

ПОЛУЧЕНИЕ ЭТИЛЕНА ИЗ ЭТАНОВОЙ ФРАКЦИИ МЕТОДОМ, АЛЬТЕРНАТИВНЫМ ТЕРМИЧЕСКОМУ ПИРОЛИЗУ

© И. М. Герзелиев¹, Д. Х. Файрузов², Ж. И. Герзелиева^{1,3}, А. Л. Максимов¹

¹ Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева,
119991, г. Москва, Ленинский пр., д. 29

² Публичное акционерное общество «Газпром»,
117420, г. Москва, ул. Наметкина, д. 16

³ Российский экономический университет им. Г. В. Плеханова,
117997, г. Москва, Стремянный пер., д. 36
E-mail: gerzeliev@ips.ac.ru

Поступила в Редакцию 4 июня 2019 г.

После доработки 16 июня 2019 г.

Принята к публикации 24 июня 2019 г.

Разработана и реализована концепция новой технологии получения этилена из этана, в соответствии с которой процесс проводится в двух отдельных аппаратах — реакторе и регенераторе, между которыми непрерывно циркулирует микросферический катализатор, содержащий активный решеточный кислород. В экспериментах на пилотной установке с движущимся слоем микросферического катализатора и отдельной подачей сырья и окислителя достигнуты следующие показатели процесса окислительного дегидрирования этана в этилен: степень конверсии этана 35–47.5 мас%, селективность 86–89%, производительность (съем этилена) 0.93–1.17 кг этилена в час/кг катализатора. Разрабатываемая технология имеет ряд преимуществ перед традиционным пиролизом: более высокая селективность образования целевого продукта, пониженные температуры проведения процесса, непрерывность, экологичность, более низкая капиталоемкость.

Ключевые слова: этан; этилен; окислительное дегидрирование; селективность; пилотная установка; микросферический катализатор; перенос кислорода

DOI: 10.1134/S0044461819110124

Основным источником этилена в современной промышленности является пиролиз углеводородов — базовый процесс, на основе которого производят 75% нефтехимических продуктов [1–3]. Установки пиролиза в России действуют на 11 предприятиях, также реализуются проекты и анонсированы новые крупные мощности в Тобольске, Свободном (Амурская область), Усть-Луге (Ленинградская область) [3]. За последние 8 лет рост выработки этилена в России составил 23.6% (рис. 1), более 65% от общего объема этилена вырабатывалось в Приволжском федеральном округе. Ввиду физических особенностей этилена транспортировка его как товара ограничена и осуществляется преимущественно трубопроводным способом, поэтому большая часть этилена производится для потребления компаниями, имеющими территориальную близость.

В мировой структуре сырья для производства этилена происходит снижение доли использования нефти (с 50% в 2010 г. до 41% в 2017 г.) при увеличении доли этана (с 33% в 2010 г. до 38% в 2017 г.)* При этом использование этана считается более привлекательным с экономической точки зрения, чем других видов сырья пиролиза [4].

В России этан производится только в одном регионе — Приволжском федеральном округе (Волжский кластер), однако ситуация должна существенно измениться с началом масштабного освоения углеводородных ресурсов Западно-Сибирского, Каспийского, Дальневосточного и Северо-Западного кластеров. К 2025 г. в соответствии с правительственным пла-

