия// Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами. IHISM'19 JUNIOR. Саров. 2019. с.102-110
- [4] Baraban A., Gabis I., et al.// International Journal of Hydrogen Energy. 2019. V. 44. № 50. P. 27492-27498.

Возможность применения мембранно-сорбционного метода для разделения водородно-гелиевой смеси

Казанин И.В., Зиновьев В.Н., Прокопьев К.Э., Верещагин А.С., Фомин В.М.
*Институт теоретической и прикладной механики им. С.А. Христиановича СО РАН,
Новосибирск, Россия
kazanin@itam.nsc.ru*

Ожидаемый переход к экологически чистой и ресурсосберегающей энергетике, снижение вредных выбросов – одно из стратегических направлений научно-технического развития Российской Федерации. Один из важнейших элементов этой стратегии связан с минимизацией выбросов CO₂ за счет развития водородной энергетики, что в конечном счете будет способствовать решению глобальных и региональных экологических проблем, возникающих в результате сжигания ископаемых углеводородных топлив и приводящих к загрязнению атмосферы и снижению качества жизни. Согласно прогнозам, в начальной стадии перехода к получению «возобновляемого», или «зеленого» водорода, будет использоваться отработанная и эффективная технология парового риформинга природного газа с дополнительным применением технологий улавливания, утилизации и хранения углерода. Россия обладает значительными запасами природного газа, сосредоточенного в месторождениях Восточной Сибири и Дальнего Востока, который может быть использован в качестве сырья для получения водорода. Часть, указанных выше месторождений, содержит в своем составе гелий, концентрация которого варьируется, в зависимости от месторождения, от сотых долей % об. до весомых 0,7 % об. Прямое использование гелийсодержащего природного газа при паровом риформинге приведет к потере ценного продукта, и даже при переработке природного газа с низкими концентрациями гелия, его суммарное количество может быть значительно, а стоимость сопоставима с получаемым водородом. Предварительное же выделение гелия из природного газа, которое в настоящий момент осуществляется с помощью криогенных технологий, накладывает значительные дополнительные затраты и ограничения. Вариант разделения получаемой после риформинга водородно-гелиевой смеси традиционными криогенными, адсорбционными и мембранными методами связано с целым рядом технологических сложностей и значительными дополнительными затратами, которые обуславливаются параметрами разделяемых газов и особенностями применяемых технологий.

В данной работе проведены исследования по применимости мембранно-сорбционного метода для разделения водородно-гелиевых смесей. Мембранно-сорбционный метод изначально был предложен в ИТПМ СО РАН для решения задач по выделению гелия из гелийсодержащего природного газа [1]. Ключевая особенность метода заключается в использовании в качестве мембранных элементов – полых

микросферических частиц из силикатных материалов и сорбентов на их основе. Применение полых микросферических частиц в качестве мембранных элементов позволяет решить часть особенностей, связанных с силикатными материалами и мембранами на их основе, которым присуще низкие параметры проницаемости и высокие коэффициенты селективности [2, 3], а именно: значительно увеличить суммарную площадь газообмена, при этом сферическая форма и малые размеры обеспечивает высокую гидростатическую прочность, что напрямую связано с параметрами производительности разделительных установок.

Таким образом важным и необходимым этапом исследований являлось экспериментальное определение коэффициентов проницаемости по отношению к гелию и водороду для синтетических силикатных микросфер различного состава и сорбентов на их основе. Экспериментально были получены сорбционные зависимости поглощения водорода и гелия различными типами полых микросферических частиц из силикатных материалов и композитного гранулированного сорбента на их основе. Используя методику, описанную в работе [4], определены кинетические характеристики поглощения, коэффициенты проницаемости и селективности, динамические характеристики процессов сорбции гелия, водорода, гелий-водородных смесей различного состава данными сорбентами. Показано значительное различие в темпах сорбционных процессов водорода и гелия для исследуемых сорбентов. При этом коэффициент селективности для водорода и гелия, определяющийся как отношение соответствующих коэффициентов проницаемости, для кремнеземных микросфер при температуре 24 °С составил ~ 150 , а для композитного сорбента на базе натрийборсиликатных микросфер ~ 1000 при температуре 110°С. Данные параметры значительно превышают коэффициенты селективности различных типов известных мембран, для которых параметры селективности по водороду и гелию близки к 1. Проведены эксперименты по разделению гелий-водородной смеси газов с использованием кремнеземных микросфер, получено хорошее соответствие расчетных и экспериментальных результатов разделения.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда и Правительства Новосибирской области (код проекта 23-29-10068).

Литература:

- [1] Патент РФ № 2508156, Способ разделения многокомпонентной парогазовой смеси. Фомин В.М. [и др.]. – 2014.
- [2] Дытнерский Ю. И., Брыков В. П., Каграманов Г. Г. Мембранное разделение газов. М.: Химия, 1991. –344 с.
- [3] Шелби Д. Структура, свойства и технология стекла //Пер. с англ. М: Мир, 2006. 288 с. – 2006.
- [4] В.Н. Зиновьев [и др.]. Экспериментальное определение коэффициента гелиевой проницаемости на примере полых микросферических мембран. Теплофизика и Аэромеханика. 2018. Т. 25. № 6. С. 855-864.

Мембраны из полинафтаиленбензимидазола для выделения водорода из реакционных потоков высокотемпературной конверсии метана

Борисов И.Л.¹, Пономарев И.И.², Анохина Т.С.¹

1 – Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН, Москва, Россия

2 – Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН,

Москва, Россия

boril@ips.ac.ru

В настоящее время актуальным направлением водородной энергетики является использование высокопотенциального тепла, вырабатываемого высокотемпературными газоохлаждаемыми ядерными реакторами (ВТГР), для производства водорода методами паровой конверсии или термического разложения (пиролиза) метана, обеспечивающих декарбонизацию углеводородных энергоносителей. В процессе пиролиза метана образуется водород и сажа (более 800°C), а в случае конверсии метана – синтез-газ (менее 800°C) с последующим получением смеси H₂ и CO₂ реакцией водяного сдвига (200-350°C). Так как эффективное проведение газохимических процессов не позволяет достигать 100% конверсии за один проход, актуальной задачей является выделение водорода из реакционной смеси при температурах близких к условиям проведения процесса. Существующие на сегодняшний день коммерческие полимерные мембраны могут решать задачу выделения водорода из таких смесей. Однако их недостаточная термостойкость и гидролитическая стабильность требуют охлаждения и осушки газового потока до температур ниже 100°C. После отделения требуемого компонента газовый поток необходимо повторно нагревать для подачи в реактор, что приводит к дополнительным эксплуатационным затратам.

Решением данной проблемы может являться разработка новых газоразделительных мембран на основе полинафтоиленбензимидазолов (ПНБИ), которые обладают предельно высокими для органических полимеров значениями термостойкости (до 400°C), огнестойкости (КИ: 50 – 95), высокой химической, гидролитической и радиационной стабильностью, высокой механической прочностью (E: 1,9 – 2,8 ГПа), а также хорошими пленкообразующими свойствами.

Совместные исследования, проведенные в ИНХС РАН и ИНЭОС РАН, показали, что ПНБИ обладают и перспективными газоразделительными характеристиками. Так для ПНБИ-О (см. Рисунок 1) величина коэффициента проницаемости по водороду при 35°C составляет 13-15 Баррер, при селективности разделения пар газов H₂/CH₄ – 330 и H₂/CO₂ – 4,7, что превышает известные характеристики полимеров, используемых для промышленных мембран.

УД-10

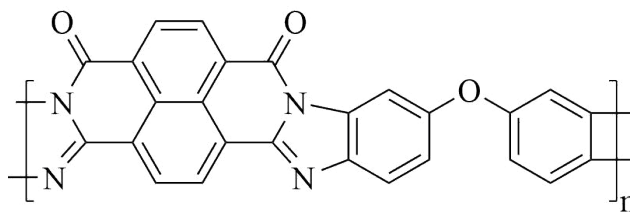


Рисунок 1. Химическая структура ПНБИ-О.

Гидролитическая и термическая стойкость материалов ПНБИ позволяет проводить разделение газообразных продуктов пиролиза метана при повышенных температурах в присутствии паров воды.

В докладе будут представлены результаты исследований коллектива ИНХС РАН и ИНЭОС РАН, в ходе которых были разработаны композиционные мембраны с тонким селективным слоем ПНБИ-О, перспективные для выделения водорода из высокотемпературных газовых потоков.

Благодарности: Работа выполнена в рамках Государственного задания ИНХС РАН.

Кобальтовые катализаторы на основе стекловолокна в процессе Фишера-Тропша

Елышев А.В.¹, Султанов Б.Ф.¹, Молокеев М.С.¹, Мотаев К.А.¹, Харитонцев В.Б.¹,
Матигоров А.В.¹, Пальянов М.А.¹, Азарапин Н.О.¹, Загоруйко А.Н.^{1,2}

1 – Тюменский государственный университет, Тюмень, Россия

2 – Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия

b.f.sultanov@utmn.ru

Повышение эффективности глубокой переработки углеводородного сырья является весьма актуальной научной и практической задачей в условиях расширения использования сырьевых ресурсов. Темпы роста потребления углеводородной продукции в мире неуклонно превышают динамику роста спроса на углеводородное сырье [1].

В ближайшем будущем будет крайне актуальна технология искусственного получения углеводородов из монооксида углерода и водорода, известная как, процесс Фишера-Тропша [2].

Известно, что для получения длинноцепочечных углеводородов в качестве активного компонента катализатора используют кобальт [3]. Однако, разнообразные носители, допанты, а также условия синтеза катализатора приводят к различной конверсии синтез газа и селективности его превращений в различные углеводороды. Использование стеклоткани в качестве носителя катализаторов представляется интересным в связи с ее уникальными характеристиками, такими как высокая термическая устойчивость до 1200 °С, дешевизна и доступность, механическая прочность и гибкость, улучшенные гидродинамические свойства. Катализаторы на основе стеклотканей могут быть структурированы в форме каталитических картриджей с высокой эффективностью массообмена и низким гидравлическим сопротивлением [4], а также с высокой эффективной теплопроводностью, что может обеспечить существенное улучшение качества управления тепловыми режимами в реакторе Фишера-Тропша и тем самым повысить его производительность и выход целевых продуктов.

Для экспериментов был синтезирован кобальтовый катализатор методом пропитки стекловолокнистого носителя насыщенным раствором $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Предварительно, поверхность стеклоткани развивали путем пропитки в nanosil-30 с последующей просушкой при 100 °С в течении 5 часов, тем самым повышая удельную поверхность носителя. Пропитанная ткань высушивалась при 100 °С и далее прокаливалась при 350 °С в течении 4 часов, после чего восстанавливалась в токе водорода 3 часа при 400 °С. Характеристики катализатора и условия его испытаний в процессе Фишера-Тропша приведены в таблице 1.

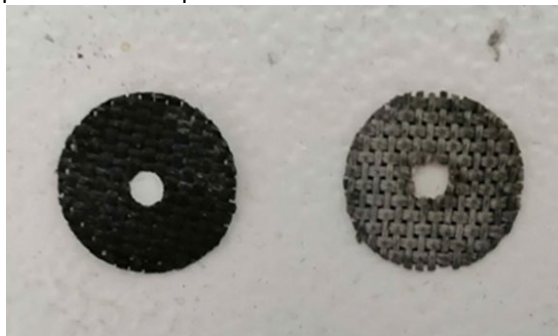


Рисунок 1 – Катализатор до восстановления (слева) и после восстановления (справа)

Синтез Фишера-Тропша проводился в реакторе с неподвижным слоем в течении 4 часов при температуре 250 °С. Давление постепенно повышали до 12.5 бар и вводили

УД-11

синтгаз ($H_2/CO=2$, V/V) при расходе газа 6,6 л/ч. Газообразные продукты анализировались в режиме on-line на газовом хроматографе Chro-matec-Crystal 5000.2 с использованием колонки с углеродными молекулярными ситами (NaX 60/80, Hayeser R 80/100) детектором по теплопроводности (ДТД) использованием гелия в качестве газа-носителя. Жидкие продукты, собранные из холодной ловушки, анализировались в автономном режиме методом ГХ-МС. Углеводородные продукты экстрагировались из смеси жидких продуктов четыреххлористым углеродом. Экстракт анализировался на ГХ/МСД Agilent 5977В на капиллярной колонке Ultra ALLOY+5 с использованием гелия в качестве газа-носителя.

Таблица 1.

Характеристика катализатора		Условия протекания реакции	
Содержание Со, %	15	Масса катализатора, г	2.85
Содержание SiO ₂ , %	85	Давление, бар	12.5
ВЕТ, м ² *г ⁻¹	40	GHSV, L*г ⁻¹ *h ⁻¹	2.3
Средний размер кристаллита Co ₃ O ₄ , нм	35	Температура, °С	250

В результате проведения эксперимента были установлены следующие значения: конверсия СО составила 28%; приведенные значения селективности образования продуктов реакции: CO₂ – 8%, CH₄ - 13%, C₂-C₄ - 2.1%, C₅ и выше - 76.9%.

Для сравнения эффективности был взят похожий катализатор порошкового типа, синтезированный методом пропитки отожжённого геля SiO₂ (Davisil grade 633) раствором нитрата кобальта [5]. Условия эксперимента схожи с катализатором данной работы, однако сам образец сравнения отличается удельной поверхностью, которая равна 407 м²*г⁻¹. Конверсия СО на таком катализаторе составила 55%; приведенные в [5] значения селективности образования продуктов реакции: CH₄ – 15,05%, C₂-C₄ – 11,23%, C₅ и выше - 73.72%. Как видно из приведенных данных, активность стекловолоконистого катализатора, несколько ниже, что может быть результатом большей скорости подачи сырья и меньшей удельной поверхности. Данные по селективности углеводородов пропорционально схожи, однако образец на стекловолокне имеет большую селективность по C₅ и выше, при этом заметно уступая по образованию фракции C₂-C₄.

Благодарности: Исследование выполнено в рамках гос. задания № FEWZ-2023-0006

Литература:

- [1] Dudin, M. N.; Frolova, E. E.; Protopopova, O. V.; Mamedov, A. A.; Odintsov, S. V. Study of Innovative Technologies in the Energy Industry: Nontraditional and Renewable Energy Sources // Entrepreneurship and Sustainability Issues. – 2019. – Т. 6. – №. 4. – P. 1704–1713.
- [2] Buchenberg P. et al. Global potentials and costs of synfuels via Fischer–Tropsch process //Energies. – 2023. – Т. 16. – №. 4. – P. 1976.
- [3] Khodakov A. Y., Chu W., Fongarland P. Advances in the development of novel cobalt Fischer–Tropsch catalysts for synthesis of long-chain hydrocarbons and clean fuels //Chemical reviews. – 2007. – Т. 107. – №. 5. – P. 1692-1744.
- [4] А.Н.Загоруйко, С.А.Лопатин. Структурированные каталитические системы на основе стекловолоконистых катализаторов // Новосибирск, издательство НГТУ. – 2018. – С. 204.
- [5] Okoye-Chine C. G. et al. The effect of silanol groups on the metal-support interactions in silica-supported cobalt Fischer-Tropsch catalysts. A temperature programmed surface reaction //Journal of Catalysis. – 2020. – Т. 381. – P. 121-129.

Получение водорода термokatалитическим разложением метана на Ni-содержащих композитах, промотированных MgO

Сотникова А.Е.^{1,2}, Иванцов М.И.¹, Куликова М.В.¹

1 – Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия

2 – РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, Москва, Россия

sotnikova.anast@ips.ac.ru

Водород является многообещающим топливом с нулевым уровнем выбросов, в основном используемым для выработки энергии/электричества в топливных элементах. Низшая теплотворная способность водорода составляет 119,9 МДж/кг, против 55,5 МДж/кг метана [1]. Каталитическое разложение метана является перспективным процессом получения водорода, в результате которого помимо целевого продукта образуются ценные углеродные наноматериалы, при полном отсутствии выбросов CO_x. Процесс является умеренно эндотермическим, так как его потребность в энергии ниже по сравнению с традиционными методами получения метана [2]. Большая часть исследований оценивают Ni в качестве одного из самых активных и доступных металлов, используемых в каталитических процессах, в том числе пиролизе метана [3]. Полимеры же являются привлекательными материалами для получения различных углеродных материалов, поскольку это недорогие и универсальные материалы, которым можно придать любую форму. Поливиниловый спирт (ПВС) отличается от большинства полимеров простой структурой и склонностью к образованию структур с высоким содержанием углерода.

В данной работе ПВС растворяли при нагревании и перемешивании в дистиллированной воде. Далее к полученному раствору добавляли совместный водный раствор Ni(NO₃)₂·6H₂O и Mg(NO₃)₂·6H₂O. Из полученного раствора удаляли дистиллированную воду высушиванием до постоянной массы. Термическую обработку прекурсора катализатора проводили в токе N₂ при температуре 500°C в течение 1 часа. Синтезированные композитные материалы представляют собой слои с равномерно распределенными металлосодержащими частицами в углеродной матрице. Композиты различаются размером частиц активной фазы 2–10 нм и не требуют предварительной стадии активации, поскольку при разложении ПВС происходит частичное восстановление NiO продуктами разложения полимерной молекулы.

Катализаторы проявляют высокую каталитическую активность. В диапазоне 700–800°C в реакции разложения метана (99,9% об.) на синтезированных катализаторах максимальная конверсия составляет 40%. Введение промотора MgO способствует стабилизации частиц NiO, в результате чего происходит улучшение удельных характеристик катализатора. Введение 1% MgO в количестве 1% масс. от Ni позволяет увеличить выход водорода в 2 раза - с 1,2 до 2,6 моль/г_{Ni}.

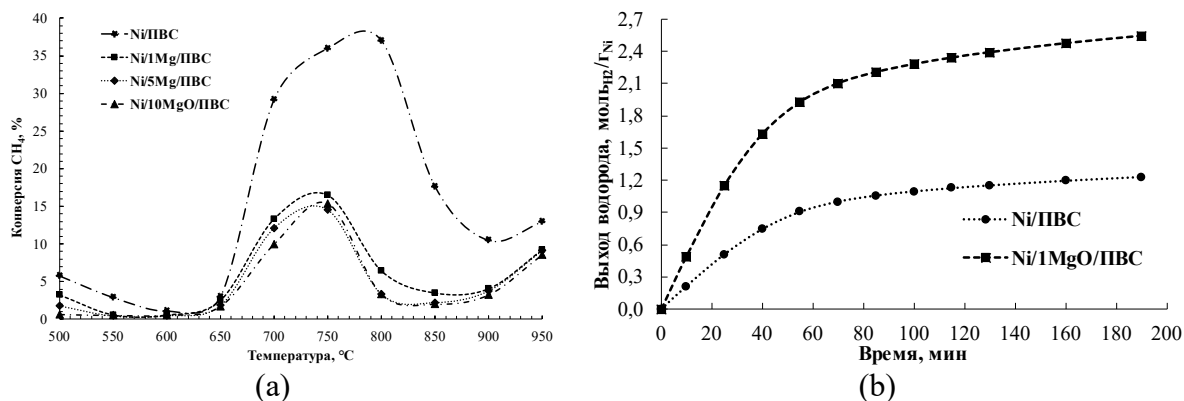


Рис. 1. (а) Конверсия метана в зависимости от температуры; (б) Удельный выход водорода

При разложении метана на катализаторах на основе Ni помимо водорода образуются углеродные нанотрубки (УНТ). Полученные УНТ характеризуются высоким соотношением длины к диаметру. Длина УНТ варьируется от 1 до 6 мкм, внешний диаметр от 40 до 60 нм, внутренний диаметр от 10 до 20 нм. Число слоев в полученных УНТ зависит от размера капсулированного Ni и варьируется в диапазоне 30-90.

Благодарности: Исследования выполнены в рамках работ по Программе развития Центра компетенций Национальной Технологической Инициативы «Водород как основа низкоуглеродной экономики» при участии в Национальном проекте «Наука и университеты» при поддержке Фонда поддержки проектов национальной технологической инициативы и Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Литература:

- [1] Исхак Х., Диснер И. // Ускорение перехода к эре 100% возобновляемых источников энергии. 2020. Т. 74. С. 275-307.
- [2] Фан З., Вен В., Чжоу Ц., Гу Д., Сяо В. // Журнал энергетической химии. 2021. Т. 58. С. 415-430.
- [3] Мусамали Р., Иса Ю.М. // Энергетические технологии. 2018. Т.7. №6. С. 1800593.

УД-13

Исследование и сравнение термокаталитических методов разложения метана в газовой среде и жидких металлах

Долгих В.Д.¹, Кудинов И.В.¹, Пименов А.А.²

1 – Самарский государственный технический университет, Самара, Россия

2 – ООО «Газпром ВНИИГАЗ»

torressva12@yandex.ru

Существует несколько способов производства водорода: паровой риформинг метана, частичное окисление углеводородов, газификация угля, электролиз воды и др. [1, 2]. Эти процессы сопровождаются выбросом CO/CO₂ [3], что представляет собой экологическую проблему. Этот аспект указывает на важность внедрения термокаталитических методов разложения метана, свободных от выбросов CO/CO₂. В качестве катализаторов для термокаталитического разложения используют различные порошки или гранулы, а также сплавы металлов и солей. Во время термокаталитического разложения на поверхности катализатора появляются твердые углеродные частицы. Проблемы дезактивации и замены катализатора, а также удаления углеродных отложений, в настоящее время, не решены. В Самарском государственном техническом университете разрабатывается технология пиролиза метана в жидких металлах, связанная с решением проблем дезактивации катализаторов, их регенерации и удаления углеродных частиц.

Разработаны, синтезированы и экспериментально испытаны катализаторы разложения метана в газовой среде (рис. 1). По результатам экспериментов катализатор 80Ni/10Cu/10SiO₂ показал самый высокий выход водорода и конверсию метана. Количество водорода в продуцируемом газе на данном катализаторе при повышении температуры в реакционной зоне от 550 °С до 750 °С увеличивалось от 11,4 % до 57,0 %.

