СОДЕРЖАНИЕ

Том 62, номер 3, 2022

Перспективные направления переработки диоксида углерода с использованием гетерогенных катализаторов (обзор)	
К. И. Дементьев, О. С. Дементьева, М. И. Иванцов, М. В. Куликова, М. В. Магомедова, А. Л. Максимов, А. С. Лядов, А. В. Старожицкая, М. В. Чудакова	289
Новый нефтегазовый сип озера Байкал О. М. Хлыстов, О. Н. Изосимова, А. Hachikubo, Н. Minami, М. М. Макаров, А. Г. Горшков	328
Краткий обзор биополимеров, предназначенных для повышения добычи нефти на освоенных месторождениях Muslim Darbi Abdurrahman, Ai Ling Pang, Agus Arsad, Radzuan Junin, Muhammad Irtin Syariefudin, Shania Regina, Ully Zakyatul Husna, Mohsen Ahmadipour	336
Энергоемкость адамантансодержащих углеводородов в конденсированных фазах Г. Я. Кабо, Ж. А. Казарина, Е. Н. Степурко, А. В. Блохин	357
Разрушение водонефтяной эмульсии при совместном воздействии низкочастотного акустического поля и деэмульгатора Ю. В. Лоскутова, Н. В. Юдина	365
О равновесном составе продуктов в некаталитических процессах конверсии углеводородов В. И. Савченко, Я. С. Зимин, Э. Бузилло, А.В. Никитин, И. В. Седов, В. С. Арутюнов	375
Новые эффективные катализаторы кислородной и углекислотной конверсии метана в синтез-газ А. С. Локтев, И. Е. Мухин, М. А. Быков, А. А. Садовников, А. К. Осипов, А. Г. Дедов	387
Каталитические превращения метанола и прямогонного бензина на гранулированных катализаторах с различным содержанием цеолита ZSM-5 в Н-форме Л. Л. Коробицына, О. С. Травкина, Л. М. Величкина, А. В. Восмериков, Б. И. Кутепов	408
Влияние природы металла и метода синтеза нанесенных катализаторов на их эффективность в получении олефинов из жирных кислот А. С. Беренблюм, П. С. Кузнецов, В. Я. Данюшевский, М. А. Лазов, Е. А. Кацман	418

УДК 544.43:544.47

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ПЕРЕРАБОТКИ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ (ОБЗОР)

© 2022 г. К. И. Дементьев^{1,*}, О. С. Дементьева¹, М. И. Иванцов¹, М. В. Куликова¹, М. В. Магомедова¹, А. Л. Максимов¹, А. С. Лядов¹, А. В. Старожицкая¹, М. В. Чудакова¹

¹ Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, г. Москва, 119991 Россия *E-mail: kdementev@ips.ac.ru

> Поступила в редакцию 28 февраля 2022 г. После доработки 31 марта 2022 г. Принята к публикации 1 апреля 2022 г.

В обзоре проведен анализ современной научно-технической литературы, посвященной методам химической переработки диоксида углерода с применением гетерогенных катализаторов. Рассмотрены основные направления использования диоксида углерода: исчерпывающее гидрирование; синтез углеводородов, в том числе легких олефинов; синтез оксигенатов; получение циклических карбонатов. Выделены основные подходы к дизайну катализаторов конверсии CO₂, сформулированы приоритетные направления декарбонизации с применением гетерогенно-каталитических реакций.

Ключевые слова: декарбонизация, переработка диоксида углерода, гетерогенный катализ, органические карбонаты, углеводороды, оксигенаты

DOI: 10.31857/S0028242122030017, EDN: IDNRVL

ВВЕДЕНИЕ

Техногенный углекислый газ (СО₂) – одна из главных причин климатических изменений и основной компонент парниковых газов. По разным оценкам вклад СО2 в общий парниковый эффект составляет около 60% [1]. В настоящее время рассматриваются различные пути снижения выброса в атмосферу парниковых газов. Чтобы минимизировать влияние СО₂ на изменение климата и восстановить природный баланс, предлагается принять следующие решения [2, 3]: разработка энергетических стратегий, значительно сокращающих выбросы диоксида углерода и полное выведение СО₂ из общего баланса выбросов. Если первый подход в настоящее время реализуется путем введения дополнительных налогов на выбросы сверх нормы, повышения топливных налогов и стимуляции перехода на безуглеродное топливо, то второе направление требует разработки методов и подходов для улавливания образующегося в результате сжигания углеводородов диоксида углерода и его

консервации или переработки. Последний подход может быть реализован путем организации геологических хранилищ этого газа или его химической переработки с получением продуктов с высокой добавленной стоимостью, в процессе которой происходит утилизация кислорода из СО₂ в нейтральные для окружающей среды соединения - воду, молекулярный кислород, оксигенаты. Эти способы требуют создания эффективных технологий, разработка которых активно ведется с начала 2000 гг. и носит название процессов CCUS: улавливание и хранение углерода (CCS) и улавливание и использование углерода (ССU) [4]. Если аккумуляция и консервация диоксида углерода сопряжены с проблемами безопасности на этапах транспортировки и хранения, то его переработка гораздо более перспективна. В частности, при реализации технологий ССИ углерод из СО₂ может быть превращен в полезные химические соединения различной направленности (карбонаты, цианаты, углеводороды, метанол, диметиловый эфир), что наряду со снижением выбросов парникового газа позволит получить дополнительный доход. При этом подход CCU исключает возможность утечки CO₂, опасность которой существует при его хранении [5].

В основе переработки CO_2 лежит процесс каталитического гидрирования, промышленная реализация которого сопряжена с проблемами отсутствия дешевых источников водорода и невысокими селективностями по целевым продуктам синтеза. В зависимости от типа каталитической системы и условий осуществления процессы гидрирование CO_2 можно разделить на три основных категории: получение углеводородов (метан, жидкие углеводороды и олефины); производство оксигенатов (метанол, спирты C_{2+} , диметиловый эфир, органические карбонаты, карбоновые кислоты); конверсия диоксида углерода в монооксид (компонент синтез-газа) [6, 7].

СИНТЕЗ УГЛЕВОДОРОДОВ

Получение метана

Гидрирование до метана является одним из важнейших направлений переработки углекислого газа. «Географически» интерес к этому процессу преимущественно сосредоточен в Японии и Китае, где утилизация углекислого газа особенно актуальна. Производство углеводородов из диоксида углерода можно рассматривать как наиболее осуществимый и удобный способ хранения больших объемов энергии, получаемой из возобновляемых источников. В связи с этим значительное внимание привлекает так называемая концепция «превращения энергии в газ» (PtG). Так, в Копенгагене с 2016 г. успешно реализуется коммерческий проект PtG мощностью 1.0 МВт с использованием в качестве сырья СО₂, получаемого в ходе производства биоэтанола, и водорода, производимого методом электролиза за счет возобновляемых источников энергии [8]. Кроме того, с 2009 по 2013 гг. в Германии было реализовано пять проектов по метанированию СО2 на пилотных установках или в промышленных масштабах с мощностью от 25 до 6300 кВт [9]. Национальное управление по аэронавтике и исследованию космического пространства (НАСА, США) проводит исследования по применению этой реакции в пилотируемой космической колонизации Марса для преобразования CO₂, являющегося основным компонентом атмосферы планеты, в метан и воду для получения топлива и обслуживания систем жизнеобеспечения космонавтов [10, 11].

О метанировании CO₂ впервые сообщил французский химик Поль Сабатье в 1902 г. Эта реакция является экзотермической и протекает с высокой равновесной конверсией в диапазоне температур 25–400°С и атмосферном давлении в присутствии никелевого катализатора:

$$CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O, \Delta H_{298 \text{ K}} = -252.9 \text{ кДж/моль.}$$

Процесс получения метана из диоксида углерода может быть осуществлен практически со 100%-ой селективностью при применении соответствующих катализаторов.

Гидрирование диоксида углерода до CH_4 осуществляют в присутствии каталитических систем на основе различных металлов, но наиболее распространенными все же являются никельсодержащие, проявляющие наибольшую активность среди прочих контактов [5, 12–29]. Кроме того, перспективны катализаторы на основе магния [22], рутения [23, 30], церия [26], железа, кобальта и меди [30, 31].

Исследование влияния параметров осуществления процесса гидрирования СО₂ на свойства Ni-содержащих систем, проведенное в работе [32], показывает, что максимальный выход метана и максимальная конверсия диоксида углерода достигаются при температуре осуществления процесса около 360°С для газа с соотношением H₂:CO₂ = 4:1 и объемной скорости реагентов 3000 мл.ч-1.гкат-1. Авторами также установлено, что с повышением содержания активного металла активность Ni-Al₂O₃-катализаторов проходит через максимум при его концентрации 10 мас. %: при конверсии СО₂, равной 72-83%, селективность по метану составляла 96-98%. Данный эффект объясняется первоначальным увеличением количества активных центров и склонностью никеля к агрегации при более высоком содержании в составе каталитической системы [32, 33]. При варьировании соотношения H₂:CO₂ в диапазоне от 2:1 до 4:1 конверсия диоксида углерода и селективность катализатора по метану существенно увеличиваются: от 29 до 72 мол. % и от 89 до 96% соответственно; однако дальнейшее повышение содержания водорода приводило к резкому снижению степени превращения CO₂ и выхода целевого продукта [32].

В работе [34] проведен обзор каталитических свойств никелевых систем, приготовленных различными методами, и показана возможность достижения 100% -ной селективности по метану при конверсии диоксида углерода 74–100%; при этом некоторые никелевые системы сохраняют высокую активность в течение 100 ч. Наибольшее влияние на активность и стабильность контактов оказывает влияние дисперсность металла и устойчивость каталитической поверхности к изменению структуры в ходе осуществления реакции [34–39].

Однако, несмотря на распространенность и удовлетворительные каталитические характеристики никельсодержаших катализаторов, они обладают рядом недостатков: склонностью к дезактивации из-за спекания частиц Ni, коксования и отравления серой [34, 40]. Большинство исследований в настоящее время направлено на разработку способов улучшения их наиболее важных свойств дисперсности активного металла, величины удельной поверхности активной фазы и стабильности каталитической системы. Метод приготовления катализаторов для процесса метанирования диоксида углерода является одним из ключевых факторов, определяющих их каталитическую активность [34, 41, 42]. Для формирования катализаторов метанирования наиболее часто используют классический метод пропитки носителя прекурсорами [5, 12–18, 25–29, 43]. Несмотря на распространенность и простоту метода приготовления катализаторов путем пропитки носителя растворами прекурсоров активных металлов, одним из способов повышения активности и селективности контактов является подбор новых типов носителей и их комбинаций (Al₂O₃, TiO₂, SiO₂, ZrO₂ и CeO₂). Кроме того, активно изучаются новые типы каталитических систем, такие как структурированные катализаторы и контакты на основе металлоорганических каркасов (MOF). Например, в [14] рассматривается Ni-содержащий катализатор, нанесенный на наностержни СеО₂ или октаэдрический церий, а авторами [15] изучены Ni-содержащие катализаторы на основе кордиерита. Применение таких типов высокоструктурированных материалов позволяет значительно улучшить дисперсность активного

НЕФТЕХИМИЯ том 62 № 3 2022

металла за счет их специфических свойств: повышенное взаимодействие никеля с носителем предотвращает его агломерацию в процессе гидрирования диоксида углерода, что положительно влияет как на активность катализатора, так и его стабильность. Например, структурирование промышленного октаэлрического оксила церия [14] позволило при сохранении высокой селективности по метану (95–99%) увеличить скорость реакции от 4 до 5.5 – 6.2 ммоль CO₂ мин⁻¹·г_{Ni}⁻¹ при 30 л·ч⁻¹·г_{кат}⁻¹ и 300°С. При этом даже после 90 часов работы в нестабильных условиях дезактивация систем на основе модифицированного СеО₂ была незначительной, тогда как катализатор на основе промышленного носителя начинал терять свою активность уже через 15 ч.

В ряде работ сообщается о возможности применения в реакции получения метана из диоксида углерода кобальт- и железосодержащих контактов [8, 44-48]. Однако, хотя Со и проявляет высокую активность в реакции метанирования среди металлов VIII группы [44-47], в его присутствии скорость реакции водяного газа довольно мала, в связи с чем его обычно используют только в качестве добавки к никелевым катализаторам. Тем не менее, в работе [46] была показана возможность осуществления процесса при условиях $H_2/CO_2 = 4/1$, GHSV = 3600 мл·г⁻¹·ч⁻¹, p = 3 МПа, T = 400°С со степенью превращения диоксида углерода 92.5%; при этом селективность по метану составляла практически 100%. В другой работе [48] сообщается о превращении диоксида углерода на мезопористых Со-катализаторах, для которых селективность процесса по метану достигала 100% при конверсии сырья около 50%. В присутствии железосодержащих систем, которые, напротив, проявляют повышенную активность в реакции водяного газа [8, 44], достигается довольно низкая селективность по метану, поскольку данные катализаторы проявляют повышенную склонность к образованию углеводородов с более длинной цепью. В [32] показано, что для систем, содержащих 10% активного металла (Ni, Fe, Co, Mo), нанесенного на Al₂O₃, активность катализаторов в оптимизированных условиях снижалась в порядке Ni > Co > Fe > Mo. Ni- и Со-катализаторы показали самую высокую конверсию диоксида углерода (72.1 и 50.3 мол. % при селективности по метану 96.1 и 81.1%, соответственно), тогда как в присутствии Fe- и Мо-контактов степень превращения сырья не превышала 10%.

Наряду с термокаталитическим процессом гидрирования диоксида углерода и водорода в метан в настоящее время приобретают нетрадиционные способы конверсии данных смесей, такие, как метанирование СО2 в мембранных и плазмохимических реакторах, а также фотокаталитическое гидрирование диоксида углерода. Преимуществами таких подходов являются интенсификация процесса за счет удаления одного из продуктов реакции, активации реакции без внешнего нагрева и уменьшении энергетически расходов на осуществление процесса. Наиболее полно данные варианты осуществления процесса рассмотрены в работах [40, 49-52]. Отличительной особенностью мембранных вариантов осуществления процесса является возможность отвода продукта превращения из зоны реакции, что сдвигает равновесие в сторону продуктов в соответствии с принципом Ле-Шателье.

Поскольку молекула СО2 отличается высокой стабильностью и даже в каталитическом процессе ее гидрирования необходима высокая температура, технология конверсии с помощью нетепловой плазмы (NTP) привлекает все большее внимание и рассматривается как многообещающая стратегия гидрирования CO₂ в мягких условиях [53-55]. В настоящее время исследуются различные типы плазменных реакторов – реактор СВЧ-разряда; реактор с диэлектрическими барьерными разрядами (ДБР): реактор со скользящими дуговыми разрядами; реактор с тлеющим разрядом. Среди них для конверсии СО2 наиболее широко используются и исследуются реакторы ДБР – из-за их простоты в эксплуатации и низкой стоимости [56-58]. Кроме того, такие системы позволяют достигать при низких температурах (25-150°С) конверсий, близких к 80%, селективности по метану почти 100% [58]. Такие показатели при 150°С в условиях плазмы аналогичны характеристикам, полученным в термокаталитическом процессе при 320° С.

Получение жидких углеводородов

Исследования В области получения синтетических топлив ИЗ диоксида углерода были начаты еще в 70-х гг. прошлого столетия после публикаций M. Стейнбергом с коллегами результатов работ по получению метанола из смесей H₂ и CO₂ [59]. Интерес к данному процессу в конце 80-90-х гг. прошлого века угас в первую очередь из-за его экономической нецелесообразности. Однако, начиная с середины 2000-х актуальность разработки технологии утилизация диоксида углерода в ценные продукты значительно возросла [60, 61]. Огромный интерес к данной тематике в настоящее время проявляют страны центральной Европы и США [62, 63]. Большое значение изучению процесса конверсии СО₂ в жидкие синтетические углеводороды уделяют китайские авторы, при этом во всех работах отмечается перспективность таких исследований. Основное внимание сосредоточено на одностадийном получении углеводородов с использованием бифункциональных катализаторов. В зависимости от природы активных центров реализуется один из двух механизмов превращения СО₂ в углеводороды [64-66]. Согласно первому механизму, первоначально протекает обратная реакция водяного газа с превращением СО₂ в монооксид углерода, затем происходит гидрирование СО в углеводороды. Вторым вероятным механизмом является образование метанола из СО2 с последующим его превращением в углеводороды – преимущественно олефины. Так, авторами [64] проведен масштабный скрининг активности железо- и кобальтсодержащих каталитических систем с добавками различных промоторов, проявляющих активность в реакциях гидрирования СО2 и показано, что первый механизм реализуется в присутствии биметаллических контактов, тогда как для конверсии диоксида углерода в углеводороды через стадию образования метанола необходимо наличие в составе катализатора цеолитной составляющей.

Еще один интересный механизм обсуждается в работе [65], авторами которой изучены оригинальные Со–Мп-катализаторы гидрирования CO_2 при реализации процесса в реакторе периодического действия при температуре 200°С и давлении 8 МПа. Селективность по углеводородам C_5 – C_{26} , в основном представленных *н*-парафинами, достигала 53.2 мол. %. Отличительная особенность протекающего процесса – отсутствие в продуктах реакции СО. Методом меченых атомов и ИК-Фурье спектроскопии in situ было установлено, что в присутствии описанных катализаторов конверсия диоксида углерода в углеводороды протекает прямым гидрированием CO_2 без промежуточного образования CO: адсорбирующийся на поверхности катализатора CO_2 постепенно восстанавливается до фрагментов CH_2/CH_3 через промежуточные интермедиаты $CO_2^{\delta-}$, $HCOO^-$, $-CH_2OH$ и/или CH_3O^- .