* Reliance Industries Limited // Annual report. 2010–2018. <http://www.ril.com>

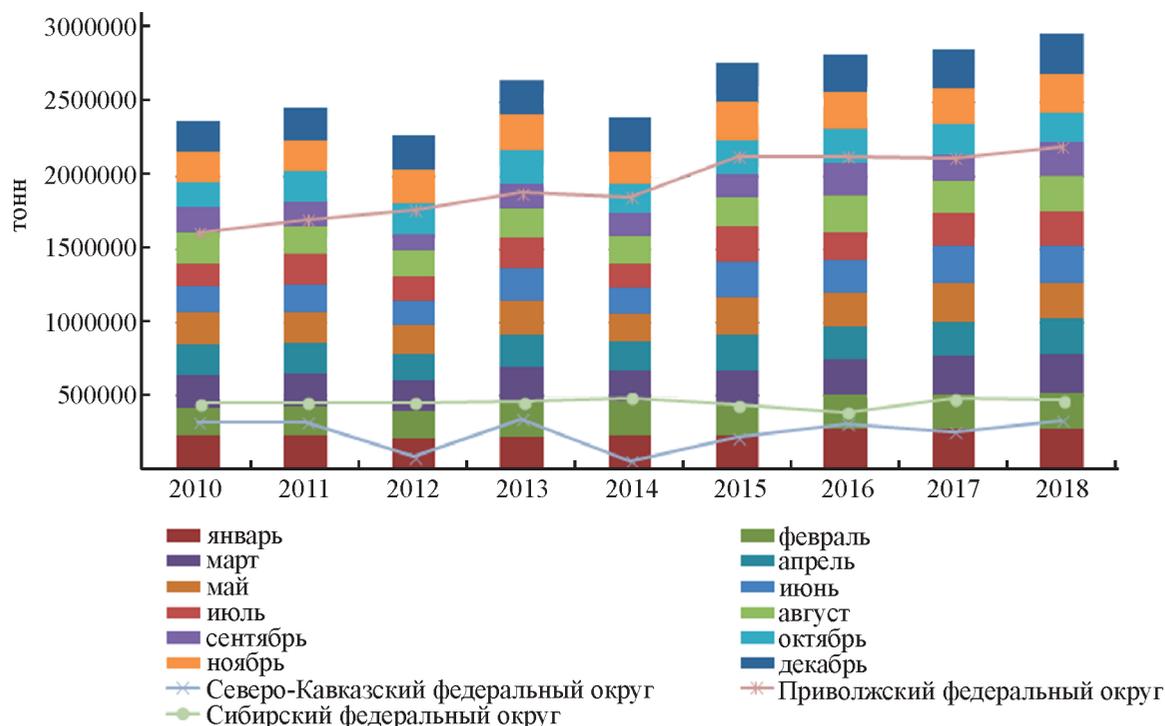


Рис. 1. Показатели производства этилена в России (по данным Единой межведомственной информационно-статистической системы — ЕМИСС).

ном развития газо- и нефтехимии планируется достижение объемов добычи этана от 4.1 до 4.4 млн т. Несмотря на корректировку планов Минэнерго в соответствии с современными векторами экономического развития России, а также изменяющейся конъюнктурой мировых товарных и финансовых рынков, до 2030 г. в стране должно быть осуществлено техническое перевооружение и модернизация действующих химических и нефтегазовых предприятий, в том числе этиленовых мощностей с увеличением производства этилена не менее чем в 3.3 раза.*

Такой рост вместе со стремлением к импортозамещению в топливно-энергетическом комплексе делает задачу разработки и применения отечественных технологий получения этилена из этана актуальной.

С учетом необходимости сокращения удельного расхода сырья, энергетических и материальных затрат традиционной технологии термического пиролиза осуществляется поиск новых процессов получения этилена из этана, в частности с использованием окислителя. Реализация этого варианта получения этилена требует решения технологических проблем,

* План развития газо- и нефтехимии России на период до 2030 г. // Утвержден Приказом Минэнерго России от 1 марта 2012 № 79 (в ред. Приказа Минэнерго России № 1243 от 28.12.2017).

таких как взрывоопасность смеси этан–кислород, необходимость выделения кислорода из воздуха либо получение забалластированного азотом продукта, создание специальных стабильных к закоксовыванию катализаторов.

Нами предложен новый подход к технологии окислительного дегидрирования этана, предполагающий проведение процесса в двух отдельных аппаратах — реакторе и регенераторе, между которыми непрерывно циркулирует микросферический катализатор, содержащий активный решеточный кислород (рис. 2).

Катализатор переносит кислород от регенератора к реактору и способствует превращению этана в этилен. Непосредственный контакт сырья и газообразного окислителя отсутствует. Окислителем в этом процессе выступает решеточный кислород, содержащийся в составе катализатора. Катализатор в реакторе взаимодействует с сырьем в течение необходимого времени реакции, после чего реокисляется в регенераторе с восстановлением содержания решеточного кислорода. Технологическое решение этой задачи достигается за счет реализации процесса с проведением реакции окислительной конверсии этана в этилен и регенерации катализатора в двух отдельных аппаратах с отдельной подачей сырья и окислителя. Такой прием обеспечивает технологическое преимущество

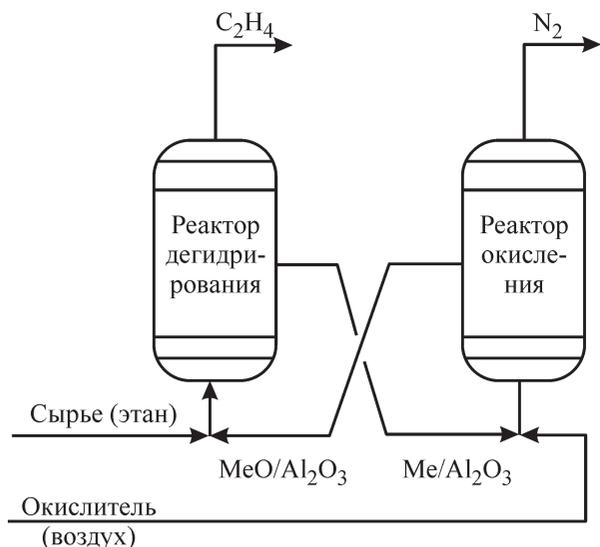


Рис. 2. Принципиальная схема раздельной подачи сырья и окислителя [5].