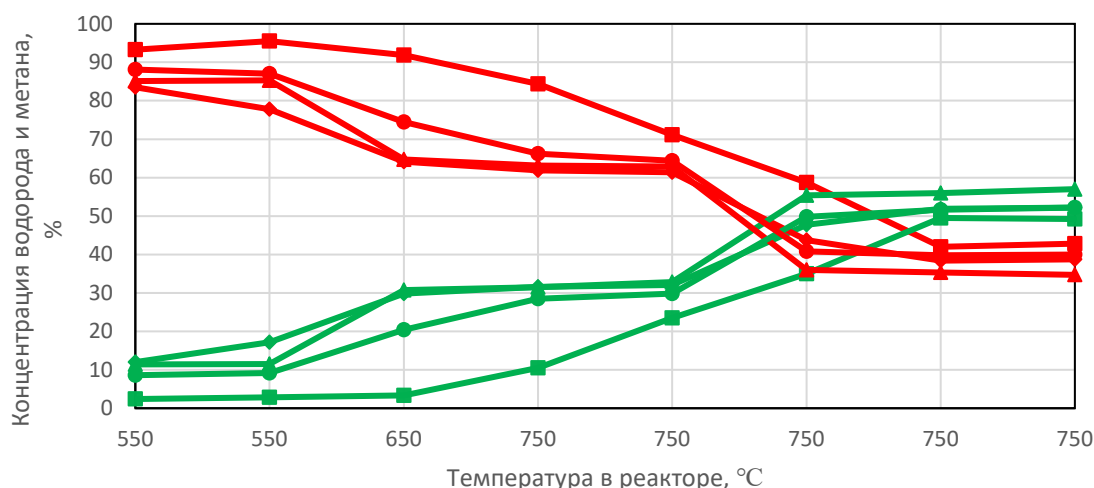


Рис. 1. Объемные концентрации водорода и метана в зависимости от температуры.

— водород; — метан; ■ — 60 Ni/40 SiO₂ (II); ◆ — 60 Ni/40 Al₂O₃;
● — 90 Ni/10 Al₂O₃ (I); ▲ — 80 Ni/10 Cu/10 SiO₂.

УД-13

Проведены эксперименты по пиролизу метана в жидких металлах (рис. 2). Наилучшими каталитическими свойствами обладает расплав висмута с медью. Количество водорода в продуктивном газе при повышении температуры в реакционной зоне от 700 °С до 850 °С увеличивалось от 5,5 % до 57,0 %.

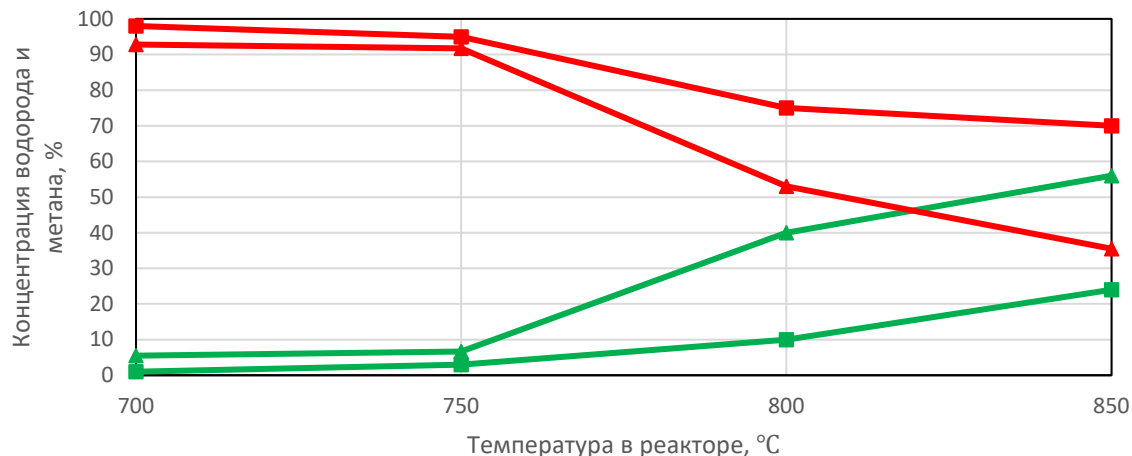


Рис. 2. Объёмная концентрация водорода в зависимости от температуры.

— водород; — метан; ■ — Sn; ▲ — Bi/Cu.

Катализаторы разложения метана в газовой фазе позволяют существенно повысить выход водорода, однако проблемы зауглероживания и их замены без остановки процесса не решены. В качестве альтернативного варианта предлагается термокаталитическое разложение метана в жидких металлах. Исследования, проведенные на Самарских реакторах генерации водорода в жидких металлах, показали, что при использовании некоторых сплавов, например, Bi/Cu можно получить достаточно высокий выход водорода – до 56 % при температуре 850 °С. Аналогичный выход водорода 56 % достигается в газовом реакторе на катализаторе 80Ni/10Cu/10SiO₂ при температуре 750 °С. Однако преимущества пиролиза метана в жидких металлах, связанные с отсутствием необходимости замены зауглероженного катализатора, его очистки и восстановления, а также остановки реактора производства водорода, указывают на необходимость продолжения развития данного направления исследований.

Литература:

- [1] Kothari, R.; Buddhi, D.; Sawhney, R.L. Comparison of environmental and economic aspects of various hydrogen production methods. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2008, 12, 553–563.
- [2] Holladay, J.D.; Hu, J.; King, D.L.; Wang, Y. An overview of hydrogen production technologies. *Catal. Today* 2009, 139, 244–260.
- [3] Abánades, A. The challenge of Hydrogen production for the transition to a CO₂-free economy. *Agron. Res.* 2012, 10, 11–16.

Механизм активирования алюминия Ga-In эвтектикой для получения водорода из воды по данным рентгеновской дифракции

Шмаков А.Н.¹, Низовский А.И.², Куликов А.В.², Супрун Е.А.², Бухтияров В.И.²

1 – ЦКП СКИФ, Научоград Кольцово, Россия

2 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

highres@mail.ru

Задача создания портативных источников энергии становится все более актуальной. Одним из вариантов являются водородные топливные элементы с использованием в качестве источника водорода реакции металлов с водой. Наиболее эффективными металлами в этой реакции являются литий (1.6 л/г), алюминий (1.24 л/г), магний (0.93 л/г). В соотношении «стоимость-эффективность» безусловным лидером в данной тройке металлов является алюминий, однако, интенсивно алюминий с водой взаимодействует или в сильнощелочной среде или при высокой температуре и давлении, причем в виде высокодисперсных порошков [1,2]. В данной работе метод активирования заключался в обработке поверхности массивных образцов из конструкционных алюминиевых сплавов Ga-In эвтектикой (76 % - 24 %, $T_{\text{melt.}}=15.9$ °C). При такой обработке высокая реакционная способность полученных продуктов достигается за счет эффекта Ребиндера, связанного с диффузией компонентов эвтектики по межзерненным границам исходного сплава [3].

Выбор методов исследования механизма взаимодействия Ga-In эвтектики с алюминиевым сплавом Д16Т определялся исходя из двух критериев. С одной стороны, необходимо исследовать особенности строения массивного материала, т.е. метод должен давать интегральную информацию; с другой - определять локальные характеристики, т.к. взаимодействие с эвтектикой происходит в поверхностном слое на границе зерен.

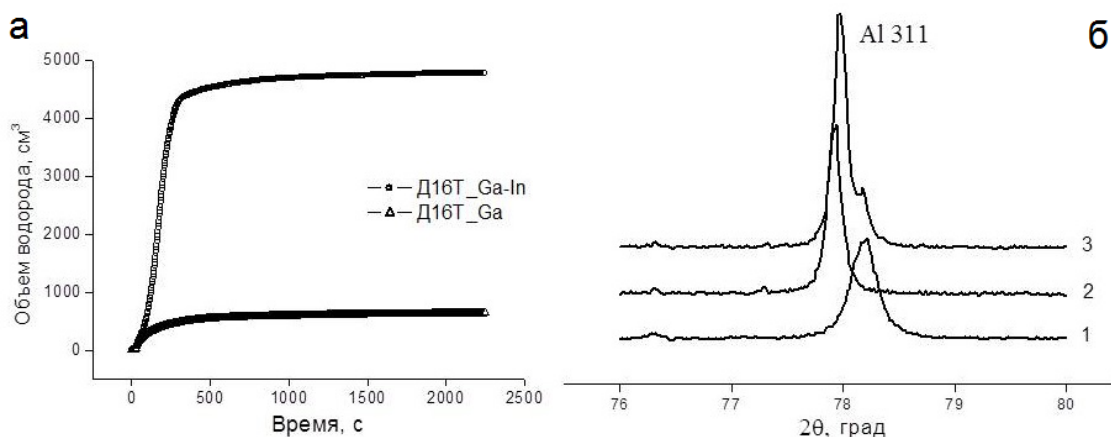


Рис. 1. Зависимость выделения количества водорода от времени в реакции с водой активированных образцов при стартовой комнатной температуре и нейтральном pH (а); Дифрактограммы «на просвет» коммерческого сплава Д16Т, подвергшегося активирующей обработке эвтектикой Ga-In (1) и чистым Ga (2).

УД-14

Именно методы СИ дают такую уникальную возможность. При использовании жесткого рентгеновского излучения с энергией 60-80 кэВ возможно изучать массивные образцы «на просвет», такая методика позволяет также выявлять динамику фаз во всем объеме исследуемого объекта. Исследование сколов образцов на станции «Прецизионная Дифрактометрия и Аномальное Рассеяние» в мягком рентгеновском диапазоне (~10 кэВ) позволяло изучать особенности локальной структуры зернограничной области образцов.

Как следует из полученных данных, Al, активированный чистым Ga, становится твердым раствором $AlGa_x$. Его активность в реакции с водой (рис. 1) очень низкая. Другая ситуация наблюдается в случае активирования эвтектикой Ga–In. В образце всегда наблюдается эвтектика в межзеренных границах активированного материала. Как видно из рис. 1, Ga частично проникает в зерно исходного материала и находится в термодинамическом равновесии с Ga в составе эвтектики Ga–In. Следует отметить, что на кривой, соответствующей материалу, активированному чистым Ga, также наблюдается участок начальной активности. Это связано с тем, что на поверхности образца после активирующей обработки остается слой жидкого Ga, который на самом деле представляет собой эвтектику Ga–Al, а в ней Al весьма подвижен. Именно это и обуславливает некоторую начальную активность активированного материала. Высокоактивный материал содержит в себе как исходный металлический Al, так и Al, образующий в контакте с Ga твердый раствор. Подвижность Al в составе твердого раствора $AlGa_x$ становится ниже. Это четко проявляется на кривой выделения водорода.

Высокоактивный материал содержит Ga–In по границам зерен в жидком состоянии. Переход Ga в зерно исходного сплава приводит к образованию твердого раствора $AlGa_x$, который неактивен в реакции с водой. Наличие эвтектики Ga–In по границам зерен способствует удержанию в ней Ga и образованию эвтектики Al–Ga–In с содержанием Al ~1%. Именно этот алюминий обладает высокой реакционной способностью.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания ЦКП «СКИФ» Института катализа СО РАН и государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011390009-1).

Литература:

- [1] Zhen-Yan Deng, Jose M. F. Ferreira, Yoshio Sakka // J. Am. Ceram. Soc. 2008. V. 91. Iss. 12. P. 3825-3834. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2008.02800.x
- [2] Sheindlin A. E. and Zhuk A. Z. // Herald of the Russian Academy of Sciences. 2010. V. 80. Iss. 2. P. 143. DOI: 10.1134/S101933161002005X
- [3] Nizovskii A. I., Kulikov A. V., Trenikhin M. V., Bukhtiyarov V. I. // Catal. Sustain. Energy. 2017. V. 4. Iss. 1. P. 62. DOI: 10.1515/cse-2017-0010

Карбонаты платины(IV) – предшественники для приготовления катализаторов селективного разложения гидразина

Ткаченко П.А., Васильченко Д.Б.

*Институт неорганической химии СО РАН, Новосибирск, Россия
tkachenko@niic.nsc.ru*

На сегодняшний день одной из актуальных проблем водородной энергетики является хранение водорода. В качестве решения данной проблемы все чаще рассматривается метод хранения в форме химических соединений таких как гидразин, муравьиная кислота, гидриды металлов, каждое из которых имеет свои преимущества и недостатки. Рассматривая в этом контексте гидразин, следует отметить, что он образует гидрат ($N_2H_4 \cdot H_2O$), который при комнатной температуре является жидкостью, что удобно при хранении и транспортировке. Однако, селективное разложение гидразина до азота и водорода протекает только в присутствии подходящих катализаторов. Среди них как наиболее эффективные (по скорости разложения гидразина) и обладающие высокой селективностью следует выделить катализаторы содержащие в качестве активного компонента сплавные частицы Pt-Ni [1]. Для увеличения эффективности катализаторов частицы Pt-Ni наносят на материалы носители обладающей развитой поверхностью. Для достижения приемлемых скоростей генерации водорода требуются катализаторы с высоким содержанием металлических частиц (10-20%).

При создании катализаторов с большим содержанием платины, в качестве предшественника в промышленности успешно используют азотнокислые растворы гидроксида платины (нитрат платины) [2]. Однако данный подход имеет свои недостатки – азотная кислота является агрессивной средой, способной растворять некоторые носители или металлы, нанесенные на подложку перед осаждением платины.

В данной работе в качестве альтернативного предшественника рассматриваются карбонатные растворы гидроксида платины(IV). Такие растворы имеют нейтральную среду, не вызывают коррозию материалов и достаточно стабильных при хранении в нормальных условиях. Приготовление этого типа предшественников заключается в растворении гидроксида платины(IV) в водных растворах гидрокарбонатов или карбонатов натрия, калия или аммония.

Методом спектроскопии ЯМР на ядрах ^{195}Pt и ^{13}C было установлено, что в таких растворах преобладают гидроксокарбонатные формы платины с различным соотношением лигандов. Данные комплексы стабильны при нормальных условиях, однако, при нагревании гидролизуются, образуя коллоидный раствор из нанометровых частиц α -PtO₂, которые впоследствии агломерируют в частицы размером порядка нескольких микрометров. Введение частиц материала-носителя в исходный

УД-15

карбонатный раствор платины приводит к закреплению частиц оксида платины на поверхности носителя и предотвращает их агломерацию.

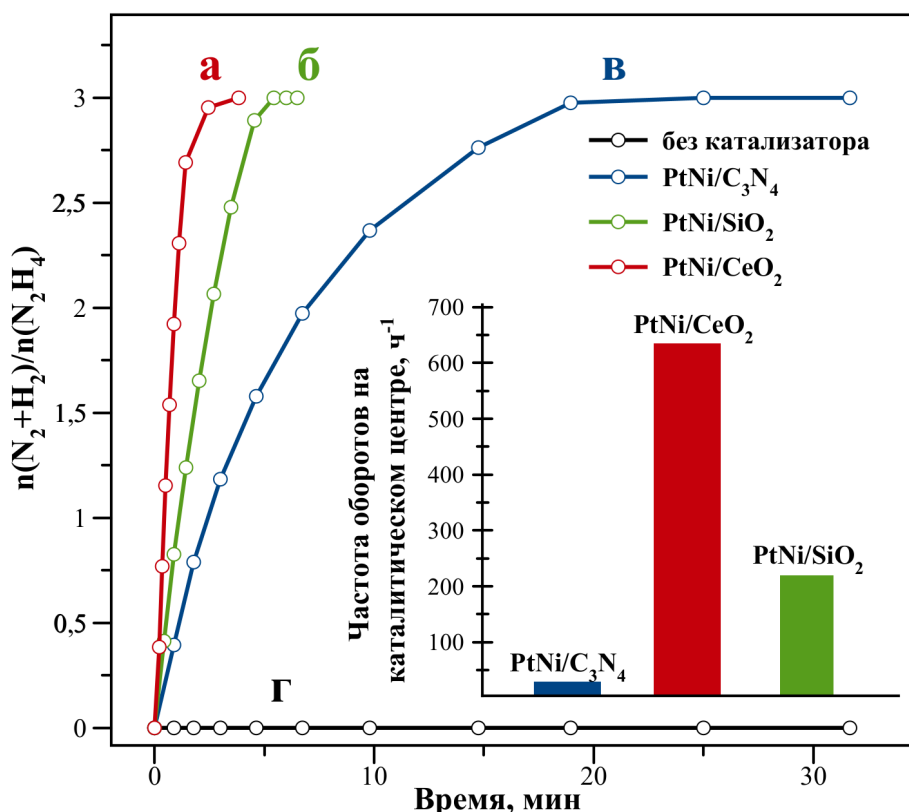


Рис. 1. Кинетические кривые процесса разложения гидразингидрата в присутствии катализаторов PtNi/CeO₂ (а), PtNi/SiO₂ (б) и PtNi/g-C₃N₄ (в); кривая (г) показывает ход реакции без катализаторов — газовыделения не наблюдалось. На вставке приведены значения частоты оборотов на одном каталитическом центре для соответствующих катализаторов, рассчитанные по начальным отрезкам кинетических кривых.

На базе полученных данных была разработана методика приготовления катализаторов состава PtNi/носитель (носитель = SiO₂, g-C₃N₄, CeO₂) с варьируемым соотношением металлов (3:1, 1:1 и 1:3). Было показано, что катализаторы, приготовленные по разработанной методике, демонстрируют высокую активность и селективность в реакции каталитического разложения гидразина: частота оборотов на одном каталитическом центре для PtNi/CeO₂ составила 460 ч⁻¹, а максимальная селективность для данного катализатора достигает 97%.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 21-73-10038.

Литература:

- [1] Yang X., Bulushev D. A., Yang J. et al. // Energies. 2022. V. 15. №. 17. <https://doi.org/10.3390/en15176360>.
- [2] Kral H. D. DE000002233677C3, 1974

Анодный оксид алюминия как основа планарных сенсоров водорода

Калинин И.А., Гордеева Е.О., Росляков И.В., Напольский К.С.

МГУ имени М. В. Ломоносова, Москва, Россия

rus.ivan4@gmail.com

Водород в настоящее время является важной частью мировой экономики. Экологически чистое водородное топливо уже сейчас составляет значительную долю в энергетическом секторе. Прогнозируется, что в ближайшем будущем водород станет основой «зеленой» экономики и поможет преодолеть ряд локальных и глобальных проблем, связанных с энергетикой и экологией, и обеспечить устойчивое развитие человечества в будущем.

Однако водород характеризуется высокой воспламеняемостью и взрывоопасностью. Поэтому быстрое и точное измерение концентрации водорода очень важно для предотвращения риска возгорания и взрыва. Сенсоры термokatалитического типа получили наибольшее распространение в промышленности для детектирования довзрывных концентраций газообразного водорода. Одним из их основных недостатков является высокое энергопотребление, необходимое для нагрева сенсора до рабочих температур (300 – 500 °С). Основным подходом, используемым для снижения энергопотребления, является миниатюризация, при которой объемные (3D) устройства заменяются планарными (2D) элементами.

Целью данной работы являлось создание планарных термokatалитических сенсоров водорода, основой которых служит пористая пленка анодного оксида алюминия (АОА), выступающая одновременно в качестве подложки платинового нагревательного элемента и носителя катализатора окисления водорода, а также аттестация функциональных характеристик полученных устройств в различных режимах работы.

На первом этапе работы оптимизировали процесс получения несущей основы. Анодное окисление алюминия проводили в 0,3 М серной кислоте при напряжении 25 В (диаметр пор – $D_p = 35$ нм, расстояние между порами – $D_{int} = 63$ нм), в 0,3 М щавелевой кислоте при 40 В ($D_p = 50$ нм, $D_{int} = 102$ нм), в 1 М фосфористой кислоте при 150 В ($D_p = 144$ нм, $D_{int} = 408$ нм) и в 0,1 М фосфорной кислоте при 195 В ($D_p = 153$ нм, $D_{int} = 512$ нм). Для пленок с пористостью 10 – 20% толщиной 50 – 200 мкм предел прочности составил ~ 90 МПа, а модуль Юнга ~ 15 МПа. Увеличение пористости АОА до 65% путем химического травления стенок пор привело к уменьшению механических характеристик в ~ 2 раза. В ходе работы были оптимизированы программы отжига аморфного оксида с сохранением пористой структуры преимущественно в γ -фазу ($T_{max} = 850$ °С), а также в корунд ($T_{max} = 1200$ °С в случае серной и щавелевой кислот и 1400 °С в случае фосфористой и фосфорной кислот). Таким образом, на первом этапе была продемонстрирована принципиальная возможность создания термически стабильной несущей основы из АОА с различными геометрическими параметрами.

УД-16

На втором этапе работы на пористой пленке АОА толщиной 35 мкм комбинацией методов магнетронного напыления, фотолитографии и ионного травления формировали массив платиновых микронагревателей толщиной 500 нм. Для увеличения стабильности работы при высоких температурах поверхность платины покрывали слоем Al_2O_3 толщиной 200 нм. В качестве катализатора окисления водорода выступали биметаллические частицы 3Pd-Pt, нанесенные на активную зону сенсора методом пропитки по влагеомкости.

Чувствительность разработанного сенсора в диффузионном режиме работы в мостовой схеме составляет 76 мВ/об. % водорода. Отклонение сенсорного отклика от стационарного значения при постоянной работе при температуре активной зоны 500 °С не превышает 4% за 14 суток. Относительная влажность окружающего воздуха в диапазоне от 6 до 90% не влияет на величину сенсорного отклика. Малое время отклика сенсоров ($t_{90} = 0,4$ с) позволяет использовать импульсный режим питания, что позволяет снизить энергопотребление сенсора до 3,2 мВт без ущерба для аналитических характеристик.

Operando исследование состава катализатора методом рентгеновской спектроскопии поглощения позволило установить, что скачок сенсорного отклика при малых напряжениях питания от 0 до 15 мВ/об. % водорода обусловлен восстановлением оксида палладия до металлического палладия в водород-воздушной атмосфере.

Таким образом, в ходе работы были разработаны планарные термокаталитические сенсоры водорода, характеристики которых являются конкурентноспособными на рынке и свидетельствуют о высоких перспективах коммерциализации данных сенсоров.

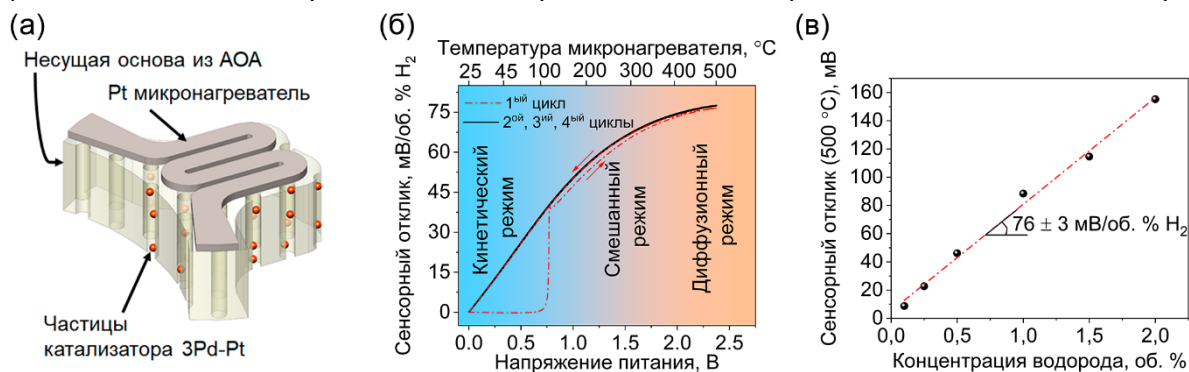


Рис. 1. Схематичное изображение активной зоны планарного сенсора водорода (а). Характерная циклическая зависимость сенсорного отклика от напряжения питания (б). Зависимость сенсорного отклика при температуре активной зоны 500 °С от объемной концентрации водорода (в).

