

УДК 541.128.13

Н. К. Еременко, И. И. Образцова, Г. Ю. Сименюк, А. Н. Еременко

ПАЛЛАДИЕВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ГИДРИРОВАНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ

В настоящее время одним из актуальных направлений является разработка и исследование высокоеффективных и селективных катализаторов гидрирования ароматических нитросоединений в соответствующие амины, так как последние находят широкое применение в производстве различных красителей, лекарственных препаратов, ингибиторов коррозии, стабилизаторов, полиуретанов, антидетонационных присадок к бензинам и моторным топливам и др. [1-4].

В последнее десятилетие основным способом получения ароматических аминов является восстановление соответствующих нитросоединений водородом на палладиевых катализаторах. Большинство работ в данном направлении посвящено жидкофазному восстановлению [5-6], так как газофазное [7] восстановление требует высоких температур для испарения субстрата – нитросоединения, что в некоторых случаях может приводить к снижению селективности, из-за протекания побочных процессов, и к более быстрому отравлению и спеканию катализатора. В качестве носителей для катализаторов используют различные углеродные носители: активированный уголь [6,8,9], углеродное волокно [10], наноалмаз [11,12], фуллереновую чернь [13], а также различные оксидные, полимерные, стекловолокнистые и другие матрицы [2,5,14].

Реакцию гидрирования нитросоединений, как правило, проводят в среде органических растворителей при различных температурах от 20 до 100°C и давлениях водорода от 0,1 до 2 МПа – для палладиевых катализаторов, или при 100-200°C и давлении 0,4-10,0 МПа на никелевых скелетных катализаторах [5].

Изученные палладиевые и платиновые катализаторы [6-12,14-19] показывают значительный разброс по удельной активности. Наименьшие значения составляют 0,01-0,02 л H₂· г Pd⁻¹· мин⁻¹ [16]. В большинстве случаев активность 0,1-1,0 л H₂· г Pd⁻¹· мин⁻¹ [5,15]. В ряде работ показаны системы с активностью более 1,0 л H₂· г Pd⁻¹· мин⁻¹ [6,11,17-19].

Ранее нами было показано [4,9], что палладиевый трифенилфосфиновый катализатор на наноалмазе позволяет проводить высокоеффективный и экологически чистый процесс восстановления этил-пара-нитробензоата молекулярным водородом и дает возможность получения анестезина фармакопейного качества с количественным выходом готового продукта, заметно увеличивает скорость реакции гидрирования и позволяет проводить процесс в одну стадию, в мягких условиях,

без побочных продуктов. Кроме того катализатор позволяет провести 50 циклов гидрирования и может быть регенерирован для повторного использования.

Нами было установлено [9,20], что при осаждении палладия на углеродные носители в присутствии трифенилфосфина PPh₃ и последующем восстановлении водородом образуются кластерные комплексы ряда Pd₂(PPh₃)₂ – Pd₈(PPh₃)₃, в которых молекулы трифенилфосфина служат для стабилизации частиц палладия определенного размера, проявляющих наибольшую каталитическую активность. Это позволяет значительно повысить скорость гидрирования, выход целевого продукта и обеспечивает длительный срок службы катализатора без заметной потери его активности.

Оптимальным соотношением фосфора к палладию является соотношение Р/Pd = 0,4 [11], которое использовалось при приготовлении катализаторов в данной работе.

Тем не менее, многие вопросы, касающиеся влияния природы, структуры носителя и состава катализатора на каталитическую активность до сих пор остаются актуальными и требуют дальнейшего изучения.

В настоящей работе исследовано влияние природы матрицы и процентного содержания палладия на каталитическую активность в реакции гидрирования нитробензола. В качестве носителя использовали оксиды кремния и металлов (кальция, магния, алюминия, цинка, циркония), а также наноструктурированные углеродные матрицы (nanoалмаз – пат. РФ № 2203885, сибунит - пат. США № 4978649, кемерит – пат. РФ № 2206394) с различной удельной поверхностью.