разработки за счет непрерывности протекания соответствующих реакций в каждом отдельном аппарате, простоты управления и гибкости процесса, исключается попадание балластного азота в продукты реакции. Близкий аналог по аппаратному оформлению предлагаемой технологии — каталитический крекинг вакуумного газойля в движущемся слое микросферического цеолитсодержащего катализатора (FCC); в мире действует более 350 установок FCC общей мощностью по сырью свыше 740 млн т в год.

В последние годы широкое распространение получило направление, связанное с использованием оксида металла в качестве переносчика кислорода (принцип «chemical looping» — «химический цикл»). Процесс, в частности, направлен на выработку энергии в виде электричества или пара [6, 7]. Вариант с окислением сырья решеточным кислородом метана является перспективным способом производства синтез-газа, а в комбинации с блоками конверсии CO и короткоциклового адсорбции — производства водорода. Аналогичный принцип был предложен в ИНХС РАН для окислительной конверсии природного газа в синтез-газ [5, 8]. Применение «химического цикла» возможно в различных процессах, таких как окислительная димеризация метана [9], производство серной кислоты [10]. В работах [11, 12] окислительное дегидрирование этана в этилен проводилось с использованием катализаторов на основе молибдена и ванадия, нанесенных на оксид алюминия, в интервале температур 500–650°C. При увеличении конверсии этана (>30%) селективность по этилену значительно (до 60%) падала. В работе [13] получены сравнитель-

но высокие значения конверсии этана и селективности по этилену (51 и 88% соответственно). Однако применяемые каталитические системы на основе марганца, нанесенного на двуокись кремния, требуют проведения дегидрирования этана при высоких температурах (>850°C).

Для оценки экономики процесса важным является знание оптимальных параметров его проведения. Для исследуемого процесса окислительной конверсии этана в этилен одними из основных независимых факторов влияния на выход и селективность по этилену являются температура и объемная скорость подачи сырья. Определению этих параметров, а также представлению специфических особенностей разработанной технологии посвящена настоящая работа.

Экспериментальная часть

Эксперименты по конверсии этана с циркулирующим микросферическим твердым контактом проводили на пилотной установке (рис. 3) с общей загрузкой катализатора 2 л. Установка включает реакторный блок (реактор дегидрирования), блок регенерации (реактор окисления), блок управления. Сырье (этан) поступает в нижнюю часть реактора дегидрирования 1, где контактирует с катализатором, который поступает из

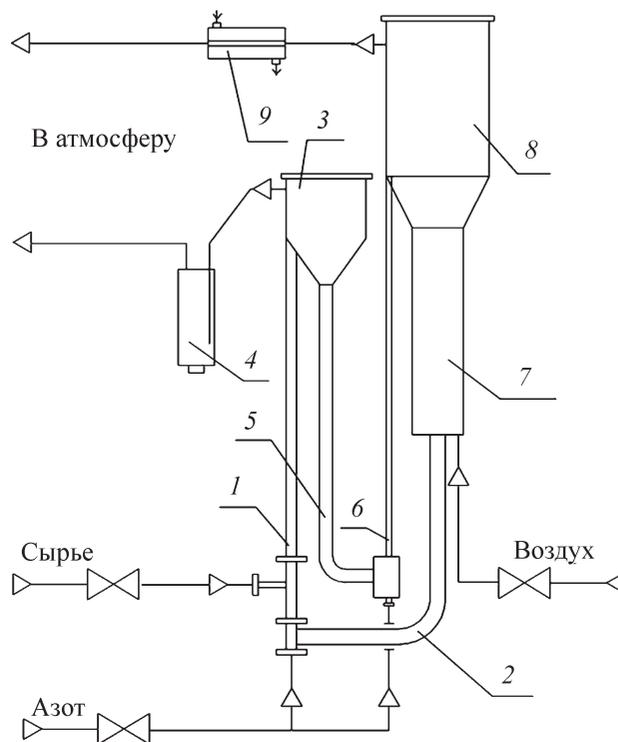


Рис. 3. Принципиальная схема пилотной установки с раздельной подачей сырья и окислителя [14].

транспортной линии 2 реактора окисления. Продукты реакции вместе с катализатором поступают в сепаратор реактора 3 дегидрирования, где происходит их разделение, затем в пылеотбойник 4, где осажается катализаторная пыль, и далее уходят в атмосферу. Восстановленный катализатор попадает в транспортную линию 5, затем подхватывается потоком азота и по пневмоподъемнику 6 поднимается в реактор окисления 7, где окисляется кислородом воздуха. Окисление катализатора происходит в псевдоожиженном слое, который поддерживается потоком воздуха. Затем катализатор по транспортной линии 2 поступает в реактор дегидрирования. Продукты окисления, содержащие в основном азот, отделяются от катализатора в сепараторе реактора окисления 8 и после охлаждения в водяном холодильнике 9 уходят далее в атмосферу.