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке центра Национальной технологической инициативы «Водород как основа низкоуглеродной экономики» (договор №1036/23 от 04.09.2023 г.) и Министерства науки и высшего образования РФ (грант № 075-15-2021-1353).

Перспективы применения N-гетероциклических соединений в качестве жидких органических носителей водорода

Коскин А.П., Степаненко С.А., Яковлев В.А.
Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия
koskin@catalysis.ru

Одна из основных проблем успешного развития водородной экономики связана с созданием эффективных и безопасных технологий хранения и транспортировки водорода. Это является достаточно непростой задачей, так как водород при охлаждении вплоть до сверхнизких температур остается в газообразном состоянии [1]. Низкая плотность газообразного водорода ограничивает количество энергии, которая может быть запасена в единице объема, что является причиной высокой себестоимости водородной инфраструктуры. Водород можно хранить в ковалентно связанном виде в химических соединениях различного состава, которые при определенных условиях могут выделять водород (каталитическое разложение аммиака; обратимое гидрирование/дегидрирование циклических углеводородов). Использование жидких органических носителей водорода (ЖОНВ), таких как толуол или моно- и дибензилтолуолы, обеспечивает высокую массовую и объемную плотность хранения водорода, потенциально низкий риск и низкие капиталовложения, поскольку для их транспортировки может быть использована существующая инфраструктура жидких топлив. Тем не менее, эндотермичность и энергозатратность стадии извлечения водорода из ЖОНВ-субстрата усложняют техническую реализацию и снижают энергоэффективность технологии. В связи с этим перспективным является применение в качестве ЖОНВ-субстратов H_2 -насыщенных азотсодержащих гетероциклических соединений, имеющих меньшую по сравнению с циклическими углеводородами энтальпию дегидрирования.

В настоящем докладе будут представлены результаты исследования дегидрирования серии насыщенных азотсодержащих гетероциклических соединений (декагидрохинолин, октагидро-1-метилиндол и тетрадекагидрофеназин). С использованием теории функционала плотности (B3LYP/6-31+G*) были установлены энергетически выгодные структуры промежуточных и конечных продуктов процессов дегидрирования, а также рассчитаны энергии образования Гиббса. Это позволило составить термодинамические профили преобразования, выделить энергетически наиболее выгодные направления химических реакций. Показано, что дегидрирование октагидро-1-метилиндола требует меньших в сравнении с тетрадекагидрофеназином и декагидрохинолином энергетических затрат для высвобождения связанных молекул водорода. На последующем этапе исследования, полученные теоретические результаты были подтверждены при изучении процессов дегидрирования декагидрохинолина, октагидро-1-метилиндола и тетрадекагидрофеназина с использованием серии Pd- и Ni-

УД-17

содержащих катализаторов. Показано, что при получении водорода из гетероциклических соединений допустимо существенно снизить температуру процесса, что обеспечивает высокую чистоту извлекаемого H_2 и снижает энергозатраты на процесс дегидрирования.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (Проект № АААА-А21-121011390007-7).

Литература:

- [1] M. Niermann, A. Beckendorff, M. Kaltschmitt, K. Bonhoff // International Journal of Hydrogen Energy. 2019. V. 44. P.6631-6654.
- [2] S.A. Stepanenko, D.M. Shiltsov, A.P. Koskin, I.P. Koskin, R.G. Kukushkin, P.M. Yeletsky, V.A. Yakovlev. N-Heterocyclic Molecules as Potential Liquid Organic Hydrogen Carriers: Reaction Routes and Dehydrogenation Efficacy // Catalysts. 2022. V.12. N10. 1260:1-14.
- [3] D.M. Shiltsov, A.P. Koskin, S.A. Stepanenko, E.V. Ilyina, A.B. Ayupov, A.F. Bedilo, V.A. Yakovlev. Hydrogen Production by N-Heterocycle Dehydrogenation over Pd Supported on Aerogel-Prepared Mg-Al Oxides // Catalysts. 2023. V.13. N2. 334:1-19.

УД-18

Получение жидких органических носителей водорода путём гидрирования фракций каменноугольной смолы

Султанова М.У., Самойлов В.О., Борисов Р.С., Максимов А.Л.

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия

Sultanova@ips.ac.ru

Ввиду высокой энергетической эффективности и экологичности водорода весьма перспективна разработка технологий жидких органических носителей водорода (ЖОНВ). Сегодня активно ведутся исследования по поиску и разработке доступных и безопасных систем хранения и транспортировки водорода [1]. Известными ЖОНВ являются системы на основе индивидуальных ароматических углеводородов, в частности толуол/ метилциклогексан, дибензилтолуол/ пергидродибензилтолуол, нафталин/ декалин и др., которые характеризуются высокой водородной ёмкостью (>6% масс.) [1]. Практическая реализация технологий углеводородных ЖОНВ осуществляется зарубежными компаниями Chiyoda Corporation (толуол/ метилциклогексан) и Hydrogenious LОНС (бензилтолуол/ пергидробензилтолуол). Помимо ЖОНВ на основе индивидуальных соединений могут быть использованы смеси углеводородов, получаемых из нефтяных фракций в процессах нефтепереработки [2].

В настоящем исследовании предложено использование каменноугольной смолы в качестве сырья для получения ЖОНВ. Целью работы является исследование технологического процесса получения ЖОНВ методом гидрирования фракций каменноугольной смолы.

В рамках данной работы был разработан процесс получения ЖОНВ путём глубокого гидрирования фракций каменноугольной смолы. Полученный нами носитель водорода был охарактеризован по основным физико-химическим свойствам (Таблица 1).

Таблица 1 – Физико-химические свойства ЖОНВ на основе каменноугольной смолы

Показатель	ЖОНВ из каменноугольной смолы
Плотность при 20°C, кг/м ³	869,6
Кинематическая вязкость при 20°C, мм ² /с	2,6
Температура начала кристаллизации, °C	<-60
Фракционный состав, °C/% об.	
10%	185
50%	204
90%	229
Температура вспышки в закрытом тигле, °C	60
Расчётная удельная водородная ёмкость, % масс.	7,2

Таким образом, экспериментально получен ЖОНВ с приемлемыми физико-химическими свойствами путём гидрирования фракций каменноугольной смолы.

УД-18

Полученные результаты могут быть применены при дальнейшей разработке технологий запасания/хранения водорода в углеводородных жидких органических носителях.

Благодарности: Работа выполнена в рамках соисполнительского договора в рамках мероприятий по реализации Программы ЦНТИ «Водород как основа низкоуглеродной экономики».

Литература:

[1] Ch. Chu, K. Wu, B. Luo, Q. Cao, H. Zhang. Hydrogen storage by liquid organic hydrogen carriers: Catalyst, renewable carrier, and technology – A review, Carbon Resources Conversion 6 (2023) 334–351. <https://doi.org/10.1016/j.crcon.2023.03.007>.

[2] V.O. Samoilov, M.U. Sultanova, R.S. Borisov, A.A. Kozhevnikov, V.A. Lavrentyev, A.Sh. Utepbergenova, A.L. Maximov. The production and the properties of the liquid organic hydrogen carrier (LOHC) obtained from the light cycle oil (LCO). Fuel Processing Technology 240 (2023) 107576. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2022.107576>.

УД-19

Исследование паровой конверсии изобутанола в водородсодержащий газ и влияния на ее протекание условий синтеза Ni-Co-катализаторов на основе биоуглей

Осипов А.К.¹, Куликова М.В.¹, Локтев А.С.^{1,2}

1 – Институт нефтехимического синтеза РАН им. А.В. Топчиева, Москва, Россия

2 – РГУ нефти и газа (НИУ), им. И.М. Губкина, Москва, Россия

osipov.aleksander.k@gmail.com

В последнее время растет научный интерес к переработке биоспиртов, получаемых ферментацией биомассы, к которым относятся этанол и изобутанол. Паровая конверсия этих спиртов – эффективный способ получения «зелёного» водородсодержащего газа. Однако паровая конверсия изобутанола, в отличие от этанола, практически не исследовалась.

В данной работе исследован процесс паровой конверсии изобутанола в водородсодержащий газ в равновесных условиях при 400°C, а также изучено влияние условий синтеза катализаторов на основе биоуглей на эффективность и состав продуктов этого процесса. Для получения катализаторов использовался карбонизат (КЦ), полученный гидротермальной обработкой целлюлозы при 190°C в течение 24 ч. После сушки его либо активировали обработкой в условиях ограниченного доступа воздуха при 700°C (носитель КЦ-700), после чего полученный носитель пропитывали растворами нитратов Ni и Co (по 2,5% металлов) и обрабатывали при 400°C в токе аргона для разложения нитратов (катализатор КЦ-700-М), либо сразу без активации пропитывали раствором прекурсоров и обрабатывали в токе аргона при 700°C (КЦ-М-700).

Показано, что полученный без дополнительной активации катализатор КЦ-М-700 обладает более высокой удельной площадью поверхности и площадью микропор, чем полученный традиционным методом «активация-пропитка-термообработка» катализатор КЦ-700-М и носитель КЦ-700 (табл. 1).

Таблица 1. Результаты исследования низкотемпературной адсорбции азота синтезированными носителями и катализаторами

Образец	S _{ВЕТ} , м ² /г	S _{micro} , м ² /г	S _{meso} , м ² /г	S _{внеш} , м ² /г	V _{общ} , см ³ /г	V _{micro} , см ³ /г	V _{meso} , см ³ /г
КЦ	273,9	191,2	70,8	11,9	0,61	0,08	0,53
КЦ-700	594,8	483,3	95	16,5	0,87	0,2	0,67
КЦ-700-М	490,0	387,9	87,5	16,6	0,74	0,16	0,58
КЦ-М-700	606,3	499,2	91,9	15,2	0,76	0,2	0,56

Это может быть связано с тем, что при пропитке по влагоемкости нитратами Ni и Co, происходит их распределение по всему объему углеродного материала, а при термолитизе нитратов в слое образца выделяется фиксированное количество кислорода и диоксида азота, которые окисляют углеродный носитель, что приводит к образованию микро- и мезопор и росту его удельной площади поверхности. При активации кислородом воздуха процессы окисления в слое происходят менее равномерно, что

УД-19

приводит к несколько более интенсивному росту площади внешней поверхности у носителя КЦ-700 и катализатора КЦ-700-М по сравнению с образцом КЦ-М-700. Также у КЦ-700-М площадь поверхности, а также микро- и мезопор оказываются ниже, чем у носителя из-за попадания активного компонента в уже сформировавшиеся на этапе активации поры.

В каталитических испытаниях, проведенных в течение 12 ч в реакторе автоклавного типа при 400°C (таблица 2), образец с более развитой поверхностью КЦ-М-700 показал более высокую конверсию спирта 66,9%, в отличие от КЦ-700-М, для которого она составила всего 24,3%. Кроме того, КЦ-М-700 показал высокий выход метана 40,9%, что вероятно, также обусловлено более высокой пористостью, обеспечивающей более глубокую конверсию спирта. В то же время для катализатора КЦ-700-М достигается в 1,5 раза больший выход водорода и втрое больший выход пропана, который образуется при неполном пиролизе изобутанола и продуктов его превращения. Высокое содержание CO₂ в составе продуктов каталитических экспериментов можно объяснить усилением протекания реакции равновесия водяного газа в присутствии высокопористых Ni-Co-катализаторов.

Таблица 2. Результаты экспериментов по паровой конверсии изобутанола

Образец	Выход, %							Конверсия iBuOH, %	Макс. давление, атм
	H ₂	CO	CH ₄	CO ₂	C ₂	C ₃	C ₄		
Без кат.	6,3	3,6	0,8	6,2	0,2	0,6	0,4	11,0	23
КЦ-700-М	13,1	2,5	1,1	16,2	0,2	4,5	0	24,3	36
КЦ-М-700	8	0,1	40,9	24,3	0,3	1,3	0	66,9	44

Таким образом, катализатор КЦ-М-700, полученный термолизом нитратов, нанесенных на нестабилизированный КЦ, в процессе паровой конверсии изобутанола демонстрирует не только более высокую конверсию изобутанола, но и выход метана. Это, вероятно, связано с его более развитой пористой структурой. В то же время, катализатор КЦ-700-М позволяет получать водород с более высоким выходом, при относительно невысокой температуре 400 °С.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (Проект № 22-23-00902)

Высокоэффективные биметаллические электрокатализаторы для топливных элементов с протонообменной мембраной

Павлец А.С., Астравух Я.В., Алексеенко А.А., Гутерман В.Е.

Южный федеральный университет, химический факультет, Ростов на Дону, Россия
angelina.pavlez@mail.ru

Платиносодержащие наноструктурные материалы применяются в качестве основы каталитического слоя в топливных элементах с протонообменной мембраной (ТЭ ПОМ). Электрокатализаторы на основе биметаллических наночастиц (НЧ) представляют существенный интерес с точки зрения возможности снижения содержания драгоценного металла и повышения функциональных характеристик [1]. Особенностью катализаторов, содержащих d-металл, является селективное растворение легирующего компонента в процессе работы топливного элемента [2]. Это в свою очередь негативно сказывается на свойствах мембраны и характеристиках устройства в целом.

В связи с этим перед использованием катализаторов в ТЭ ПОМ необходимо предварительно удалять слабосвязанный с платиной d-металл, который находится на поверхности НЧ в виде собственной фазы или оксида. Данный процесс называется активацией катализатора, которую можно проводить электрохимически путем потенциодинамического циклирования. В ходе активации НЧ подвергаются реорганизации, что в свою очередь влияет на каталитическую активность материала. Для понимания процессов и установления их влияния на характеристики катализатора необходимо проводить исследования методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) до и после активации (Рис. 1).

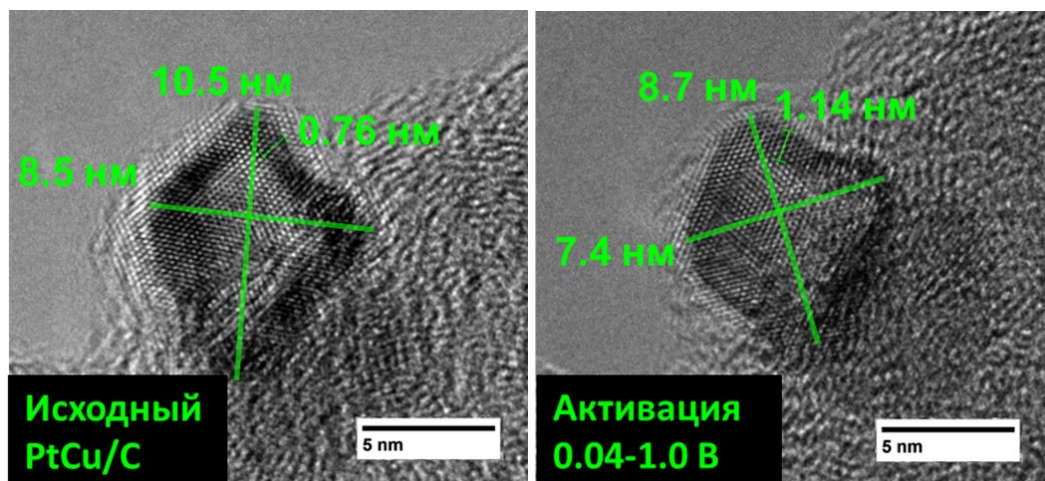


Рис. 1. Высокоразрешающая просвечивающая электронная микроскопия PtCu наночастицы до и после электрохимической активации.

В работе исследуется влияние условий активации на структурные и электрохимические характеристики PtCu/C катализатора, полученного постадийным формированием частиц по запатентованной технологии (патент №RU2677283C1).

УД-20

Установлено, что в результате электрохимической активации происходит утолщение Pt-оболочки в НЧ типа оболочка-ядро, а также их сжатие, которое, по-видимому, является причиной высокой активности PtCu/C катализатора в реакции восстановления кислорода. Таким образом благодаря исследованию микроструктуры отдельных НЧ на одних и тех же участках углеродного носителя удалось зафиксировать изменения, происходящие с НЧ в результате электрохимической активации. Данный факт способствует новому пониманию катализа на биметаллических наночастицах.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект №23-79-00058, реализуемый в Южном федеральном университете.

Литература:

- [1] Lv H., Li D., Strmcnik D., Paulikas A.P., Markovic N.M., Stamenkovic V.R. Recent advances in the design of tailored nanomaterials for efficient oxygen reduction reaction // Nano Energy. 2016. V. 29. P. 149–165.
- [2] A.A. Alekseenko, V.E. Guterman, S. V. Belenov, V.S. Menshikov, N.Y. Tabachkova, O.I. Safronenko, E.A. Moguchikh, Pt/C electrocatalysts based on the nanoparticles with the gradient structure // Int. J. Hydrogen Energy. 2018. V. 43. P. 3676–3687.

Управление морфологией и устойчивостью к деградации Pt/C электрокатализаторов

Паперж К.О., Алексеенко А.А., Панкова Ю.А., Гутерман В.Е.
Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия
kraperzh@yandex.ru

Электрокатализаторы для водородо-воздушных топливных элементов ускоряют токообразующие реакции, а именно окисление H_2 и восстановление O_2 (РВК) [1]. Катализаторы – наночастицы (НЧ) металлов, в основном Pt, нанесенные и распределенные по поверхности углеродного носителя. Функциональными параметрами катализаторов являются площадь электрохимически активной поверхности (ЭХАП), активность в РВК и устойчивость к деградации. Данные характеристики непосредственно зависят от морфологии катализатора, а именно размера и особенностей распределения НЧ Pt по поверхности подложки [1, 2]. Поэтому необходимо создание способов синтеза платиноуглеродных материалов с возможностью управления их структурой и способов исследования ее во время синтеза и тестирования являются актуальной задачей. В ходе синтеза на процессы нуклеации/роста НЧ платины влияют температура, pH, облучение и атмосфера реакционной среды, а также продолжительность их воздействия. Ультрафиолетовое излучение позволяет увеличить количество центров сорбции и нуклеации наночастиц платины на поверхности носителя, а молекулы монооксида углерода могут выступать в качестве ПАВ в процессе роста наночастиц платины [2]. Оба дополнительных воздействия оказывают существенное влияние на средний размер НЧ Pt платины и их размерное и пространственное распределения в готовом Pt/C катализаторе.

Жидкофазными методами синтеза с использованием в качестве восстановителя формальдегида без (F), под УФ облучением (F-UV) и в атмосфере CO (F-CO) были получены материалы с массовой долей платины около 20 % и средним размером наночастиц от 1.8 до 2.4 нм. Коммерческий аналог HiSPEC 3000 (20 % масс. Pt) использовали в качестве образца сравнения. Разработанными методами были исследованы процессы нуклеации/роста частиц, а также их размер и массовая доля. Оказалось, что при продувке реакционной смеси монооксидом углерода нуклеация гомогенная, а при облучении УФ – гетерогенная. Оценка пространственного распределения НЧ по поверхности носителя [3] показала, что наибольшим числом агломератов и, следовательно, наименее равномерным распределением частиц характеризуются материалы F и HiSPEC 3000.

Дополнительные воздействия ведут к уменьшению среднего размера НЧ и, как следствие, к повышению функциональных параметров по сравнению с катализаторами сравнения F и HiSPEC 3000. ЭХАП полученных материалов на 30 % больше таковых

УД-21

коммерческого аналога. А их активность в РВК в 1.5 раза выше по сравнению с катализаторами F и HiSPEC 3000.

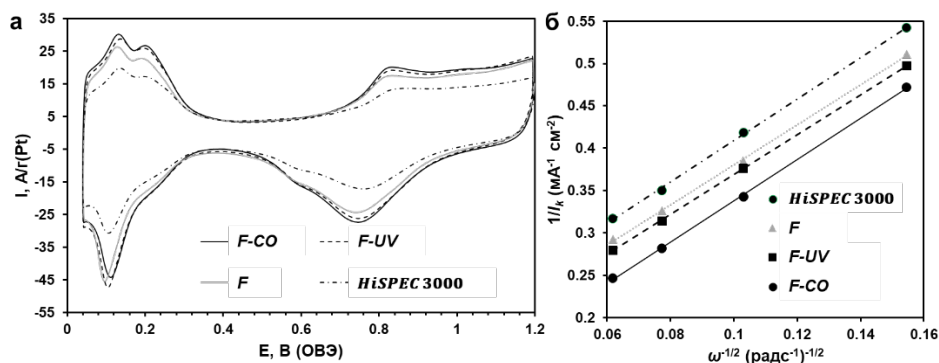


Рис. 1. (а) Циклические вольтамперограммы катализаторов. Скорость развертки потенциала 20 мВ/с. Электролит 0.1 М HClO₄, насыщенный Ag. (б) Зависимость Коутетского–Левича при E = 0.9 В относительно ОВЭ.

Стресс-тестирование в течение 20000 циклов в диапазоне потенциалов 0.6–1.0 В вызвало двухкратную деградацию материалов F и HiSPEC 3000. Остаточные характеристики синтезированных при «включении» дополнительных воздействий образцов F-UV и F-CO на 40 % больше таковых катализаторов сравнения. Данный результат указывает на их более высокую устойчивость к деградации и перспективность для использования в топливных элементах с протонообменной мембраной. А равномерность пространственного распределения наночастиц по поверхности углеродного носителя способна компенсировать малый размер частиц и даже повысить устойчивость катализатора к деградации.

Благодарности: Исследование выполнено в ЮФУ при финансовой поддержке РФФ (№ 23-79-00058).

Литература:

- [1] Katsounaros I., Cherevko S., Zeradjanin A.R., Mayrhofer K.J.J. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2014. V. 53. P. 102-121.
- [2] Paperzh K., Alekseenko A., Danilenko M., Pankov I., Guterman V. // *ACS Applied Energy Materials.* 2022. V. 5. P. 9530–9541.
- [3] Paperzh K.O., Alekseenko A.A., Volochaev V.A., Pankov I.V., Safronenko O.A., Guterman V.E. // *Beilstein J. Nanotechnol.* 2021. V. 12. P. 593–606.