В работе [63] представлены результаты исследования свойств Fe-систем для гидрирования CO_2 в реакторе со стационарным слоем и проведено масштабирование процесса до промышленного прототипа – модульного реактора с неподвижным слоем катализатора. Пилотные тесты были проведены при различных скоростях подачи исходного сырья в реактор и варьировании условий рециркуляции. Авторами показана возможность увеличения конверсии CO_2 от 26 до 66% за счет организации рецикла при незначительном увеличении селективности по метану с 6 до 9%. Селективность по углеводородам C_{2+} при этом возрастала от 48 до 78%, а отношение олефин/парафин не изменялось и было равно 4.

В работе [66] показана возможность конверсии СО₂ в углеводороды бензиновой фракции (C₅-C₁₁) с селективностью до 78% в присутствии высокоэффективных стабильных каталитических систем состава Na-Fe₃O₄/HZSM-5 с тремя типами активных центров (условия реакции: 320°С, ЗМПа). Активные центры контактов представлены двумя фазами железа (Fe_3O_4 и Fe_5C_2) и кислотными центрами цеолита, которые, находясь в непосредственной близости друг к другу и частично взаимодействуя между собой, обеспечивают синергетический эффект в последовательном превращении СО₂ в жидкие углеводороды. Конверсию исходного сырья в присутствии предлагаемых систем и распределение продуктов реакции можно контролировать варьированием состава синтез-газа: так, увеличение соотношения H₂/CO₂ приводит к повышению степени превращения диоксида углерода, тогда как уменьшение содержания водорода в составе реакционной смеси способствует подавлению метанообразования и увеличению производительности системы по бензиновой фракции углеводородов. Смеси углеводородов С5-С11, получаемые в присутствии изученных систем, состояли из н-и изо-алканов, ароматических соединений, нафтенов и небольшого количества олефинов. Уменьшение соотношения Si/Al в цеолите HZSM-5 от 300 до

НЕФТЕХИМИЯ том 62 № 3 2022

27 способствовало повышению содержания ароматических углеводородов в продуктах реакции от 40 до 61% с одновременным уменьшением доли олефинов от 12 до 2% вследствие интенсификации реакций переноса водорода.

Создание эффективного контакта с активными центрами нескольких типов обсуждается также в работе [67]. Предложены биметаллические системы, сформирование комбинированным методом осаждения и пропитки и сочетающие Fe- и Со-содержащие активные центры. Синергия этих металлов дает возможность гидрировать СО₂ в углеводороды с высокой (до 87% по продуктам С₂₊) селективностью: введение металлического кобальта, по мнению авторов, увеличивает адсорбционную способность каталитической системы в отношении диоксида углерода и способствует карбидизации железосодержащей фазы. В результате происходит как интенсификация обратной реакции водяного газа, так реакции образования С-С-связей, протекающей на карбидной фазе железа. Кроме бифункционального катализатора авторами разработано схемное решение для осуществления процесса в двухступенчатой реакторной системе. Такая схема предотвращает накопление воды в реакционной зоне, в результате чего конверсия СО₂ может достигать 70% при селективности катализатора по жидким углеводородам около 52%.

Стоит отметить, что активные в реакции превращения СО₂ биметаллические системы на основе железа могут быть сформированы при введении в состав катализатора в качестве второго компонента не только кобальта, но и меди, марганца, добавок щелочных и благородных металлов, а также структурных промоторов - оксидов алюминия, церия и кремния [64, 68]. Например, при добавлении меди и калия к железосодержащему катализатору интенсифицируется формирование металлической и/или карбидной фазы железа, на которой происходит рост цепи в процессе формирования жидких углеводородов из СО, образующегося по обратной реакции водяного газа [68]. Расчеты электронной структуры показали, что в присутствии сплава Fe-Cu на каталитической поверхности гидрирование СО₂ усиливается вне зависимости от пути реакции. Согласно проведенным авторами расчетам, роль К как промотора заключается в увеличении энергии С-С-связи и уменьшении энергии

связи С-Н. Такая модификация поверхности, вероятно, увеличивает поверхностную плотность углерода и объясняет высокую селективность изученных контактов по углеводородам с длинной цепью. В результате каталитических исследований Fe-Cu-систем было показано, что введение калия в состав Fe-Cu-катализатора приводило к повышению селективности по углеводородам С₅₊ до 50.7%, что в восемь раз превышало значение, полученное на образце без добавки (6.4%). Одновременно с этим наблюдали увеличение содержания олефинов во фракции углеводородов С2-С4 от 10.3 до 72.7%. Таким образом, К играет ключевую роль в стимулировании роста углеводородной цепи путем подавления гидрирования углеродных фрагментов, образующихся при гидрировании оксида углерода.

В [69] рассмотрен ряд оригинальных подходов по совмещению процесса получения метанола из СО₂ и процесса получения углеводородов. Два реактора, соединенных последовательно, были использованы для гидрирования CO2 до метанола и алифатических углеводородов путем объединения процессов синтеза метанола и обратной реакции водяного газа в присутствии медных катализаторов и синтеза Фишера-Тропша на Co-TiO2-системах. Ранее было показано, что совместная подача даже небольших количеств СО с исходной смесью Н₂/СО₂ может значительно изменить селективность процесса Фишера-Тропша. Отходящие газы синтеза метанола, содержащие смесь оксидов углерода, подавали в реактор синтеза Фишера-Тропша. В результате такого схемного решения общая конверсия СО₂ существенно увеличивалась, однако наблюдалось повышение выхода метана и уменьшение показателя ШФ-а (вероятности роста углеводородной цепи) для жидких углеводородов [70]. В ходе исследования комбинированной схемы конверсии диоксида углерода были достигнуты следующие показатели процесса: при степени превращения СО₂, равной 36%, селективность по метану составила 43%, а по смеси метанола и углеводородов $C_{5+} - 45\%$

В последнее время большое внимание уделяется не только повышению эффективности каталитических систем для конверсии CO₂, но и созданию новых подходов к осуществлению этого процесса [70]. В частности, один из таких подходов основан на разработке нового фотоэлектрокаталитического реактора, реализующего газофазное гидрирование. В данной работе в целом представлен крайне оригинальный подход к осуществлению превращения СО₂ – так называемый природоподобный процесс. Цель состоит в том, чтобы создать своего рода «искусственный лист» - фотохимический реактор, который мог бы аккумулировать солнечную энергию, как это делается в природных условиях, путем прямого улавливания и конвертации СО₂ в топливо. По мнению авторов, такой тип реактора существенно отличается от традиционных для современной промышленности реакторов в положительном отношении. Работа в газовой фазе в условиях отсутствия растворителя имеет много преимуществ (легкое извлечение продуктов, отсутствие проблем с растворимостью СО₂ и т.д.). Авторы утверждают, что в этом случае реализуется иной механизм сорбции и превращения СО2 с получением более длинноцепочечных продуктов.

Получение олефинов

Отдельный практический интерес представляет селективное получение легких олефинов – этилена и пропилена – из диоксида углерода. Такой подход позволит реализовать стратегию снижения зависимости от ископаемого сырья также в газо- и нефтехимической промышленности. Несмотря на общие черты с классическим синтезом Фишера–Тропша, катализаторы синтеза олефинов из оксида углерода имеют некоторые особенности.

В работе [31] исследованы каталитические свойства в синтезе олефинов из CO₂ и H₂ систем состава Fe-M/K-Al₂O₃ (M - Cu, Zn, V, Co, Mn), приготовленных методом пропитки. Конверсию исходного газа проводили на предварительно активированных в токе водорода катализаторах при температуре 320°С и давлении 2.0 МПа. Степень превращения исходного диоксида углерода в присутствии изученных контактов достигала 40% при селективности образования углеводородных продуктов 80-90%; при этом соотношение олефин/ парафин в зависимости от состава каталитической системы варьировалось в диапазоне 5.4-7.4. Авторами показано, что введение в состав каталитической системы в качестве второго компонента Мп приводило к увеличению соотношения олефин/ парафин, но отрицательно сказывалось на активности катализатора – конверсия СО₂ в присутствии

данной добавки уменьшалась на 15%. Добавка кобальта, напротив, способствовала повышению степени превращения CO₂ с одновременным увеличением суммарного выхода легких олефинов, тогда как Cu, Zn и V не оказывали значительного влияния на конверсию сырья, однако повышали гидрирующую способность каталитической системы.

В работе [43] изучены железо-марганцевые системы, промотированные калием, полученные методом пропитки углеродных нанотрубок. Активацию контактов так же проводили в токе водорода, конверсию смеси CO₂ и H₂ осуществляли при 2.0 МПа и 360°С. Конверсия СО2 для всех Feкатализаторов на основе нанотрубок составляла 30-35%. В работе также изучено влияние добавки К на селективность катализатора по непредельным углеводородам и спиртам. Так, на образце, полученном пропиткой углеродных нанотрубок нитратом железа без введения калия, в продуктах реакции наблюдался главным образом метан. Введение калия в состав контакта привело к значительному изменению селективности каталитической системы: наблюдалось образование газообразных олефинов С₃-С₄ (35-45%) и этилена (15-20%). Добавка калия также оказывала влияние на состав жидких продуктов синтеза: наряду с олефинами происходило образование небольшого количества этанола. При работе с данным типом каталитических систем авторы зафиксировали интересный факт: в присутствии добавок калия наблюдалось устойчивое образование 1-бутена.

Формирование каталитических систем для конверсии диоксида углерода и водорода в жидкие углеводороды также производится методом осаждения. В [71] проведен скрининг активности осажденных систем следующего состава: 10Fe · 0.8K; 10Fe · 2.4K; 10Fe·4.8K; 10Fe·0.8K·0.53Co; 10Fe·0.8K 1.11Co; 10Fe 0.8K 0.53Ru. Предварительно активированные в токе водорода контакты были изучены в синтезе углеводородов из CO₂ и H₂ при температуре 300°С и давлении 2.5 МПа. Авторами проведено сравнение активности осажденных катализаторов и систем, полученных методом пропитки (в качестве носителя использовали SiC). Установлено, что катализаторы, приготовленные методом пропитки, проявили гораздо меньшую активность в реакции конверсии диоксида углерода и водорода, чем катализаторы, приготовленные осаждением. В присут-

НЕФТЕХИМИЯ том 62 № 3 2022

ствии Fe–K–Co-катализаторов, нанесенных на SiC, конверсия диоксида углерода не превышала 30.3%, в то время как на осажденных железокобальтовых контактах с добавкой калия этот показатель достигал 55–57%. Жидкие продукты синтеза, полученные на осажденных и нанесенных катализаторах, представляли собой углеводороды C_{5+} , обогащенные олефинами; в газообразных продуктах синтеза содержание непредельных углеводородов C_2 – C_4 составляло 70–76%.

Интересные подходы к синтезу углеводородов из СО₂ и Н₂ описаны в работе, посвященной промотированным калием железо-цинковым катализаторам, полученным различными методами: соосаждением, сольвотермическим и гидротермальным методами [72]. Авторами показано существенное влияние метода приготовления катализаторов на селективность процесса конверсии диоксида углерода и водорода по ненасыщенным углеводородам. Процесс осуществляли при 320°С под давлением 2.0 МПа. Все образцы катализаторов проявили высокую активность и селективность по олефинам: при степени превращения СО₂ 46-55% и селективности по углеводородам около 90% отношение олефин/парафин в продуктах реакции составляло 6.2-6.8. При этом катализатор, приготовленный гидротермальным методом, проявлял повышенную селективность по углеводородам С5+, тогда как в присутствии системы, полученной соосаждением, содержание олефинов С2-С4 достигало 57% от общего количества полученных углеводородов. Авторы объясняют полученный эффект влиянием метода приготовления на содержание фазы ZnO на поверхности катализатора: при увеличении соотношения Fe/Zn склонность системы к производству низкомолекулярных продуктов возрастает.

Нестандартный метод для приготовления катализаторов конверсии CO₂ описан в статье [73]: методом искрового плазменного спекания углеродных нанотрубок (УНТ), декорированных наночастицами оксида железа, синтезирован новый тип катализаторов гидрирования CO₂ в углеводороды. В результате были получены инкапсулированные углеродом нанокристаллы железа, внедренные в плотный каркас УНТ. Активность этих сложных каталитических систем была сопоставлена с показателями пропиточных катализаторов аналогичного состава, в качестве носителя для которых использовали углеродные нанотрубки. Спеченные катализаторы были испытаны без предварительного восстановления в реакции гидрирования СО2 в сверхкритических условиях (350°C, 8.5 МПа) И показали высокую удельную активность $(5.4-12.2) \cdot 10^{-5}$ моль_{СО2}/г_{Fe}·с и селективность по углеводородам С₂₊, равную 40-50 мол. %. Активность катализатора сравнения, полученного методом пропитки, без предварительной активации была незначительна и составляла 1.7·10⁻⁵ моль_{СО2}/г_{Fe}·с. Предварительно восстановленный образец проявил активность, сопоставимую со спеченными катализаторами – 11.2. 10^{-5} моль_{СО2}/г_{Fe}·с, однако демонстрировал наибольшую селективность по метану и наименьшую - по углеводородам С₅₊ (36 и 9 мол. % соответственно. Высокую эффективность катализаторов, полученных методом спекания, авторы объясняют стабилизацией металлических наночастиц углеродными оболочками и повышенной плотностью носителя УНТ, что приводит к высокой степени взаимодействия металл-носитель и усилению карбидизации железосодержащей фазы катализатора и, как следствие, повышению ее активности в реакции гидрирования СО.

Целый спектр работ в области конверсии диоксида углерода и водорода в олефиновые углеводороды посвящен катализаторам с цеолитным компонентом. В частности, была синтезирована серия нанесенных Fe/Co-катализаторов, промотированных К, Се или La с цеолитом типа Y, используемым в качестве носителя [74], для гидрирования СО₂ до линейных α-олефинов (ЛАО). Показано, что метод ионного обмена и используемые гетероатомы оказывают влияние на кислотно-основные свойства исходного катализатора и последующее формирование активного карбида железа (Fe₅C₂), что, в свою очередь. определяет активность формируемых систем в реакции превращения смесей Н₂ и СО₂ в ЛАО. На биметаллическом катализаторе Fe/Co-Y с добавкой калия в качестве промотора были достигнуты следующие показатели синтеза: при конверсии СО₂ 25.9% селективность по олефинам составляла 71%, а доля ЛАО в составе ненасыщенных углеводородов была равна 78%. Введение Се или La в состав цеолита приводило к увеличению количества его сильных кислотных центров и негативно сказывалось на активности Fe/Co-катализатора: степень превращения сырья и селективность по олефинам снижалась до 8 и 3–6%, а селективность по метану увеличивалась до 78–86%.

Авторами [75] были изучены композиты, сформированные на основе цеолитов H-RUB-13, синтезированных гидротермальным методом из смеси 100SiO₂: 1.0H₃BO₃: xAl₂O₃: 10Na₂O: 50 Пентаметилпиперидин : 200 Этилендиамин : 1000H₂O (x = 1.0, 0.5, 0.25 и 0.167), и твердых растворов Zn_{0.5}Ce_{0.2}Zr_{1.8}O₄, приготовленных золь-гель методом. В присутствии каталитической системы, состоящей из твердого раствора $Zn_{0.5}Ce_{0.2}Zr_{1.8}O_4$ и цеолита, при температуре 350°С и 3.5 МПа конверсия СО₂ составляла 30%, а селективность по олефинам С₂-С₄ достигала 73%. Отличительной особенностью контакта являлась его высокая селективность по пропену и бутену – их доля в составе газообразных олефинов достигала 90%. Авторы считают, что специфическая структура контактов позволяет реализовать процесс синтеза олефинов через стадию образования метанола. Результаты ИК-Фурье-спектроскопии, РФС, ¹³С ЯМР и DFT (теория функционала плотности)-расчетов позволили установить, что метанол, быстро образующийся в твердом растворе $Zn_{0.5}Ce_{0.2}Zr_{1.8}O_4$ по формиат-метоксильному механизму, на H-RUB-13 превращается в алкены, тогда как образование СО по обратной реакции водяного газа существенно подавляется. Выход пропена и бутена при этом зависит от количества, силы и распределения кислотных центров в H-RUB-13: с увеличением отношения Si/Al в каркасе цеолита интенсивность реакции превращения метанола в олефины возрастает.

В работе [76] описаны бифункциональные цеолитсодержащие каталитические системы прямого гидрирования CO_2 в легкие олефины на основе SAPO-34, содержащие оксиды индия и циркония. Установлено, что именно циркониевый компонент в составе контактов играет решающую роль в определении физико-химических и каталитических свойств бифункциональных катализаторов. Расчеты по теории функциональ плотности показали, что включение определенного количества циркония может создать больше кислородных вакансий, стабилизировать промежуточные соединения при гидрировании CO_2 и предотвратить спекание активных наночастиц, что приводит к значительному повышению каталитической активности и селективности системы по углеводородам при относительно высокой температуре реакции (380°С). Авторы считают, что данные системы обеспечивают протекание реакции гидрирования диоксида углерода в олефины через стадию образования метанола, а кислородные вакансии на поверхности оксида индия являются активными центрами гидрирования СО₂ до метанола. В присутствии In-Zr-SAPO-34-катализаторов степень превращения диоксида углерода составляла 23-26%, а селективность по углеводородам не превышала 36%. Отличительной особенностью изученных систем являлась их низкая активность в реакции метанирования – не более 3% от общего количества углеводородов – и высокая селективность по олефинам C₂-С₄, которая достигала 80.5%.