Исследования по окислительному дегидрированию этана в этилен были проведены с использованием в качестве сырья этановой фракции состава (мас%): метан — 0.17, этан — 99.83. Катализатор представлял собой смешанный оксид состава Mo–V–O в количестве 10 мас%, нанесенный на микросферический (средняя фракция 70 мкм) γ -Al₂O₃ [15]. Методики анализа сырья, продуктов реакции и обработки результатов экспериментов описаны в [15].

Обсуждение результатов

В исследованиях по каталитическому дегидрированию этана в этилен на пилотной установке с раздельной подачей сырья и окислителя для определения оптимальных температуры (T) и объемной скорости подачи сырья (W), а также установления аналитической зависимости между этими факторами применялось ротатабельное центральное композиционное планирование (ЦКП) эксперимента.

Эксперименты проводили при температуре 565–635°C, массовой скорости подачи сырья 1.6–3.6 ч⁻¹, продолжительность каждого опыта составляла 240 мин, температура регенерации 650°C, кратность циркуляции катализатора 14, массовое отношение окислитель:сырье 0.45. В качестве исходной точки

в факторном пространстве для построения плана эксперимента принята комбинация уровней факторов $x_1 = 600^\circ\text{C}$ и $x_2 = 2.6 \text{ ч}^{-1}$. Режимные пределы испытаний, уровни и интервалы варьирования факторов (табл. 1) были выбраны исходя из результатов предварительных экспериментов.

Для получения данных для центрального композиционного плана в «звездных» точках были проведены дополнительные эксперименты. Матрица ротатабельного планирования составлена на основании выбранных уровней и интервалов варьирования эксперимента. Результаты проведенных опытов и расчетов по полученной модели показаны в табл. 2.

Статистический анализ результатов экспериментов. Расчет коэффициентов уравнения регрессии, статистический анализ уравнения регрессии (табл. 3) производился с помощью методов регрессионного анализа с использованием программ Excel и Statistica.

Статистический анализ показал, что условие критерия Кохрена в сравнении с его табличным значением $G_{jp} < G_T$ выполняется, S_{ju}^2 — однородны, следовательно, можно сделать вывод, что гипотеза об однородности дисперсий на каждом уровне факторов правомерна; по t -критерию Стьюдента условие значимости коэффициентов регрессии $t_{bi} > t_T$ выполняется для b_0, b_1, b_2, b_3, b_4 и b_0', b_1' в уравнениях для конверсии и селективности соответственно. Также выполняется условие критерия Фишера в сравнении с его табличным значением $F_{jp} < F_T$. Следовательно, уравнения считаются адекватными. Как видно (табл. 2), экспериментальные и расчетные значения зависимых параметров находятся в пределах среднего отклонения. Таким образом, построена адекватная квадратичная модель зависимости конверсии этана, селективности по этилену и производительности катализатора по этилену от температуры и массовой скорости подачи сырья.

Изучение влияния факторов проведения процесса на его показатели. При использовании 3D-поверхностей между тремя переменными (двумя факторами и одним из двух зависимых выходных параметров) для представления центрального ком-

Таблица 1
Уровни факторов

Фактор	Уровень					Размерность
	-1.41	-1	0	1	1.41	
x_1	565	575	600	625	635	°C
x_2	1.6	1.9	2.6	3.3	3.6	ч ⁻¹

Таблица 2
Результаты экспериментов

№ эксперимента, расчета		План		Выходные переменные*		
		x_1	x_2	y_1	y_2	y_3
1	эксперимент	575	1.9	28.60	91.00	0.52
	расчет			28.57	90.96	0.52
2	эксперимент	575	3.3	25.70	92.00	0.85
	расчет			25.45	92.00	0.85
3	эксперимент	625	1.9	45.50	86.10	0.86
	расчет			45.63	86.07	0.86
4	эксперимент	625	3.3	35.10	89.20	1.17
	расчет			35.01	89.21	1.17
5(ц)	эксперимент	600	2.6	33.30	90.10	0.88
	расчет			33.30	90.20	0.88
6	эксперимент	565	2.6	22.40	92.70	0.60
	расчет			22.66	92.71	0.60
7	эксперимент	635	2.6	41.40	87.30	1.07
	расчет			41.30	87.33	1.06
8	эксперимент	600	1.6	40.30	87.60	0.64
	расчет			40.32	87.59	0.63
9	эксперимент	600	3.6	30.30	90.60	1.09
	расчет			30.51	90.58	1.09

* y_1 — конверсия этана, мас%; y_2 — селективность по этилену, %; y_3 — производительность катализатора по этилену, г этилена в час/г катализатора.