Программный модуль автоматизации эксперимента построения изотермы давление-состав на автоматизированном комплексе Gas Reaction Automated Machine (GRAM)

Халеев Д.Е., Лидер А.М., Кудияров В.Н., Гаранин Г.В.

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Томск, Россия
deh6@tpu.ru

Автоматизированный комплекс по наводороживанию и десорбции материалов (GRAM), разработанный в лаборатории перспективных материалов и обеспечения безопасности водородных энергосистем на базе Томского Политехнического Университета, представляет собой волюметрический аппарат типа Сивертса. Это система, предназначенная для получения вакуума и подачи газов в реакционную камеру, позволяющая измерять кинетику сорбции и десорбции газа в твердом теле при регулируемой температуре и давлении. Комплекс позволяет получить информацию о скорости и механизмах абсорбции и десорбции газа из твердого тела, а также позволяет измерять равновесные давления в системе при постоянной температуре [1]. Для управления GRAM используется разработанная АСУ ТП под названием GramQt. Данное ПО позволяет автоматизировать эксперимент, контролирует пневматическую систему клапанов, использует систему измерительных устройств для определения давления и температуры. Один из модулей GramQt был разработан для автоматизации эксперимента построения изотермы давление-состав (PCI) материалов накопителей водорода на GRAM.

Используя классическую методику PCI, был построен гистерезис изотермы давление-состав материала LaNi_5 . Массовый процент поглощенного водорода по завершении процесса сорбции равен $w = 1$ масс. %, по завершении процесса десорбции $w = 0,1$ масс. % (Рис. 1а). Максимальное значение изменения давления в камере в ходе процесса сорбции составляет $\Delta P_c = 0,03$ бар и максимальное изменение в ходе десорбции составляет $\Delta P_d = -0,03$ бар (Рис. 1б). Время построения гистерезиса изотермы составило 172 минуты.

Для снижения времени цикла сорбции-десорбции при построении изотермы давление-состав предлагается использовать повышенную скорость поглощения водорода в ходе превращения α -фазы в β -фазу материала на участке давления плато изотермы.

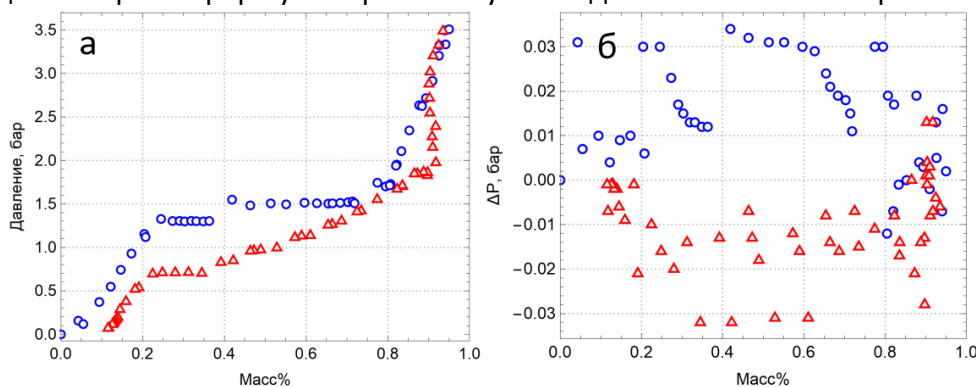


Рис. 1. а) изотерма давление-состав материала LaNi_5 , б) параметр изменения давления водорода в камере ΔP при построении изотермы классическим методом PCI

УД-22

Была разработана модифицированная методика PCI, где полученные значения изотермы первого цикла сорбции и десорбции водорода используются в расчете динамического шага давлений для последующих циклов эксперимента. К значениям изотермы, находящимся в области давления плато, применяется алгоритм модификации: на данном участке изотермы удаляется часть точек таким образом, чтобы величина изменения давления в камере ΔP отражала повышенную скорость поглощения водорода в области давления плато. Таким образом, получается модифицированный профиль изотермы, в котором давление повышается не линейно, а в соответствии с текущим содержанием водорода в материале.

Данные первого цикла PCI были использованы для расчета профиля изотермы, по которому был проведен второй цикл сорбции и десорбции водорода в LaNi_5 . Максимальная сорбционная емкость соответствует значению, полученному классическим методом ($w = 1$ масс. %) (Рис. 2а). Однако значения максимальных величин ΔP_c и ΔP_d в модифицированном методе по отношению к максимальным величинам ΔP_c и ΔP_d в классическом методе выросли в 3 и 1,6 раз соответственно (Рис. 2б). В результате, время построения гистерезиса, при использовании модифицированного профиля PCI, составило 132 минуты.

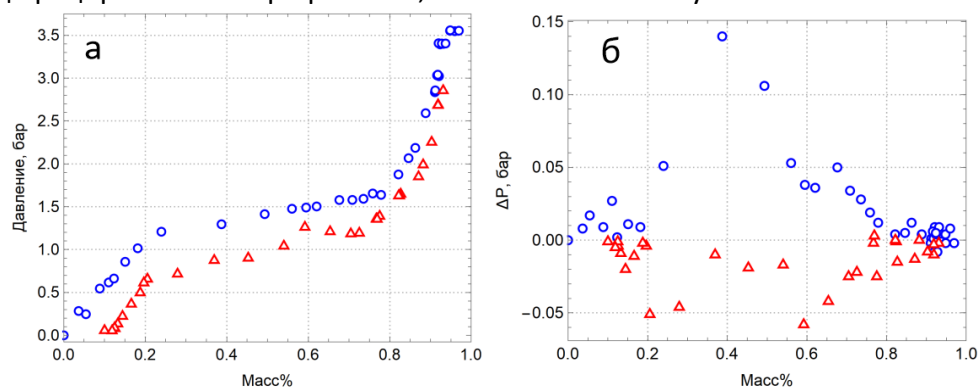


Рис. 2. а) изотерма давление-состав материала LaNi_5 , б) параметр изменения давления водорода в камере ΔP при построении изотермы модифицированным методом PCI

Автоматизированный комплекс GRAM под управлением GramQt позволяет экспериментально построить изотермы давление-состав материалов накопителей водорода. Цикла сорбции и десорбции материала LaNi_5 классическим методом PCI занял 172 мин. Был разработан модифицированный метод построения PCI, который позволяет добиться уменьшения времени цикла. Время, необходимое для построения гистерезиса, при использовании модифицированного профиля PCI меньше на 40 минут или на 23%, чем при построении изотермы давление-состав классическим методом.

Литература:

[1] Разработка автоматизированного комплекса для изучения процессов сорбции-десорбции водорода в твердых телах / В. Н. Кудияров, А. М. Лидер, И. Саквин [и др.] // Водород. Технологии. Будущее : сборник тезисов докладов Всероссийской научно-практической конференции, г. Томск, 23-24 декабря 2020 г. — Томск : Изд-во ТПУ, 2021. — [С. 33].

УД-23

Влияние методов восстановительной активации нанотрубчатых плёнок TiO_2 на их активность в процессе фотоэлектрохимического разложения воды

Зосько Н.А.¹, Кенова Т.А.¹, Александровский А.С.^{2,3}, Таран О.П.^{1,3}

1 – Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск, Россия

2 – Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, Красноярск, Россия

3 – Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

rtkm.1@mail.ru

Нанотрубки TiO_2 , получаемые методом электрохимического анодирования титановой фольги, являются одной из эффективных структур для фотокаталитического разложения воды. К их достоинствам можно отнести большую площадь поверхности и одномерную ориентированную вертикально к подложке архитектуру нанотрубок, которая способствует образованию развитой границы электрод/электролит, что в свою очередь ускоряет перенос фотогенерированных носителей заряда. Однако, из-за ограниченного поглощения света и высоких скоростей рекомбинации носителей заряда эффективность преобразования солнечной энергии для современных фотокатализаторов на основе TiO_2 остается слишком низкой, чтобы соответствовать коммерческим требованиям.

Введение вакантных состояний Ti^{3+} и/или кислорода способно улучшить абсорбционную способность и электронную проводимость, и, как следствие, повышению фотокаталитической активности электродов на основе наноструктурированного TiO_2 . Для создания O_2 -дефицитных наноструктур диоксида титана применяют различные методы восстановления, включая высокотемпературное гидрирование и электрохимическое восстановление при потенциалах выделения водорода.

В работе приводятся результаты сравнения активности наноструктурированных анодных пленок TiO_2 , гидрированных методом циклической вольтамперометрии (ЦВА), либо высокотемпературным восстановлением в атмосфере водорода, а также нативной TiO_2 наноструктуры.

Электрохимическое гидрирование образцов анодного наноструктурированного TiO_2 проводили методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) в области потенциалов от -1.5В до 2В (х.с.э.) при скорости развертки 100 мВ/с в 1М растворе KOH и $0,5\text{М}$ растворе Na_2SO_4 . Высокотемпературное гидрирование (450°C) проводили в атмосфере чистого водорода.

Фотоактивность электродов в реакции разложения воды оценивали путем измерения плотности генерируемого фототока и количества выделившегося водорода. Активация электродов как методом ЦВА, так и высокотемпературным гидрированием приводит к увеличению плотности фототока в 2-7 раз при облучении УФ-светом, и в

УД-23

4-6 раз при облучении видимым светом, относительно фототоков исходного образца. Количество выделившегося водорода, которое определялось с помощью волюметрического метода при УФ облучении, в 5,4-6,8 раз больше для гидрированных образцов по сравнению с исходными нанотрубками.

При помощи метода электронного парамагнитного резонанса исследована природа и стабильность поверхностных и объёмных спин-активных дефектов в исходном и допированных образцах. Установлено, что процесс гидрирования приводит к делокализации спин-активных дефектов.

Для получения данных по рекомбинации электронно-дырочных пар был использован метод время-разрешённой фотолюминесцентной спектроскопии.

Исследование фотокаталитической активности допированного кобальтом наноструктурированного оксида титана

Зыков Ф.М.¹, Селянин И.О.²

1 – Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

2 – Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург, Россия

zykov.fm@yahoo.com

Получение водорода традиционным электролизом воды является очень энергоемким процессом, поэтому требуется технология его получения с применением возобновляемых ресурсов, таких как солнечная энергия и вода. Подобная технология реализуется за счет использования процесса фотокаталитического разложения воды. Перспективность данного направления побуждает ученых искать новые решения для улучшения свойств уже имеющихся материалов. Оксид титана обладает рядом характеристик, которые обуславливают интерес к нему: низкая стоимость, отсутствие токсичных свойств, химическая стойкость, фотодеградационная стойкость, достаточно малая ширина запрещенной зоны, приемлемая фотоконверсионная и фотокаталитическая эффективность. Для повышения этих характеристик исследователями используются методы катионного и анионного допирования и декорирование поверхности.

В работах посвященных катионному допированию [1,2] показано увеличение эффективности фотопреобразования при фотокаталитическом расщеплении воды и уменьшение ширины запрещенной зоны, а также представлены перспективы развития диоксида титана, а, именно, его способности работать в видимой части спектра и повышения эффективности фотокаталитического процесса.

Считается, что допирование кобальтом нанотрубчатых структур оксида титана может значительно повысить эффективность фотоконверсии, сместить пик конверсии с ультрафиолетовой в видимую часть спектра. В работе [3] рассматривался CoSO_4 (0-25 мМ), как источник допанта. При малых концентрациях морфологические изменения практически отсутствовали, повышение концентрации привело к частичной деформации трубок. При концентрации 15 мМ ширина запрещенной зоны снизилась с 3,22 до 2,9 эВ, а максимальная эффективность фотоконверсии повысилась с 0,4 до 0,5 %. Схожий эффект показан в [4], при использовании 6,35 мМ $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ наблюдалось снижение ширины запрещенной зоны с 3,21 до 3,09 эВ, а также увеличение фототока с 1 мкА до 0,1 мА.

В данной работе исследовалось допирование кобальтом НС-ПОТ методами добавки соли в электролит анодирования, а также погружение аморфных покрытий в раствор соли допанта.

Процесс электрохимической полировки в электролите, содержащем 80 мл этиленгликоля, 20 мл изопропанола и 1 М NaCl, проходил при напряжении 20 В 50 минут

для очищения поверхности металла и повышения качества поверхности. Покрытия НС-ПОТ были выращены на полированной титановой подложке в органическом электролите, содержащем этиленгликоль, 1,5% мол. фторида аммония и 2,3% мол. воды, при напряжении 30 В и времени анодирования 40 мин. В первом случае образцы были получены с добавлением разной концентрации соли кобальта в электролит. Во-втором аморфные образцы НС-ПОТ были погружены в водный раствор 0,05 и 0,1 М $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ и выдерживались от 0,5 до 2 ч. Полученные образцы были отожжены при температуре 400°C в течении 1 часа со скоростью нагрева-охлаждения 1°C/мин в атмосфере воздуха.

Полученные образцы были исследованы с использованием сканирующего электронного микроскопа (СЭМ), проведен рентгенофазовый анализ и IPCE-спектроскопия. На рисунке 1 показаны результаты IPCE полученных Co-НС-ПОТ.

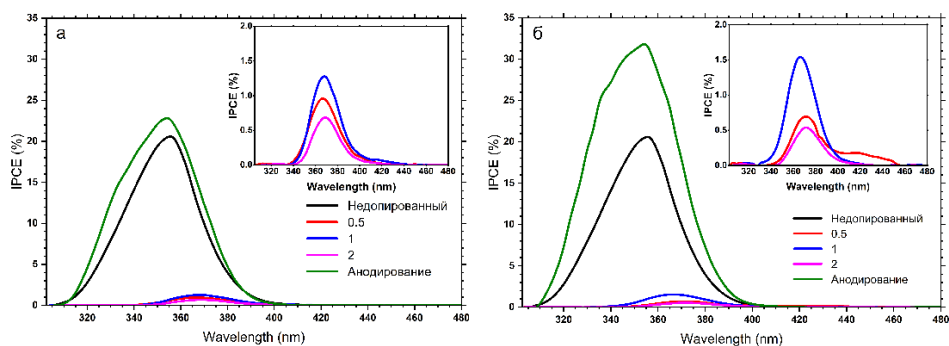


Рис. 1. Спектры IPCE наноструктурированного TiO_2 , которые были погружены в водный раствор с разным временем выдержки или анодированы с а) 0,05 М или б) 0,1 М $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$

Благодарности: Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках Программы развития Уральского федерального университета имени первого Президента России Б.Н. Ельцина в соответствии с программой стратегического академического лидерства "Приоритет-2030"

Литература:

- [1] Wan, Y et.al. // Journal of Materials Science. 2018. Т. 53. С. 9988–10000.
- [2] Hanaor, D.A.H. et.al. // Computational Mechanics. 2012. Т. 50. С. 185–194.
- [3] Ali, H. et.al. // Journal of Solid-State Electrochemistry. 2015. Т. 19. С. 3019–3026.
- [4] Venturini J. et al. // Applied Surface Science. 2019. Т. 464. С. 351–359.

Влияние лазерной обработки при синтезе композитов $\text{CuO}_x\text{-TiO}_2$ на их фотокаталитические свойства в реакции получения водорода

Реутова О.А., Фахрутдинова Е.Д., Харламова Т.С., Светличный В.А., Водянкина О.В.
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Томск, Россия
reutovaolesya@mail.ru

Использование невозобновляемых источников энергии приводит к необратимым экологическим и экономическим последствиям для человечества. Для решения этих проблем разрабатывают различные стратегии, включая использование возобновляемых источников энергии, например, солнечный свет. В свою очередь получение водорода, в качестве устойчивого, энергоемкого и экологически чистого соединения, может стать альтернативой невозобновляемым источникам энергии. Фотокатализ является перспективной технологией очистки окружающей среды и получения альтернативных источников энергии в более мягких условиях. Перспективным фотокатализатором является диоксид титана TiO_2 , благодаря его стабильности, нетоксичности, разумной стоимости и экологичности [1]. TiO_2 имеет ряд недостатков, включая большую запрещенную зону, быструю электронно-дырочную рекомбинацию и низкую квантовую эффективность в видимом диапазоне спектра. Увеличение кислородных вакансий TiO_2 , его допирование и создание гетероструктур являются основными путями повышения эффективности и расширения спектрального диапазона фотокатализаторов на основе TiO_2 . Высокодефектный «темный» TiO_2 уже много лет привлекает внимание исследователей из-за наличия различных типов кислородных вакансий, междоузельных ионов Ti^{3+} и Ti^{4+} [2]. Допирование темного TiO_2 переходными металлами (Co, Cu, Ni, Fe), с целью замены дорогостоящих благородных металлов (Pt, Pd, Au, Ag), способно к модифицированию зонной структуры TiO_2 , что приводит к расширению спектрального диапазона. Наночастицы меди CuO_x , способные легко изменять валентное состояние, являются многообещающими кандидатами для эффективного разделения носителей заряда и расширения спектрального диапазона. Ранее нами была разработана оригинальная методика получения темного TiO_2 методом импульсной лазерной абляции (ИЛА) в жидкости [3,4]. В настоящей работе мы использовали лазерные методы для получения темного TiO_2 , допированного наночастицами CuO_x и дополнительной обработкой, с целью повышения фотокаталитической (ФК) активности в реакции генерации водорода из водно-глицериновой смеси.

Образцы на основе темного TiO_2 , модифицированные наночастицами (НЧ) CuO_x , были синтезированы методом ИЛА мишеней Ti (99,5%) и Cu (99,5%) в дистиллированной воде с использованием Nd:YAG-лазера ($\lambda = 1064$ нм, $\tau = 7$ нс, $E_{\text{имп}} = 150$ мДж, $\nu = 20$ Гц). Вначале получали коллоидные растворы TiO_2 и CuO_x . Свежеприготовленные коллоиды смешивали в массовом соотношении Cu/Ti 0,25-5 масс.% Cu. Полученные смеси подвергали ультразвуковой обработке в течение 15 мин, затем высушивали на воздухе

УД-25

и прокаливали при $T=400^{\circ}\text{C}$. Часть смешанных растворов с содержанием НЧ CuO_x 0,5 и 1 масс.% дополнительно облучали сфокусированным лазерным излучением, затем высушивали и прокаливали при $T=400^{\circ}\text{C}$. Образцы характеризовались методами ПЭМ, РФА, УФ-видимой спектроскопии, РФЭС и электрофоретического рассеяния света. ФК активность материалов в реакции генерации H_2 исследована в присутствии водно-глицериновой смеси в качестве жертвенного агента при УФ и видимом светодиодном облучении ($\lambda_{\text{fl}} = 375 \text{ нм}$, $\lambda_{\text{fl}} = 410 \text{ нм}$).

Исследования ПЭМ, РФА и РФЭС показали, что в образцах на основе темного TiO_2 , с введением НЧ CuO_x до 5 мас. %, как с дополнительным облучением при синтезе, так и без, отдельные фазы Cu и ее оксидов не обнаруживаются. Добавление НЧ CuO_x не влияет на фазовый состав и размер кристаллитов исходного темного TiO_2 . Введение малого количества НЧ CuO_x приводит к возможным изменениям только в приповерхностном слое темного TiO_2 , практически не влияя на параметры кристаллической решетки. Лазерная обработка смешанных коллоидов приводит к уменьшению размера частиц и увеличению поверхностной концентрации CuO_x в образующихся материалах. НЧ допанта были равномерно распределены в образцах в виде кластеров CuO_x преимущественно в степени окисления Cu^{1+} , что согласуется с результатами РФЭС и электрокинетическими исследованиями поверхности. Спектры поглощения показали, что введение НЧ CuO_x до 1 масс.% не влияет на край полосы поглощения темного TiO_2 , немного сдвигая его в видимую область. Увеличение содержания CuO_x меняет наклон полосы поглощения, связано с формированием более крупных кластеров на поверхности темного TiO_2 . Лазерная обработка размывает край полосы поглощения облученного темного TiO_2 и представляет более расширенное поглощение в видимой области. ФК активность допированных НЧ CuO_x в реакции генерации H_2 из водных растворов глицерина при облучении УФ излучением диодов с $\lambda = 375 \text{ нм}$ увеличивается в 12 раз по сравнению с активностью темного TiO_2 . А дополнительная лазерная обработка при синтезе смешанного коллоида приводит к дополнительному увеличению ФК активности модифицированных материалов, под УФ и видимым излучением за счет увеличения количества кластеров CuO_x и развития межфазных взаимодействий.

Благодарности: Работа была поддержана грантом РФФИ № 19-73-30026, <https://rscf.ru/project/19-73-30026/>

Литература:

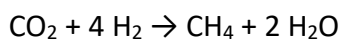
- [1] Ismael M. // Fuel. 2021. V.303. P. 121207.
- [2] Chen X., Liu L., Yu P.Y., Mao S.S. // Science. 2011. V.331. P.746.
- [3] Fakhruddinova E.D, Shabalina A.V, Gerasimova M.A., Nemoynkina A.L., Vodyankina O.V., Svetlichnyi V.A. // Materials. 2020. V.13. P. 2054.
- [4] Fakhruddinova E.D, Reutova O.A., Kharlamova T.S., Vodyankina O.V., Svetlichnyi V.A. // Materials. 2022. V.15. P 7413.

Стекловолоконистые катализаторы метанирования CO₂

Сукнёв А.П., Ларина Т.В., Деревщиков В.С., Бальжинимаев Б.С.

*Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия**suknev@catalysis.ru*

Поиск эффективных способов улавливания и переработки углекислого газа привлекает все большее внимание исследователей в связи с проблемой влияния парникового эффекта на глобальный климат. «Энергия в газ» («Power to Gas» англ.) – это перспективный подход, заключающийся в использовании солнечной и/или ветровой энергии для электролиза воды и получения H₂. Одним из вариантов безопасного хранения возобновляемой энергии является преобразование CO₂ в CH₄ с использованием получаемого H₂ по реакции Сабатье, протекающей на катализаторах, содержащих различные переходные (Ni, Co, Fe) и благородные (Ru, Rh, Pd) металлы [1]:



Перспективными носителями для таких катализаторов, обеспечивающими их термическую стабильность, химическую инертность и устойчивость к дезактивации, могут быть силикатные стекловолоконистые материалы. Катализаторы на основе таких материалов показали высокие значения активности и селективности в ряде каталитических реакций (глубокое окисление углеводородов, селективное гидрирование ацетилена, деструкция хлорорганики, очистка промышленных газов от ЛОС и т.п.) [2].