Приготовление палладиевых катализаторов, нанесенных на оксидные матрицы и nanoалмаз, проводили восстановлением K₂PdCl₄ гидразин-гидратом при комнатной температуре при постоянном перемешивании по следующей методике: к раствору соли палладия добавляли носитель, тщательно перемешивали в течение 1 часа, затем вводили восстановитель, в течение 5-10 мин происходило полное восстановление соли до металлического палладия. После этого перемешивали еще в течение часа для равномерного распределения частиц палладия на поверхности носителя. Полученные катализаторы отфильтровывали, промывали на фильтре водой, ацетоном, продували аргоном, сушили под вакуумом.

Для приготовления катализаторов, модифицированных трифенилфосфином, в термостатируемый реактор загружали расчетное количество аце-

тата палладия $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ и трифенилfosфином, добавляли 20 мл ацетона и в токе аргона перемешивали до полного растворения реагентов. Затем в токе аргона вносили навеску носителя и перемешивали в течение 5 мин. После этого реакционную систему продували в течение 5 мин водородом без перемешивания. Далее при перемешивании проводили восстановление при 40°C в течение двух часов. Готовый катализатор отфильтровывали, высушивали и хранили при комнатной температуре в инертной атмосфере.

При расчете компонентов для приготовления палладиевого катализатора на углеродном носителе руководствовались тем, что содержание палладия должно быть 2-4 мас.%, что обеспечивает наиболее экономичный расход палладия и приемлемую скорость гидрирования ароматических нитросоединений.

Соотношение модификатора трифенилfosфина к ацетату палладия (P/Pd) соответствовало 0,4.

Катализаторы исследовали методами рентгенофазового анализа (РФА) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

В качестве модельной была выбрана реакция гидрирования нитробензола молекулярным водородом, которая детально была изучена нами ранее [11].

Катализитические исследования проводили в статической системе при постоянном давлении: катализатор и другие реагенты помещали в термостатируемый стеклянный реактор с магнитной мешалкой, реактор герметично соединяли с термостатируемой бюреткой при атмосферном давлении.

За ходом реакции следили по изменению объема водорода $V(\text{H}_2)$ в измерительной системе через определенные промежутки времени τ . Прекращение поглощения водорода свидетельствовало об окончании реакции.

Все исследования проводились в одинаковых условиях: температура реакции 60°C , давление атмосферное, растворитель – этанол, навеска катализатора 200 мг, количество нитробензола 0,3 мл (~3,3 ммоль).

Таблица 1. Скорости гидрирования нитробензола (W_1 – по поглощению водорода, W_2 – по превращению субстрата) на палладиевых катализаторах, нанесенных на оксидные матрицы с различной удельной поверхностью $S_{\text{уд}}$. Содержание палладия в образцах № 2-7 – 4%, в палладиевой черни (образец № 1) – 100%

№	Катализатор	$S_{\text{уд}}, \text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	$W_1, \text{л H}_2 \cdot \text{г Pd}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$	$W_2, \text{моль НБ} \cdot \text{г Pd}^{-1} \cdot \text{час}^{-1}$
1	Pd-чернь	без носителя	0,07	0,06
2	Pd/ Al_2O_3	110	0,62	0,50
3	Pd/ SiO_2	80	0,36	0,29
4	Pd/ MgO	43	0,54	0,43
5	Pd/ CaO	12	0,49	0,39
6	Pd/ ZnO	10	0,52	0,42
7	Pd/ ZrO_2	4	0,47	0,38

Для катализаторов, стабилизованных трифенилfosфином, температура реакции 40°C , навеска катализатора – 5 мг.

Для исследования влияния природы носителя на катализитические свойства палладия в качестве носителя использовали оксид кремния и оксиды металлов (кальция, магния, алюминия, цинка, циркония) и наноалмаз (НА) с различной удельной поверхностью.

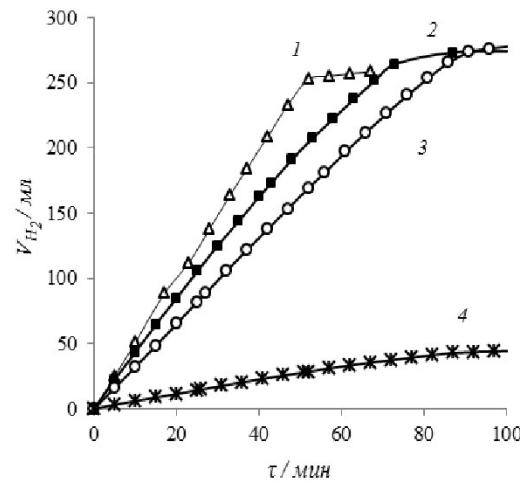


Рис.1. Кинетические кривые гидрирования нитробензола на палладиевых катализаторах, нанесенных на различные матрицы: (1) Al_2O_3 ; (2) ZnO ; (3) ZrO_2 ; (4) без носителя (палладиевая чернь)