позиционного плана эксперимента выявляется структура данных и сложная нелинейная взаимосвязь. Для наглядного представления результатов эксперимента последовательные значения фактора x_1 и x_2 откладываются по осям X и Y , значения выходных переменных y_1, y_2, y_3 — по оси Z (рис. 4). Экстремумы поверхностей на рис. 4, a – b — области, выделенные темным цветом, представляют собой точки, отвечающие максимальным значениям зависимых переменных, где выходные переменные принимают

наилучшие значения. Модель довольно хорошо описывает зависимость соответствующих переменных от заданных значений факторов.

Конверсия этана. Анализ полученного уравнения регрессии показывает, что и температура, и объемная скорость подачи этана оказывают большое влияние на значение функции отклика. Знак коэффициентов при линейных членах уравнения регрессии выявляет направление их влияния на значение выходного параметра. Так, положительный знак коэффициента при

Таблица 3
Уравнения регрессии

Уравнение регрессии	$y_j = b_{j0} + b_{j1}x_i + b_{j2}x_i^2 + b_{j3}y_j + b_{j4}y_j^2 + b_{j5}x_i y_j$		
		$y_1 = 33.299 + 6.656x_1 - 0.672x_1^2 - 3.435x_2 + 1.038x_2^2 - 1.875x_1x_2$	$y_2 = 90.20 - 1.920x_1 - 0.093x_1^2 + 1.044x_2 - 0.546x_2^2 + 0.525x_1x_2$

* y_1 — конверсия этана, мас%; y_2 — селективность по этилену, мас%; y_3 — производительность катализатора по этилену, г этилена в час/г катализатора.

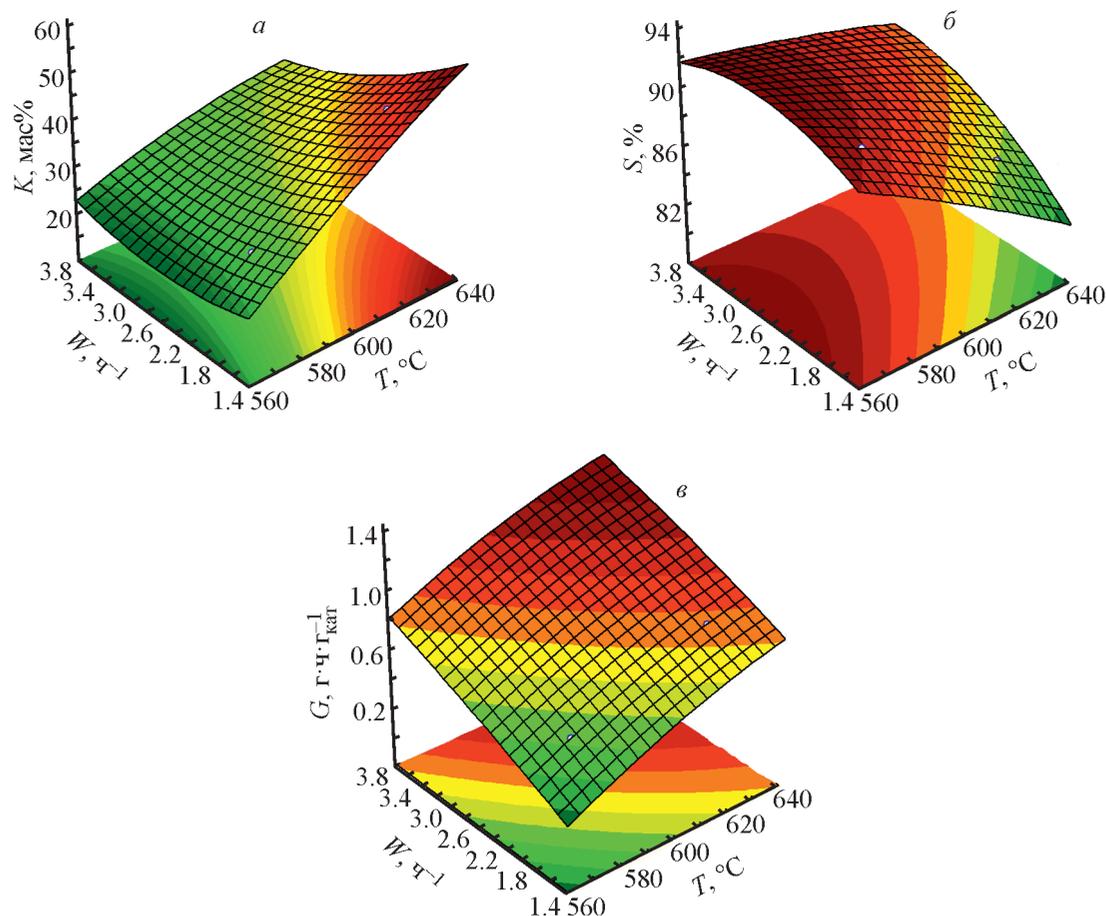


Рис. 4. Поверхность конверсии K этана (a), селективности S ($б$) и производительности катализатора по этилену G ($в$) как функции температуры и массовой скорости подачи сырья W .