Для синтеза образцов использовали термически устойчивую цирконий-силикатную стеклоткань (КС-151-ЛА). Никель наносили из водных растворов нитрата никеля различной концентрации с последующим отжимом ткани на валках. При этом одну серию никелевых образцов готовили более традиционным методом (последовательная сушка при 25 и 100°C и далее прокалка при 350°C), а другую – по методике, описанной в [3] (ионный обмен при 4°C и сразу прокалка при 350°C). Согласно данным ЭСДО, образцы содержат катионы Ni²⁺ как в октаэдрической, так и в тетраэдрической кислородной координации, стабилизированные в объёме стекловолокна. Кроме того, по второй методике были приготовлены Co-, Ru- и Pt-содержащие стекловолоконистые образцы из растворов нитрата кобальта, хлорида рутения и хлорида тетрааммиаката платины, соответственно. Полученные катализаторы испытывали в метанировании CO₂ (линейный нагрев в смеси 16%H₂+4%CO₂+Ar + изотермические ресурсные испытания) с масс-спектрометрическим анализом реакционной смеси. Перед началом испытаний образцы восстанавливали в токе H₂ при 350°C в течение 1 ч. В качестве образца сравнения использовали промышленный катализатор НИАП-07.

На образцах с максимальным содержанием никеля (~0.33 вес.%) при нагреве в реакционной смеси выше ~300°C наблюдали восстановление CO₂ до метана, тогда как выше ~500°C начиналась углекислотная конверсия метана с образованием СО (Рис.1А).

УД-26

Характер протекания реакции слабо зависел от методики синтеза, тем не менее, образец, приготовленный без промежуточной сушки, был немного активнее. В длительных испытаниях при 450°C этот образец стабильно работал без снижения активности. При трёхкратном снижении содержания никеля характер протекания реакции не менялся, лишь метана образовывалось меньше и при более высокой температуре. Однако, на образце с минимальным содержанием никеля (~0.02 вес.%), помимо снижения общей активности, наблюдали падение конверсии CO₂ и H₂ выше ~550°C, что может быть обусловлено паровой конверсией метана.

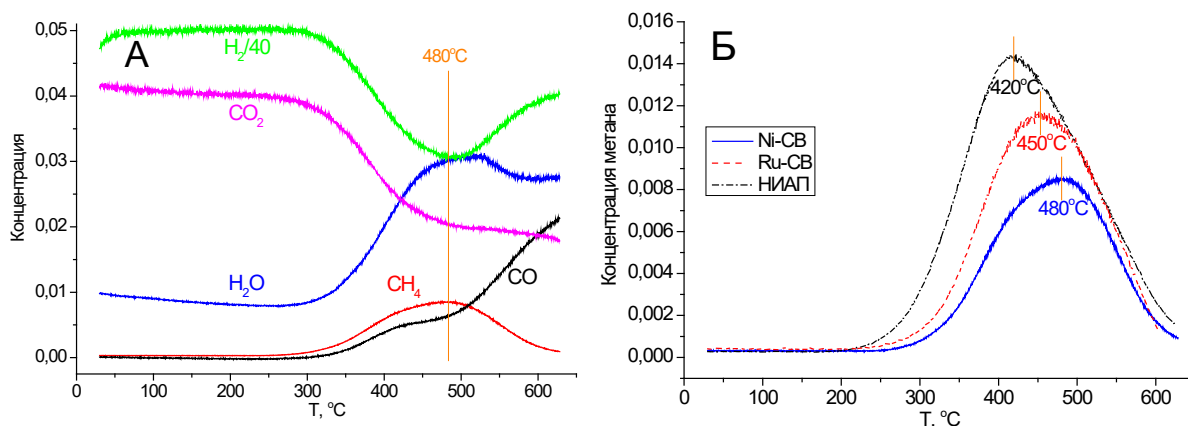


Рис. 1. (А) Нагрев (5К/мин) никелевого стекловолоконистого образца (~0.33%Ni) в реакционной смеси. (Б) Сопоставление количеств образующегося метана для промышленного и стекловолоконистых (СВ) образцов.

Испытание остальных образцов показало, что на Pt-содержащем образце в основном протекает не селективная реакция метанирования, а неполное восстановление CO₂ с образованием СО. На Со-содержащем образце реакция при нагреве протекала примерно так же, как на никелевом, однако с заметно меньшей активностью и селективностью по метану. Наконец, Ru-содержащий стекловолоконистый образец оказался активнее и селективнее никелевого образца благодаря меньшему вкладу углекислотной конверсии метана в области высоких температур. Таким образом, по своим каталитическим свойствам он вполне сопоставим с промышленным образцом НИАП-07 (Рис.1Б).

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства Науки и Высшего Образования РФ, проект АААА-А21-121011390054-1 (0239-2021-0010).

Литература:

- [1] Frontera P., Macario A., Ferraro M., Antonucci P. // Catalysts. 2017. V.7(2). 59.
- [2] Бальжинимаев Б.С. // Успехи Химии. 2020. Т.89(11). С. 1184-1203.
- [3] Gulyaeva Yu.K., Kaichev V.V., Zaikovskii V.I., Suknev A.P., Bal'zhinimaev B.S. // Applied Catalysis A: General. 2015. V.506. P. 197-205.

Определение гидравлических характеристик катализатора орто-пара конверсии

Крикунова М.П., Кротов А.С., Самохвалов Я.В., Полянский Н.Н.

Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана,
2-я Бауманская ул., д.5, стр.1, Москва, 105005, Россия
krikunova.margarita.p@gmail.com

Процесс перехода на водородную энергетику связан с проблемой транспортировки водорода, одним из способов решения которой является перевозка водорода в сжиженном состоянии. В связи с этим, актуальным становится разработка технологических решений, позволяющих создавать эффективные и безопасные установки ожижения водорода.

Главной особенностью ожижения водорода по сравнению с ожижением других газов является необходимость в проведении орто-пара конверсии производственного потока водорода для долгосрочного хранения сжиженного продукта. На рисунке 1 представлена кривая распределения доли параводорода в зависимости от температуры.

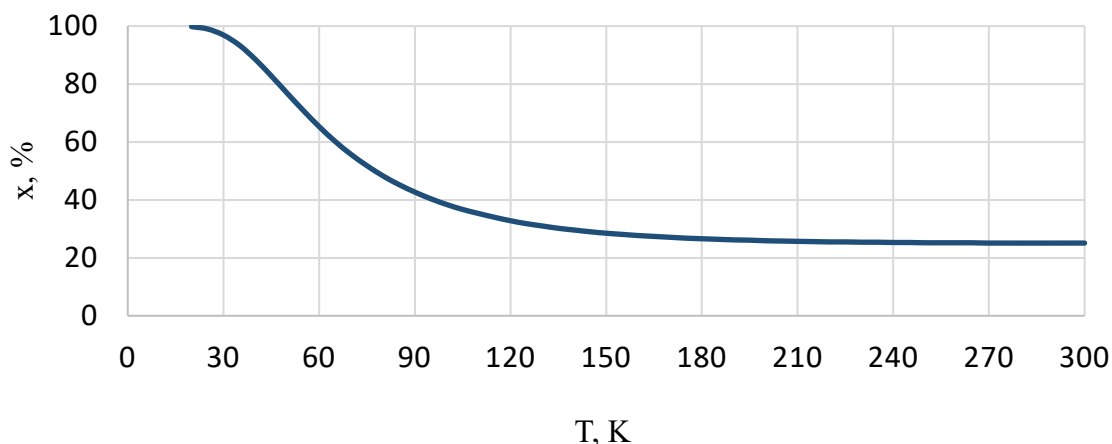


Рис.1. Зависимость равновесной доли параводорода от температуры

Переход водорода из орто в параформу сопровождается выделением значительного количества теплоты. При этом, в газообразном водороде самопроизвольная конверсия при понижении температуры происходит годами, а в жидком водороде меньше чем за 7 дней достигается 69% параводорода, в процессе чего 50% криопродукта переходит в газообразное состояние (рисунок 2). Поэтому в процессе ожижения используют вынужденную конверсию, которую проводят путем пропускания водорода через катализаторы на различных температурах.

По характеру проведения различают три основных вида орто-пара конверсии – конверсия без отвода теплоты (адиабатная), конверсия с отводом теплоты при постоянной температуре (изотермическая), конверсия с отводом теплоты в процессе охлаждения (политермическая). Наиболее энергоэффективным видом конверсии

УД-27

является политермическая конверсия, но в настоящее время применяют все 3 типа из-за различных конструктивных особенностей.

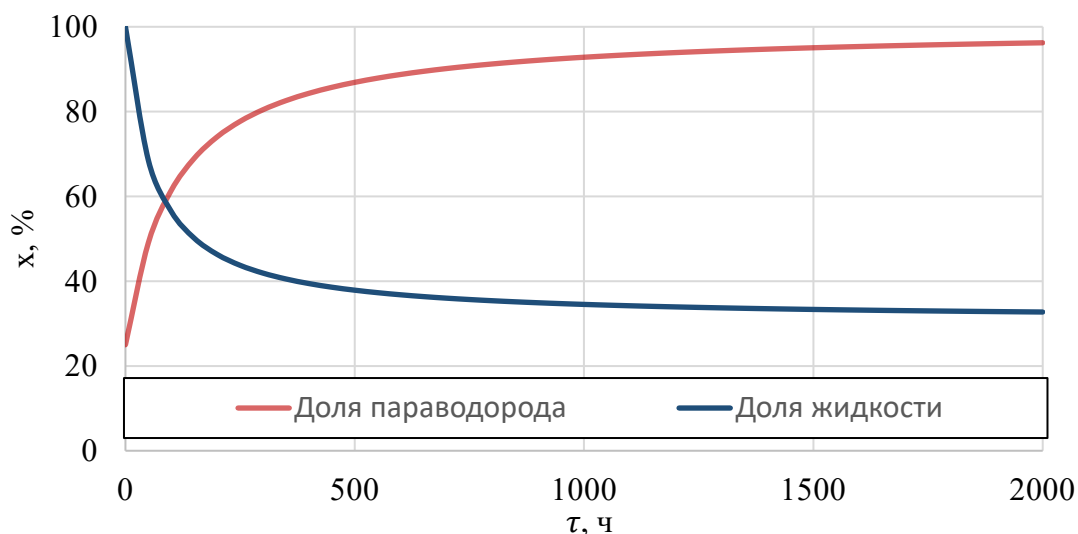


Рис. 2. Зависимость доли параводорода и жидкого водорода от времени простоя водорода, охлажденного без проведения орто-пара конверсии

В циклах ожижения водорода происходит охлаждение и параллельная орто-параконверсия продукционного потока водорода высокого давления и его последующее дросселирование до давления хранения. Давление перед дросселем напрямую влияет на долю жидкости после дросселирования. Для определения давления перед дросселем необходимо учесть гидросопротивление всех участков, через которые проходит поток водорода, в том числе и конверторы. Гидросопротивление конвертора зависит от типа и формы конвертора, формы катализатора, скорости потока, параметров температуры и давления. При проектировании установки ожижения водорода необходимо предварительно определить гидрохарактеристики катализатора.

В рамках работы НТИ был разработан стенд и проведены испытания для катализаторов ИК-5-1М и ИК-5-4М с целью выявления наиболее подходящей зависимости [1-4] для прогнозирования гидрпотерь через катализаторы и подбора необходимых коэффициентов.

Литература:

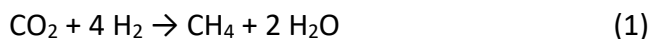
- [1] Леонтьев Н. Е. Основы теории фильтрации. – 2017.
- [2] Park J. H., Kim E., Park H. S. Experimental Investigation of the Effect of Particle Shape on Frictional Pressure drop in Particulate Debris Bed. – 2014.
- [3] Erdim E., Akgiray Ö., Demir İ. A revisit of pressure drop-flow rate correlations for packed beds of spheres //Powder technology. – 2015. – Т. 283. – С. 488-504.
- [4] Park J. et al. Catalyst filled heat exchanger for hydrogen liquefaction //International Journal of Heat and Mass Transfer. – 2021. – Т. 170. – С. 121007.

Синтез и исследование Ni/Y₂O₃ катализаторов метанирования CO₂, промотированных CeO₂

Маколкин Н.В., Сукнев А.П., Деревщиков В.С.
Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия
makolkin@catalysis.ru

Рост концентрации CO₂ в атмосфере вызывает повышение температуры Земли из-за парникового эффекта. Среди способов решения этой проблемы многообещающим направлением может стать переработка CO₂ в ценные химические энергоносители, позволяющие хранить, транспортировать и запастись энергией от возобновляемых источников [1]. Метанирование CO₂ рассматривается в качестве перспективного метода утилизации CO₂ и хранения водорода в виде синтетического природного газа.

Процесс метанирования проводят на гетерогенных никелевых и рутениевых катализаторах по реакции:



Катализатор, состоящий из металлического никеля, нанесенного на оксид иттрия, является новой и перспективной каталитической системой для метанирования CO₂ [2]. Важной особенностью Ni/Y₂O₃ катализаторов является их высокая температурная стабильность и относительно умеренная каталитическая активность в реакции метанирования. Внесение оксида церия в состав данных катализаторов может привести к повышению их каталитической активности и селективности по целевому продукту – метану [3,].

Целью данной работы являлась разработка активных никель-иттриевых катализаторов, промотированных церием для эффективной конверсии CO₂ в метан.

Катализаторы были приготовлены методом совместного термического разложения смеси нитратов никеля, иттрия и церия. По данным элементного анализа содержание никеля в синтезированных образцах составило ≈ 20 мас.%. С использованием набора аналитических методов (РФА, азотная порометрия, СЭМ) изучены текстурные, структурные свойства катализаторов. Определение каталитической активности катализаторов в реакции метанирования диоксида углерода проводили в проточном реакторе в термопрограммируемом режиме. Концентрации реагентов и продуктов на выходе из реактора определяли масс-спектрометрическим методом. В качестве образца сравнения использовали промышленный катализатор метанирования НИАП-07, содержащий 28 мас.% Ni.

Установлено, что с увеличением содержания церия в катализаторе с 5% до 20 мас.% на 16°C снижается температура достижения конверсии 50% по метану, а также на 21°C уменьшается температура достижения максимума концентрации метана. Следует отметить, что снижение температуры метанирования приводит к увеличению выхода CH₄ в соответствии с термодинамикой процесса (Рис. 1).

УД-28

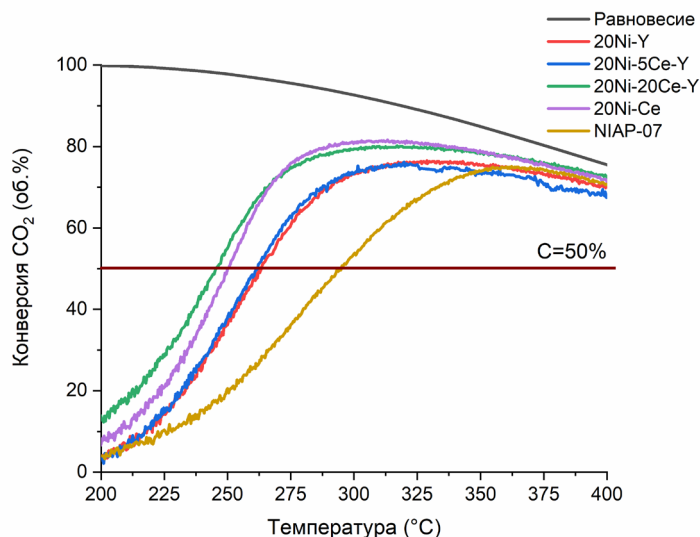


Рис. 1. Зависимость концентраций CH₄ от температуры при метанировании на никель-иттриевых и никель-церий-иттриевых образцах в смеси 16.8%H₂+4%CO₂+Ar.

В рамках проведенной работы установлено, что катализаторы 20%Ni-20%Ce-Y и 20%Ni-Ce обладали близкой каталитической активностью, существенно превосходящей каталитическую активность иттриевого катализатора 20%Ni-Y и коммерческого катализатора НИАП-07. Следует отметить, что НИАП-07 содержит значительно большее количество активного компонента (Ni) по сравнению с 20%Ni-20%Ce-Y и 20%Ni-Ce. Максимальный выход метана для 20%Ni-20%Ce-Y составил 80,1% при T=295°C.

Полученный результат показывает перспективность подхода к промотированию Ni/Y₂O₃ катализаторов оксидом церия, закладывая основу для дальнейших исследований в этом направлении, в частности для исследования термостабильности 20%Ni-20%Ce-Y катализатора.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011390054-1 (0239-2021-0010)).

Литература:

- [1] Climate Change: Atmospheric Carbon Dioxide | NOAA Climate.gov. <https://www.climate.gov/news-features/understanding-climate/climate-change-atmospheric-carbon-dioxide> (accessed 2023-08-11).
- [2] Italiano, C.; et al. // Appl. Catal., B. 2020. V. 264. P. 118494.
- [3] Strucks, P.; et al. // Chemie Ing. Tech. 2021. V. 93. P. 1526–1536.

Наноструктурированный Ru-катализатор на основе нанотрубок галлуазита для гидродеоксигенации гваякола: оценка влияния кислотного деалюминирования на маршруты и механизм превращения

Глотов А.П.¹, Вутолкина А.В.^{1,2}, Засыпалов Г.О.¹, Абрамов Е.С.¹, Винокуров В.А.¹

1 – РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина, Москва, Россия

2 – МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

glotov.a@gubkin.ru

Преобразование компонентов лигноцеллюлозной бионефти в ходе гидродеоксигенации (ГДО) в органические продукты с высокой добавленной стоимостью сталкивается с серьезными проблемами, вызванными отсутствием активных и стабильных катализаторов. В качестве носителя для катализаторов особый интерес представляют природные алюмосиликатные нанотрубки галлуазита (ГНТ) [1]. Однако, низкая кислотность ГНТ (0,1-0,2 ммоль/г) может ограничить их использование в ГДО. Одним из перспективных способов улучшения кислотных свойств и текстурных характеристик ГНТ может стать их селективное кислотное деалюминирование.

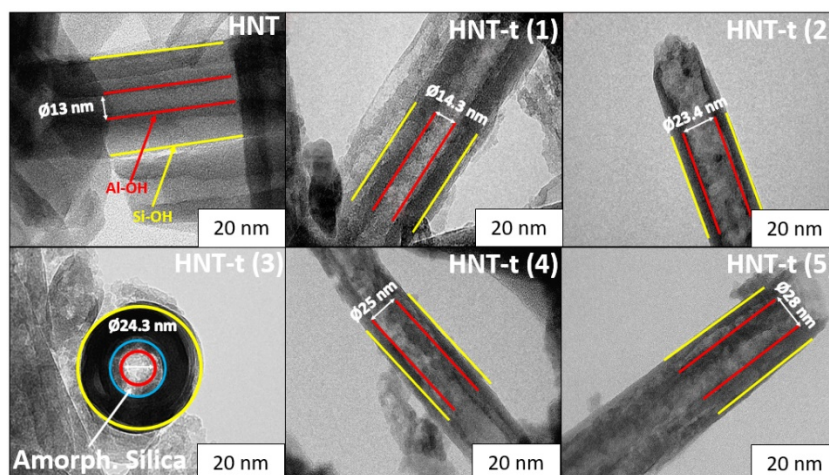


Рисунок 1. ПЭМ изображения исходного (HNT) и деалюминированных образцов галлуазита (HNT-t (1-5)). Условия деалюминирования: 65 °С, 6-24 ч, 2М H₂SO₄

В настоящей работе исследовано влияние кислотного деалюминирования раствором H₂SO₄ (2М) исходных ГНТ на их физико-химические свойства. Установлено, что обработка галлуазита кислотой способствует увеличению диаметра внутренней полости нанотрубок с 13 до 28 нм, удельной площади поверхности с 60 до 154 м²/г и кислотности с 0,131 до 0,343 ммоль/г. Методом ИК-пиридина установлено, что селективное деалюминирование ГНТ приводит к увеличению концентрации кислотных центров Бренстеда с 15 до 32 мкмоль/г

Были синтезированы Ru-катализаторы на основе исходных и деалюминированных ГНТ. Каталитическую активность исследовали в ГДО гваякола в реакторах периодического действия в диапазоне температур 120-180 °С, давлении H₂ – 3 МПа, мольном соотношении гваякол/Ru = 200, в качестве растворителя использовали воду.

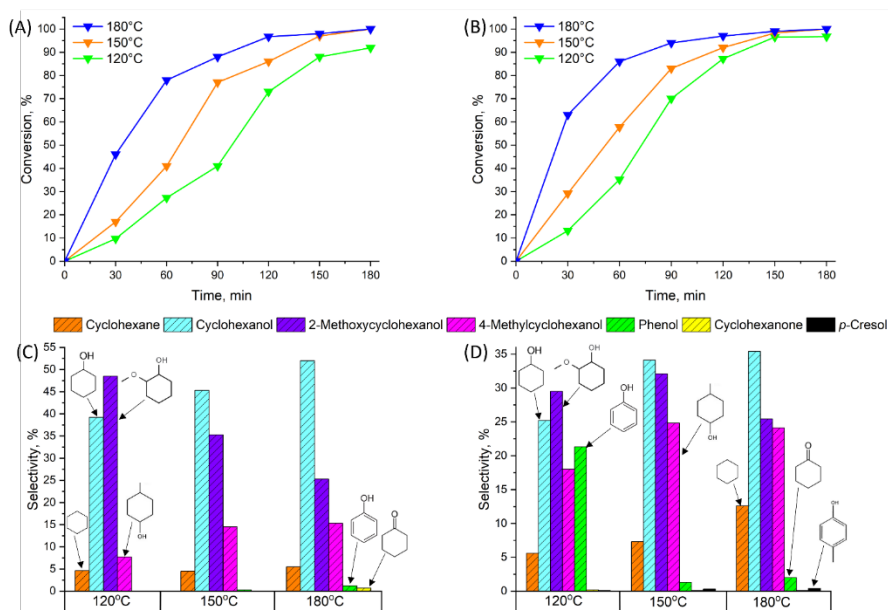


Рисунок 2. Кинетика/селективность образования продуктов ГДО гваякола на катализаторах Ru/ГНТ (А, С) и Ru/ГНТ-т (В, D). Условия: 2,4 ммоль гваякола, 60 мг катализатора, 2,7 мл воды.