Применение гидротермального метода синтеза CoFe₂O₄ и Na-CoFe₂O₄-катализаторов прямой конверсии диоксида углерода и водорода в олефины [77] позволяет сформировать высокодисперсные каталитической системы, в которых наличие близлежащих железных и кобальтовых центров помогает ингибировать образование метана и способствует повышению селективности контактов по углеводородам С₂₊, особенно низшим олефинам. Промотирование контакта натрием дополнительно способствует росту цепи и подавляет прямое промежуточных гидрирование ненасыщенных фрагментов (CH₂)_n, образующихся на железосодержащем активном центре каталитической поверхности. Так, конверсия диоксида углерода при 320°С и 3 МПа для СоFe₂O₄-катализатора составляла 56.7%, а селективность по метану и углеводородам - 32 и 65%, соответственно. Введение натрия в состав системы приводило к уменьшению степени превращения сырья до 42%, однако селективность по углеводородам С2+ возрастала до 70% с одновременным снижением селективности по метану до 20%. Добавка натрия также способствовала существенному увеличению производительности катализатора по газообразным олефинам: данный показатель возрастал от 0.49 до 2.88 мкмоль $_{C_2-C_4^{=}}/\Gamma_{\text{кат}}$ с. По мнению авторов, подобные каталитические системы имеют высокий потенциал для промышленного применения, поскольку они продемонстрировали превосходную стабильность в течение более, чем 100 часов эксплуатации.

НЕФТЕХИМИЯ том 62 № 3 2022

В работе [78] изучено влияние добавки щелочного металла на активность катализаторов прямого гидрирования CO_2 в углеводороды, а также ее влияние на формирование активных фаз железа. Превращение смеси CO_2 и H_2 в данной работе осуществлялось в присутствии Fe_5C_2 и К-модифицированного Fe_5C_2 при 320°С и 3 МПа. На непромотированном карбиде железа при конверсии CO_2 49.8% основными продуктами синтеза являлись алканы. При введении калия в состав каталитической системы селективность по непредельным газообразным углеводородам C_2 – C_4 возрастала от 3.8 до 38%.

Превращение забалластированных смесей оксидов углерода на соосажденных катализаторах Fe-Cu-К изучено в [79]. Такие газообразные смеси (54%H₂/10%CO/29%CO₂/7%N₂) весьма типичны для состава синтез-газа, полученного окислительной/паровой конверсии биомассы. В работе проведено изучение возможности совместной адсорбции СО и СО₂ и проведен подбор каталитической системы для осуществления подобных превращений. Для увеличения каталитической активности Fe-Cu-К-катализатора в качестве структурных промоторов использовали диоксид кремния и оксид алюминия в различных комбинациях. Степень превращения СО при осуществлении процесса при 300°С и 2 МПа в присутствии изученных систем достигала 90%, тогда как конверсия СО₂ не превышала 25%. Содержание олефинов в составе газообразных и жидких углеводородов составляло ок. 90% и 81-82%, исключением являлся образец, промотированный одновременно оксидами алюминия и кремния: доля олефинов С2-С4 была равна 82%, а непредельных углеводородов С₅₊ - 77%. Интересной особенностью предложенных катализаторов являлась их низкая селективность по метану -7-8 мол. %.

Для процессов гидрирования оксидов углерода перспективными представляются трехфазные сларри-реакторы, в которых успешно нивелируется ярко выраженный экзотермический эффект реакций за счет хорошего теплообмена, осуществляющегося в дисперсионной среде. В работе [80] проведено изучение активности контактов на основе железа (Fe–Cu–K–Al, размер зерна 45–75 мкм) в процессе гидрирования CO₂ в условиях трехфазного реактора с суспендированным катализатором. Температуру осуществления процесса варьировали в диапазоне 230-300°С, давление - в пределах 1-2.5 МПа. В работе изучено влияние технологических параметров осуществления процесса - объемной и линейной скорости подачи сырьевого газа, скорости перемешивания суспензии, температуры и давления осуществления процесса, а также мольного соотношения Н₂/СО₂ – на эффективность конверсии диоксида углерода. Сравнение каталитической активности Fe-Cu-K-Al-контакта при осуществлении процесса в сларри-системе и в реакторе со стационарным слоем катализатора при 300°С и 1 МПа показало, что суспендированный катализатор позволяет осуществлять процесс с несколько большей эффективностью. Так, конверсия СО₂ при таком режиме осуществления процесса достигала 39.4%, тогда как для реактора с фиксированным слоем этот показатель не превышал 35%, при этом селективность суспензии по метану была ниже и составляла 7.7% против 8.5%, зарегистрированной для трубчатого реактора. Содержание олефинов в составе углеводородов, полученных на катализаторе в обеих системах, было практически идентично и составляло 71.7-72.4%, однако осуществление процесса в сларри-реакторе приводило к сдвигу молекулярно-массового распределения в сторону образования длинноцепочечных углеводородов, и селективность по продуктам С₅₊ возрастала от 45 (стационарный слой) до 67%. Данный эффект достигается за счет высокой эффективности теплоотвода в сларри-системе, что устраняет локальные перегрев зерен катализатора и подавляет реакцию диспропорционирования СО.

Интересные работы по сравнению каталитической активности промотированных железосодержащих катализаторов в реакциях гидрирования CO и CO₂ в сларри-системе были проведены авторами [81]. Исследование Fe–Cu-контактов с добавками К, Rb, Cs, приготовленных методом осаждения, проводили в сларри-реакторе при температуре 270°C и 1.3 МПа на предварительно активированных в токе CO катализаторах (270°C, 24 ч, 0.1 МПа). Для всех образцов, кроме промотированного калием, регистрировали значительное снижение степени превращения сырья после 50 часов непрерывной эксплуатации: конверсия CO₂ уменьшалась от 20–27 до 13–17%. Данный эффект авторы объясняют накоплением углеродистых отложений на поверхности катализатора, которое интенсифицируется с увеличением основности добавки. Для системы, промотированной калием, зарегистрировано наибольшее начальное значение селективности по метану – более 42%, которое в течение 240 ч эксплуатации равномерно снижалось до 25% за счет повышения селективности по углеводородам С₅₊, селективность по углеводородам С₂-С₄ при этом практически не изменялась и составляла 60%. Промотирование Rb и Cs позволило подавить метанообразование до 10-15%, однако из-за высокой начальной селективности по жидким углеводородам селективность по газам С2-С4 не превышала 45%, возрастая до 55 и 68% через 200 ч для образцов с добавками Cs и Rb, соответственно. Максимальное зарегистрированное отношение олефин/парафин для фракции углеводородов C₁-C₂₅ возрастало в ряду: Fe-Cu-K (1.27) > Fe-Cu-Rb (1.92) > Fe-Cu-Cs (2.17) и снижалось с увеличением длительности оценки каталитической активности.

СИНТЕЗ ОКСИГЕНАТОВ

Синтез спиртов и диметилового эфира

Синтез метанола. Теоретические основы синтеза метанола методом гидрирования CO₂ в настоящее время достаточно подробно изучены и широко представлены в литературе.

Подходы к описанию кинетики реакции очень близки к процессу получения метанола из синтез-газа, реализованному в промышленности. Реакцию гидрирования CO₂ проводят при давлении 3.0–5.0 МПа, температуре 240–300°C [82, 83].

Современное состояние исследований в области гетерогенных катализаторов гидрирования CO₂ в метанол отражено в недавних обзорах [84–86]. Основная часть работ посвящена изучению активности принципиально новых каталитических систем, разрабатываемых для процесса, влияния условий синтеза Cu-содержащих прекурсоров на активность катализаторов, поиску эффективных носителей и промоторов, повышению стабильности работы Cu-содержащих катализаторов, исследованию возможностей регенерации дезактивированного катализатора.

Для исследования реакции используют катализаторы, которые по своему составу близки к промышленным катализаторам синтеза метанола. Наиболее часто в качестве основного активного гидрирующего компонента таких катализаторов используют медь (рис. 1), реже – палладий [87-89], золото [90, 91] или биметаллические сплавы типа Pd-Cu, Pd-Zn, Ni-Ga, Cu-Ag [92-95]. В качестве носителя для медьсодержащих катализаторов применяют Al₂O₃ или ZrO₂, реже – оксиды Се [96], Ga [97], Ті [98]. Использование оксида циркония в качестве носителя позволяет не только обеспечить стабильность работы катализатора в широком диапазоне температур, но и увеличить активность катализатора за счет формирования на границе раздела Cu/ZrO₂ частиц меди с переходной степенью окисления $Cu^{\delta+}$ [99, 100]. Применение оксида графена или углеродных нанотрубок позволяет увеличить активность катализатора за счет увеличения количества активных центров благодаря развитой удельной поверхности [101-105].

В большинстве случаев для исследования реакции применяют катализаторы на основе CuO [82, 85]. Производительность по метанолу на медьсодержащих катализаторах при умеренных нагрузках и давлениях составляет 300-400 г/гкат.ч. Согласно [106], их активность определяется удельной поверхностью металлической меди, а основной причиной снижения активности при отсутствии в сырье каталитических ядов является агломерация кристаллитов меди, вызванная подвижностью атомов меди при температуре осуществления реакции [107, 108]. Поэтому основным способом улучшения термической стабильности контактов является повышение дисперсности меди, для чего катализатор модифицируют ZnO, который выполняет функцию структурного промотера и повышает устойчивость катализатора к отравлению примесями сульфидов и хлоридов в смеси реагентов. Его введение способствует дополнительному образованию ионов меди с переходной степенью окисления Си⁶⁺. Помимо оксида цинка для улучшения стабильности применяют такие промотирующие агенты, как Zr, Ce, Al, Si, V, Ti, Ga, B, Cr [84, 109]. Сравнительные данные по различным катализаторам синтеза метанола из газа на основе H₂/CO₂ представлены в обзорах [85, 110].

НЕФТЕХИМИЯ том 62 № 3 2022



Рис. 1. Состав катализаторов синтеза метанола [82].

В качестве оксидов металлов, активирующих молекулу CO₂, рассматриваются ZrO₂ [110], TiO₂ [111], CeO₂ [7], In₂O₃ [112–114], которые имеют поверхностные кислородные вакансии, действующие как каталитически активные центры для дополнительной адсорбции CO₂. Так, например, для катализатора 10% In₂O₃/ZrO₂ скорость синтеза метанола при 573 К составляет 0.465 г/г_{кат}·ч, что выше показателей Cu-содержащего катализатора в сопоставимых условиях [112, 113]. Вместе с тем, высокая стоимость оксида индия вызывают сомнения в практической реализации промышленной технологии изготовления катализаторов на его основе.

Введение Ga в Cu-содержащие катализаторы также приводит к увеличению селективности образования метанола на 7–10% [115, 116]. Однако, и в отношении галлия препятствием к его использованию является высокая стоимость в сравнении с медью. В то же время, использование оксидов, склонных к образованию кислородных вакансий в условиях гидрирования CO₂ до метанола, представляет безусловный научный интерес, поскольку

Катализаторы	T, °C	Р, МПа	Н ₂ /СО ₂ , мол.	Об. скорость, ч ⁻¹	Конверсия СО ₂ , %	Селективность по ме- танолу, %	Производительность по метанолу, г/кг _{кат} .ч	Ссылка
Pd–Cu/SiO ₂	250	4.1	3	3600	6.6	34	35.7	[7]
Pd-Cu/SBA-15	250	4.1	3	3600	6.5	23	23	[7]
PdCuZnO/SiC	200	0.1	9	7500	_	80.9	_	[84]
PdZnAl	250	3.0	3	15000	0.6	60	_	[85]
NiGa/SiO ₂	200	0.1	3	6000	_	_	90-125	[7]
Ni _{3.5} In _{5.3} Al/SiO ₂	260	0.1	3	12000	3/8	2/3	_	[84]
$Cu_{11}In_9-In_2O_3$	280	3.0	3	7500	11/4	80/5	196	[85]
Cu–Zn–Ga	270	3.0	3	_	15/9	29/7	135/9	[7]
Cu–Zn/Al ₂ O ₃	280	5.0	4	_	19/5	37	311	[7]
CuO–ZnO/Al ₂ O ₃ (пром.)	250	3.0		7900	_	_	430–500	

Таблица 1. Каталитическая активность би- и интерметаллических катализаторов

возможна реализация технологии синтеза метанола в присутствии безмедных катализаторов.

В ряде работ рассмотрены катализаторы Pd/In₂O₃ [117–119] и Pd/Ga₂O₃ [120] в качестве перспективных систем для конверсии диоксида углерода в метанол, поскольку замена традиционных носителей на In2O3 или Ga2O3 приводит к увеличению степени превращения СО2 и выхода метанола. Частицы палладия способны диссоциативно адсорбировать H₂, облегчая образование кислородных вакансий, что приводит к увеличению активности катализатора, вероятно, за счет спилловера атомарного водорода от металлического Pd к Ga₂O₃ [121]. Интерметаллические Ni-Ga-катализаторы, разработанные как катализаторы для получения метанола при атмосферном давлении [92], проявляют стабильность, схожую с промышленными Си-Zn-системами.

Результаты оценки каталитической активности ряда би- и интерметаллических контактов в сравнении с использующимися в промышленности Cu–Zn/Al₂O₃ представлены в табл. 1 [84, 85].

Отдельно следует упомянуть о Zn–Zr катализаторах, которые проявляют активность в реакции образования метанола в отсутствии меди или палладия в их составе. Так, например, в работе [122] было показано, что при использовании твердого раствора $ZnO-ZrO_2$ может быть достигнута селективность образования метанола 86% при конверсии CO_2 за проход 9%. Предлагаемая каталитическая система проявляет довольно высокую стабильность (не менее 500 ч) и не чувствительна к примесям SO_2 и H_2S в количествах 50 ррт.

Для описания кинетики реакции гидрирования СО₂ в метанол применяют модели, разработанные для получения метанола из синтез-газа, наиболее известными среди которых являются модели Граафа Ванден Буша и Фрома, Скшипека и Ляховска, Розовского и Лин [123-126]. Несмотря на практическую значимость кинетического описания реакции, в настоящее время выделить модель, обладающую хорошей предсказательной силой, не удается, поскольку определение кинетических параметров ограничено набором экспериментальных данных, полученным в заданных условиях [127, 128]. В открытой литературе работ по исследованию и описанию кинетики реакции гидрирования СО₂ достаточно мало [99, 100, 129]. Как правило, при математическом моделировании используют модель Граафа.

Работа [127] сфокусирована на изучении скорости прямой и обратной реакции «водяного газа» и ее вклада в кинетику гидрирования смеси СО/СО₂, а также на изучении термодинамических ограничений реакции. В качестве исходного массива экспериментальных данных приняты результаты, полученные на Cu/ZnO/Al₂O₃ катализаторе при температуре 180-220°С, давлении 1.0-3.5 МПа и варьировании соотношения СО/СО₂ в диапазоне от 1 до 10 мол/мол. Исходный газ характеризовался высоким содержанием водорода и азота (Н₂-67 об. %, N₂ – 27–30 об. %). Моделирование изотермического реактора идеального вытеснения в проточном режиме работы проведено с использованием трех кинетических моделей – Ванден Буша и Фрома, Мочалина, Граафа. При моделировании экспериментальный массив в соответствие с условиями реакции «водяного газа» разделен на две группы: 1-условия протекания прямой реакции, 2-условия протекания обратной реакции. Наименьшие отклонения при описании экспериментальных значений получены при использовании модели Граафа. Однако наилучшая согласованность констант для двух массивов, достигнута при использовании микрокинетической модели Ванден Буша и Фрома. Данная модель была использована авторами для описания экспериментов в режиме динамического пуска смеси на свежевосстановленный катализатор. Было показано, что реакция «водяного газа» начинает протекать в начальный момент времени на поверхности катализатора СО₂ диссоциирует на СО и адсорбированный кислород, который в дальнейшем является активным центром синтеза метанола. Результаты динамического моделирования согласуются с результатами, полученными в стационарном режиме работы катализатора.

В работе [130] исследование кинетики реакции гидрирования CO_2 проведены на $Cu/ZnO/Al_2O_3$ -и $Cu/ZnO/ZrO_2$ -катализаторах при температурах 200–230°С и давлениях 5.0–8.0 МПа с использованием смесей H_2/CO_2 (мольное соотношение 2:6), не содержащих СО. Для описания эксперимента была использована модель Граафа. Согласно представленным корреляционным зависимостям, модель описывает выход метанола при высоких температурах с относительной ошибкой до 30%. Полученный результат авторы объясняют тем, что выбранные условия близки к термодинамическому

НЕФТЕХИМИЯ том 62 № 3 2022

равновесию, из-за чего трудно получить достоверные данные.

Одной из наиболее часто цитируемых статей является работа [131], в которой исследован волокнистый Cu/Zn/Al/Zr катализатор при температуре 210–270°С, давлении 2.0–5.0 МПа, соотношении $H_2/CO_2 = 3/1$ мол/мол. Моделирование проведено с использованием модели Граафа. Корреляционный график показывает хорошую сходимость экспериментальных результатов с моделью, однако кинетические кривые не представлены.