температуре T в уравнении регрессии свидетельствует о том, что при увеличении температуры конверсия этана возрастает, отрицательный знак коэффициента при объемной скорости подачи этана W указывает на то, что при ее увеличении конверсия этана снижается. При увеличении температуры процесса конверсия увеличивается во всем интервале значений массовой скорости подачи сырья (рис. 4, a). При низкой скорости подачи сырья изменение незначительно. Высший порог массовой скорости подачи сырья для достижения технологически приемлемой конверсии 35.0 мас% при температуре 625°C в пределах исследуемых значений факторов составляет 3.3 ч⁻¹. Рассчитанное по уравнению регрессии значение съема этилена при этих условиях составляет 1.17 г этилена в час/г катализатора, селективность — 89.2%.

Селективность по этилену. Селективность увеличивается при уменьшении температуры, при этом наблюдается достаточно хорошо выраженный оптимум массовой скорости подачи этана (рис. 4, $б$). Максимальное значение селективности в пределах

исследованных значений факторов составило 92.7% при температуре 565°C и массовой скорости подачи этана 3.0 ч⁻¹. Рассчитанное по уравнению регрессии значение конверсии этана при этих условиях составляет 22.8 мас%, съем этилена — 0.7 г этилена в час/г катализатора.

Производительность катализатора по этилену. При увеличении массовой скорости подачи сырья производительность катализатора по этилену увеличивается во всем интервале значений температуры процесса. Наибольшая производительность катализатора в пределах исследованных значений факторов составляет 1.21 г этилена в час/г катализатора при температуре 635°C и массовой скорости подачи этана 3.3 ч⁻¹. Рассчитанное по уравнению регрессии значение конверсии этана при этих условиях составляет 36.3 мас%, селективность — 88.5%.

Оптимизация процесса дегидрирования этана в этилен с учетом оптимальных с точки зрения технологии процесса значений конверсии и селективности производится при помощи анализа данных поверх-

ностей регрессии и найденных уравнений регрессии (рис. 4, табл. 3). Таким образом, при изменении факторов в пределах этих областей, положение осей которых можно оценить графически, достигаются наибольшие значения показателей. Варьируя параметры в выбранном диапазоне, можно подобрать оптимальную пару значений независимых факторов, исходя из технологических требований и экономической целесообразности по конверсии этана, съему этилена и объемной скорости подачи этана.

При температуре 625°C и массовой скорости подачи сырья 3.3 ч⁻¹ расчетное значение производительности катализатора по этилену составляет 1.17 г·ч·г_{кат}⁻¹. При таких параметрах значения зависимых параметров будут следующими: конверсия 35.0 мас%, селективность 89.2%.

Если исходить из требований максимальной конверсии этана, следует выбрать комбинацию факторов, соответствующую значениям температуры 635°C и объемной скорости подачи этана от 2.0 ч⁻¹. В этом диапазоне конверсия этана находится на уровне 47.5 мас%, селективность будет варьироваться в области 86%, съем этилена — 0.93 г·ч·г_{кат}⁻¹.

В табл. 4 приведены сравнительные данные по составу продуктов пиролиза этана в промышленных реакторах установки ЭП-300, автотермического пиролиза этана с использованием воздуха в качестве окислителя и окислительной конверсии этана на экспериментальной установке с отдельной подачей сырья и окислителя. Как видно из представленных данных, селективность по этилену для разрабатываемой тех-

нологии существенно превышает уровень технологии термического пиролиза. Проведенные расчеты показали, что удельные капитальные затраты (производительность по этилену 300 тыс. т/год) для разрабатываемой технологии окислительной конверсии этана в этилен с отдельной подачей сырья и окислителя в сравнении с термическим пиролизом этана составляют 630 и 1035 \$/т этилена соответственно. Отдельная подача сырья и окислителя обеспечивает высокую энергоэффективность — практически отсутствуют затраты на подогрев сырья и воздуха; передача тепла осуществляется циркулирующим микросферическим катализатором-окислителем-теплоносителем; тепловой баланс в системе обеспечивается энергией, выделяющейся при протекании экзотермических реакций, — окислительного дегидрирования этана в реакторе и окисления кислородом металлов.

Высокая селективность процесса по этилену (до 90%) обуславливает низкий расход этана на 1 т целевой продукции (1.15–1.25 т·т⁻¹ этилена). Получается дополнительная продукция — технический азот (500–600 н.м³ на 1000 н.м³ этилена). Процесс непрерывный в сравнении с термическим пиролизом в печах, который требует частой остановки для профилактического ремонта; практически отсутствуют выбросы в атмосферу газов сжигания топлива.