Установлено, что образец катализатора на основе деалюминированных ГНТ проявил большую активность ($\text{TOF} = 211 \text{ ч}^{-1}$) в ГДО гваякола по сравнению аналогом на основе исходных ГНТ ($\text{TOF} = 95 \text{ ч}^{-1}$). Помимо полного превращения гваякола в исследуемом диапазоне температур и времени реакции, образец катализатора Ru/ГНТ-т показал повышенную избирательность по продуктам полной ГДО – циклогексану (селективность – 14%). На основании распределения продуктов реакции каталитических испытаний и экспериментов без активной металлической фазы были предложены маршруты и механизм протекания ГДО в присутствии наноструктурированных катализаторов.

Благодарности: Работа выполнена при поддержке РФФ (Проект № 19-79-10016, <https://rscf.ru/project/19-79-10016/>).

Литература:

[1] Glotov, A.; Vutolkina, A.; Pimerzin, A.; Vinokurov, V.; Lvov, Y. Clay Nanotube-Metal Core/Shell Catalysts for Hydroprocesses. *Chemical Society Reviews* 2021, 50, 9240–9277.

Оптимизация параметров приготовления Ni-Mo/ZSM-23 катализаторов процесса гидродеоксигенации смеси жирных кислот

Ковалевская К.С., Кукушкин Р.Г., Заикина О.О., Яковлев В.А.

Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

shinkevich@catalysis.ru

Широкое использование ископаемого топлива является основной причиной энергетических и экологических проблем [1]. Потенциальным решением может быть замена их на топлива, получаемые из биомассы, в частности, из растительных масел. Одним из подходов получения биотоплив является гидродеоксигенация (ГДО) растительных липидов, которая позволяет удалять кислород из жирных кислот с получением линейных углеводородов.

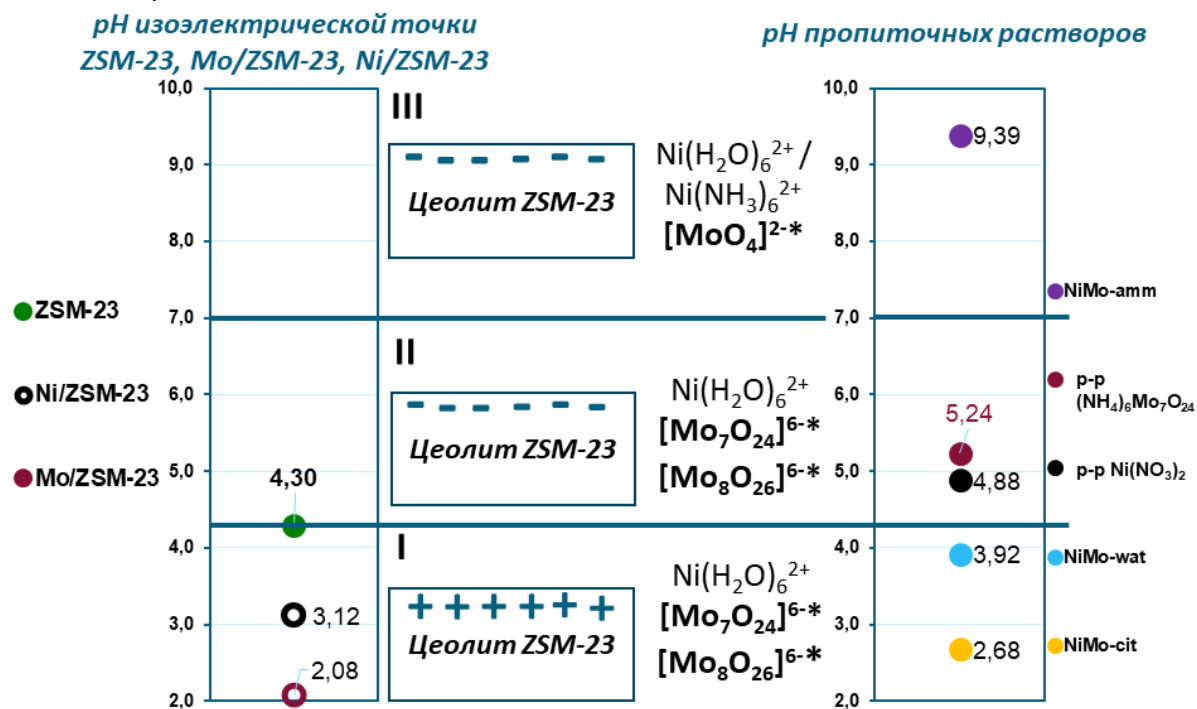
Типичными каталитическими системами для стадии ГДО являются катализаторы на основе благородных металлов, а также сульфидированные на основе молибдена и никеля. Однако они имеют свои недостатки. Использование в качестве носителей цеолитов позволяет перерабатывать молекулы жирных кислот за счет их текстурных характеристик, и получать компоненты топлив с улучшенными свойствами (температура замерзания, цетановое число) за счет наличия кислотных центров, на которых может протекать стадия гидроизомеризации. На настоящий момент актуально исследование никельсодержащих катализаторов на цеолитах для процесса гидрооблагораживания растительных липидов [2]. Одним из подходов к приготовлению данных катализаторов является пропитка по влагеёмкости, однако исследований влияния методики приготовления на активность катализаторов в данном процессе в литературе еще описано не было.

Было приготовлено 5 образцов, для которых варьировался метод нанесения – порядок нанесения металлов при последовательном нанесении, нанесение из совместных водного, цитратного и аммиачного растворов. Для катализаторов, приготовленных из аммиачного пропиточного раствора, также варьировался pH раствора. Образцы исследовались в процессе гидропереработки смеси жирных кислот в проточном реакторе при 300 °С при давлении 2,5 МПа в течение 10 часов. Катализаторы были исследованы методами ТПВ, UV-Vis спектроскопии, РФА и ТПД-NH₃.

Было показано, что катализатор, приготовленный из аммиачного совместного раствора, является самым активным и стабильным из всех образцов. По данным UV-Vis спектроскопии, данный катализатор отличается наименьшим размером как никелевых, так и молибденовых частиц. Такое поведение катализатора связано с тем, что аммиачный пропиточный раствор, в отличие от всех остальных, имел pH больше 7 (Рис.1). Это способствовало образованию мономолибдата [MoO₄]²⁻, который более прочно связывается с поверхностью носителя, восстанавливается при больших температурах и образует более мелкие частицы, по сравнению с полимолибдатами,

УД-30

которые образуются в пропиточных растворах при кислых pH. Увеличение pH аммиачного пропиточного раствора приводит к увеличению активности и стабильности катализатора.



* - K. Al-Dalama, A. Stanislaus, *Thermochim Acta* 520 (2011) 67–74.

Рис. 1. Диаграмма состояния ионов металлов в растворе и поверхности цеолита ZSM-23

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке ЦНТИ «Водород как основа низкоуглеродной энергетики».

Литература:

- [1] G. Petropoulos, J. Zafeiropoulos, E. Kordouli, A. Lycourghiotis, C. Kordulis, K. Bourikas // *Energies*, 2023, V.16, P. 4333.
- [2] P.M. Yeletsky, R.G. Kukushkin, V.A. Yakovlev, B.H. Chen // *Fuel*, 2020, V.278.

Дисперсные катализаторы на основе сульфидов переходных металлов для гидропревращения гетероатомных соединений бионефти в присутствии воды как источника *in situ* водорода

Вутолкина А.В., Байгильдин И.Г., Изергина Е.А.
МГУ имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия
annavutolkina@mail.ru

Привлекательной альтернативой традиционным углеводородам может служить биомасса – возобновляемое сырье органического происхождения. Вовлечение такого сырья в переработку с получением продуктов с высокой добавленной стоимостью – биорефайнинг – может рассматриваться не только как способ ресурсосбережения, но и как одна из ключевых составляющих экономики замкнутого цикла. Среди большого разнообразия биомассы наиболее предпочтительна лигноцеллюлозная – отходы сельскохозяйственной, деревообрабатывающей, целлюлозно-бумажной промышленности, прежде всего, по причине отсутствия конкуренции с пищевым сектором экономики.

Образующиеся при термическом или термо-каталитическом ожигении биомассы жидкие продукты – бионефть – представляют собой смесь углеводородов, воды и кокса, что делает невозможным их использование в качестве компонентов товарных топлив и обуславливает необходимость стадии каталитического облагораживания, которой предшествует подготовка сырья с целью его обезвоживания и снижения содержания гетероатомных соединений. Для повышения доли бионефти в общей структуре сырья НПЗ необходимо создание технологических решений, которые позволят проводить переработку обводненного сырья, и, прежде всего, катализаторов таких процессов.

Одним из подходов к переработке обводненного сырья может стать активация воды путем ее вовлечения в реакцию водяного газа с монооксидом углерода и образованием водорода *in situ*, который расходуется на превращение гетероатомных соединений [1-3]. Катализаторами такого совмещенного процесса удаления воды-гидрооблагораживания могут быть системы без носителя, активный компонент которых распределен в реакционной среде [1-3]. Дисперсные катализаторы характеризуются высоким содержанием активной фазы, а отсутствие носителя исключает влияние диффузионных ограничений и процессов массопереноса в случае превращения стерически-затрудненных молекул сырья. Протекание реакции на одних и тех же активных центрах обеспечит контакт реагентов, а, значит, и эффективное превращение молекул сырья в нафтеновые и нафтеноароматические углеводороды.

В рамках данной работы проведено исследование особенностей гидродеоксигенации модельного сырья, содержащего химические структурные элементы компонентов бионефти лигноцеллюлозного происхождения, в условиях реакции водяного газа с применением сульфидных катализаторов без носителя,

УД-31

полученных разложением маслорастворимых предшественников активного компонента *in situ* в присутствии субстрата и элементарной серы (прекурсор сульфидирующего агента) в диапазоне температур 340-420 °С. Изучены закономерности процесса, учитывающие влияние воды, источника водорода, состава синтез-газа, давления СО, температуры и времени, и на основании фундаментальных знаний о химизме реакций предложены маршруты и механизм превращения фенола.

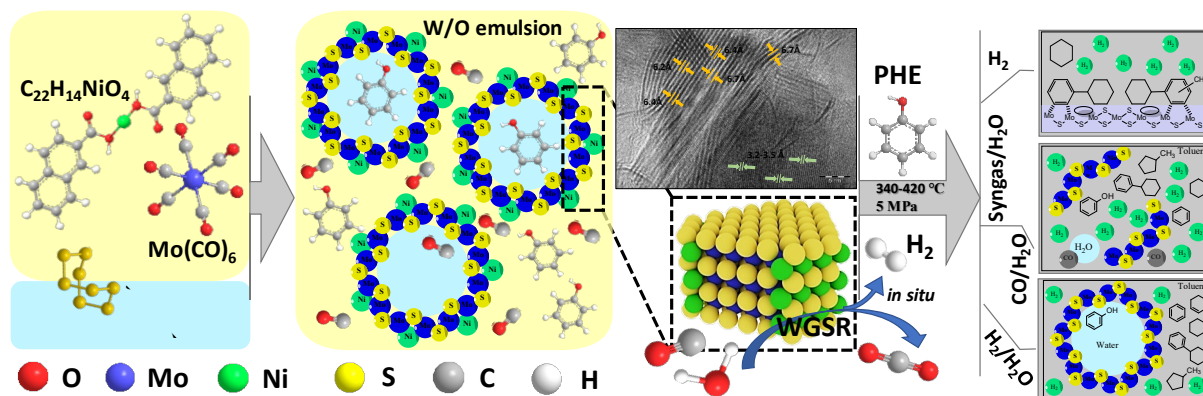


Рис. 1. Схема формирования частиц активного компонента и микрография ПЭМ Ni-Мо-сульфидного катализатора без носителя, полученного из маслорастворимых прекурсоров, диспергированных в водно-масляной эмульсии, с использованием серы в качестве предшественника сульфидирующего агента, и состав продуктов превращения фенола в зависимости от источника водорода

По результатам комплексного исследования установлены основные факторы, которые необходимо учитывать при трансформации соединений фенольного ряда в двухфазных системах, в том числе в условиях реакции водяного газа. Показано, что оптимальное мольное соотношение $\text{CO}:\text{H}_2\text{O}=1,2-1,8$ предпочтительно достигать путем регулирования давления СО, а не содержания воды в системе, доля которой не должна превышать 30-40%мас. Установлено, что в отличие от процесса, осуществляемого в углеводородной среде, в условиях реакции водяного газа изомеризация циклогексена и его взаимодействие с фенолом с образованием бициклических углеводородов наиболее предпочтительный маршрут превращения, чем гидрирование, а его реализация становится возможной благодаря повышенному содержанию ионов гидроксония за счет растворения сероводорода в водной фазе.

Благодарности: Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-79-10140, <https://rscf.ru/project/21-79-10140/>.

Литература:

- [1] Vutolkina A.V., Baygildin I.G., Glotov A.P., Cherednichenko K.A., Maksimov A.L., Karakhanov E.A. // Applied Catalysis B: Environmental. 2021. V. 282. № 119616.
- [2] Vutolkina A.V., Glotov A.P., Baygildin I.G., Akopyan A.V., Talanova M. Yu., Terenina M.V., Maximov A.L., Karakhanov E.A. // Pure and Applied Chemistry. 2020. V. 92. № 6. P. 949-966.
- [3] Vutolkina A.V., Baigildin I.G., Glotov A.P., Pimerzin Al A., Akopyan A.V., Maximov A.L., Karakhanov E.A. // Applied Catalysis B: Environmental. 2022. V. 312. № 121403.

Низкотемпературная паровая конверсия пропана для получения метан-водородных смесей

Урлуков А.С.^{1,2}, Усков С.И.¹, Гаркуль И.А.³, Потемкин Д.И.¹, Филатов Е.Ю.³,
Снытников П.В.¹

1 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

2 – Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

3 – Институт неорганической химии СО РАН, Новосибирск, Россия

aurlukov@mail.ru

Реакция паровой конверсии пропана при низких температурах (200-400 °С) в основном приводит к образованию водорода, диоксида углерода и метана. Образование метана при низких температурах выгодно для эффективной утилизации попутного нефтяного газа (ПНГ): возможно получать смеси, обогащенные метаном, для их использования в качестве топлива для выработки тепла и электричества непосредственно на месторождении [1]. Кроме того, пропан является оптимальным источником для получения водорода, так как исходный пропан легко сжижается при нормальной температуре и относительно невысоком давлении, что облегчает его хранение и транспортировку [2]. В данной работе были исследованы свойства родий-содержащих катализаторов в реакции паровой конверсии модельного ПНГ, содержащего пропан в избытке метана, для получения топливных смесей, обогащенных метаном, а также были исследованы биметаллические родий-медные и родий-цинковые катализаторы в реакции паровой конверсии пропана при низких температурах (300-500 °С) для получения смесей с высоким содержанием водорода.

Ряд Rh-катализаторов был приготовлен методом сорбционно-гидролитического осаждения [3]. В качестве носителей использовали $\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$, $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ и $\text{Ce}_{0,4}\text{Zr}_{0,5}\text{Y}_{0,05}\text{La}_{0,05}\text{O}_2$. Свойства полученных катализаторов исследовали в паровой конверсии модельного ПНГ при температурах 200-400 °С и скорости потока реагентов 2500 ч⁻¹. Катализаторы были стабильны и обеспечивали полную конверсию C₂₊-углеводородов в CH₄, CO₂ и H₂ при T = 320-350 °С. Кроме того, при паровой конверсии пропан-метановой смеси увеличивается концентрация этана в смеси на выходе из реактора в области низких температур (200-300 °С). Этан образуется в результате параллельной реакции гидрогенолиза пропана. Этан имеет более высокую теплотворную способность, чем метан и водород, и может компенсировать негативное влияние разбавления углекислым газом на характеристики топливной смеси.

Биметаллические Cu-Rh и Zn-Rh катализаторы были получены нанесением оксалатных комплексов $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_2\{(\mu\text{-Ox})\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Ox}\}_2]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (M = Cu, Zn) на оксид $\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$ с последующим термолизом в атмосфере водорода. Свойства полученных биметаллических катализаторов исследовали в паровой конверсии модельного пропан-аргоновой смеси при температурах 300-500 °С и скоростях потока реагентов

УД-32

10 000 – 40 000 ч⁻¹. Катализаторы обеспечивали полную конверсию пропана в CH₄, CO₂ и H₂ при T = 400-420 °С. Кроме того, при использовании биметаллических катализаторов селективность реакции по водороду выше (рис. 1), чем в случае использования монометаллического родиевого катализатора с большим содержанием родия: удается достичь более высокую концентрацию водорода, в то время как концентрация метана на выходе из реактора уменьшается.

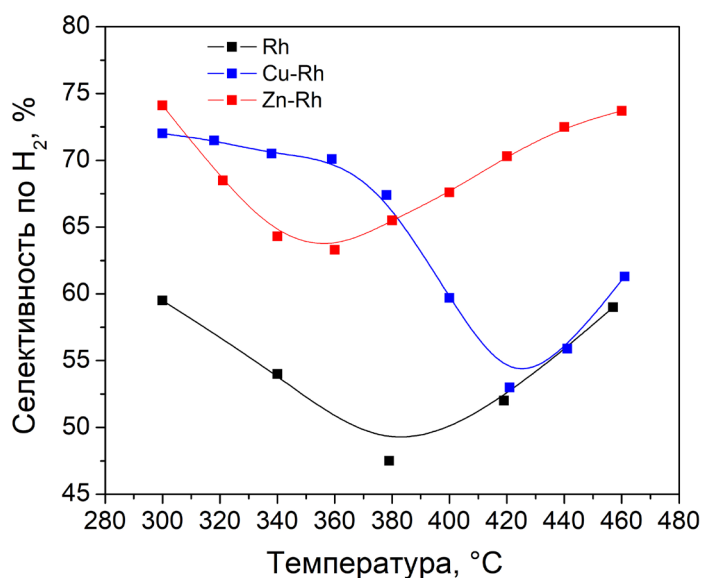


Рис. 1. Зависимость селективности по водороду в реакции паровой конверсии пропана от температуры на биметаллических Cu-Rh и Zn-Rh катализаторах и монометаллическом Rh катализаторе. Условия: 1 атм, GHSV = 40 000 ч⁻¹

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект № 21-73-20203.

Литература:

- [1] Uskov S.I., Potemkin D.I., Shigarov A.B., Snytnikov P.V., Kirillov V.A., Sobyenin V.A. // Chemical Engineering Journal. 2019. V.368. P.533-540.
- [2] Alike Kokka, Athanasia Katsoni, Ioannis V. Yentekakis, Paraskevi Panagiotopoulou // International Journal of Hydrogen Energy. 2020. V.45, P.14849-14866.
- [3] Shoynkhorova T.B., Simonov P.A., Potemkin D.I., Snytnikov P.V., Belyaev V.D., Ishchenko A.V., Svintsitskiy D.A., Sobyenin V.A. // Applied Catalysis B: Environmental. 2018. V.237. P.237-244.

Катализатор на основе цеолита типа MFI, синтезированный из природных нанотрубок галлуазита, для гидродеоксигенации гваякола

Ставицкая А.В., Засыпалов Г.О., Чередниченко К.А., Винокуров В.А., Глотов А.П.

РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина, Москва, Россия

stavitsko@mail.ru

В условиях истощения запасов традиционных энергоносителей перспективным представляется использование альтернативного углеродсодержащего сырья. Бионефть, полученная при пиролизе лигноцеллюлозной биомассы, является наиболее подходящим вариантом. Однако, ввиду высокого содержания кислорода, бионефть не может быть использована напрямую в качестве моторного топлива. Применение селективных катализаторов в процессе гидродеоксигенации (ГДО) бионефти позволяет получать ценные мономеры и компоненты моторных топлив.

В ходе анализа литературных данных установлено, что наибольший интерес представляют нанесенные катализаторы ГДО на основе благородных металлов [1]. Наибольшую активность проявляют каталитические системы на основе цеолита типа MFI (ZSM-5). Однако, высокая кислотность молекулярных сит провоцирует протекание побочных реакций крекинга и изомеризации, а стерические ограничения, обусловленные малым диаметром пор, приводят к ускоренной дезактивации катализатора. Использование природных алюмосиликатов, в частности галлуазита, в качестве прекурсора оксидов кремния и алюминия позволяет заметно улучшить текстурные и кислотные характеристики синтезируемых катализаторов. Формирование мезо-пор способствует улучшенному массопереносу молекул, входящих в состав бионефти [2]. Кроме того, использование доступного природного минерала галлуазита позволяет заметно снизить себестоимость производства катализатора ГДО.

В данной работе синтезированы Ru-содержащие катализаторы на основе цеолита типа MFI, приготовленного бестемплатным и темплатным методами. В случае бестемплатного синтеза, галлуазитные нанотрубки выступали в качестве прекурсора SiO_2 и Al_2O_3 , а LUDOX HS-40 в качестве дополнительного источника SiO_2 . Была исследована активность синтезированных катализаторов в ГДО модельного соединения деполимеризации лигноцеллюлозной биомассы - гваякола.

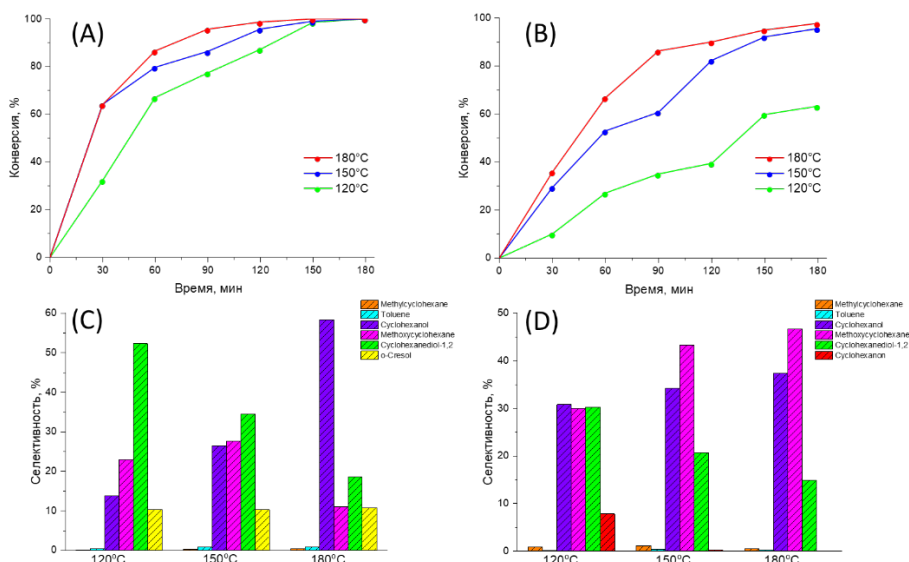


Рисунок 1. Кинетика и селективность образования продуктов ГДО гваякола на Ru/MFI:HNT-T (A, C) и Ru/MFI:HNT-NT (B, D). Условия реакции: мольное соотношение гваякол/Ru=200, давление 3 МПа, растворитель – вода.

