

КРАТКАЯ АННОТАЦИЯ РАБОТЫ

«Новые $\text{RuOCl}_x/\text{TiO}_2$ катализаторы низкотемпературного окислительного дегидрирования этана в этилен»

Шалыгин Антон Сергеевич

Введение

Этилен является ключевым сырьем для химической промышленности. Его получают пиролизом нефти или этана. Эти процессы высоко эндотермичны и требуют большого количества энергии. Альтернативным процессом получения этилена из этана является окислительное дегидрирование. Работы по поиску катализатора, который будет обладать высокой производительностью и селективностью при низких температурах, ведутся с 70-х годов прошлого века и сейчас интерес исследователей к реакции окислительного дегидрирования этана в этилен остается на высоком уровне. С 2002 года в США и некоторых других странах началась масштабная добыча сланцевого газа, тем самым понизив цены на природный газ. Необходимо отметить, что содержание этана в сланцевом газе может достигать 16,1% в природном газе содержание этана в среднем 2,7% [1]. Это дало импульс на поиски альтернативных способов превращения этана в этилен. В настоящее время являются перспективными два типа катализаторов это смесь оксидов Mo-V-Te-Nd [2] и Ni-Nb [3]. На первом катализаторе выход этилена составляет около 75% при температурах 350-400°C, на втором катализаторе 45% при 400°C. Температура в 400°C остается высокой и поиски катализаторов продолжаются.

Нами обнаружено, что на катализаторах на основе оксихлорида рутения ($\text{K}_4\text{Ru}_2\text{OCl}_{10}$) протекают реакции оксихлорирования метана и этана с высокими селективностями образования метилхлорида и этилхлорида. Эти катализаторы превосходят все известные аналоги. Ключевой стадией реакции оксихлорирования легких углеводородов является образование алкоксидных групп (-O-R). Образование алкоксидных групп возможно с участием электрофильного кислорода оксихлоридов рутения. Квантово-химическими расчетами показано, что кислород в анионе оксихлорида $[\text{Ru}_2\text{OCl}_{10}]^{4-}$ обладает электрофильными свойствами [4]. Предварительные эксперименты показали, что катализаторы на основе оксихлорида рутения также активны в реакции окислительного дегидрирования этана в этилен.

Особенно актуально это направление для России, так как доля газа, используемого в качестве химического сырья, не превышает 1,5 % от добываемого объема, хотя по запасам и добычи природного газа Россия занимает лидирующую позицию в мире.

Цель работы

Синтез и исследование природы каталитического действия $\text{RuOCl}_x/\text{TiO}_2$ катализаторов для реакции низкотемпературного окислительного дегидрирования этана в этилен.

Основные задачи

- 1) Синтез $\text{RuOCl}_x/\text{TiO}_2$ катализаторов с варьированием условий.
- 2) Установление природы активных центров катализатора и их каталитического действия.

Предполагаемые подходы к решению задач (этапы исследований)

- 1) Нанесение оксихлоридов рутения на оксид титана. Оксихлориды рутения будут синтезированы окислением RuCl_3 перекисью водорода в солянокислом растворе. Известно, что в зависимости от концентрации HCl могут образовываться различные оксихлориды с разным отношением Ru/Cl . Далее оксихлориды будут нанесены на оксид титана методом пропитки по влагоемкости. В процессе синтеза будет варьироваться концентрация HCl и H_2O_2 , температура и время сушки и прокаливания полученных образцов. Полученные оксихлориды будут охарактеризованы методом УФ-Вид спектроскопии диффузного отражения (ЭСДО).
- 2) Каталитические испытания $\text{RuOCl}_x/\text{TiO}_2$ катализаторов. При испытаниях будут варьирование условия: температура, отношение $\text{C}_2\text{H}_6/\text{O}_2$ в реакционной смеси. Также предполагается введения ионов хлора в реакционную смесь в виде HCl или хлорорганических соединений в количестве 10-100 ppm для поддержания стабильности работы катализатора.
- 3) Исследование наиболее активных катализаторов такими физ. методами как ЭСДО, РФЭС, ПЭМ и исследование механизма реакции методом ИКС *in situ*. Предполагается в широком интервале температур, начиная от температуры жидкого азота до 300°C , исследовать адсорбцию этана, кинетику превращения в алкоксидных структур и кинетику разрушения этих структур под действием кислорода.

Имеющийся научный задел; экспериментальное оборудование

Направление по исследованию реакции окислительного дегидрирования этана в этилен является новым для нашей лаборатории. Одно первые данные показывающие возможность низкотемпературного протекания реакции окислительного дегидрирования этана в этилен на катализаторах на основе оксихлорида рутения были получены более одного года назад. Было обнаружено образование этилена при температуре 250°C в реакции оксихлорирования этана на катализаторе $\text{K}_4\text{Ru}_2\text{OCl}_{10}/\text{TiO}_2$. Возникла идея использовать катализаторы на основе оксихлорида рутения для низкотемпературного окислительного дегидрирования этана в этилен. Начиная с 2013 года, были полученные первые данные показывающие возможность

протекания реакции окислительного дегидрирования этана в этилен, начаты работы по поиску методики синтеза и нанесения оксихлорида рутения на оксид титана.

Лаборатория оснащена оборудованием для приготовления катализаторов и проведением их испытаний в реакции окислительного дегидрирования этана в этилен. Исследование механизма реакции методом ИКС *in situ* будут проводиться в лаборатории кислотно-основного катализа.

Использованная литература

1. Pipeline and Gas Journal 2011, 238 (7).
2. J. M. López Nieto, P. Botella, M. I. Vázquezb, A. Dejoz Chem. Commun. 2002 1906–1907
3. E. Heracleous, A.A. Lemonidou, J. Catal. 237 (2006) 162
4. Paes L W, Faria R B, Machuca-Herrera J O, Machado S P. 321 (2001) 22-26