На рис. 1 представлены кинетические кривые зависимости объема поглощенного молекулярного водорода ($V(\text{H}_2)$) от времени реакции (τ) гидрирования нитробензола для палладиевых катализаторов, нанесенных оксиды алюминия, цинка и циркония. Для сравнения приведена зависимость объема поглощенного водорода от времени реакции для палладиевой черни в качестве катализатора (образец 4).

Кинетические кривые для систем Pd/MgO , Pd/CaO , Pd/SiO_2 , and Pd/NA не приводятся, так как они располагаются между кривыми 2 (Pd/ZnO) и 3 (Pd/ZrO_2), или практически с ними совпадают.

Для палладиевой черни (образец 4) объем водорода приведен в пересчете на количество палладия, соответствующее содержанию палладия в 200 мг 4%-ных катализаторов (т.е. на 8 мг Pd), чтобы сопоставить скорости при одинаковых количествах активного компонента – палладия.

Очевидно, что все нанесенные катализаторы оказались более активными, чем палладиевая чернь, что согласуется с результатами работ других авторов [6,13,21]. На основании полученных данных были рассчитаны скорости гидрирования (W) нитробензола и проведено их сопоставление с удельной поверхностью катализатора. Данные приведены в табл. 1.

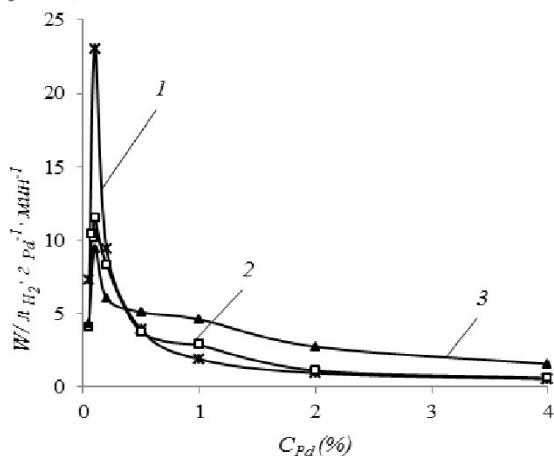


Рис.2. Зависимость скорости гидрирования от содержания палладия в катализаторах, нанесенных на оксидные матрицы: 1 - Pd/ZnO; 2 - Pd/Al₂O₃; 3 - Pd/MgO

Видно, что при содержании палладия 4% природа матрицы не оказывает существенное влияние на каталитическую активность, так как при увеличении удельной поверхности от оксида циркония до оксида алюминия в 27,4 раза, скорость реакции возрастает в 1,3 раза.

Кроме того изменение каталитической активности не коррелирует с изменением удельной поверхности. Можно предположить, что для наночастиц палладия и субстрата (нитробензола) могут оказаться недоступными поры носителя, на которых может адсорбироваться азот. Следовательно, зависимость скорости реакции от матрицы слабо выражена.

Также было исследовано влияние процентного содержания палладия (0,05-4%) на каталитическую активность нанесенных палладиевых катализаторов. Результаты представлены на рис. 2. Так как для всех катализаторов наблюдалась идентичная картина, на рисунке представлены только три системы. Остальные системы расположены в той же области, где системы Pd/Al₂O₃ и Pd/MgO.

Видно, что для всех систем при содержании палладия 0,1% наблюдается значительное увеличение скорости гидрирования в 6-45 раз в зависимости от носителя. Это, по всей вероятности, обусловлено увеличением дисперсности палладия с

уменьшением его процентного содержания. Образцы катализаторов были исследованы методами РФА и СЭМ. Рентгенограммы снимали от 30 до 60 град. в медном излучении ($\lambda = 1,5418\text{\AA}$). На рентгенограммах видны рефлексы металлического палладия Pd (111) при 40,12 град. (2θ); Pd(200) при 46,66 град. (2θ). Однако данные пики гораздо меньше по интенсивности, чем пики оксидов, используемых в качестве носителя. Обнаружено, что при уменьшении содержания палладия происходит уширение рефлексов металлического палладия, что обусловлено уменьшением среднего размера кристаллитов.