При использовании катализатора Ru/MFI:HNT-T ГДО протекает по маршруту деметоксилирования с образованием циклогександиола-1,2 (селективность – 52 % при 120°C), который при повышении температуры подвергается дегидратации с образованием циклогексанола (селективность – 58 % при 180°C). Для образца Ru/MFI:HNT-NT распределение продуктов реакции при 120°C свидетельствует о том, что стадии деметоксилирования и дегидратации протекают параллельно (Рисунок 1, D). Неполная конверсия при 120°C обусловлена более низкой концентрацией кислотных центров в катализаторе Ru/MFI:HNT-NT по сравнению с Ru/MFI:HNT-T. Отсутствие продуктов трансалкилирования (в данном случае *o*-крезола) свидетельствует об оптимальных кислотных свойствах носителя, синтезированного без использования темплата.

Благодарности: Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания № FSZE-2023-0005.

Литература:

- [1] Glotov, A.; Vutolkina, A.; Pimerzin, A.; Vinokurov, V.; Lvov, Y. Clay Nanotube-Metal Core/Shell Catalysts for Hydroprocesses. *Chemical Society Reviews* 2021, 50, 9240–9277.
- [2] N.R. Demikhova, M.I. Rubtsova, V.A. Vinokurov, A.P. Glotov. Micro-mesoporous catalysts based on ZSM-5 zeolite synthesized from natural clay nanotubes: Preparation and application in the isomerization of C-8 aromatic fraction. *Chemical Engineering*, 453, 2023, 139581.

Изучение каталитических свойств никелевого катализатора, нанесенного на стеклоткань в реакции метанирования углекислого газа

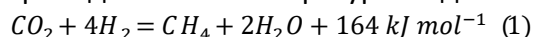
Михайлов Я.А.¹, Азарапин Н.О.¹, Матигоров А.В.¹, Загоруйко А.Н.^{1,2}, Елышев А.В.¹

1 – Тюменский государственный университет, ул. Володарского 6, Тюмень, 625003, Россия

2 – Институт катализа СО РАН, пр. Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090, Россия
y.a.mikhajlov@utmn.ru

Из-за высоких выбросов CO₂ в атмосферу, роста цен на топливо и возможного будущего сокращения добычи горючих ископаемых, таких как нефть и природный газ, наиболее актуальным стал процесс метанирования, благодаря которому возможно перерабатывать углекислый газ в продукты с высокой надбавочной стоимостью, а именно метан. По состоянию на 2021 год, природный газ был на третьем месте в рейтинге самых используемых источников энергии в мире [1]. И среди этой тройки – природный газ наиболее экологически чистый источник энергии, при его использовании не образуются сажа или оксиды серы, и почти не образуется NO_x, что является весьма перспективной с экологической и экономической точек зрения получение метана из CO₂.

Реакция метанирования углекислого газа (1) обратима и экзотермична, термодинамически она выгодна при низких температурах и высоких давлениях [2]. Как следствие, оптимально проводить ее в температурном диапазоне от 200 до 450°C [3].



Наиболее изучены и коммерчески доступны катализаторы на основе Ni на различных носителях (Al₂O₃, SiO₂, CeO₂ и т.д.). Данные катализаторы наиболее эффективны при высоких температурах (>250°C), т.е. в диапазоне температур, в котором не происходит образование опасного карбонила никеля (Ni(CO)₄). В то же время более дорогие катализаторы на основе Ru являются лучшими вариантами при низких температурах (<200°C) [4]. Однако, на активность и селективность катализаторов метанирования влияет не только активный металл, но и носители, промотеры и условия получения [5].

Перспективным носителем для синтеза катализаторов является стеклоткань. Материалы из стекловолокна обладают рядом преимуществ: высокая термическая стабильность, механическая прочность, улучшенные гидродинамические свойства, а также возможность создания структурированных каталитических слоев и каталитических реакторов с высокой эффективностью массообмена и низким перепадом давления [6, 7].

Данная работа была посвящена никелевым катализаторам процесса метанирования на основе стекловолокнистого носителя. Методом пропитки были приготовлены три катализатора состава 10%NiSiO₂/GF. В ходе эксперимента варьировали следующие параметры (табл. 1): температуру прокаливания после нанесения соли (T_{calc}); время прокаливания (t_{calc}); температуру восстановления (T_{red}); время восстановления (t_{red}).

Табл. 1. Параметры приготовления катализатора

№	T _{calc} , °C	t _{calc} , с	T _{red} , °C	t _{red} , ч	υ _{H₂} , мл/мин
1	600	30	550	5	150
2	450	18000	550	5	150
3	450	18000	400	6	150

Реакцию проводили в интервале температур 250-400°C, с шагом 50°C и линейной скоростью нагрева 5°C/мин. Как видно из рисунков 1а и 1б, при прочих равных условиях, способ разложения соли прекурсора активного компонента ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) и температура восстановления оксида до металла оказывают влияние на селективность процесса по метану и при высоких температурах достигается максимальная конверсия и селективность.

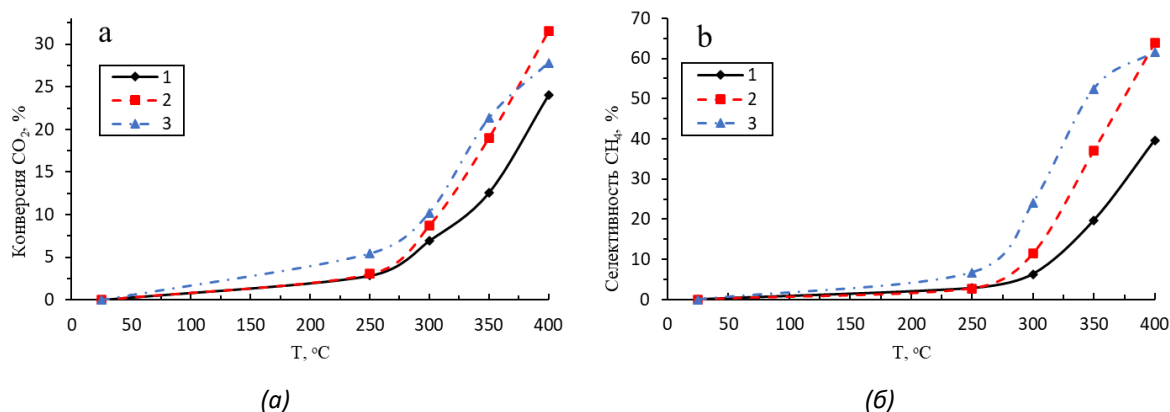


Рис. 1. а – зависимость конверсии углекислого газа от температуры процесса для образцов 1-3; б – зависимость селективности процесса по метану от температуры для образцов 1-3.

Катализаторы 2 и 3 проявляют схожие свойства вплоть до 400°C относительно конверсии углекислого газа, однако катализатор 3 более селективен по метану. При 400°C можно наблюдать схожие значения селективности у катализаторов 2 и 3, однако катализатор 2 показывает более высокую конверсию. В то же время катализатор 1 проявляет низкую склонность к конверсии углекислого газа и селективности по метану на всем интервале температур.

Благодарности: Исследование выполнено при финансовой поддержке Тюменской области в рамках реализации Соглашения о предоставлении гранта в форме субсидии некоммерческим организациям № 89-ДОН от 07.12.2020 г. и гос. задания № FEWZ-2023-0006 (синтез стекловолнистых катализаторов).

Литература:

- [1] Ya-wen L. I. U. BP Statistical Review of World Energy-2021 Edition Published: The Energy Market Suffered a Huge Shock //China Pet Chem Ind. – 2021. – Т. 8. – С. 32-33.
- [2] Miguel C. V. et al. Direct CO₂ hydrogenation to methane or methanol from post-combustion exhaust streams—A thermodynamic study //Journal of Natural Gas Science and Engineering. – 2015. – Т. 22. – С. 1-8.
- [3] Su X. et al. Catalytic carbon dioxide hydrogenation to methane: A review of recent studies //Journal of energy chemistry. – 2016. – Т. 25. – №. 4. – С. 553-565.
- [4] Sharma S. et al. CO₂ methanation on Ru-doped ceria //Journal of Catalysis. – 2011. – Т. 278. – №. 2. – С. 297-309.
- [5] Mills G. A., Steffgen F. W. Catalytic methanation //Catalysis Reviews. – 1974. – Т. 8. – №. 1. – С. 159-210.
- [6] А.Н.Загоруйко, С.А.Лопатин. Структурированные каталитические системы на основе стекловолнистых катализаторов. Новосибирск, издательство НГТУ, 2018, 204 с.
- [7] A.N.Zagoruiko, S.A.Lopatin, P.E.Mikenin, D.A.Pisarev, S.V.Zazhigalov, D.V.Baranov. Novel structured catalytic systems - cartridges on the base of fibrous catalysts. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 2017, v.122, pp.460-472, <https://doi.org/10.1016/j.cep.2017.05.018>.

Гидрогенолиз пропана на модифицированных микроволокнистых катализаторах с получением синтетического метана

Сибая М.¹, Харитонцев В.Б.¹, Загоруйко А.Н.^{1,2}, Елышев А.В.¹

1 – Лаборатория теории и оптимизации химических и технологических процессов, ФГАОУ ВО «Тюменский государственный университет», ул. Перекопская, 15А, 625003, Тюмень, Россия

2 – ФИЦ «Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН», пр. Академика Лаврентьева, 5, 630090, Новосибирск, Россия
m.sibaa@utmn.ru

Повышение эффективности глубокой переработки углеводородного сырья является высоко актуальной научной и практической задачей в сфере расширения использования сырьевых ресурсов Российской Федерации при все более усложняющихся технологически и ухудшающихся экономически условиях добычи [1]. Одним из направлений рационального использования ГК является разработка каталитической технологии с низкими капитальными затратами для эффективной переработки ГК в транспортируемые компоненты природного газа. Перспективные технологии гидрогенолиза парафинов могут построены на основе стекловолокнистых катализаторов (СВК), которые могут быть структурированы в виде каталитических картриджей с высокой эффективностью тепло- и массообмена, высокой теплопроводностью и низким гидравлическим сопротивлением [2].

Целью исследования является оценка возможности применения никелевых и кобальтовых СВК для процесса гидрогенолиза компонентов газового конденсата в транспортируемые компоненты природного газа.

В качестве источника углеводородов для процесса гидрогенолиза использовались газовые смеси «гелий – пропан» с содержанием пропана 0,1; 0,6 и 3%. Условия проведения эксперимента: атмосферное давление, диапазон исследуемых температур 25-450° С, соотношения потоков газов пропан/водород: 1/100, 1/15 и 1/10, общий расход смеси – 36; 38,5 и 45,5 мл/мин. Характеристики кварцевого реактора: длина 25 см, внутренний диаметр 0,9см.

Таблица 1- Свойства синтезированных и эталонных катализаторов гидрогенолиза пропана

Образец	Активный компонент	Содержание АК, масс.%	Суд, м ² /г	Объем пор, см ³ /г	Диаметр пор, А	Загрузка в реактор, г
Ni-СВК	NiO	10	104,2	0,085	3,03	0,2
Co-СВК	Co ₃ O ₄	10	79,4	0,080	3,43	
Ni/Al ₂ O ₃	NiO	16	> 100	-	-	2,7

Зависимость конверсии пропана и селективности образования метана от температуры на никелевом и кобальтовом катализаторе показаны на рисунке 1. Видно, что катализаторы на основе никеля показали более высокую каталитическую

УД-35

активность, чем кобальтовые: заметная реакция гидрогенолиза пропана на них начинается при температуре 150 – 200°C, а на кобальтовых при температуре 250° С.

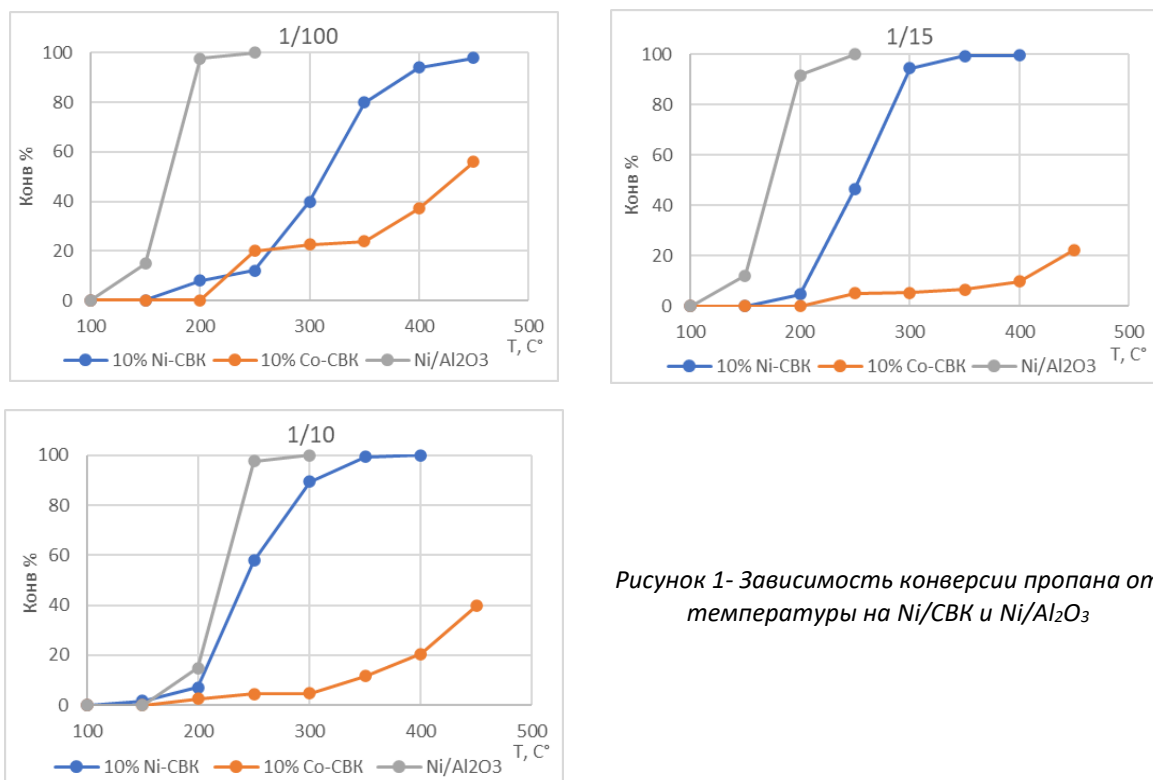


Рисунок 1- Зависимость конверсии пропана от температуры на Ni/CBK и Ni/Al₂O₃

Традиционный промышленный катализатор (16%Ni/Al₂O₃) демонстрирует более высокую каталитическую активность, чем Ni/CBK, при работе с низкоконцентрированной смесью, однако, с ростом исходной концентрации разница в активности нивелируется, при этом масса используемого промышленного катализатора в 13,5 раз больше, чем CBK. Кроме того, содержание активного компонента (Ni) в промышленном катализаторе составляет 1,6 раз выше, чем в CBK. Учитывая эти различия в массе катализатора и количестве активного компонента, удельная активность катализатора на основе стекловолокна на единицу массы никеля в несколько выше, чем у промышленного катализатора на основе гранулированного оксида алюминия.

Благодарности: Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-73-10015, <https://rscf.ru/project/22-73-10015/>

Литература:

- [1] Итоги работы Минэнерго России и основные результаты функционирования топливно-энергетического комплекса в 2020 году. Задачи на 2021 год и среднесрочную перспективу. Апрель 2021. 70 с.
- [2] А.Н.Загоруйко, С.А.Лопатин. Структурированные каталитические системы на основе стекловолокнистых катализаторов. Новосибирск, издательство НГТУ, 2018, 204 с.

Круглый столы

- 1. Водородная отрасль: тренды, мечты, реальность**
- 2. Развитие образования сквозь призму взаимодействия между государством, вузами и промышленностью**

КС-1 ÷ КС-4

КС-1

Нетрадиционный взгляд на водородную энергетику: биоводород и микробные топливные элементы

Коваленко Г.А.

Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

galina@catalysis.ru

Известно, что практическое использование водородного топлива в энергетике связано, прежде всего, с разработкой экономичных и экологически безопасных технологий его производства. В настоящее время научно-практический интерес вызывают микробиологические методы получения H_2 , в которых специализированные водород-продуцирующие микроорганизмы используют как каталитические системы образования «биоводорода» (введенный недавно термин). Современные исследования конкурентоспособных биотехнологий, основанных на использовании различных отходов (крахмало-, целлюлозосодержащих), являются весьма актуальными. Интерес представляет и такой возобновляемый сырьевой источник, как микробиальная биомасса кислород-продуцирующих микроорганизмов, таких как одноклеточные микроводоросли и цианобактерии, богатая легко сбраживаемыми углеводами (до 40 мас%). Данное сырье используют для анаэробного (без доступа кислорода) микробиологического синтеза «биоводорода».

Микробиологические методы получения водорода на сегодняшний день находятся на стадии экспериментальных разработок и не выходят за масштабы пилотных лабораторных установок. Интересно, что в 1990-ые годы микробиологические ацетонобутиловые заводы СССР выпускали в атмосферу 9–13 млн. m^3 водорода в год, поскольку H_2 был побочным продуктом производства органических растворителей. Сейчас развитие *биохимической водородной энергетики* имеет приоритетный характер, в том числе, и в России. Особенно, это важно для обеспечения отдаленных сельских местностей малыми газогенераторными биоустановками, работающими на доступных органических отходах. Другими словами, методы получения биоводорода подходят для развития децентрализованного производства энергии в местах, где биомасса и различные типы органических отходов являются доступным сырьем. «Биоводород» является основным (не побочным) продуктом, протекающей при невысоких температурах и атмосферном давлении.

Научно-практические исследования микробиологических технологий получения водорода проводятся в следующих направлениях: 1) биофототоллиз воды зелёными микроводорослями и цианобактериями; 2) фоторазложение органических веществ фотосинтезирующими бактериями; 3) темновая ферментация (брожение) органических веществ анаэробными бактериями; и, наконец, *гибридные* микробиологические системы, в которых используются как фотосинтетические одноклеточные микроорганизмы, так и анаэробные бактерии, растущие в бескислородной среде.

КС-1

Приведем пример гибридного двухстадийного процесса получения биоводорода. В данном случае, в одном процессе сопряжены стадии накопления биомассы зелёных O_2 -продуцирующих микроводорослей *Chlorella vulgaris* и анаэробного сбраживания полученной биомассы хлореллы H_2 -продуцирующими бактериями *Clostridium acetobutylicum* (эти же бактерии использовали на заводах СССР, описанных выше). Для первой стадии данного гибридного процесса (накопление биомассы микроводорослей) разработан непрерывный лабораторный фотобиореактор (ООО «АСПЕКТ», Россия).

Микробные топливные элементы (МиТЭ) представляют собой низкотемпературные источники электрической энергии, основанные на протекании окислительно-восстановительных реакций в бактериальных клетках. МиТЭ состоят из двух секций, разделенных полупроницаемой полимерной мембраной типа Nafion. В одной секции расположен *анод*, изготовленный, как правило, из современных наноструктурированных углеродных материалов (углеродных нанотрубок). На аноде растут в виде пленки специализированные электрогенерирующие бактерии родов *Geobacter* и *Shewanella*. Эти бактерии обладают способностью передавать электроны, возникающие при окислении органического субстрата (углеводы, биоводород), непосредственно на анод. В катодной секции МиТЭ расположен катод, изготовленный из губчатого металла платиновой группы, на котором при постоянной аэрации кислородом или в газо-диффузионном режиме происходит восстановление O_2 до H_2O с участием протонов, прошедших через полупроницаемую мембрану. В результате, между анодом и катодом протекает постоянный ток величиной несколько микроАмпер. Напряжение, генерируемое с помощью МиТЭ, не превышает 1 В (в большинстве случаев ~ 0.6 В). Это, безусловно, низкая величина ЭДС по сравнению с традиционными топливными элементами, однако, исследования в этом направлении продолжают. Можно предложить следующую конструкцию МиТЭ: анод поместить в суспензию растущих H_2 -продуцирующих бактерий *Rhodobacter shpaeriodes*, а катод – в суспензию O_2 -продуцирующих цианобактерий *Spirulina platensis*. В этом случае топливный элемент можно рассматривать как водородный ТЭ, конструкция которого достаточно отработана. Следует отметить, что низкотемпературные водородные топливные элементы, а также МиТЭ работают на современных космических станциях.

КС-2

Водород: от эксперимента к технологии

Ядренкин М.А., Мельников А.Ю.

Институт теоретической и прикладной механики им. С. А. Христиановича СО РАН,

Новосибирск

akcil@mail.ru@gmail.com

КС-3

Использование оборудования ЦКП и УНУ в исследованиях в сфере водородных технологий

Каичев В.В.

Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

vvk@catalysis.ru

В докладе представлены возможности центра коллективного пользования (ЦКП) «Национальный центр исследования катализаторов» и входящей в его состав уникальной научной установки (УНУ) Станция EXAFS спектроскопии. Представлен состав оборудования и методы, которые можно использовать для исследования новых функциональных материалов используемых для развития технологий получения, хранения и транспортировки водорода. Особое внимание уделяется проблеме вовлечения объектов инфраструктуры в образовательный процесс в сфере водородных технологий – взаимодействие с вузами и коммерческими организациями. Представлены результаты полученные на УНУ Станция EXAFS спектроскопии.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Министерство науки и высшего образования Российской Федерации: Соглашение № 075-15-2022-263.