Полученные экспериментальные и расчетные результаты исследований дают возможность сделать вывод о преимуществе разрабатываемого метода дегидрирования этана в этилен перед традиционным пиролизом.

Таблица 4

Селективность образования продуктов в печах термического пиролиза, автотермического пиролиза и окислительной конверсии этана с отдельной подачей сырья и окислителя

Компонент	Селективность образования компонента, %		
	пиролиз в печах ЭП-300 [2]	автотермический пиролиз [16]	окислительная конверсия этана с отдельной подачей сырья и окислителя
CH ₄	5.9	5.5	2.8
C ₂ H ₂	0.4	0.2	0
C ₂ H ₄	77.9	79.7	89.2
∑C ₃ H ₆	2.9	4.3	0.2
∑C ₄ H ₈	4.4	0.5	0.1
C ₃ H ₄	0.7	0	0
C ₅₊	7.5	0	0
C _{ox}	0.3	9.8	7.7

Выводы

Проанализированы современные тенденции развития производства этилена. Представлена концепция новой технологии получения этилена из этана, согласно которой процесс проводится в двух отдельных аппаратах — реакторе и регенераторе, между которыми непрерывно циркулирует микросферический катализатор, содержащий активный решеточный кислород. Разрабатываемая технология имеет ряд преимуществ перед традиционным пиролизом: низкая капиталоемкость, невысокое энергопотребление, экологичность, непрерывность процесса. В экспериментах на пилотной установке с движущимся слоем микросферического катализатора и отдельной подачей сырья и окислителя определен характер влияния значимых факторов на показатели процесса дегидрирования этана в этилен с отдельной подачей сырья и окислителя. Выбраны оптимальные условия проведения процесса дегидрирования этана в этилен на пилотной установке с отдельной подачей сырья и окислителя. При температуре 625°C и массовой скорости подачи сырья 3.3 ч⁻¹ съем этилена составляет 1.17 г·ч·г_{кат}⁻¹. При таких параметрах значения зависимых показателей будут следующими: конверсия — 35.0 мас%, селективность — 89.2%.

Полученные экспериментальные и расчетные результаты исследований дают возможность сделать вывод о преимуществе разрабатываемого метода дегидрирования этана в этилен по селективности образования целевого продукта при пониженных температурах проведения процесса перед традиционным пиролизом.

Полученные результаты могут быть использованы для проведения опытно-конструкторских и опытно-технологических работ, направленных на создание новой конкурентоспособной технологии получения крупнотоннажного полупродукта нефтехимического синтеза — этилена, имеющего большое практическое значение. В перспективе технология получения этилена с отдельной подачей сырья и окислителя может быть рекомендована для внедрения на предприятиях нефтегазохимического комплекса России, имеющих производство полиэтилена, стирола, хлорвинила, ацетальдегида, оксида этилена.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке ООО «Газпром нефтехим Салават» (договор № 390/308-2017 от 23.05.2017 г.).

Конфликт интересов

Соавтор Максимов Антон Львович является главным редактором «Журнала прикладной химии».

Информация об авторах

Герзелиев Ильяс Магомедович, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9090-7906>

Файрузов Данис Хасанович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5477-3330>

Герзелиева Жаннета Ильясовна, к.э.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1387-0593>

Максимов Антон Львович, д.х.н., проф. РАН, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9297-4950>

Список литературы

- [1] *Литвинцев И. Ю.* Пиролиз // *The Chem. J.* № 5. С. 42–46.
- [2] *Мухина Т. Н.* Пиролиз углеводородного сырья. М.: Химия, 1987. С. 169.
- [3] *Брагинский О. Б.* Этилен продолжает оставаться важнейшим базовым полупродуктом мировой нефтегазохимии // *Нефтегазохимия.* 2016. № 2. С. 14–22.
- [4] *Рахматуллин Ш. И.* Этиленовый провал // *Chem. J.* 2015. № 4. С. 24–30.
- [5] *Герзелиев И. М., Усачев Н. Я., Попов А. Ю., Хаджиев С. Н.* Парциальное окисление низших алканов активным решеточным кислородом оксидно-металлических систем. Сообщение 2. Синтез контактов-оксидантов и получение синтез-газа на пилотной установке с лифт-реактором // *Нефтехимия.* 2012. Т. 52. № 5. С. 339–347 [*Gerzeliev I. M., Usachev N. Ya., Popov A. Yu., Khadzhiiev S. N.* Partial oxidation of lower alkanes by active lattice oxygen of metal oxide systems: 2. Synthesis of solid contacts and syngas production in a pilot plant with a riser reactor // *Petrol. Chem.* 2012. V. 52. N 5. P. 305–312. DOI: 10.1134/S0965544112050039].
- [6] *Yerrayya A., Suresh P. V.* Syngas fueled chemical looping combustion (clc) power plant-exergy analysis // *J. Industr. Pollution Control.* 2016. V. 32. N 1. P. 390–396.
- [7] *Mukherjee S., Kumar P., Yang A., Fennell P.* Energy and exergy analysis of chemical looping combustion technology and comparison with pre-combustion and oxy-fuel combustion technologies for CO₂ capture // *J. Environ. Chem. Eng.* 2015. V.3. N 3. P. 2104–2114. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2015.07.018>
- [8] *Герзелиев И. М., Усачев Н. Я., Попов А. Ю., Хаджиев С. Н.* Парциальное окисление низших алканов активным решеточным кислородом оксидно-металлических систем: 1. Экспериментальные методы