Было установлено, что наиболее оптимальной матрицей для исследования металлического палладия является наноалмаз (НА) детонационного синтеза, так как большинство оксидов представляют смеси кристаллографических фаз различной сингонии, особенно много модификаций у оксида алюминия. Кроме того возможно частичное взаимодействие оксидов с гидразином, водой и другими реагентами с образованием гидроксидов или солей, особенно в случае оксидов щелочноземельных металлов - кальция и магния. В результате на рентгенограммах присутствует огромное количество пиков. В отличие от оксидов, наноалмаз имеет основные рефлексы при $C_{\text{алм}}$ (111) 43,92 град. (2θ) и $C_{\text{алм}}$ (220) при 75,31 град. (2θ), которые практически не мешают обнаружению металлического палладия.

На рис. 3 представлены рентгенограммы катализаторов Pd/C_{НА} при содержании палладия 10% и 5% и для сравнения рентгенограмма образца Pd/Al₂O₃.

На основании уширения пиков на дифрактограммах был оценен средний размер кристаллитов палладия. Для палладиевой черни 25-30 нм, при 10% Pd – 15-20 нм, при 5% 7-10 нм.

С помощью рентгенофлуоресцентной приставки микроскопа Jeol JSM было обнаружено, что содержание палладия соответствует количеству, введенному при синтезе, распределение палладия по поверхности равномерное.

Предполагается, что повышение каталитической активности при содержании палладия 0,1% может быть обусловлено, увеличением дисперсности каталитически активных центров палладия, что может способствовать диссоциации водорода и увеличению его миграции по поверхности палладия и носителя. Данное явление в литературе носит название эффект спилловера водорода.

Известно, что явление спилловера водорода наблюдается, в основном в многофазных системах, например, в нанесенных металлических катализаторах, так как водород активируется преимущественно на металлической фазе, а затем дифундирует на оксидную фазу, которая в отсутствие фазы-активатора (наночастиц палладия) не активна или мало активна по отношению к адсорбции водорода.

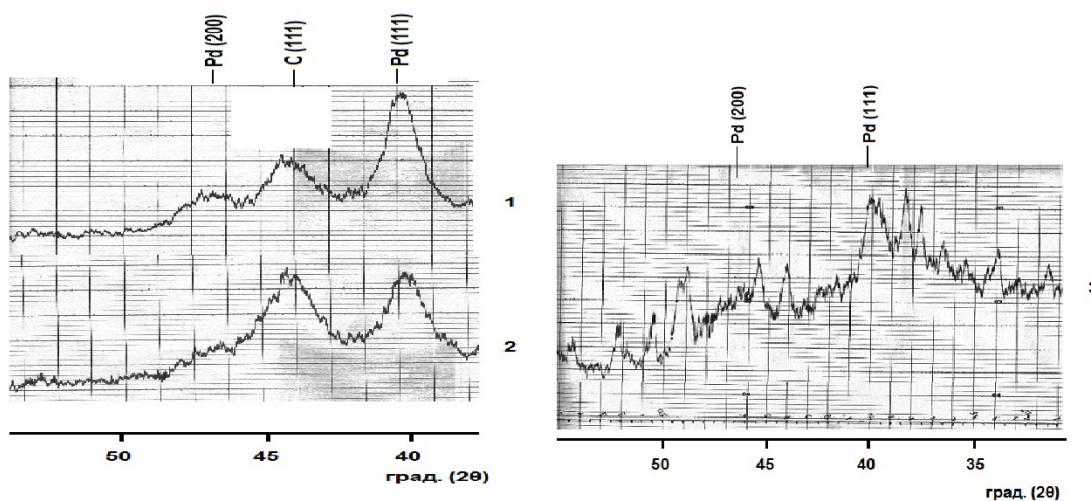


Рис.3. Дифракционные профили нанесенных палладиевых катализаторов:
1 – 10% Pd/C_{HA}; 2 – 5 % Pd/C_{HA}; 3 – 4% Pd/Al₂O₃

Находящийся на этой второй фазе спилловерный водород может быть зарегистрирован физическими методами (ЭПР, ЯМР, нейтронография и др.), а также по проявлению гетерогенной системой новых каталитических свойств. В случае гидрирования нанесенный металл может адсорбировать и активировать водород, носитель – адсорбировать гидрируемое вещество, а сама реакция – протекать на поверхности носителя в результате спилловера водорода [22].