Работа [132] посвящена математическому моделированию и расчету реакции гидрирования СО₂ с получением метанола на основе кинетических моделей, разработанных с учетом различного представления о механизме реакции. В частности, рассмотрены механизмы Граафа и Розовского-Лин. Для независимого массива данных [133] проведен расчет обратной задачи химической кинетики и найдены численные значения кинетических параметров моделей. Показано, что в проточных условиях для изотермического реактора идеального вытеснения при P = 5.0 МПа обе модели достаточно точно описывают изменение концентраций веществ от времени контакта при разных температурах. В проточно-циркуляционных условиях [134] более точное описание выхода продукта при изменении давления и температуры может быть получено при использовании модели на основе механизма Граафа.

Процесс переработки CO_2 в метанол уже реализован на уровне пилотных/демонстрационных (1 т/сут по метанолу) и промышленных установок (10–11 т/сут по метанолу). Источником CO_2 могут быть дымовые газы электростанции, как, например, в случае демонстрационной установки MefCO₂ в Германии (Угольная Электростанция, г. Люнен) и опытном заводе имени Дж. Ола в Исландии (Геотермальная Электростанция Сварценги) [135, 136]. Извлечение CO_2 из дымовых газов осуществляют методом аминовой очистки, а требуемый для синтеза водород получают электролизом воды за счет использования избыточной электроэнергии, вырабатываемой электростанцией.

В качестве источника CO₂ могут быть использованы дымовые газы доменных и коксовых печей, например, в Швеции (металлургический завод Swerea) успешно эксплуатируется установка FReSMe мощностью 3600 т/год [136]. Кроме того, в открытом источнике опубликована информация о строительстве завода по синтезу метанола из CO₂ мощностью 110 тыс. т/год в Китае (Шунли, провинция Хенан) [136]. Сравнение параметров работы установок представлено в обзоре [137]. Для всех указанных заводов расходный коэффициент по сырью составляет 1.37 т CO₂/т метанола.

Синтез ДМЭ. Одностадийный синтез ДМЭ из CO_2 осуществляют при температурах 240–280°С и давлениях 3.0–5.0 МПа с использованием бифункциональных катализаторов, в которых присутствует два компонента. Один компонент отвечает за синтез метанола («метанольный»), второй – за дегидратацию метанола в ДМЭ («кислотный»). В качестве «метанольного» компонента наиболее часто применяют медь-цинковый катализатор, в качестве «кислотного» – γ -Al₂O₃; SiO₂ в смеси с γ -Al₂O₃; AlPO₄ в смеси с γ -Al₂O₃; цеолиты типа MFI (H-ZSM-5).

Выбор «метанольного» компонента (гидрирующий центр, промотеры, носитель), может быть проведен на основе характеристик, представленных выше. Выбор кислотного компонента зависит от его стабильности в условиях присутствия в системе большого количества водяных паров. С этой точки зрения, согласно работе [138], использование цеолита H-ZSM-5 в качестве кислотного компонента является предпочтительным в сравнении с у-Al₂O₃. Вместе с тем, при повышенных температурах на цеолите HZSM-5 возможна конверсия ДМЭ в углеводороды и дезактивация «кислотного» компонента в результате отложения на поверхности кокса. Применение Na-формы цеолита позволяет снизить вероятность образования углеводородов за счет снижения количества и силы центров Бренстеда. Так, например, хорошую стабильность показывает Cu-ZnO/NaH-ZSM-5, на котором выход ДМЭ составляет 21% при селективности 48 мол. % [139].

Катализатор прямого синтеза ДМЭ может быть приготовлен механическим смешением двух компонентов, или путем совместного или последовательного осаждения активных компонентов на выбранный носитель [138, 140–147]. При использовании физической смеси двух катализаторов содержание «кислотного» компонента составляет 33–50 мас. %. Катализаторы, полученные осаждением активных компонентов на носитель, обладают более низкой каталитической активностью в отношении ДМЭ по сравнению с физическими смесями, поскольку при их приготовлении происходит перераспределение или даже разрушение активных центров дегидратации [140, 148].

Применение бифункциональных катализаторов типа Cu–Zn–(Zr, Ti)/HZSM-5 позволяет достичь конверсии CO₂ за проход около 20%, при этом селективность образования ДМЭ составляет 45–48 мол. %, метанола – 12–14 мол. %, CO – 40–44 мол. % ($T = 240-260^{\circ}$ C, P = 3.0-5.0 МПа) [142–144, 149–151]. Модифицирование таких систем палладием приводит к увеличению селективности образования ДМЭ до 75 мас. % [146].

Интересными работами в направлении синтеза бифункциональных катализаторов для получения ДМЭ из СО₂ является синтез инкапсулированных (core-shell) катализаторов, в которых метанольный компонент (Cr-Zn, Cu) помещен внутрь кислотного компонента – Al₂O₃ [146], цеолита HZMS-5 153], или силикоалюмофосфатов типа [152, SAPO-11, SAPO-18, SAPO-34 [154, 155]. В сравнении с механически приготовленными или соосажденными бифункциональными катализаторами, инкапсулированные контакты позволяют увеличить конверсию сырья и селективность образования ДМЭ как из синтез-газа, так и смеси H₂/CO₂ [152, 155, 156]. Вместе с тем, следует отметить, что высокая селективность образования СО (22-28%) приводит к тому, что даже для инкапсулированных катализаторов выход ДМЭ составляет всего 20-22%. Инкапсулированные катализаторы на основе силикоалюмофосфатов в сравнении с катализаторами на основе HZSM-5 характеризуются более низким выходом ДМЭ (на уровне 8-9% при селективности образования 80%), что связано с невысокой конверсией СО₂ (4-6%) и более быстрой их дезактивацией [154].

Несмотря на то, что осуществление одностадийного синтеза ДМЭ позволяет снять термодинамические ограничения, характерные для синтеза метанола [157], существуют препятствия для эффективной реализации процесса в промышленности, которые связаны прежде всего с несоответствием оптимальных температурных диапазонов, обеспечивающих стабильную работу «метанольного» компонента и высокую активность «кислотного» компонента.

Кинетика синтеза ДМЭ из СО2-содержащего синтез-газа исследована в ряде работ для катализаторов типа Cu–Zn/SAPO [158–160]. Катализатор CuO-ZnO-MnO/SAPO-18 исследован при температуре 250-350°С, давлении 1.0-4.0 МПа для газа с соотношением $CO_2/CO = 0-1$, $H_2/CO_r = 3/1$ и 4/1 мол./мол. [158]. Для описания реакции синтеза ДМЭ авторами разработана модель, которая включает в себя реакции синтеза метанола из СО и CO₂, дегидратации метанола, реакцию «водяного газа», образование алканов и углерода. Для металлических центров в уравнениях учтена конкурентная адсорбция СО с СО₂ и водой. Для отражения снижения дезактивации катализатора в результате отложения кокса в уравнение дезактивации включены парциальные давления метанола и ДМЭ, воды и СО₂, которые конкурируют за адсорбцию на центрах. В ходе исследования показано, что синтез метанола является скорость лимитирующей стадией (константа образования метанола на 5 порядков ниже константы его дегидратации), что согласуется с выводами авторов работы [161]. Результаты моделирования изотермического реактора идеального вытеснения показали, что увеличение концентрации СО₂ в сырьевом потоке снижает выход ДМЭ, но увеличивает конверсию СО₂.

В другой работе [159] авторы использовали набор экспериментальных данных, полученный на инкапсулированном катализаторе CuO-ZnO-ZrO₂/ SAPO-11 при температурах 250-325°С и давлении 1.0-5.0 МПа для газа с соотношением СО₂/СО = 0-1, H₂/CO_x = (2.5-4)/1 мол./мол. Для описания кинетики рассмотрено 12 возможных наборов уравнений скоростей реакций, отражающих влияние конкурентной адсорбции воды и СО₂. Проведено математическое моделирование реактора идеального вытеснения и его оптимизация. Показано, что оптимальными условиями процесса с точки зрения высокой конверсии СО2 и максимального выхода ДМЭ являются температура 305°С, давление 7.0 МПа, соотношение $H_2/CO_x = 3/1$ мол./мол. В этих условиях указанные показатели достигают 23 мас %. (в расчете на углерод) каждый. Выбранная в работе [159] модель использована для моделирования мембранного реактора [160]. Показано, что в мембранном реакторе в сравнении с реактором с неподвижным слоем катализатора выход ДМЭ, конверсия CO и CO₂ выше, что достигается

НЕФТЕХИМИЯ том 62 № 3 2022

за счет смещения термодинамического равновесия при удалении воды из реакционной среды с помощью гидрофильной мембраны. Представленный результат качественно согласуется с результатами работы [162], в которой проведено моделирование мембранного реактора с катализатором Cu–ZnO–Al₂O₃/HZSM-5.

Математическая модель [162] основана на результатах работы [163], включает в себя реакции образования метанола только из СО2, реакцию «водяного газа» и дегидратации метанола. Модель учитывает адсорбцию водорода, СО и СО2. Параметрами адсорбции воды, а также реакциями образования углеводородов и углерода авторы [162] пренебрегли. Было показано, что оптимальными условиями достижения максимального выхода ДМЭ в мембранном реакторе с Cu-ZnO-Al₂O₃/ HZSM-5 являются температура 200°С, давление 7.0 МПа, $CO_2/CO = 3$, $H_2/CO_x = 3/1$ мол./мол. Выход ДМЭ в оптимальных условиях составляет 75 мас. % (в расчете на углерод) при конверсии СО₂ 69%. В то время как в реакторе с неподвижным слоем катализатора расчетные показатели составляют 57 и 53 мас. % соответственно. Недостатком работ [162, 163] является отсутствие корреляционных зависимостей, подтверждающих точность применяемой модели.

Совместный анализ работ [160, 163] показывает некоторую их противоречивость в аспекте дезактивации. Согласно [160] дезактивация происходит за счет образования углерода из оксигенатов, при этом присутствие в системе воды и СО снижает скорость дезактивации благодаря конкурентной адсорбции на каталитических центрах. В работе [163], наоборот, утверждается, что удаление из реакционной системы воды за счет применения мембраны позволяет снизить скорость дезактивации.

Еще одной достаточно спорной работой по моделированию реакции синтеза ДМЭ из СО₂ является работа [161], в которой кинетические исследования проведены для Cu-ZnO-Al2O3/ферьерит температуре 180–250°С, давлении при 2.0 -5.0 МПа, соотношении CO_2/CO = 0.42. H₂/(2CO + 3CO₂) = (0.96–2.1)/1 мол./мол. Для описания кинетики использована модель Граафа [123] в сочетании с моделью Берчича [164]. Согласно представленным корреляционным графикам, конверсия СО и селективность образования ДМЭ опи-

Параметр	[170]	[171]	[171]	[170] ^a	[172]
Сырье	синтез-газ	синтез-газ	CO ₂	CO ₂	CO ₂
Электроэнергия, МВт/т метанола	0.15	0.147	11.954	0.16	-0.06
Охлаждающая вода, т/т метанола	90.00	90.000	92.260	26.39	1.73
Specific Capital Cost, евро/(т метанола/год)	846.73	862.280	1281.770	451.16	555.55
Переменные ОРЕХ, евро/т метанола	358.08	364.660	1120.450	641.48	670.49
Постоянные ОРЕХ, евро/т метанола	42.84	43.630	70.440	24.57	115.03

Таблица 2. Энергопотребление и капитальные затраты на получение метанола

^а Без учета стоимости стадий выделения CO₂ и получения H₂.

сывается в пределах 20% ошибки, при этом ошибка описания конверсии CO₂ в некоторых случаях превышает 100%, а точность описания селективности образования метанола определить невозможно. Сомнения вызывают большие доверительные интервалы, приведенные авторами для рассчитанных значений кинетических параметров.

Активное обсуждение темы исследования и реализации процесса переработки СО₂ в ДМЭ в одну стадию проводят в Исландии, Германии, Франции [165-167]. В 2019-2020 гг. в инновационном центре RWE в Германии в исследовательском центре Power-to-X-to-Power (проект ALIGN-CCUS) проведены испытания по переработке выбросов СО₂ от электростанции Niederaussem, работающей на буром угле [167-169]. Мощность установки составила до 50 кг ДМЭ в сутки, при этом водород получали методом электролиза воды. По оценкам различных авторов общая эффективность процесса переработки СО₂ в ДМЭ составляет 52-55%, включая стадии улавливания СО2 методом абсорбции МЭА, электролиз воды, peaktop RWGS, прямой синтез ДМЭ [167].

Важным аспектом при оценке экономической эффективности технологии переработки CO_2 в метанол (ДМЭ) является оценка затрат на сырье – выделение CO_2 и получение H_2 . Согласно [137], расходы на выделение CO_2 из дымовых газов для большинства пилотных проектов варьируются в диапазоне от 10–15 евро/т(CO_2). С учетом расходного коэффициента по сырью 1.37–1.6 т $CO_2/1$ т метанола [170–173], вклад стоимости выделения CO_2 в стоимость 1 т метанола составляет 14– 24 евро. Однако, при введении «углеродного налога» (налога на выбросы углекислого газа в атмосферу) в размере 30 евро/т (CO_2) [174] это показатель станет отрицательным. Затраты на получение водорода вносят наибольший вклад в стоимость метанола, при этом помимо собственно себестоимости водорода следует учитывать также его углеродный след и необходимость применения методов CCUS. Наиболее предпочтительным видом водорода в долгосрочной перспективе является электролизный водород [172]. Расходы электроэнергии на его производство составляют 4.8–5.0 кВт [175]. При средней стоимости электроэнергии 40– 60 евро/МВт [172, 176] и с учетом стехиометрии реакции гидрирования CO₂ (H₂/CO₂ = 3), вклад себестоимости получения водорода в себестоимость 1 т метанола составляет 400 евро.

Суммарно оценка себестоимости на получение метанола различными методами проведена в работе [173]. Показано, что с учетом выделения CO_2 из дымовых газов и получением водорода электролизом себестоимость метанола составляет 576 евро/т. Таким образом, переменные затраты на получение метанола из CO_2 без учета данных стадий могут быть оценены на уровне 154 евро/т, что находится на уровне технологий получения метанола из природного газа и угля.

Сопоставление энергопотребления и капитальных затрат представлено в табл. 2. В работе [171] показано, что капитальные затраты при получении метанола из CO₂ составляют 1282 евро/т, что в 1.5 раза выше в сравнении с традиционным методом получения из синтез-газа (862 евро/т).

Согласно расчетам [171], для постройки установки получения метанола из CO₂ мощностью 435 тыс. т/год более 55% стоимости составит блок электролиза. Второй по значимости статьей затрат является блок компримирования синтез-газа. Представленные цифры не являются оптимистичными для частных компаний и малотоннажных производств. Даже для реализации проекта в Исландии, где существуют горячие источники, проект переработки CO₂ в метанол/ДМЭ считается осуществимым только при целенаправленной поддержке правительства [165]. Однако принимая во внимание, что развитие технологий переработки CO₂ позволяет сократить выбросы CO₂ на 76%, очевидно, что она является необходимой.

Синтез спиртов C_{2+} . Спирты C_{2+} , помимо традиционного применения в качестве нефтехимического сырья, в последнее время привлекают все больше внимания как альтернативные виды топлива. Кроме того, в свете реализации перехода к низкоуглеродной экономике, рециркуляция CO_2 в ценные химические вещества и топливо является многообещающей стратегией с точки зрения достижения углеродной нейтральности [160]. Спирты также обладают высоким потенциалом в качестве носителей водорода для топливных элементов.

В литературе накоплен значительный объем знаний по синтезу спиртов C₂₊ из синтез-газа [177–179], однако в области гидрирования диоксида углерода до спиртов присутствуют лишь отрывочные сведения [180, 181]. Основными проблемами этой реакции является низкая селективность по спиртам и невысокая производительность катализаторов [182, 183].

В настоящее время считается, что в ходе гидрирования СО2 на поверхности катализатора образуются промежуточные одноуглеродные соединения, такие как CO, CO₃, COOH, HCOH и CO_x, которые далее олигомеризуются и гидрируются с конкурентным образованием углеводородов и оксигенатов [184]. Состав продуктов реакции в немалой степени определяется соотношением скоростей реакций гидрирования CO₂ до CH_r фрагментов и скоростью образования С-С-связей с образованием интермедиатов типа СО/СО₂/СО₃-СО₃, СООН-СО_x, НСОН-НСОН и СО_x-СН_x. Предполагается [184], что преобладание конкретного маршрута реакции существенно зависит от типа металла в составе катализатора. Основные типы используемых катализаторов рассмотрены ниже.

В работе [185] исследовали Rh-содержащие катализаторы на основе наностержней TiO_2 (нс). На основе результатов in situ спектроскопии авторы сделали выводы о важности наличия гидроксиль-

НЕФТЕХИМИЯ том 62 № 3 2022

ных групп на поверхности катализатора, которые способны протонировать образующийся в реакции метанол, который легко диссоциирует с образованием CH₃CO*, с последующим гидрированием до этанола. Для родиевых катализаторов отмечена существенная зависимость селективности от размера частиц активного металла [184, 186]: увеличение размера кристаллитов родия способствует интенсификации метанирования. Повышение дисперсности родия на поверхности носителя позволяет достигать селективности по этанолу 32% при конверсии CO₂ 15%.