- и установки // Нефтехимия. 2011. Т. 51. № 6. С. 420–426 [Gerzeliev I. M., Usachev N. Y., Popov A. Yu., Khadzhiev S. N. Partial oxidation of lower alkanes by active lattice oxygen of metal oxide systems: 1. Experimental methods and equipment // Petrol. Chem. 2011. V. 51. N 6. P. 411–417. DOI: 10.1134/S0965544111060168].
- [9] Fleischer V., Littlewood P., Parishan S., Schomäcker R. Chemical looping as reactor concept for the oxidative coupling of methane over a $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{Mn}/\text{SiO}_2$ catalyst // Chem. Eng. J. 2016. V. 306. P. 646–654. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.07.094>.
- [10] García-Labiano F., de Diego L. F., Cabello A., Gayan P., Abad A., Adanez J., Sprachmann G. Sulphuric acid production via Chemical Looping Combustion of elemental sulphur // Appl. Energy. 2016. V. 178. P. 736–745. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.06.110>.
- [11] Bakare I. A., Mohamed S. A., Al-Ghamdi S., Razzak S. A., Hossain M. M., de Lasa H.I. Fluidized bed ODH of ethane to ethylene over $\text{VO}_x\text{-MoO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst: Desorption kinetics and catalytic activity // Chem. Eng. J. 2015. V. 278. P. 207–216. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.09.114>.
- [12] Al-Ghamdi S., Volpe M., Hossain M. M., de Lasa H. $\text{VO}_x/\text{c-Al}_2\text{O}_3$ catalyst for oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene: desorption kinetics and catalytic activity // Appl. Catal. A: General. 2013. V. 450. P. 120–130. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.10.007>.
- [13] Neal L. M., Yusuf S., Sofranko J. A., Li F. Oxidative dehydrogenation of ethane: a chemical looping approach // Energy Technol. 2016. V. 4. N 10. P. 1200–1208. <https://doi.org/10.1002/ente.201600074>.
- [14] Хаджиев С. Н., Усачев Н. Я., Герзелиев И. М., Беланова Е. П., Калинин В. П., Харламов В. В., Казаков А. В., Канаев С. А., Старостина Т. С., Попов А. Ю. Окислительное дегидрирование этана в этилен в системе с циркулирующим микросферическим оксиднометаллическим переносчиком кислорода: 1. Синтез и изучение каталитической системы // Нефтехимия. 2015. Т. 55. № 6. С. 506–509. DOI: 10.7868/S002824211506012X [Khadzhiev S. N., Usachev N. Ya., Gerzeliev I. M., Belanova E. P., Kalinin V. P., Kharlamov V. V., Kazakov A. V., Kanaev S. A., Starostina T. S., Popov A. Yu. Oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene in a system with circulating microspherical metal oxide oxygen carrier: 1. Synthesis and study of the catalytic system // Petrol. Chem. 2015. V. 55. N 8. P. 651–654. DOI: 10.1134/S0965544115080125].
- [15] Хаджиев С. Н., Усачев Н. Я., Герзелиев И. М., Калинин В. П., Харламов В. В., Беланова Е. П., Казаков А. В., Канаев С. А., Старостина Т. С. Превращение этана с участием решеточного кислорода оксидных систем // Нефтехимия. 2015. Т. 55. № 6. С. 495–499. DOI: 10.7868/S0028242115060118 [Khadzhiev S. N., Usachev N. Ya., Gerzeliev I. M., Kalinin V. P., Kharlamov V. V., Belanova E. P., Kazakov A. V., Kanaev S. A., Starostina T. S. Ethane conversion involving lattice oxygen of oxide systems // Petrol. Chem. 2015. V. 55. N 8. P. 640–644. DOI: 10.1134/S0965544115080113].
- [16] Арутюнов В. С. Окислительная конверсия природного газа. М.: КРАСАНД, 2011. С. 481.