Максимальное увеличение скорости реакции гидрирования (в 45 раз) в области низких концентраций палладия наблюдается при использовании в качестве матрицы оксида цинка, который является электронным носителем и отличается этим от других оксидных матриц. В остальных случаях при содержании палладия 0,1% увеличение скорости гидрирования происходит в 6–25 раз, по срав-

нению с катализаторами, содержащими 4% Pd.

Для сравнительных испытаний нами были приготовлены палладиевые трифенилfosфиновые катализаторы с содержанием палладия 2% на различных углеродных носителях (nanoалмаз, кемерит Kem-9, сибунит) и катализатор без трифенилфосфина с содержанием палладия 4%, нанесенном на nanoалмаз, и исследована их активность в реакции гидрирования нитросоединений. Результаты испытаний катализаторов в модельной реакции гидрирования нитробензола представлены в таблице 2.

Из таблицы видно, что наибольшей активностью обладают катализаторы, нанесенные на nanoалмаз и Kem-9. Наименьшую активность проявляет катализатор, немодифицированный трифенилфосфином.

Исследованные в данной работе модифициро-

Таблица 2. Результаты сравнительных испытаний катализаторов в реакции восстановления нитробензола молекулярным водородом. ($t = 40^\circ\text{C}$, растворитель – этанол, навеска катализатора 5 мг)

№ п/п	Наименование катализатора Носитель	Скорость гидрирования V_{cp} , л H ₂ · г Pd ⁻¹ · мин ⁻¹	Конверсия сырья, %	
		1	2	3
1	Pd модифиц. 2% Kem-9	13,2 ± 0,4	99	
2	Pd модифиц. 2% сибунит	2,2 ± 0,2	99	
3	Pd модифиц. 2% nanoалмаз	14,8 ± 0,4	99	
4	Pd 4% nanoалмаз	0,80 ± 0,06	99	

ванные трифенилfosфином палладиевые катализаторы обладают высокой активностью и селективностью в процессах восстановления нитросоединений молекулярным водородом, превосходят по своим характеристикам основные зарубежные и российские катализаторы гидрирования, защищены патентами РФ и аналогов в стране и за рубежом не имеют. Процессы получения катализаторов и гидрирования нитросоединений легко масштабируются и могут быть использованы для промышленного применения в различных процессах органического синтеза, в том числе для угле- и нефтепереработки.

Таким образом, в работе получены палладиевые катализаторы на оксидных носителях восстановлением K_2PdCl_4 гидразингидратом при комнатной температуре. Установлено, что при содержании палладия 0,1 % наблюдается резкое увеличение скорости гидрирования на грамм палладия в 6-45 раз. Показано, что палладиевые катализаторы, стабилизированные трифенилfosфином, нанесенные на углеродные матрицы (наноалмаз и