В работе [187] изучены кобальтсодержащие катализаторы типа Co/La2O3-La4Ga2O9 на основе перовскита LaCo_{1-r}Ga_rO₃, модифицированные различными металлами. В присутствии немодифицированных композитного катализатора авторы наблюдали высокий выход метана, который в существенной степени удалось подавить модифицированием катализатора галлием. Авторы объясняют данный эффект синергетическим эффектом активных центров Co⁰ и Co⁶⁺. Диссоциация адсорбированного водорода и СО2 протекает на центрах Со, ассоциативная адсорбция СО₂ протекает на центрах Co^{δ^+} , а галлий стабилизирует активные центры Со⁶⁺. Тем самым селективность достигает 74.7% по спиртам с содержанием этанола в смеси продуктов до 88% при конверсии СО₂ 10%.

В работе [182] монометаллический железный катализатор промотировали натрием и серой для увеличения активности катализатора. Установлено, что железосодержащие катализаторы, не содержащие благородных металлов, проявляют высокую активность: конверсия СО₂ составляла 40%, а содержание этанола во фракции оксигенатов достигала 70%. Показано, что введение натрия способствует диссоциации СО с образованием *CH₂ фрагментов, тогда как сера ингибирует диссоциативную адсорбцию СО на ближайших атомах железа с увеличением ассоциативной адсорбции СО с образованием *СО фрагментов. Поскольку механизм образования спиртов предполагает внедрение СО в углеводородную цепь, то такой подход обеспечивает высокий выход спиртов.

В работе [188] исследовали К–Со-катализаторы, нанесенные на In_2O_3 . Установлено, что на катализаторе Co/In₂O₃ выход спиртов невелик и составляет 0.4 г·кг_{кат}⁻¹·ч⁻¹, тогда как введение калия в состав катализатора позволяет увеличить данный показатель до 169.6 г $\kappa r_{\kappa a r}^{-1} \cdot q^{-1}$, при этом содержание этанола в смеси достигает 87.4%. Такое различие в активности объясняется различным фазовым составом катализатора: в случае Co/In₂O₃ активная фаза представляет собой смесь Co⁰ и CoO, а промотирование калием приводит к образованию фазы KCoO₂ + CoO. Наличие связей K–O–Co увеличивает силу адсорбции водорода на поверхности катализатора, за счет чего частично подавляется гидрирование промежуточных алкильных соединений с образованием углеводородных продуктов и интенсифицируется внедрение CO в цепь C–C, что приводит к значительному увеличению выхода спиртов.

Авторы [189] использовали в качестве катализаторов высокоупорядоченные наночастицы Pd–Cu различного состава, нанесенные на коммерческий наноразмерный диоксид титана P25. В присутствии наиболее активного катализатора Pd₂Cu/P25 селективность по C₂H₅OH достигала 92% за счет усиления гидрирования адсорбированного CO до *HCO, стадии, определяющей скорость гидрирования CO₂ до C₂H₅OH.

Учитывая большую роль носителя в обеспечении селективности реакции гидрирования, определенный интерес в этом качестве представляют металло-органические каркасы (МОК). Так, в работе [190] использовали в качестве носителя биметаллического Cu–Cs катализатора на основе металлоорганических каркасов (МОГ) и бифенилдикарбоновой кислоты (bpdc): Zr_{12} -bpdc MOF [$Zr_{12}O_8(\mu_3$ -OH) $_8(\mu_2$ -OH) $_6(bpdc)_9$]. Процесс вели в жидкой фазе в среде тетрагидрофурана при соотношении $H_2/CO_2 = 3$ в температурном диапазоне 85–100°С при давлении 2–35 МПа. Установлено, что использование МОК позволяет значительно увеличить селективность по этанолу с 10 до 99% с конверсией диоксида углерода 50–96%.

Подводя итог, необходимо отметить, что высокая селективность по спиртам C_{2+} требует обеспечения баланса скоростей реакции образования поверхностных интермедиатов CH_x и кислородсодержащих интермедиатов СО или НСОН. Несмотря на наличие отдельных работ, посвященных изучению механизма гидрирования CO_2 до спиртов, требуется гораздо более глубокое изучение механизма с применением *in situ* методов, а также проведение

теоретических квантово-химических расчетов. Накопленный массив данных позволит разработать бифункциональные эффективные катализаторы, не содержащие благородных металлов. Кроме того, можно отметить, что увеличение селективности по спиртам и повышение конверсии может быть достигнуто за счет перехода к жидкофазной организации процесса в растворителях, однако, в деталях роль растворителя пока неясна.

Синтез карбоновых кислот

Низшие карбоновые кислоты – крупнотоннажные химические продукты, применяемые в ряде отраслей. Наибольшее практическое значение имеют уксусная и пропионовая кислоты. Уксусная кислота является важнейшим химическим сырьем либо растворителем для производства высокомаржинальных продуктов: винилацетат, алкилацетаты, уксусный ангидрид и терефталевая кислота, широко используемые в полимерной, химической, текстильной и электронной промышленности. Уксусная кислота производится в основном карбонилированием метанола на гомогенных катализаторах на основе Rh или Ir с использованием специальных реакторных систем. Пропионовая кислота также является важным химическим сырьем, применяемым при производстве полимеров и фармацевтических препаратов. Основной метод синтеза пропионовой кислоты заключается в гидрокарбоксилировании этилена с использованием карбонила никеля в качестве катализатора. Разумеется, разработка методов производства карбоновых кислот из диоксида углерода имеет важнейшее значение для достижения углеродной нейтральности мировой экономики.

Прямому гидрированию диоксида углерода в уксусную кислоту посвящено крайне небольшое число работ [191, 192]. Основным препятствием для селективного гидрирования CO₂ является крайне высокая химическая стойкость его молекулы и сложность контроля селективности реакции гидрирования. Так, в более поздней работе [192] в присутствии соосажденных оксидных Ni–Zn-катализаторов достигнута селективность по уксусной и пропионовой кислоте свыше 70%. Авторы предполагают, что Ni способствует гидрированию CO₂ до CO и далее в частицы НСОН в то время, как Zn увеличивает число кислородных вакансий, на которых сорбируется CO₂. К сожалению, конверсия диоксида углерода в присутствии изученных катализаторов крайне низка и не превышает 10% при высокой селективности по монооксиду углерода.

Другим подходом к конверсии CO₂ в уксусную кислоту является его применение в качестве окислителя и карбонилирующего агента в реакции карбонилирования метана:

 $CH_4 + CO_2 \rightarrow CH_3COOH.$

Эта реакция во всем диапазоне температур характеризуется положительным значением изменения энергии Гиббса (58.1 кДж/моль) и, таким образом, не может быть эффективно осуществлена без применения специальных подходов. Хотя в литературе имеется ряд сообщений об успешном применении катализаторов на основе Сu- и Zn-замещенных алюмосиликатов для синтеза уксусной кислоты из метана и диоксида углерода [193, 194], однако, стабильность катализаторов во времени невелика. Причиной дезактивации катализаторов, вероятно, является изменение валентного состояния металлов, участвующих в реакции и тем самым изменяющих маршрут протекания стадий реакции. Кроме того, производительность изученных катализаторов по уксусной кислоте крайне низка и не превышает 200 мкмоль/(гкат.ч). В качестве перспективных методов осуществления реакции карбонилирования метана диоксидом углерода можно предложить использование отдельного окислителя (кислород [195] или водяной пар [196]) либо организация реакции в замкнутых химических циклах с циркуляцией катализатора карбонилирования и непрерывной регенерацией его состояния. Тем не менее, даже с учетом специальных подходов для перехода процесса хотя бы на пилотную стадию необходима разработка высокопроизводительных катализаторов карбонилирования метана диоксидом углерода.

Синтез органических карбонатов

Циклические карбонаты (ЦК) – класс органических соединений, который находит широкое применение в различных областях: химии углеводов, производстве литий-ионных аккумуляторов в качестве растворителя и экологически безопасных растворителей и обезжиривателей / отраслях народного хозяйства. Наибольшее практическое значение

НЕФТЕХИМИЯ том 62 № 3 2022



Схема 1. Совместное превращение многоатомных спиртов и диоксида углерода.

имеют этиленкарбонат и глицеринкарбонат вследствие того, что эти соединения обладают значительным дипольным моментом, они находят применение в качестве высокополярных растворителей при производстве продуктов тонкого органического синтеза, фармацевтических субстанций, а также в полимерной промышленности. В последнее время эти соединения все чаще стали использовать в качестве электролитов при создании литий-ионных батарей с увеличенным ресурсом эксплуатации, что способствует значительному росту объемов их потребления. В промышленности ЦК получают карбоксилированием эпоксидов в условиях гомогенного катализа. Использование токсичных каталитических систем и осущществление процесса в достаточно жестких условиях (температура выше 150°С, давление 2-8 МПа) делает перспективным поиск новых альтернативных способов получения ЦК. Одним из способов получения циклических карбонатов, который имеет потенциал промышленного внедрения, является взаимодействие многоатомных спиртов с диоксидом углерода (схема 1) в присутствии гетерогенных катализаторов. Такой способ получения ЦК являются наиболее удобными и экологически безопасными [197].

Исследование большого количества различных типов катализаторов для этого процесса показало, что оксидные системы способны катализировать взаимодействие многоатомных спиртов с диоксидом углерода, однако их активность в отношении образования ЦК незначительна. В работах [197, 198] были изучены особенности получения ЦК с использованием катализатора CeO₂/ZrO₂ в присутствии ацетонитрила. Авторам удалось получить этиленкарбонат из этиленгликоля и диоксида углерода при температуре 150°C, давление 10 МПа и времени реакции 2 ч, но выход целевого продукта при этом не превышал 1%. Пропиленкарбонат



Схема 2. Механизм взаимодействия пропиленгликоля с диоксидом углерода в присутствии ацетата цинка.

в аналогичных условиях был получен с выходом 2%. Оксид магния позволяет получать ЦК с селективностью, достигающей 100%, но выход при этом составляет менее 4% (температура 180°С, давление 15 МПа) [199].

Модификация оксидных катализаторов неорганическими солями позволяет повышать выход целевых продуктов. Так использование катализаторов, содержащих оксид цинка и галогенид щелочного металла позволили получить пропиленкарбонат с выходом 26% при селективности в отношении целевого продукта 62% [200]. Показано, что катализатор ZnO/KI может быть использован повторно без существенной потери активности.

В работе [201] был описан способ получения пропиленкарбоната из пропиленгликоля и диоксида углерода в присутствии карбонатов щелочных металлов. Установлено, что выход ЦК зависит от природы используемого карбоната. Наибольшую активность проявил карбонат цезия, выход пропиленкарбоната составил 16%, для повышения селективности до 100% в реакционную систему был введен карбонат аммония, но при этом выход пропиленкарбоната снизился до 11%. Подбирая растворитель для проведения реакции, можно увеличить выход целевого продукта, так, использование нитрила бензойной кислоты позволило получить пропиленкарбонат с выходом 20% в присутствии карбоната калия (температура 175°С, давление 10МПа, время 18 ч) [202].

В работе [203] изучена каталитическая активность ацетатов различных металлов. Среди испытанных катализаторов безводный ацетат цинка оказался наиболее активным, выход по целевому продукту составлял 24%. Механизм реакции взаимодействия многотомных спиртов с диоксидом углерода в присутствии ацетата цинка описан в работе [204] (схема 2).

Предложен электрохимический метод синтеза циклических карбонатов из диолов и диоксида углерода в ацетонитриле при комнатной температуре и атмосферном давлении в присутствии катионов тетраалкиламмония, данный способ позволил получать ЦК с выходами до 30% [205, 206].

Большое количество работ посвящено изучению взаимодействия глицерина с диоксидом

НЕФТЕХИМИЯ том 62 № 3 2022



Схема 3. Взаимодействие глицерина с диоксидом углерода в присутствии метанола и *н*-Bu₂SnO.



Схема 4. Совместное превращение глицерина и диоксида углерода в присутствии катализатор La₂O₂CO₃/ZnO.

углерода для получения глицеринкарбоната. Каталитические системы на основе сведений олова (*н* $-Bu_2Sn(OCH_3)_2$, *н*-Bu_SnO и Sn(OCH_3)_2) позволяют получать глицеринкарбонат с выходом, не превышающим 10% [207]. Введение метанола в реакционную систему в присутствии *n*-Bu_SnO позволило увеличить выход целевого продукта до 30% (температура 180°С, давление 5МПа) [208]. Введение других спиртов (этанол, пропанол, бутанол) наоборот приводило к снижению выхода глицеринкарбоната. Было установлено, что метанол не только является растворителем, но и сам участвует в реакции (схема 3).

Смешанные оксидные каталитические системы (CeO₂/Al₂O₃, CeO₂/Nb₂O₅) проявляли активность в реакции глицерина с диоксидом углерода [209]. Синтез глицеринкарбоната проводили при температуре 180°С и давлении 5 МПа и в течение 15 ч,

НЕФТЕХИМИЯ том 62 № 3 2022

с использованием диметилтригликоля в качестве растворителя. Конверсии глицерина составила всего 2.5%.

Катализатор $La_2O_2CO_3/ZnO$ позволяет получать глицеринкарбонат с выходом 14% (конверсия глицерина 30% и селективность в отношении глицеринкарбоната 47%, температура 170°С, давление 4 МПа, время реакции 12 ч) [210]. В работе [211] показано, что превращение глицерина на катализаторе $La_2O_2CO_3/ZnO$ состоит из двух стадий (схема 4).

Взаимодействие диоксида углерода, глицерина в присутствии 2-цианопиридина и диметилформамида с использованием CeO₂ в качестве катализатора позволяет получать гилцеролкарбонат с выходом около 33% [212], реакцию проводили в относительно мягких условиях (150°C, 4 МПа, 5 ч). Катализаторы с общей формулой Ce_{1-x}Zr_xO₂ (0 $\leq x \leq$ 0.2), полученные гидротермальным методом позволяли достигать конверсии глицерина 40%, а выхода глицеринкарбоната 36%, установлено, что катализатор можно регенерировать прокаливанием в токе воздуха при 400°C в течение 5 ч [213]. Использование катализаторов ZnWO₄–ZnO с различным содержанием ванадия, полученных гидротермальным методом, не позволило получить глицеринкарбонат с выходом более 10% (150°C, 5 МПа, 6 ч) [214].

Анализ литературных данных показал, что взаимодействие многоатомных спиртов с углекислым газом в присутствии гетерогенных катализаторов различной природы не позволяет получать ЦК с высоким выходом (~30%). Повышение эффективности процесса может быть связано с подбором растворителей и дегидратирующих агентов введение которых в реакционную систему позволит сместить равновесие в сторону образования циклических карбонатов.

КОНВЕРСИЯ СО₂ В СО ПО ОБРАТНОЙ РЕАКЦИИ ВОДЯНОГО ГАЗА

Интерес к способам утилизации CO₂ с использованием обратной реакции водяного газа стремительно возрастает в последние несколько лет [215–222]. Обратная реакция водяного газа является равновесной и протекает при высоких температурах ввиду ее эндотермичности:

$$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2, \Delta H^0_{298} = 42.1$$
 кДж/моль.

Реакция конверсии характеризуется следующей зависимостью константы равновесия от температуры [215]:

$$K_{\rm p} = e^{4577.8/T - 4.33}$$
.

Для интенсивного протекания обратной реакции при стехиометрическом соотношении исходных веществ требуются температуры ~800°С и выше. Для повышения равновесной степени конверсии СО₂ необходимо использовать избыток водорода, а также применять технологии пространственного или временного разделения компонентов реакции (окислительно-восстановительное химическое циклическое превращение, мембранный катализ).

В современной научной литературе представлено многообразие катализаторов обратной реакции водяного газа, которые должны отвечать задачам достижения больших скоростей превращения СО₂, подавления побочных реакций (метанирование, образование метанола и высших углеводородов) и обладать высокой стабильностью. Как правило, данные каталитические системы содержат переходные металлы VIII-й группы (Fe, Ni, Co, Pd, Pt), медь, оксиды индия и редкоземельных металлов, карбиды молибдена или вольфрама, некоторые другие активные соединения. Варьирование состава катализаторов подразумевает использование различных носителей, промотирующих добавок (в т.ч. представляющих собой гетероатомы, внедряемые в кристаллическую структуру оксидных носителей); часто используются биметаллические сочетания многих названных элементов и их оксидов [223]. В качестве наиболее интересных современных направлений повышения эффективности катализаторов этого типа можно выделить:

 – разработка донорно-акцепторных по кислороду каталитических систем, позволяющих вводить реагенты в реакционную зону по очереди в режиме химического циклического превращения и позволяющих преодолеть ограничения, накладываемые равновесием реакции [223];

исследование карбидов переходных металлов,
 блокирующих реакции зауглероживания и спекания, сочетающих свойства как благородных металлов, так и оксидов CeO₂ или In₂O₃ [218];

 – создание усовершенствованных медьсодержащих катализаторов [222];

 использование Ni или Fe в сочетании с оксидными компонентами (такими, как CeO₂, ZnO, In₂O₃) при добавлении меди [216, 223].