КС-4

Образовательные возможности ЦКП «СКИФ» на базе станции 1-7

Шефер К.И.^{1,2,3}, Булавченко О.А.^{1,2,3}, Винокуров З.С.^{1,2,3}, Сараев А.А.^{1,2,3}, Мищенко Д.Д.,
Селютин А.Г., Гольденберг Б.Г.^{1,4}, Зубавичус Я.В.^{1,2,3}, Цыбуля С.В.^{2,3}

1 – ЦКП «СКИФ», Новосибирск, Россия

2 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

3 – Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

4 – Институт ядерной физики СО РАН, Новосибирск, Россия

k.i.shefer@srf-skif.ru

Развитие водородных технологий в большой степени обусловлено качеством исследования структуры и физико-химических свойств материалов, применяемых в этой области. Использование синхротронного излучения позволяет проводить такие исследования на совершенно новом уровне. В ближайшие годы начнет работу создаваемый в Научноградском кольце источник синхротронного излучения поколения 4+ с энергией 3 ГэВ Центр коллективного пользования «Сибирский кольцевой источник фотонов (ЦКП «СКИФ»)). Возможности нового источника будут доступны как научно-исследовательским организациям, так и коммерческим компаниям. В настоящее время актуальной задачей является подготовка высококвалифицированных кадров для строящегося ускорительного комплекса. Специализированные образовательные программы запущены в Новосибирском государственном университете (НГУ), Новосибирском государственном техническом университете (НГТУ), а также вузах Красноярска, Томска и других городов. Экспериментальной базой для подготовки кадров должна стать станция 1-7 «Базовые методы синхротронной диагностики для образовательной, исследовательской и инновационной деятельности студентов», работа над созданием которой ведется совместно НГУ и ЦКП «СКИФ» [1, 2]. Станция также может быть полезна для решения ряда исследовательских задач из разных областей науки и техники. Рассмотрены методы, которые будут реализованы на данной станции, возможности образовательно-исследовательского центра и планируемые научно-образовательные программы.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Министерство науки и высшего образования Российской Федерации: Соглашение № 075-15-2022-263.

Литература:

[1] Технологическая инфраструктура «СКИФ». Т.3. Устройства генерации и фронтенды, системы управления и ИТ-обеспечения экспериментальных станций первой очереди, предварительные проекты экспериментальных станций второй очереди. – Новосибирск, 2022г. с. 97-106.

[2] Bulavchenko O.A., Vinokurov Z.S., Selyutin A.G., Mishchenko D.D., Saraev A.A., Goldenberg B.G., Tsybulya S.V., Zubavichus Y.V. Concept Design of the CCU SKIF–NSU Experimental Station 1-7 "Basic Methods of Synchrotron Diagnostics for Educational, Research, and Innovative Activities of Students" Journal of Structural Chemistry. 2023. V.64. N7. P.1329-1340. DOI: 10.1134/s0022476623070168.

Список участников

АГАРКОВ Дмитрий Александрович

Институт физики твердого тела РАН
Черноголовка
agarkov@issp.ac.ru

БАЖЕНОВ Степан Дмитриевич

Институт нефтехимического синтеза
им. А.В. Топчиева РАН
Москва
sbazhenov@ips.ac.ru

БОРИСОВ Илья Леонидович

Институт нефтехимического синтеза
им. А.В. Топчиева РАН
Москва
boril@ips.ac.ru

БУРМАТОВА Мария Антоновна

Институт катализа СО РАН
Новосибирск
m.burmatova@g.nsu.ru

ВУТОЛКИНА Анна Викторовна

Московский государственный университет
имени М. В. Ломоносова
Москва
annavutolkina@mail.ru

ГЛОТОВ Александр Павлович

РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М.
Губкина Москва
glotov.a@gubkin.ru; 89150868306@mail.ru

ГОЛОДНИЦКИЙ Андрей Эмильевич

ООО "ИнЭнерджи"
Москва
a.golodnitsky@inenergy.ru

ГОРБУНОВ Семен Викторович

Институт металлургии и
материаловедения РАН имени А.А.
Байкова
Москва
Merciles@mail.ru

ГРАБЧАК Алена Андреевна

Институт нефтехимического синтеза
им. А.В. Топчиева РАН
Москва
ale.grabchak@ips.ac.ru

ДЕРЕВЩИКОВ Владимир Сергеевич

Институт катализа СО РАН
Новосибирск
derevsh@catalysis.ru

ДОЛГИХ Виктор Дмитриевич

Самарский государственный технический
университет
Самара
torressva12@yandex.ru

ЕЛЫШЕВ Андрей Владимирович

Тюменский государственный университет
Тюмень
a.v.elyshev@utmn.ru

ЖДАНОВ Андрей Евгеньевич

Национальный исследовательский Томский
политехнический университет
Томск
aez14@tpu.ru

ЗАВОРОТНАЯ Ульяна Максимовна

ООО "ИнЭнерджи"
Москва
ulyanamzav@mail.ru

ЗОСЬКО Николай Андреевич

Институт химии и химической
технологии СО РАН
Красноярск
rtkm.1@mail.ru

ЗЫКОВ Федор Михайлович

Уральский федеральный университет
Екатеринбург
zykov.fm@yahoo.com

КАЗАНИН Иван Викторович

Институт теоретической и прикладной
механики им. С. А. Христиановича СО РАН
Новосибирск
kazanin@itam.nsc.ru

КАИЧЕВ Василий Васильевич

Институт катализа СО РАН
Новосибирск
vvk@catalysis.ru

КАЛИНИН Иван Александрович

Московский государственный университет
имени М. В. Ломоносова
Москва
rus.ivan4@gmail.com

КАСЬЯНОВ Виталий Сергеевич

Институт металлургии и материаловедения
РАН имени А.А. Байкова
Москва
kasyano.vs753@gmail.com

КОВАЛЕВСКАЯ Ксения Сергеевна

Институт катализа СО РАН
Новосибирск
shinkevich@catalysis.ru

КОВАЛЕНКО Галина Артемьевна

Институт катализа СО РАН
Новосибирск
galina@catalysis.ru

КОЗЛОВ Денис Владимирович

Институт катализа СО РАН
Новосибирск
kdv@catalysis.ru

КОЗЛОВА Екатерина Александровна

Институт катализа СО РАН
Новосибирск
kozlova@catalysis.nsk.su

КОСКИН Антон Павлович

Институт катализа СО РАН
Новосибирск
koskin@catalysis.ru

КРИКУНОВА Маргарита Петровна

МГТУ им. Н.Э. Баумана
Москва
krikunova.margarita.p@gmail.com

КРОТОВ Александр Сергеевич

МГТУ им. Н.Э. Баумана
Москва
krotov@bmstu.ru

КУЗНЕЦОВА Александра Денисовна

Институт катализа СО РАН
Новосибирск
a.kuznetsova1@gsu.ru

КУЗЬМИН Антон Валериевич

Вятский государственный университет
Киров
a.v.kuzmin@yandex.ru

ЛЕВЧЕНКО Алексей Владимирович

ФИЦ Проблем химической физики и
медицинской химии РАН
Черноголовка
a.levchenko@icp.ac.ru

МАКОЛКИН Никита Вячеславович

Институт катализа СО РАН
Новосибирск
makolkin@catalysis.ru

МАСЛИКОВА Софья Владимировна

МГТУ им. Н.Э. Баумана
Москва
maslikova@bmstu.ru

МЕЛЬНИКОВ Алексей Юрьевич

Институт теоретической и
прикладной механики
им. С. А. Христиановича СО РАН
Новосибирск
akcil@mail.ru

МИХАЙЛОВ Яков Александрович

Тюменский государственный
университет Тюмень
y.a.mikhajlov@utmn.ru

НОВИКОВ Дмитрий Викторович

ООО "ИнЭнерджи"
Москва
d.novikov@inenergy.ru

ОСИПОВ Александр Константинович

Институт нефтехимического синтеза
им. А.В. Топчиева РАН
Москва
osipov.aleksander.k@gmail.com

ПАВЛЕЦ Ангелина Сергеевна

Южный федеральный университет
Ростов на Дону
angelina.pavlez@mail.ru

ПАПЕРЖ Кирилл Олегович

Южный федеральный университет
Ростов на Дону
kraperzh@yandex.ru

ПОТЕМКИН Дмитрий Игоревич

Институт катализа СО РАН
Новосибирск
potema@catalysis.ru

ПРОНИН Дмитрий Михайлович

МГТУ им. Н.Э. Баумана
Москва
pdm@cryoeng.ru

РЕУТОВА Олеся Андреевна

Томский государственный университет
Томск
reutovaolesya@mail.ru

РУБЦОВА Мария Игоревна

РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина
Москва
rubtsova.m@gubkin.ru

СИБАА Мохамед

Тюменский государственный университет
Тюмень
m.sibaa@utmn.ru

СИВАК Александр Владимирович

ООО «НИЦ «ТОПАЗ»
Москва
11@njl.ru

СИПАТОВ Иван Сергеевич

Институт металлургии УрО РАН
Екатеринбург
ivan.sipatov@gmail.com

СМИРНОВА Нина Владимировна

Южно-Российский государственный
политехнический университет (НПИ)
имени М.И. Платова
Новочеркасск
smirnova_nv@mail.ru

СНЫТНИКОВ Павел Валерьевич

Институт катализа СО РАН
Новосибирск
pvsnyt@catalysis.ru

СОТНИКОВА Анастасия Евгеньевна

Институт нефтехимического синтеза
им. А.В. Топчиева РАН
Москва
sotnikova.anast@ips.ac.ru

СТАВИЦКАЯ Анна Вячеславовна, тезисы

РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина
Москва
stavitsko@mail.ru

СУВОРОВА Марина Сергеевна

Институт катализа СО РАН
Новосибирск
ms-suvorova@yandex.ru

СУКНЁВ Алексей Петрович

Институт катализа СО РАН
Новосибирск
suknev@catalysis.ru

СУЛТАНОВА Мадина Утимуратовна

Институт нефтехимического синтеза
им. А.В. Топчиева РАН
Москва
Sultanova@ips.ac.ru

ТИТКОВ Александр Игоревич

Институт химии твердого тела и
механохимии СО РАН
Новосибирск
111@hfp.ru

ТКАЧЕНКО Павел Андреевич

Институт неорганической химии
им. А.В. Николаева СО РАН
Новосибирск
p.tkachenko@alumni.nsu.ru

УРЛУКОВ Артём Сергеевич

Институт катализа СО РАН
Новосибирск
aurlukov@mail.ru

ХАЛЕЕВ Дмитрий Евгеньевич

Национальный исследовательский Томский
политехнический университет
Томск
deh6@tpu.ru

ЧИСТЯКОВ Андрей Валерьевич

Институт нефтехимического синтеза
им. А.В. Топчиева РАН
Москва
chistyakov@ips.ac.ru

ШАБАНОВА Марина Сергеевна

Институт катализа СО РАН
Новосибирск
sbvmari@catalysis.ru

ШЕФЕР Кристина Ивановна

Институт катализа СО РАН
Новосибирск
shefer@catalysis.ru

ШМАКОВ Александр Николаевич

Центр коллективного пользования
"Сибирский Кольцевой Источник
Фотонов" Новосибирск
shurka@catalysis.ru

ЯКОВЛЕВ Вадим Анатольевич

Институт катализа СО РАН
Новосибирск
yakovlev@catalysis.ru

АЛМАЕВА Дарья Юрьевна

Институт катализа СО РАН
Новосибирск
almaeva@catalysis.ru

ЛОГУНОВА Светлана Сергеевна

Институт катализа СО РАН
Новосибирск
logunova@catalysis.ru

ПОЛЯНСКИЙ Николай Никитович

МГТУ им. Н.Э. Баумана
Москва
polansky@bmstu.ru

Содержание

Пленарные лекции	5
ПЛ-1 Снытников П.В. О Центре компетенций НТИ "Водород как основа низкоуглеродной экономики"	7
ПЛ-2 <u>Агарков Д.А.</u> , Бредихин С.И. Исследования и разработки в области водородной энергетики в ИФТТ РАН	9
ПЛ-3 <u>Кузьмин А.В.</u> , Саева Н.С. Материалы и технологии коммутации ТОТЭ в батарее	11
ПЛ-4 Баженов С.Д. Мембраны и мембранная технология для решения задач водородной энергетики и проектов по декарбонизации	12
ПЛ-5 Потемкин Д.И. Производство водорода в Российской Федерации: современное состояние и перспективные направления	13
ПЛ-6 Титков А.И. Аддитивные технологии изготовления компонентов электрохимических устройств для водородной энергетики: современное состояние дел и перспективы.	14
ПЛ-7 Сивак А.В. Компактные генераторы на основе ЭХГ с микротрубчатыми ТОТЭ	15
ПЛ-8 Яковлев В.А. Крупнотоннажный водород для низкоуглеродной экономики: результаты НИОКР в рамках проекта НТИ	16
ПЛ-9 Смирнова Н.В. Твердополимерные топливные элементы: особенности конструирования и эксплуатации	17
ПЛ-10 <u>Левченко А.В.</u> , Чуб А.В., Кузьмин М.Н., Мельников А.П., Глодницкий А.Э. Разработки консорциума Центра НТИ ФИЦ ПХФ и МХ РАН в области твердополимерных топливных элементов	18
ПЛ-11 Козлова Е.А. Фотокатализ на полупроводниках для получения водорода и восстановления углекислого газа	19

ПЛ-12

Лебедева М.В., Мальцева Н.В., Селищев Д.С., Смирнова Н.В., Першин А.А., Козлов Д.В.

Пероксид водорода: перспективные методы получения и применения в технологиях защиты окружающей среды и в энергетике 21

ПЛ-13

Кротов А.С., Устюгова Т.Г., Крикунова М.П., Самохвалов Я.В., Полянский Н.Н., Егорова А.И.

Современные и перспективные технологии производства, транспортировки и использования жидкого водорода 22

Устные доклады 25

УД-01

Деревщиков В.С., Кузнецов В.Л., Веселовская Ж.В., Мосеенков С.И., Сукнев А.П., Яценко Д.А., Леонова А.А., Супрун Е.А.

Регенерируемые композитные сорбенты CO₂ на основе K₂CO₃ и углеродных нанотрубок 27

УД-02

Жданов А.Е., Сыртанов М.С.

Сорбционные характеристики накопителей водорода на основе Ti-Cr-V, синтезированных методом плавления в плазме аномального тлеющего разряда 29

УД-03

Грабчак А.А., Свидерский С.А., Куликова М.В.

Исследование процесса безводородного гидрирования СО в присутствии катализаторов на основе углеродного носителя 31

УД-04

Бурматова М.А., Шилов В.А., Снытников П.В.

Исследование риформинга дизельного топлива в синтез-газ на блочных структурированных катализаторах 33

УД-05

Рубцова М.И., Демихова Н.Р., Глотов А.П.

Синтез и исследование Pt-катализаторов изомеризации ароматической фракции С-8 на основе иерархических цеолитов типа ZSM-5 34

УД-06

Кузнецова А.Д., Бадмаев С.Д., Снытников П.В.

Паровая конверсия метанола в водородсодержащий газ 36

УД-07

Чистяков А.В., Константинов Г.И., Цодиков М.В.

Конверсия лигнина в водородсодержащий газ в присутствии углеродных поглотителей микроволнового излучения 37

УД-08

Сипатов И.С., Сидоров Н.И., Петрова С.А., Игнатьева Е.В., Гилев И.О.

Синтез и исследование свойств экспериментальных образцов металлических мембран .. 39

УД-09

Казанин И.В., Зиновьев В.Н., Прокопьев К.Э., Верещагин А.С., Фомин В.М.
Возможность применения мембранно-сорбционного метода для разделения водородно-гелиевой смеси 40

УД-10

Борисов И.Л., Пономарев И.И., Анохина Т.С.
Мембраны из полинафтаиленбензимидазола для выделения водорода из реакционных потоков высокотемпературной конверсии метана 42

УД-11

Елышев А.В., Султанов Б.Ф., Молокеев М.С., Мотаев К.А., Харитонцев В.Б., Матигоров А.В., Пальянов М.А., Азарапин Н.О., Загоруйко А.Н.
Кобальтовые катализаторы на основе стекловолокна в процессе Фишера-Тропша 44

УД-12

Сотникова А.Е., Иванцов М.И., Куликова М.В.
Получение водорода термокаталитическим разложением метана на Ni-содержащих композитах, промотированных MgO 46

УД-13

Долгих В.Д., Кудинов И.В., Пименов А.А.
Исследование и сравнение термокаталитических методов разложения метана в газовой среде и жидких металлах 48

УД-14

Шмаков А.Н., Низовский А.И., Куликов А.В., Супрун Е.А., Бухтияров В.И.
Механизм активирования алюминия Ga-In эвтектикой для получения водорода из воды по данным рентгеновской дифракции 50

УД-15

Ткаченко П.А., Васильченко Д.Б.
Карбонаты платины(IV) – предшественники для приготовления катализаторов селективного разложения гидразина 52

УД-16

Калинин И.А., Гордеева Е.О., Росляков И.В., Напольский К.С.
Анодный оксид алюминия как основа планарных сенсоров водорода 54

УД-17

Коскин А.П., Степаненко С.А., Яковлев В.А.
Перспективы применения N-гетероциклических соединений в качестве жидких органических носителей водорода 56

УД-18

Султанова М.У., Самойлов В.О., Борисов Р.С., Максимов А.Л.
Получение жидких органических носителей водорода путём гидрирования фракций каменноугольной смолы 58

УД-19

Осипов А.К., Куликова М.В., Локтев А.С.
Исследование паровой конверсии изобутанола в водородсодержащий газ и влияния на ее протекание условий синтеза Ni-Co-катализаторов на основе биоуглей 60

УД-20

Павлец А.С., Астравух Я.В., Алексеенко А.А., Гутерман В.Е.

Высокоэффективные биметаллические электрокатализаторы для топливных элементов с протонообменной мембраной 62

УД-21

Паперж К.О., Алексеенко А.А., Панкова Ю.А., Гутерман В.Е.

Управление морфологией и устойчивостью к деградации Pt/C электрокатализаторов 64

УД-22

Халеев Д.Е., Лидер А.М., Кудияров В.Н., Гаранин Г.В.

Программный модуль автоматизации эксперимента построения изотермы давление-состав на автоматизированном комплексе Gas Reaction Automated Machine (GRAM) 66

УД-23

Зосько Н.А., Кенова Т.А., Александровский А.С., Таран О.П.

Влияние методов восстановительной активации нанотрубчатых плёнок TiO₂ на их активность в процессе фотоэлектрохимического разложения воды..... 68

УД-24

Зыков Ф.М., Селянин И.О.

Исследование фотокаталитической активности допированного кобальтом наноструктурированного оксида титана..... 70

УД-25

Реутова О.А., Фахрутдинова Е.Д., Харламова Т.С., Светличный В.А., Водянкина О.В.

Влияние лазерной обработки при синтезе композитов CuO_x-TiO₂ на их фотокаталитические свойства в реакции получения водорода..... 72

УД-26

Сукнёв А.П., Ларина Т.В., Деревщиков В.С., Бальжинимаев Б.С.

Стекловолоконистые катализаторы метанирования CO₂ 74

УД-27

Крикунова М.П., Кротов А.С., Самохвалов Я.В., Полянский Н.Н.

Определение гидравлических характеристик катализатора орто-пара конверсии 76

УД-28

Маколкин Н.В., Сукнев А.П., Деревщиков В.С.

Синтез и исследование Ni/Y₂O₃ катализаторов метанирования CO₂, промотированных CeO₂ 78

УД-29

Глотов А.П., Вутолкина А.В., Засыпалов Г.О., Абрамов Е.С., Винокуров В.А.

Наноструктурированный Ru-катализатор на основе нанотрубок галлуазита для гидродеоксигенации гваякола: оценка влияния кислотного деалюминирования на маршруты и механизм превращения 80

УД-30

Ковалевская К.С., Кукушкин Р.Г., Заикина О.О., Яковлев В.А.

Оптимизация параметров приготовления Ni-Mo/ZSM-23 катализаторов процесса гидродеоксигенации смеси жирных кислот 82

УД-31	
<u>Вутолкина А.В., Байгильдин И.Г., Изергина Е.А.</u>	
Дисперсные катализаторы на основе сульфидов переходных металлов для гидропревращения гетероатомных соединений бионефти в присутствии воды как источника <i>in situ</i> водорода	84
УД-32	
<u>Урлуков А.С., Усков С.И., Гаркуль И.А., Потемкин Д.И., Филатов Е.Ю., Снытников П.В.</u>	
Низкотемпературная паровая конверсия пропана для получения метан-водородных смесей	86
УД-33	
<u>Ставицкая А.В., Засыпалов Г.О., Чередниченко К.А., Винокуров В.А., Глотов А.П.</u>	
Катализатор на основе цеолита типа MFI, синтезированный из природных нанотрубок галлуазита, для гидродеоксигенации гваякола	88
УД-34	
<u>Михайлов Я.А., Азарапин Н.О., Матигоров А.В., Загоруйко А.Н., Елышев А.В.</u>	
Изучение каталитических свойств никелевого катализатора, нанесенного на стеклоткань в реакции метанирования углекислого газа	90
УД-35	
<u>Сибиа М., Харитонцев В.Б., Загоруйко А.Н., Елышев А.В.</u>	
Гидрогенолиз пропана на модифицированных микроволокнистых катализаторах с получением синтетического метана	92
Круглые столы	
1. Водородная отрасль: тренды, мечты, реальность	
2. Развитие образования сквозь призму взаимодействия между государством, вузами и промышленностью	95
КС-1	
<u>Коваленко Г.А.</u>	
Нетрадиционный взгляд на водородную энергетику: биоводород и микробные топливные элементы	97
КС-2	
<u>Ядренкин М.А., Мельников А.Ю.</u>	
Водород: от эксперимента к технологии	99
КС-3	
<u>Каичев В.В.</u>	
Использование оборудования ЦКП и УНУ в исследованиях в сфере водородных технологий	100
КС-4	
<u>Шефер К.И., Булавченко О.А., Винокуров З.С., Сараев А.А., Мищенко Д.Д., Селютин А.Г., Гольденберг Б.Г., Зубавичус Я.В., Цыбуля С.В.</u>	
Образовательные возможности ЦКП «СКИФ» на базе станции 1-7	101
Список участников	102
Содержание	106

Научное издание
«Водород как основа низкоуглеродной экономики»
Школа-конференция Центра компетенций НТИ
26 ноября - 1 декабря 2023 года, Шерегеш, Россия
Сборник тезисов

Под общей редакцией: академика РАН В.И. Бухтиярова,
д.х.н. профессора РАН О.Н. Мартьянова, д.х.н. П.В. Снытникова

Составители: М.С. Суворова, С.С. Логунова
Компьютерная обработка: Ю.В. Климова, Т.О. Барсуков
Обложка: А.Р. Иммен

Издатель:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
«Федеральный исследовательский центр «Институт катализа
им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук»
630090, Новосибирск, пр-т Академика Лаврентьева, 5, ИК СО РАН
<http://catalysis.ru>

E-mail: bic@catalysis.ru Тел.: +7 383 330 67 71

Электронная версия:

Издательский отдел Института катализа СО РАН

E-mail: pub@catalysis.ru Тел.: +7 383 326 97 15

Объём: 7 МБ. Подписано к размещению: 22.11.2023

Адрес размещения: <http://conf.nsc.ru/h2nti/ru>

Системные требования: i486; Adobe® Reader® (чтение формата PDF)

ISBN 978-5-906376-55-8