кемерит Кем-9) значительно превосходят по активности палладиевую чернь (на два порядка) и немодифицированные трифенилfosфином катализаторы, нанесенные на различные оксидные и углеродные матрицы (на один порядок). Предполагается, что увеличение активности, по всей вероятности, обусловлено образованием кластеров палладия $Pd_5^{+/-}Pd_8$ с размером частиц около нанометра, проявляющих наибольшую высокую каталитическую активность.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2013 годы» по государственному контракту 14.513.11.0059 на выполнение поисковых научно-исследовательских работ с использованием оборудования Центра коллективного пользования Кемеровского научного центра СО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Пономарев, В.Г. Исследование процесса синтеза антикоррозионных азотсодержащих присадок и разработка аппаратурно-технологической линии для их промышленного производства/ В.Г. Пономарев, А.И. Калинин, Ю.П. Кудрявский // Современные научноемкие технологии. – 2005. – № 6. – С. 67-68.
- Чунтян, В. Особенности селективного действия легированных платиной стекловолокнистых тканых катализаторов в жидкофазных реакциях восстановления полифункциональных ароматических нитросоединений/ В. Чунтян [и др.]// ДАН. – 2005. – Т. 402. – № 4. – С. 503–506.
- Пат. 2246527, РФ, МПК⁷ C10L1/18, C10L1/22.. Многофункциональная антидетонационная добавка к моторному топливу / А.В. Бакланов, В.В. Дегтярев, Д.И. Шубаев, С.Д. Шубаев. – Опубл. в Б.И., 2005. – № 5. – 9 с.
- Образцова, И.И. Гидрирование этил-п-нитробензоата на палладиевотрифенилfosфиновом катализаторе с углеродной основой / И.И. Образцова, О.А. Ефимов // Журнал прикладной химии. – 2004. – Т. 77. – Вып. 3. – С. 517-519.
- Козлов, А.И. Жидкофазное восстановление ароматических нитросоединений на твердофазных катализаторах / А.И. Козлов, В.Л. Збарский // Российский химический журнал. – 2006. – Т. 50. – № 3. – С. 131-139.
- Gelder, E.A. A Study of Nitrobenzene Hydrogenation Over Palladium/Carbon Catalysts / E.A. Gelder, S.D. Jackson, C.M. Lok // Catalysis Letters. – 2002. – Vol. 84. – No. 3-4. – P. 205-208.
- Chary, V.R. Selective Hydrogenation of Nitrobenzene to Aniline over Ru/SBA-15 Catalysts / V.R. Chary, Ch.S. Srikanth // Catalysis Letters. - 2009. – Vol. 128. – No. 1-2. – P. 164-169.
- Бутов, Г.М. Изучение влияния концентрации этилового спирта на скорость гидрирования *p*-нитротолуола на платиновых катализаторах, нанесенных на оксид гадолиния / Г.М. Бутов, Г.И. Зорина, Г.М. Курунина // Изв. ВолгГТУ. Серия "Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов". Вып. 6: межвуз. сб. науч. ст. ВолгГТУ. – Волгоград, 2009. – № 2. – С. 87-90.
- Пат. 2203885, РФ, МПК⁷ C07 C229/60, C07C227/06. Способ получения этилового эфира *p*-аминобензойной кислоты / Институт угля и углехимии СО РАН; И.И. Образцова, О.А. Ефимов, Н.К. Еременко, Г.А. Солодов, М.Г. Волхонский. – Опубл. в Б.И., 2003. – № 13. – 4 с.
- Образцова, И.И. Палладиевые трифенилfosфиновые катализаторы гидрирования ароматических нитросоединений / И.И. Образцова, О.А. Ефимов, Г.Ю. Сименюк, А.И. Миньков // Труды Междунар. научно-практич. конф. «Химия XXI век: новые технологии, новые продукты». – Кемерово, 2000. – С. 62-64.
- Образцова, И.И. Кинетика реакции гидрирования нитробензола на палладиевом катализаторе, нанесенном на наноалмаз / И.И. Образцова, Н.К. Еременко, Ю.Н. Велякина // Кинетика и катализ. – 2008. – Т.49. – № 3. – С. 422-428.
- Магдалинова, Н.А. Pt- и Pd-содержащие наноалмазы в гидрировании и гидроаминировании / Н.А. Магдалинова, М.В. Клюев, Н.Н. Вершинин, О.Н. Ефимов // Сборник тезисов Российского конгресса по катализу «Роскатализ-2011». – Москва, 2011. – Т.1. – С. 56.
- Кущ, С.Д. Наночастицы платины на фуллереновой черни как эффективные катализаторы гидрирования / С.Д. Кущ, Н.С. Куюнко, Б.П. Тарапов // Журнал общей химии. – 2009. – Т. 79. – Вып. 6. – С. 934-941.
- Беляев, С.В. Влияние полимерной матрицы катализатора АВ-17-8 на его активность в гидрировании /