Свойство ряда оксидных катализаторов активировать CO_2 посредством кислородных вакансий широко изучается с начала текущего столетия, при этом большой интерес привлекали ZnO- и CeO₂-содержащие катализаторы [216]. Их стабильность по отношению к избыточному восстановлению, количество кислородных вакансий в поверхностных слоях, подвижность избыточных атомов пытались совершенствовать путем формирования смешанных оксидов и поверхностных твердых растворов (Zn_xZr_{1-x}O_{2-y}, [223], Ce_{0.75}Zr_{0.25-0.5}O₂ [224]). Обнаружены интересные свойства In₂O₃, который, помимо эффективной активации CO₂, обнаруживает

наличие на поверхности пар льюисовских кислот (In) и оснований (ОН-группы), способствующие гетеролитической диссоциации молекул водорода. Его эффективность в формировании и стабилизации кислородных вакансий возрастает при сочетании с СеО₂ [225]. Наибольшее внимание в этой категории катализаторов привлекают сейчас перовскитоподобные системы – смешанные оксиды переходных и щелочноземельных либо лантаноидных металлов с характерной «псевдокубической» кристаллической решеткой. Наличие подвижного кислорода в структуре некоторых перовскитов делает их перспективными катализаторами для проведения обратной реакции водяного сдвига в замкнутых химических циклах. Реализация обратной реакции конверсии водяного газа на таких катализаторах может допускать множество вариантов и состава и методов формирования, в т.ч. с использованием носителей, позволяющих достичь эффективной сегрегации частиц перовскита без интенсивной дезактивации. Наиболее показательный пример – использование мезопористого оксида кремния для формирования системы La_{0.75}Sr_{0.25}FeO₃/SiO₂ [226], в присутствии которой при 800°С достигается 10-кратный рост активности по отношению к исходному перовскиту. Также продемонстрирована возможность атомарного замещения медью соединения, способствующего формированию кислородных вакансий при более низких температурах (La_{0.75}Sr_{0.25}Fe₁₋₀Cu₀₋₁O₃ [227]). Наиболее активной и стабильной считается комбинация La_{0.75}Sr_{0.25}FeO₃/Co₃O₄-NiO [228]. Аналогичными каталитическими свойствами обладает, например, гексаалюминат бария с частичным или полным замещением Al³⁺ на Fe³⁺ [229].

Карбиды молибдена – наиболее известные среди карбидов переходных металлов катализаторы обратной реакции водяного газа. Эти соединения способны расщеплять связи в молекулах и водорода, и CO₂. Из четырех известных кристаллических форм активны β -Mo₂C и α -MoC_{1-x}, причем β -форма применяется чаще [217]. В разное время рассматривались варианты модификации этого материала такими металлами, как Ni, Co, Cu [230]. В некоторых случаях при введении металлов 8-й группы наблюдали увеличение активности систем и снижение их селективности [231], тогда как в сочетании с Cu и Cs отмечена не только высокая конверсия и

НЕФТЕХИМИЯ том 62 № 3 2022

селективность, но и достаточно высокая стабильность – отсутствие дезактивации в течении 10 сут [217]. Поликристаллический α-Мо₂С при 400°С продемонстрировал практически исчерпывающую конверсию диоксида углерода [232], причем образование малых количеств СО наблюдалось даже при 35°С. Достижение высокой селективности для α-МоС_{1-r} различного состава, полученного при варыровании методов приготовления и изученного при разных температурах осуществления процесса отмечалось и в [233]. В [234] нанесение нанодисперсного MoC на γ-Al₂O₃ с высокой удельной поверхностью обратимым микроэмульсионным методом позволяло сохранять 100%-ю селективность при практически равновесных степенях конверсии и высокой активности (54-58% при 600°С и 60 000 мл/г·ч⁻¹).

Помимо карбидов молибдена в последнее время в качестве перспективных каталитических систем внимание исследований привлекают карбиды вольфрама [235, 236] и ванадия [237]. Карбид вольфрама на носителе с высокоразвитой поверхностью у-Al₂O₃ [235] или активный углерод [236] – может проявлять достаточно высокую активность уже при 350° С, обеспечивая конверсию CO₂ на уровне 20% и выше ([235], 2.0 МПа, 3650 мл/г·ч⁻¹), при этом промотирование калием повышает целевую селективность с 88 до 98%. Наличие вакантных позиций по атомам углерода на поверхности весьма важно для эффективной работы карбидных катализаторов обратной конверсии водяного газа. Подобный эффект был зарегистрирован и для карбида ванадия – углерод-дефицитный образец по сравнению со стехиометрически правильным характеризуется большей склонностью к диссоциации H₂ и CO₂, более активен и селективен по СО.

Медьсодержащие катализаторы, применяемые для рассматриваемой реакции, обычно подвержены спеканию, поэтому их используют при возможно более низких температурах [221]. Преимущественно внимание в этой области уделялось медь-цинковым катализаторам синтеза метанола, но в последние годы разнообразие исследуемых систем становится все более значительным. О введении меди в структуру катализатора типа перовскита [227] или модификации ею Mo₂C [230] уже говорилось выше. Наиболее значительное повышение активности за счет синергетического воздействия компонентов катализатора на кислородные вакансии достигалась при нанесении Си на мезопористый [238] или наносферический [239] СеО₂, который среди целого ряда носителей (Al₂O₃, TiO₂, SiO₂, ZrO₂) в наибольшей степени способствует интенсификации обратной реакции водяного газа при температурах 280-360°С [240]. Очень высокая активность отмечена и для Cu/In₂O₃, на котором формируется фаза сплава Си-In, включающаяся в окислительно-восстановительное взаимодействие с исходной структурой катализатора [241]. Помимо разработки принципиально новых каталитических систем для процесса конверсии диоксида углерода не прекращаются исследования, направленные на усовершенствование «классического» катализатора Cu/ZnO: так, использование в ходе приготовления тримезиновой кислоты [242] позволяет сформировать биметаллические углерод-капсулированные наночастицы на поверхности SiO₂ и регулировать их состав, активность и селективность изменением соотношения количеств металлов и последовательностью введения прекурсоров.

Сочетание Ni с носителем CeO₂ в качестве каталитической системы для осуществления обратной реакции водяного газа изучалось чаще многих других пар металл-оксид. Хорошо известны результаты по достижению практически 100%ной селективности по СО в диапазоне температур 400-750°С при содержании Ni в составе контакта ок. 3% при его высокой дисперсности. Если же содержание Ni превышает данную концентрацию, селективность существенно снижается. Использование Fe в качестве компонента катализатора, способствующего эффективной координации и диссоциации СО₂, также оказывается достаточно эффективным, в первую очередь в Мо-содержацих системах. Молибден обеспечивает стабильность функционирования Fe за счет увеличения железных электронных вакансий. Наблюдения аналогичного характера известны и для сочетаний Мо с Ni или Со [222]. Из последних результатов стоит обратить внимание на коксоустойчивость систем вида Fe, Ni/CeO₂ вплоть до 800°С, достигающуюся при введении Al₂O₃ благодаря образованию предотвращающей отложения углерода на Ni фазе CeAlO₃ [243, 244]. Положительное влияние Си на железосодержащие (Fe/CeO₂-Al₂O₃ [244], Fe-Cr [245]) системы, выражающееся не только в улучшении сочетания общей активности и селективности катализатора при сравнительно низких температурах (за счет формирования активных кислородсодержащих интермедиатов на межфазных контактах Си-Fe₃O₄), но и из-за повышения стабильности контактов. Если в качестве стабилизирующего агента для никельсодержащего катализатора используется мыльный камень в качестве носителя, то использование меди в качестве модификатора также позволяет получить преимущество в селективности по СО над непромотированным Ni и NiCo на этом носителе [246]. Сообщается об осуществлении каталитического превращения СО2 в СО в присутствии системы Fe_xCo_yMg₁₀CaO [247], на которой в присутствии осуществляющих химическое зацикливание редокс-пар Fe^{3+}/Fe^{2+} и Co^{3+}/Co^{2+} и пористого композита CaO/MgO достигаются конверсия около 90% и селективность по СО, близкая к 100%.

Наиболее показательные результаты, достигнутые с использованием катализаторов, принадлежащих к указанным направлениям, сведены в табл. 3.

На преодоление термодинамических и кинетических ограничений данной реакции направлены исследования в области мембранных реакторов [221], а также использования сторонней свободной энергии при электро- и фотохимических превращениях [220].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Интерес к химическим процессам переработки диоксида углерода в последнее время существенно вырос на фоне декларируемого стремления к декарбонизации мировой экономики. Единственным процессом конверсии CO₂, реализованным в промышленности, является синтез метанола – крупнотоннажного продукта, имеющего, однако, ограниченное применение и рынок сбыта.

Для развития химии CO₂ необходима прежде всего разработка катализаторов и технологических решений для синтеза химического сырья – этилена, пропилена, органических карбонатов, высших спиртов, – а также жидких углеводородов как основы для производства «зеленых» моторных топлив. Развитие этих методов возможно как в варианте прямой конверсии CO₂, так и с промежуточным получением диметилового эфира – исходного «строительного блока» для процессов типа DTO и DTG.

Катализатор	<i>T</i> , °C	Р, МПа ^а	CO ₂ :H ₂	OC, мл/г·ч ⁻¹	X _{CO2} , %	S _{CO} , %
55In ₂ O ₃ :45CeO ₂ [225]	500	0.050	1:1	48 000	20.0	_
6%K/BaFeHAl-30 [227]	550	0.015	1:2 ⁶	9 000	6.0	_
Cu/Mo ₂ C [230]	300	1.900	1:5	9 000	19.0	38.0
Co/Mo ₂ C [230]	300	1.900	1:5	9 000	31.0	19.0
K–Mo2C/γ-Al ₂ O ₃ [231]	300	2.100	1:3	66 000	2.1	95.7
K–Mo2C/γ-Al ₂ O ₃ [231]	600	2.100	1:3	66 000	59.2	98.5
α-Mo ₂ C [232]	300	0.025	1:1	3 000	4.0	97.5
α-Mo ₂ C [232]	400	0.025	1:1	3 000	15.0	99.5
VC _x [237]	400	0.080	1:3	3 000	5.0	99.0
VC _x [239]	600	0.080	1:3	3 000	45.0	100.0
Cu/CeO ₂ [239]	500	0.100	1:3	300 000	40.0	-
$Cu-ZnO/CeO_2$ [242]	400	3.000	1:3	3 000	32.0	100.0
Ni/CeO ₂	550	0.100	1:4	3 000	40.0	20.0
Ni/CeO ₂ - γ -Al ₂ O ₃ [243]	850	0.100	1:4	3 000	60.0	90.0
Ni-Cu/сапонит [246]	500	0.100	1:4	15 000	53.0	89.0
Fe _x Co _y Mg ₁₀ CaO [247]	600	0.01-0.1	1:1-1:6 ^a	12 000	90.0	100.0

Таблица 3. Показатели активности каталитических систем в обратной реакции водяного газа

^а Без учета инертных разбавителей.

⁶ Компоненты подаются поочередно.

Важнейшим классом химических продуктов, доступных к получению из CO₂, являются карбоновые кислоты, в частности, уксусная кислота. Работы в этой области находятся на начальном этапе; активность и производительность разработанных катализаторов оставляет желать лучшего. Вероятно, прогресс в этой области будет связан с разработкой технологических методов непрерывной регенерации катализаторов для поддержания их активности на постоянном уровне.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект №17-73-30046П).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

А.Л. Максимов – главный редактор журнала «Нефтехимия», К.И. Дементьев – зам. гл. редактора, М.В. Куликова – ответственный секретарь. Остальные авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

НЕФТЕХИМИЯ том 62 № 3 2022

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Дементьев Константин Игоревич, в.н.с., к.х.н., ORCID: https://orcid.org/0000-0002-8102-8624

Дементьева Оксана Сергеевна, с.н.с., к.х.н., ORCID: https://orcid.org/0000-0001-6801-0158

Иванцов Михаил Иванович, н.с., к.х.н., ORCID: https://orcid.org/0000-0003-2528-3978

Куликова Майя Валерьевна, в.н.с., д.х.н., ORCID: https://orcid.org/0000-0003-2235-8989

Магомедова Мария Владимировна, в.н.с., к.т.н., ORCID: https://orcid.org/0000-0003-1008-1580

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

Лядов Антон Сергеевич, в.н.с., к.х.н., ORCID: https://orcid.org/0000-0001-9969-7706

Старожицкая Анастасия Васильевна, м.н.с., ORCID: https://orcid.org/0000-0002-1322-9037

Чудакова Мария Владимировна, с.н.с., к.х.н., ORCID: https://orcid.org/0000-0001-9211-9970

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Kweku D.W., Odum B., Addae M., Koomson A.D., Kwakye B.D., Ewurabena A.O.-M., Asenso T.Q., Buanya B.A. Greenhouse effect: greenhouse gases and their impact on global warming // J. of Scientific Research and Reports. 2017. V. 17. № 6. P. 1–9. https://doi. org/10.9734/JSRR/2017/3963
- Bocin D.A. Perez Fortes M., Tzimas E., Sveen T. Carbon capture and utilisation workshop: background and proceedings. EUR 26403. Luxembourg (Luxembourg): Publications Office of the European Union. 2013. JRC86324. https://doi.org/10.2790/12012
- Hansen J., Sato M., Ruedy R., Lo K., Lea D. W., Medina-Elizade M. Global temperature change // Proceedings of the National Academy of Sciences. 2006. V. 103. № 39. P. 14288–14293. https://doi.org/10.1073/ PNAS.0606291103
- 4. Tapia J.F.D., Lee J.Y., Ooi R.E.H., Foo D. C.Y., Tan R.R. A review of optimization and decision-making models for the planning of CO₂ capture, utilization and storage (CCUS) systems // Sustainable Production and Consumption. 2018. V. 13. P. 1–15. https://doi.org/10.1016/J. SPC.2017.10.001
- Golovanova V., Spadaro M.C., Arbiol J., Golovanov V., Rantala T.T., Andreu T., Morante J.R. Effects of solar irradiation on thermally driven CO₂ methanation using Ni/CeO₂-based catalyst // Applied Catalysis B: Environmental. 2021. V. 291. № 120038. P. 1–12. https://doi. org/10.1016/J.APCATB.2021.120038
- Li W., Wang H., Jiang X., Zhu J., Liu Z., Guo X., Song C. A short review of recent advances in CO₂ hydrogenation to hydrocarbons over heterogeneous catalysts // RSC Advances. 2018. V. 8. № 14. P. 7651–7669. https://doi. org/10.1039/C7RA13546G
- Porosoff M.D., Yan B., Chen J.G. Catalytic reduction of CO₂ by H₂ for synthesis of CO, methanol and hydrocarbons: challenges and opportunities // Energy & Environmental Science. 2016. V. 9. № 1. P. 62–73. https://doi. org/10.1039/C5EE02657A
- Younas M., Kong L.L., Bashir M.J. K., Nadeem H., Shehzad A., Sethupathi S. Recent advancements, fundamental challenges, and opportunities in catalytic methanation of CO₂ // Energy and Fuels. 2016. V. 30. № 11. P. 8815–8831. https://doi.org/10.1021/ACS.ENERGYFU-ELS.6B01723
- Rönsch S., Schneider J., Matthischke S., Schlüter M., Götz M., Lefebvre J., Prabhakaran P., Bajohr S. Review on methanation – from fundamentals to current projects // Fuel. 2016. V. 166. P. 276–296. https://doi. org/10.1016/J.FUEL.2015.10.111
- 10. Lunde P.J., Kester F.L. Carbon dioxide methanation on a ruthenium catalys // Industrial and engineering chemistry

process design and development. 2002. V. 13. № 1. P. 27–33. https://doi.org/10.1021/I260049A005

- Park J.N., McFarland E.W. A highly dispersed Pd– Mg/SiO₂ catalyst active for methanation of CO₂ // J. of Catalysis. 2009. V. 266. № 1. P. 92–97. https://doi. org/10.1016/J.JCAT.2009.05.018
- Muroyama H., Tsuda Y., Asakoshi T., Masitah H., Okanishi T., Matsui T., Eguchi K. Carbon dioxide methanation over Ni catalysts supported on various metal oxides // J. of Catalysis. 2016. V. 343. P. 178–184. https://doi. org/10.1016/J.JCAT.2016.07.018
- Cárdenas-Arenas A., Cortés H.S., Bailón-García E., Davó-Quiñonero A., Lozano-Castelló D., Bueno-López A. Active, selective and stable NiO–CeO₂ nanoparticles for CO₂ methanation // Fuel Processing Technology. 2021. V. 212. № 106637. P. 1–8. https://doi.org/10.1016/J. FUPROC.2020.106637
- García-Moncada N., Navarro J.C., Odriozola J.A., Lefferts L., Faria J.A. Enhanced catalytic activity and stability of nanoshaped Ni/CeO₂ for CO₂ methanation in micro-monoliths // Catalysis Today. 2022. V. 383. P. 205– 215. https://doi.org/10.1016/J.CATTOD.2021.02.014
- Huynh H.L., Tucho W.M., Yu Z. Structured NiFe catalysts derived from in-situ grown layered double hydroxides on ceramic monolith for CO₂ methanation // Green Energy & Environment. 2020. V. 5. № 4. P. 423–432. https://doi. org/10.1016/J.GEE.2020.09.004
- 16. Fang X., Xia L., Li S., Hong Z., Yang M., Xu X., Xu J., Wang X. Superior 3DOM Y₂Zr₂O₇ supports for Ni to fabricate highly active and selective catalysts for CO₂ methanation // Fuel. 2021. V. 293. № 120460. P. 1–13. https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2021.120460
- 17. Ye R.P., Liao L., Reina T.R., Liu J., Chevella D., Jin Y., Fan M., Liu J. Engineering Ni/SiO₂ catalysts for enhanced CO₂ methanation // Fuel. 2021. V. 285. № 119151. P. 1–10. https://doi.org/10.1016/J.FU-EL.2020.119151
- Yan Z., Liu Q., Liang L., Ouyang J. Surface hydroxyls mediated CO₂ methanation at ambient pressure over attapulgite-loaded Ni–TiO₂ composite catalysts with high activity and reuse ability // J. of CO₂ Utilization. 2021. V. 47. № 101489. P. 1–12. https://doi.org/10.1016/J. JCOU.2021.101489
- Riani P., Valsamakis I., Cavattoni T., Escribano V.S., Busca G., Garbarino G. Ni/SiO₂-Al₂O₃ catalysts for CO₂ methanation: effect of La₂O₃ addition // Applied Catalysis B: Environmental. 2021. V. 284. № 119697. P. 1–12. https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2020.119697
- 20. Gao Y., Dou L., Zhang S., Zong L., Pan J., Hu X., Sun H., Ostrikov K., Shao T. Coupling bimetallic Ni–Fe catalysts and nanosecond pulsed plasma for synergistic low-temperature CO₂ methanation // Chemical Engi-

НЕФТЕХИМИЯ том 62 № 3 2022

neering J. 2021. V. 420. № 127693. P. 1–13. https://doi. org/10.1016/J.CEJ.2020.127693

- Daroughegi R., Meshkani F., Rezaei M. Enhanced low-temperature activity of CO₂ methanation over ceria-promoted Ni-Al₂O₃ nanocatalyst // Chemical Engineering Science. 2021. V. 230. № 116194. P. 1–13. https://doi.org/10.1016/J.CES.2020.116194
- Karam L., Bacariza M.C., Lopes J.M., Henriques C., Massiani P., El Hassan N. Assessing the potential of xNi-yMg-Al₂O₃ catalysts prepared by EISA-one-pot synthesis towards CO₂ methanation: an overall study // International J. of Hydrogen Energy. 2020. V. 45. № 53. P. 28626–28639. https://doi.org/10.1016/J. IJHYDENE.2020.07.170
- Paviotti M.A., Faroldi B.M., Cornaglia L.M. Ni-based catalyst over rice husk-derived silica for the CO₂ methanation reaction: Effect of Ru addition // J. of environmental chemical engineering. 2021. V. 9. № 3. 105173. P. 1–13. https://doi.org/10.1016/J.JECE.2021.105173
- Gholami S., Alavi S.M., Rezaei M. Synthesis of Cr₂O₃-Al₂O₃ powders with various Cr₂O₃/Al₂O₃ molar ratios and their applications as support for the preparation of nickel catalysts in CO₂ methanation reaction // International J. of Hydrogen Energy. 2021. V. 46. № 7. P. 5311– 5322. https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2020.11.066
- 25. Quan Y., Zhang N., Zhang Z., Han Y., Zhao J., Ren J. Enhanced performance of Ni catalysts supported on ZrO₂ nanosheets for CO₂ methanation: Effects of support morphology and chelating ligands // International J. of Hydrogen Energy. 2021. V. 46. № 27. P. 14395–14406. https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2021.01.236
- Varvoutis G., Lykaki M., Stefa S., Papista E., Carabineiro S.A.C., Marnellos G.E., Konsolakis M. Remarkable efficiency of Ni supported on hydrothermally synthesized CeO₂ nanorods for low-temperature CO₂ hydrogenation to methane // Catalysis Communications. 2020. V. 142. № 106036. P. 1–5. https://doi.org/10.1016/J. CATCOM.2020.106036
- Wei L., Haije W., Kumar N., Peltonen J., Peurla M., Grenman H., de Jong W. Influence of nickel precursors on the properties and performance of Ni impregnated zeolite 5A and 13X catalysts in CO₂ methanation // Catalysis Today. 2021. V. 362. P. 35–46. https://doi. org/10.1016/J.CATTOD.2020.05.025
- Vrijburg W.L., Garbarino G., Chen W., Parastaev A., Longo A., Pidko E.A., Hensen E.J.M. Ni–Mn catalysts on silica-modified alumina for CO₂ methanation // J. of Catalysis. 2020. V. 382. P. 358–371. https://doi. org/10.1016/J.JCAT.2019.12.026
- Lee C.H., Sim J., Lim D.H. A conducting polymer coated perovskite supported on glass fiber substrate for gasphase CO₂ conversion to methane // Energy Procedia.

2019. V. 158. P. 534–540. https://doi.org/10.1016/J.EGY-PRO.2019.01.148

- 30. Iqbal M.M.A, Bakar W.A.W.A., Toemen S., Razak F.I.A., Azelee N.I.W. Optimization study by Box-Behnken design (BBD) and mechanistic insight of CO₂ methanation over Ru-Fe-Ce/γ-Al₂O₃ catalyst by in-situ FTIR technique // Arabian Journal of Chemistry. 2020. V. 13. № 2. P. 4170-4179. https://doi.org/10.1016/j. arabjc.2019.06.010
- Chaipraditgul N., Numpilai T., Cheng C.K., Siri-Nguan N., Sornchamni T., Wattanakit C., Limtrakul J., Witoon T. Tuning interaction of surface-adsorbed species over Fe/K–Al₂O₃ modified with transition metals (Cu, Mn, V, Zn or Co) on light olefins production from CO₂ hydrogenation // Fuel. 2021. V. 283. № 119248. P. 1–8. https:// doi.org/10.1016/J.FUEL.2020.119248
- Jaffar M.M., Nahil M.A., Williams P.T. Parametric study of CO₂ methanation for synthetic natural gas production // Energy Technology. 2019. V. 7. № 11. №1900795. P. 1–12. https://doi.org/10.1002/ENTE.201900795
- Zhen W., Li B., Lu G., Ma J. Enhancing catalytic activity and stability for CO₂ methanation on Ni@MOF-5 via control of active species dispersion // Chemical Communications. 2015. V. 51. № 9. P. 1728–1731. https://doi. org/10.1039/C4CC08733J
- 34. Gao J., Liu Q., Gu F., Liu B., Zhong Z., Su F. Recent advances in methanation catalysts for the production of synthetic natural gas // RSC Advances. 2015. V. 5. № 29. P. 22759–22776. https://doi.org/10.1039/C4RA16114A
- Qin Z., Ren J., Miao M., Li Z., Lin J., Xie K. The catalytic methanation of coke oven gas over Ni–Ce/Al₂O₃ catalysts prepared by microwave heating: Effect of amorphous NiO formation // Applied Catalysis B: Environmental. 2015. V. 164. P. 18–30. https://doi.org/10.1016/J. APCATB.2014.08.047
- 36. Andersson M.P., Abild-Pedersen F., Remediakis I.N., Bligaard T., Jones G., Engbæk J., Lytken O., Horch S., Nielsen J.H., Sehested J., Rostrup-Nielsen J.R., Nørskov J.K., Chorkendorff I. Structure sensitivity of the methanation reaction: H₂-induced CO dissociation on nickel surfaces // J. of Catalysis. 2008. V. 255. № 1. P. 6–19. https://doi.org/10.1016/J.JCAT.2007.12.016
- 37. Rostrup-Nielsen J.R., Pedersen K., Sehested J. High temperature methanation: Sintering and structure sensitivity // Applied Catalysis A: General. 2007. V. 330. № 1–2. P. 134–138. https://doi.org/10.1016/J.APCA-TA.2007.07.015
- Shido T., Lok M., Prins R. Characterization of highly dispersed Ni/Al₂O₃ catalysts by EXAFS analysis of higher shells // Topics in Catalysis. 1999. V. 8. № 3. P. 223–236. https://doi.org/10.1023/A:1019173413914
- 39. He S., Li C., Chen H., Su D., Zhang B., Cao X., Wang B., Wei M., Evans D.G., Duan X. A surface defect-promoted

НЕФТЕХИМИЯ том 62 № 3 2022

Ni nanocatalyst with simultaneously enhanced activity and stability // Chemistry of Materials. 2013. V. 25. № 7. P. 1040–1046. https://doi.org/10.1021/CM303517Z

- Ashok J., Pati S., Hongmanorom P., Tianxi Z., Junmei C., Kawi S. A review of recent catalyst advances in CO₂ methanation processes // Catalysis Today. 2020. V. 356. P. 471–489. https://doi.org/10.1016/J.CAT-TOD.2020.07.023
- 41. Chang F.W., Tsay M.T., Liang S.P. Hydrogenation of CO₂ over nickel catalysts supported on rice husk ash prepared by ion exchange // Applied Catalysis A: General. 2001. V. 209. № 1–2. P. 217–227. https://doi.org/10.1016/S0926-860X(00)00772-9
- 42. Weatherbee G.D., Bartholomew C.H. Hydrogenation of CO₂ on group VIII metals: I. Specific activity of NiSiO₂ // J. of Catalysis. 1981. V. 68. № 1. P. 67–76. https://doi. org/10.1016/0021-9517(81)90040-3
- Kangvansura P., Chew L.M., Saengsui W., Santawaja P., Pooarporn Y., Muhler M., Schulz H., Worayingyong A. Product distribution of CO₂ hydrogenation by K- and Mn-promoted Fe catalysts supported on N-functionalized carbon nanotubes // Catalysis Today. 2016. V. 275. P. 59–65. https://doi.org/10.1016/J.CATTOD.2016.02.045
- 44. Sreedhar I., Varun Y., Singh S.A., Venugopal A., Reddy B.M. Developmental trends in CO₂ methanation using various catalysts // Catalysis Science and Technology. 2019. V. 9. № 17. P. 4478–4504. https://doi. org/10.1039/C9CY01234F
- 45. Weatherbee G.D., Bartholomew C.H. Hydrogenation of CO₂ on group VIII metals: IV. Specific activities and selectivities of silica-supported Co, Fe, and Ru // J. of Catalysis.1984. V. 87. № 2. P. 352–362. https://doi. org/10.1016/0021-9517(84)90196-9
- Li W., Nie X., Jiang X., Zhang A., Ding F., Liu M., Liu Z., Guo X., Song C. ZrO₂ support imparts superior activity and stability of Co catalysts for CO₂ methanation // Applied Catalysis B: Environmental. 2018. V. 220. P. 397–408. https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2017.08.048
- 47. Li W., Liu Y., Mu M., Ding F., Liu Z., Guo X., Song C. Organic acid-assisted preparation of highly dispersed Co/ZrO₂ catalysts with superior activity for CO₂ methanation // Applied Catalysis B: Environmental. 2019.
 V. 254. P. 531–540. https://doi.org/10.1016/J.AP-CATB.2019.05.028
- Zhou G., Wu T., Xie H., Zheng X. Effects of structure on the carbon dioxide methanation performance of Co-based catalysts // International J. of Hydrogen Energy. 2013. V. 38. № 24. P. 10012–10018. https://doi. org/10.1016/J.IJHYDENE.2013.05.130
- 49. Ohya H., Fun J., Kawamura H., Itoh K., Ohashi H., Aihara M., Tanisho S., Negishi Y. Methanation of carbon dioxide by using membrane reactor integrated with water vapor permselective membrane and its analysis // J. of

Membrane Science. 1997. V. 131. № 1–2. P. 237–247. https://doi.org/10.1016/S0376-7388(97)00055-0

- Marwaha B., Luss D. Hot zones formation in packed bed reactors // Chemical Engineering Science. 2003.
 V. 58. № 3-6. P. 733-738. https://doi.org/10.1016/ S0009-2509(02)00602-4
- Schäfer R., Noack M., Kölsch P., Stöhr M., Caro J. Comparison of different catalysts in the membrane-supported dehydrogenation of propane // Catalysis Today. 2003. V. 82. № 1–4. P. 15–23. https://doi.org/10.1016/S0920-5861(03)00198-6
- 52. Pati S., Ashok J., Dewangan N., Chen T., Kawi S. Ultra-thin (~1 µm) Pd-Cu membrane reactor for coupling CO₂ hydrogenation and propane dehydrogenation applications // J. of Membrane Science. 2020. V. 595. № 117496. P. 1-8. https://doi.org/10.1016/J.MEMS-CI.2019.117496
- 53. Chen G., Britun N., Godfroid T., Georgieva V., Snyders R., Delplancke-Ogletree M.P. An overview of CO₂ conversion in a microwave discharge: the role of plasma-catalysis // J. of Physics D: Applied Physics. 2017. V. 50. № 8. № 084001. P. 1–11. https://doi.org/10.1088/1361-6463/ AA5616
- 54. Chen G., Gao R., Zhao Y., Li Z., Waterhouse G.I.N., Shi R., Zhao J., Zhang M., Shang L., Sheng G., Zhang X., Wen X., Wu L.-Z., Tung C.-H., Zhang T. Alumina-supported cofe alloy catalysts derived from layered-double-hydroxide nanosheets for efficient photothermal CO₂ hydrogenation to hydrocarbons // Advanced Materials. 2018. V. 30. № 3. № 1704663. P. 1–8. https://doi. org/10.1002/ADMA.201704663
- 55. Benrabbah R., Cavaniol C., Liu H., Ognier S., Cavadias S., Gálvez M.E., Costa P.D. Plasma DBD activated ceria-zirconia-promoted Ni-catalysts for plasma catalytic CO₂ hydrogenation at low temperature // Catalysis Communications. 2017. V. 89. P. 73–76. https://doi.org/10.1016/J. CATCOM.2016.10.028
- 56. Puliyalil H., Jurković D.L., Dasireddy V.D.B.C., Likozar B. A review of plasma-assisted catalytic conversion of gaseous carbon dioxide and methane into value-added platform chemicals and fuels // RSC Advances. 2018. V. 8. № 48. P. 27481–27508. https://doi.org/10.1039/ C8RA03146K
- Bogaerts A., Kozák T., van Laer K., Snoeckx R. Plasmabased conversion of CO₂: Current status and future challenges // Faraday Discussions. 2015. V. 183. P. 217–232. https://doi.org/10.1039/C5FD00053J
- 58. *Amouroux J., Cavadias S.* Electrocatalytic reduction of carbon dioxide under plasma DBD process // J. of Physics D: Applied Physics. 2017. V. 50. № 46. P. 1–20. https://doi.org/10.1088/1361-6463/AA8B56
- 59. *Steinberg M.* Synthetic carbonaceous fuels and feedstocks from oxides of carbon and nuclear power //

НЕФТЕХИМИЯ том 62 № 3 2022

316

Fuel. 1978. V. 57. № 8. P. 460–468. https://doi. org/10.1016/0016-2361(78)90154-0

- *Zhan Z., Kobsiriphat W., Wilson J.R., Pillai M., Kim I., Barnett S.A.* Syngas production by coelectrolysis of CO₂/H₂O: The basis for a renewable energy cycle // Energy and Fuels. 2009. V. 23. № 6. P. 3089–3096. https://doi.org/10.1021/EF900111F
- 61. Graves C., Ebbesen S.D., Mogensen M., Lackner K.S. Sustainable hydrocarbon fuels by recycling CO₂ and H₂O with renewable or nuclear energy // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2011. V. 15. № 1. P. 1–23. https://doi.org/10.1016/J.RSER.2010.07.014
- Schiebahn S., Grube T., Robinius M., Tietze V., Kumar B., Stolten D. Power to gas: Technological overview, systems analysis and economic assessment for a case study in Germany // International J. of Hydrogen Energy. 2015. V. 40. № 12. P. 4285–4294. https://doi.org/10.1016/J. IJHYDENE.2015.01.123
- Willauer H.D., Bradley M.J., Baldwin J.W., Hartvigsen J.J., Frost L., Morse J.R., DiMascio F., Hardy D.R., Hasleret D.J. Evaluation of CO₂ hydrogenation in a modular fixed-bed reactor prototype // Catalysts. 2020. V. 10. № 9. № 970. P. 1–14. https://doi.org/10.3390/CATAL10090970
- 64. Yang H., Zhang C., Gao P., Wang H., Li X., Zhong L., Wei W., Sun Y. A review of the catalytic hydrogenation of carbon dioxide into value-added hydrocarbons // Catalysis Science & Technology. 2017. V. 7. № 20. P. 4580–4598. https://doi.org/10.1039/C7CY01403A
- He Z., Cui M., Qian Q., Zhang J., Liu H., Han B. Synthesis of liquid fuel via direct hydrogenation of CO₂ // Proceedings of the National Academy of Sciences. 2019.
 V. 116. № 26. P. 12654–12659. https://doi.org/10.1073/ PNAS.1821231116
- 66. Wei J., Ge Q., Yao R., Wen Z., Fang C., Guo L., Xu H., Sun J. Directly converting CO₂ into a gasoline fuel // Nature Communications. 2017. V. 8. № 1. P. 1–9. https:// doi.org/10.1038/ncomms15174
- 67. Guo L., Cui Y., Zhang P., Peng X., Yoneyama Y., Yang G., Tsubaki N. Enhanced liquid fuel production from CO₂ hydrogenation: catalytic performance of bimetallic catalysts over a two-stage reactor system // Chemistry-Select. 2018. V. 3. № 48. P. 13705–13711. https://doi. org/10.1002/SLCT.201803335
- Hwang S.M., Han S.J., Min J.E., Park H.G., Jun K.W., Kim S.K. Mechanistic insights into Cu and K promoted Fe-catalyzed production of liquid hydrocarbons via CO₂ hydrogenation // J. of CO₂ Utilization. 2019. V. 34. P. 522–532. https://doi.org/10.1016/J.JCOU.2019.08.004
- Yao Y., Sempuga B.C., Liu X., Hildebrandt D. Production of fuels and chemicals from a CO₂/H₂ mixture // Reactions. 2020. V. 1. № 2. P. 130–146. https://doi. org/10.3390/reactions1020011