- С.В. Беляев, Э.Ф. Вайнштейн, М.В. Клюев // Кинетика и катализ. – 2002. – Т. 43. – № 2. – С. 269-274.
15. Сивохин, В.В. Получение углерод-пальладиевых катализаторов на основе минерального сырья Республики Казахстан / В.В. Сивохин, Р.Р. Токпаев, А.С. Аккужиев и др. // Материалы I Международной российско-казахстанской конференции «Химия и химическая технология». – Томск: ТГУ, 2011. – С. 154-157.
16. Комаров, А.А. Разработка технологии жидкофазного восстановления нитробензола водородом на высокопористом ячеистом катализаторе // Дисс... канд. техн. наук. – Москва, 2005. – 143 с.
17. Rodriguez, P. Carbon-coated structured supports. Preparation and use for nitrobenzene hydrogenation / P. Rodriguez, F.Simescu-Lazar, V. Meille etc. // Applied Catalysis A: General. – 2012. – V. 427 – 428. – P. 66 – 72.
18. Kataoka, S. Microreactor containing platinum nanoparticles for nitrobenzene hydrogenation / S. Kataoka, Y. Takeuchi, A. Harada etc. // Applied Catalysis A: General. – 2012. – V. 427 – 428. – P. 119 – 124.
19. Liu, C. Pt–Pd bi-metal nanoparticles captured and stabilized by imine groups in a periodic mesoporous organosilica of SBA-15 for hydrogenation of nitrobenzene. / C. Liu, R. Tan, N. Yu, D. Yin // Microporous and Mesoporous Materials. – 2010. – V. 131. – P. 162–169.
20. Еременко, Н.К. Карбонилфосфиновые кластерные соединения палладия и платины / Н.К. Еременко, Е.Г. Медников, С.С. Курасов // Успехи химии. – 1985. – Т. 54. – № 4. – С. 671-693.
21. Семиколенов, В.А. Нанесенные металлические катализаторы / в книге: Промышленный катализ в лекциях, под ред. А.С. Носкова. – М.: Калвис, 2005. – Т. 2. – С. 79-101.
22. Розанов, В.В. Спилловер водорода в гетерогенном катализе / В.В. Розанов, О.В. Крылов // Успехи химии. – 1997. – Т.66. – № 2. – С.117-130.

□ Авторы статьи:

Еременко

Николай Кондратьевич,
докт. хим. наук, гл. научн. сотр.
Института углехимии и химического
материалаоведения СО
РАН,e-mail: iccms_id@rambler.ru

Образцова

Ираида Ивановна,
канд. хим. наук, ст. научн. сотр.
Института углехимии и химического
материалаоведения СО
РАН,e-mail: iccms_id@rambler.ru

Сименюк

Галина Юрьевна,
канд. хим. наук, научн. сотр. Института углехимии и химического
материалаоведения СО РАН,
e-mail: iccms_id@rambler.ru

Еременко

Анастасия Николаевна,
канд. хим. наук, научн. сотрудник
Института углехимии и химического
материалаоведения СО РАН,
e-mail: iccms_id@rambler.ru

УДК 661.715.2:543.27

Н. В. Журавлева, Р. Р. Потокина, З. Р. Исмагилов, Е. В. Сурин

**ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ
ПРИРОДНЫХ ГОРЮЧИХ ГАЗОВ УГОЛЬНЫХ ПЛАСТОВ**

Необходимость изучения и оценки газоносности угольных пластов обусловлена, прежде всего, созданием безопасных условий труда на шахтах, а также для промысловой добычи метана – ценного углеводородного сырья.

В России общие ресурсы по этому энергоносителю оценивается почти в 50 трлн. м³, а в Кузбассе – 13 трлн. м³. На Талдинском угольном месторождении компания ООО «Газпром добыча Кузнецк» запустила первый в России промысел по добыче угольного метана. Стабильный уровень добычи метана угольных пластов в Кузбассе планируется в объеме 4 млрд. м³ в год. Согласно разрабатываемой Программе газификации Кемеровской области, к 2025 году Кузбасс должен не только полностью сам удовлетворять свои потребности в природном газе, но и существенно расширить рынок сбыта газа (до 6,84 млрд. м³) за

счет газификации населения области, использования метана в качестве автомобильного топлива и для электрогенерации.

Угольные пласты и вмещающие породы содержат природные газы, которые образовались в результате разложения и метаморфизма органического вещества и газовых компонентов воздуха, проникающих в них с поверхности. Основным компонентом природных газов угольных пластов, не затронутых процессами газового выветривания, является метан. Концентрация его в составе газа угленосных толщ изменяется от 0 до 98%, возрастая с увеличением глубины залегания пласта. В зоне же газового выветривания угольных пластов содержится в основном азот и углекислый газ, концентрация которых закономерно уменьшается с глубиной. Углеводороды метанового ряда (этан, пропан, бутан и др.), водород и оксид углерода