НЕФТЕХИМИЯ том 62 № 3 2022

- Genovese C., Ampelli C., Perathoner S., Centi G. A gas-phase electrochemical reactor for carbon dioxide reduction back to liquid fuels // Chemical Engineering Transactions. 2013. V. 32. P. 289–294. https://doi. org/10.3303/CET1332049
- Jiang F., Liu B., Geng S., Xu Y., Liu X. Hydrogenation of CO₂ into hydrocarbons: enhanced catalytic activity over Fe-based Fischer–Tropsch catalysts // Catalysis Science & Technology. 2018. V. 8. № 16. P. 4097–4107. https:// doi.org/10.1039/C8CY00850G
- 72. Wang X., Zhang J., Chen J., Ma Q., Fan S., Zhao T. Effect of preparation methods on the structure and catalytic performance of Fe–Zn/K catalysts for CO₂ hydrogenation to light olefins // Chinese J. of Chemical Engineering. 2018. V. 26. № 4. P. 761–767. https://doi. org/10.1016/J.CJCHE.2017.10.013
- Chernyak S. A., Ivanov A.S., Stolbov D.N., Maksimov S.V., Maslakov K.I., Chernavskii P.A., Pokusaeva Y.A., Koklin A.E., Bogdan V.I., Savilov S.V. Sintered Fe/CNT framework catalysts for CO₂ hydrogenation into hydrocarbons // Carbon. 2020. V. 168. P. 475–484. https://doi. org/10.1016/J.CARBON.2020.06.067
- 74. Guo L., Cui Y., Li H., Fang Y., Prasert R., Wu J., Yang G., Yoneyama Y., Tsubaki N. Selective formation of linear-alpha olefins (LAOs) by CO₂ hydrogenation over bimetallic Fe/Co–Y catalyst // Catalysis Communications. 2019.
 V. 130. № 105759. P. 1–5. https://doi.org/10.1016/J. CATCOM.2019.105759
- 75. Wang S., Zhang L., Zhang W., Wang P., Qin Z., Yan W., Dong M., Li J., Wang J., He L., Olsbye U., Fan W. Selective conversion of CO₂ into propene and butene // Chem. 2020. V. 6. № 12. P. 3344–3363. https://doi. org/10.1016/J.CHEMPR.2020.09.025
- 76. Dang S., Gao P., Liu Z., Chen X., Yang C., Wang H., Zhong L., Li S., Sun Y. Role of zirconium in direct CO₂ hydrogenation to lower olefins on oxide/zeolite bifunctional catalysts // J. of Catalysis. 2018. V. 364. P. 382– 393. https://doi.org/10.1016/J.JCAT.2018.06.010
- 77. Yuan F., Zhang G., Zhu J., Ding F., Zhang A., Song C., Guo X. Boosting light olefin selectivity in CO₂ hydrogenation by adding Co to Fe catalysts within close proxymity // Catalysis Today. 2021. V. 371. P. 142–149. https:// doi.org/10.1016/J.CATTOD.2020.07.072
- Liu J., Zhang G., Jiang X., Wang J., Song C., Guo X. Insight into the role of Fe₅C₂ in CO₂ catalytic hydrogenation to hydrocarbons // Catalysis Today. 2021.
 V. 371. P. 162–170. https://doi.org/10.1016/J.CAT-TOD.2020.07.032
- Rafati M., Wang L., Shahbazi A. Effect of silica and alumina promoters on co-precipitated Fe-Cu-K based catalysts for the enhancement of CO₂ utilization during Fischer-Tropsch synthesis // J. of CO₂ Utiliza-

tion. 2015. V. 12. P. 34–42. https://doi.org/10.1016/J. JCOU.2015.10.002

- Kim J.S., Lee S.-B., Kang M.-C., Lee K.-W., Choi M.-J., Kang Y. Promotion of CO₂ hydrogénation to hydrocarbons in three-phase catalytic (Fe–Cu–K–Al) slurry reactors // Korean J. of Chemical Engineering. 2003. V. 20. № 5. P. 967–972. https://doi.org/10.1007/BF02697307
- Shafer W.D., Jacobs G., Graham U.M., Hamdeh H.H., Davis B.H. Increased CO₂ hydrogenation to liquid products using promoted iron catalysts // J. of Catalysis. 2019. V. 369. P. 239–248. https://doi.org/10.1016/J. JCAT.2018.11.001
- 82. Álvarez A., Bansode A., Urakawa A., Bavykina A.V., Wezendonk T.A., Makkee M., Gascon J., Kapteijn F. Challenges in the greener production of formates/formic acid, methanol, and DME by heterogeneously catalyzed CO₂ hydrogenation processes // Chemical Reviews. 2017. V. 117. № 14. P. 9804–9838. https://doi. org/10.1021/ACS.CHEMREV.6B00816
- 83. *Bowker M*. Methanol synthesis from CO₂ hydrogenation // Chemcatchem. 2019. V. 11. № 17. P. 4238–4246. https://doi.org/10.1002/CCTC.201900401
- Dang S., Yang H., Gao P., Wang H., Li X., Wei W., Sun Y. A review of research progress on heterogeneous catalysts for methanol synthesis from carbon dioxide hydrogenation // Catalysis Today. 2019. V. 330. P. 61–75. https:// doi.org/10.1016/J.CATTOD.2018.04.021
- 85. Zhong J., Yang X., Wu Z., Liang B., Huang Y., Zhang T. State of the art and perspectives in heterogeneous catalysis of CO₂ hydrogenation to methanol // Chemical Society Reviews. 2020. V. 49. № 5. P. 1385–1413. https:// doi.org/10.1039/C9CS00614A
- Guil-López R., Mota N., Llorente J., Millán E., Pawelec B., Fierro J.L.G., Navarro R.M. Methanol synthesis from CO₂: A Review of the latest developments in heterogeneous catalysis // Materials. 2019. V. 12. № 3902. P. 1–24. https://doi.org/10.3390/MA12233902
- 87. Melián-Cabrera I., Granados M.L., Fierro J.L.G. Effect of Pd- on Cu–Zn-catalysts for the hydrogenation of CO₂ to methanol: stabilization of Cu metal against CO₂ oxidation // Catalysis Letters. 2002. V. 79. № 1. P. 165–170. https://doi.org/10.1023/A:1015316610657
- Bahruji H., Bowker M., Hutchings G., Dimitratos N., Wells P., Gibson E., Jones W., Brookes C., Morgan D., Lalev G. Pd/ZnO catalysts for direct CO₂ hydrogenation to methanol // J. of Catalysis. 2016. V. 343. P. 133–146. https://doi.org/10.1016/J.JCAT.2016.03.017
- Xu J., Su X., Liu X., Pan X., Pei G., Huang Y., Wang X., Zhang T., Geng H. Methanol synthesis from CO₂ and H₂ over Pd/ZnO/Al₂O₃: catalyst structure dependence of methanol selectivity // Applied Catalysis A: General. 2016. V. 514. P. 51–59. https://doi.org/10.1016/J.APCA-TA.2016.01.006

- 90. Wu C., Zhang P., Zhang Z., Zhang L., Yang G., Han B. Efficient Hydrogenation of CO₂ to methanol over supported subnanometer gold catalysts at low temperature // ChemCatChem. 2017. V. 9. № 19. P. 3691–3696. https:// doi.org/10.1002/CCTC.201700872
- Hartadi Y, Widmann D., Behm R.J. Methanol formation by CO₂ hydrogenation on Au/ZnO catalysts – Effect of total pressure and influence of CO on the reaction characteristics // J. of Catalysis. 2016. V. 333. P. 238–250. https://doi.org/10.1016/J.JCAT.2015.11.002
- 92. Studt F., Sharafutdinov I., Abild-Pedersen F., Elkjær C.F., Hummelshøj J.S., Dahl S., Chorkendorff I., Nørskov J.K. Discovery of a Ni–Ga-catalyst for carbon dioxide reduction to methanol // Nature Chemistry. 2014. V. 6. № 4. P. 320–324. https://doi.org/10.1038/nchem.1873
- 93. Jiang X., Nie X., Wang X., Wang H., Koizumi N., Chen Y., Guo X., Song C. Origin of Pd-Cu bimetallic effect for synergetic promotion of methanol formation from CO₂ hydrogenation // J. of Catalysis. 2019. V. 369. P. 21–32. https://doi.org/10.1016/J.JCAT.2018.10.001
- 94. Li X., Zeng Z., Hu B., Qian L., Hong X. Surfaceatom dependence of ZnO-supported Ag@Pd Core@ Shell nanocatalysts in CO₂ hydrogenation to CH₃OH // ChemCatChem. 2017. V. 9. № 6. P. 924–928. https://doi. org/10.1002/CCTC.201601119
- 95. Tada S., Watanabe F., Kiyota K., Shimoda N., Hayashi R., Takahashi M., Nariyuki A., Igarashi A., Satokawa S. Ag addition to CuO–ZrO₂ catalysts promotes methanol synthesis via CO₂ hydrogenation // J. of Catalysis. 2017. V. 351. P. 107–118. https://doi.org/10.1016/J. JCAT.2017.04.021
- 96. Angelo L., Kobl K., Tejada L.M.M., Zimmermann Y., Parkhomenko K., Roger A.C. Study of CuZnMO_x oxides (M = Al, Zr, Ce, CeZr) for the catalytic hydrogenation of CO₂ into methanol // Comptes Rendus Chimie. 2015. V. 18. № 3. P. 250–260. https://doi.org/10.1016/J.CR-CI.2015.01.001
- 97. Słoczyński J., Grabowski R., Olszewski P., Kozłowska A., Stoch J., Lachowska M., Skrzypek J. Effect of metal oxide additives on the activity and stability of Cu/ZnO/ZrO₂ catalysts in the synthesis of methanol from CO₂ and H₂ // Applied Catalysis A: General. 2006. V. 310. № 1–2. P. 127–137. https://doi.org/10.1016/J.APCA-TA.2006.05.035
- 98. Bahruji H., Bowker M., Jones W., Hayward J., Ruiz Esquius J., Morgan D.J., Hutchings G.J. PdZn catalysts for CO₂ hydrogenation to methanol using chemical vapour impregnation (CVI) // Faraday Discussions. 2017. V. 197. № 0. P. 309–324. https://doi.org/10.1039/C6F-D00189K
- 99. Guo X., Mao D., Wang S., Wu G., Lu G. Combustion synthesis of CuO–ZnO–ZrO₂ catalysts for the hydrogenation of carbon dioxide to methanol // Catalysis Communications. 2009. V. 10. № 13. P. 1661–1664. https:// doi.org/10.1016/J.CATCOM.2009.05.004

НЕФТЕХИМИЯ том 62 № 3 2022

318

- 100. Raudaskoski R., Niemelä M.V., Keiski R.L. The effect of ageing time on co-precipitated Cu/ZnO/ZrO₂ catalysts used in methanol synthesis from CO₂ and H₂ // Topics in Catalysis. 2007. V. 45. № 1. P. 57–60. https://doi. org/10.1007/S11244-007-0240-9
- 101. Fan Y.J., Wu S.F. A graphene-supported copper-based catalyst for the hydrogenation of carbon dioxide to form methanol // J. of CO₂ Utilization. 2016. V. 16. P. 150–156. https://doi.org/10.1016/J.JCOU.2016.07.001
- 102. Díez-Ramírez J., Sánchez P., Rodríguez-Gómez A., Valverde J.L., Dorado F. Carbon nanofiber-based palladium/zinc catalysts for the hydrogenation of carbon dioxide to methanol at atmospheric pressure // Industrial and Engineering Chemistry Research. 2016. V. 55. № 12. P. 3556–3567. https://doi.org/10.1021/ ACS.IECR.6B00170
- 103. Din I.U., Shaharun M.S., Subbarao D., Naeem A. Synthesis, characterization and activity pattern of carbon nanofibers based copper/zirconia catalysts for carbon dioxide hydrogenation to methanol: Influence of calcination temperature // J. of Power Sources. 2015. V. 274. P. 619–628. https://doi.org/10.1016/J.JPOW-SOUR.2014.10.087
- 104. Wang G., Chen L., Sun Y., Wu J., Fu M., Ye D. Carbon dioxide hydrogenation to methanol over Cu/ZrO₂/CNTs: effect of carbon surface chemistry // RSC Advances. 2015. V. 5. № 56. P. 45320–45330. https:// doi.org/10.1039/C5RA04774A
- 105. Liang X.-L., Xie J.-R., Liu Z.-M. A novel Pd-decorated carbon nanotubes-promoted Pd–ZnO catalyst for CO₂ hydrogenation to methanol // Catalysis Letters. 2015. V. 145. № 5. P. 1138–1147. https://doi.org/10.1007/S10562-015-1505-8
- 106. *Waugh K.C.* Methanol synthesis // Catalysis Letters. 2 012. V. 142. № 10. P. 1153–1166. https://doi. org/10.1007/S10562-012-0905-2
- 107. *Twigg M.V., Spencer M.S.* Deactivation of copper metal catalysts for methanol decomposition, methanol steam reforming and methanol synthesis // Topics in Catalysis. 2003. V. 22. № 3. P. 191–203. https://doi. org/10.1023/A:1023567718303
- 108. Riaz A., Zahedi G., Klemeš J.J. A review of cleaner production methods for the manufacture of methanol // J. of Cleaner Production. 2013. V. 57. P. 19–37. https:// doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2013.06.017
- 109. Din I.U., Shaharun M.S., Alotaibi M.A., Alharthi A.I., Naeem A. Recent developments on heterogeneous

НЕФТЕХИМИЯ том 62 № 3 2022

catalytic CO₂ reduction to methanol // J. of CO₂ Utilization. 2019. V. 34. P. 20–33. https://doi.org/10.1016/J. JCOU.2019.05.036

- 110. *Yamaguchi T*. Application of ZrO₂ as a catalyst and a catalyst support // Catalysis Today. 1994. V. 20. № 2. P. 199–217. https://doi.org/10.1016/0920-5861(94)80003-0
- Liu C., Guo X., Guo Q., Mao D., Yu J., Lu G. Methanol synthesis from CO₂ hydrogenation over copper catalysts supported on MgO-modified TiO₂ // J. of Molecular Catalysis A: Chemical. 2016. V. 425. P. 86– 93. https://doi.org/10.1016/J.MOLCATA.2016.09.032
- 112. Martin O., Martín A.J., Mondelli C., Mitchell S., Segawa T.F., Hauert R., Drouilly C., Curulla-Ferré D., Pérez-Ramírez J. Indium oxide as a superior catalyst for methanol synthesis by CO₂ hydrogenation // Angewandte Chemie International Edition. 2016. V. 55. № 21. P. 6261–6265. https://doi.org/10.1002/ ANIE.201600943
- 113. Chou C.Y., Lobo R.F. Direct conversion of CO₂ into methanol over promoted indium oxide-based catalysts // Applied Catalysis A: General. 2019. V. 583. № 117144. P. 1–9. https://doi.org/10.1016/J.APCA-TA.2019.117144
- 114. Sun K., Fan Z., Ye J., Yan J., Ge Q., Li Y., He W., Yang W., Liu C.-j. Hydrogenation of CO₂ to methanol over In₂O₃ catalyst // J. of CO₂ Utilization. 2015. V. 12. P. 1–6. https://doi.org/10.1016/J.JCOU.2015.09.002
- 115. Medina J.C., Figueroa M., Manrique R., Pereira J.R., Srinivasan P.D., Bravo-Suárez J.J., Medrano V.G.B., Jiméneza R., Karelovic A. Catalytic consequences of Ga promotion on Cu for CO₂ hydrogenation to methanol // Catalysis Science & Technology. 2017. V. 7. № 15. P. 3375–3387. https://doi.org/10.1039/C7CY01021D
- 116. Saito M., Fujitani T., Takeuchi M., Watanabe T. Development of copper/zinc oxide-based multicomponent catalysts for methanol synthesis from carbon dioxide and hydrogen // Applied Catalysis A: General. 1996. V. 138. № 2. P. 311–318. https://doi.org/10.1016/0926-860X(95)00305-3
- 117. Jiang H., Lin J., Wu X., Wang W., Chen Y., Zhang M. Efficient hydrogenation of CO₂ to methanol over Pd/In₂O₃/SBA-15 catalysts // J. of CO₂ Utilization. 2020. V. 36. P. 33–39. https://doi.org/10.1016/J. JCOU.2019.10.013
- 118. Rui N., Wang Z., Sun K., Ye J., Ge Q., Liu C.-J. CO₂ hydrogenation to methanol over Pd/In₂O₃: Effects of Pd and oxygen vacancy // Applied Catalysis B: Environmental. 2017. V. 218. P. 488–497. https://doi. org/10.1016/J.APCATB.2017.06.069
- 119. Ye J., Liu C.J., Mei D., Ge Q. Methanol synthesis from CO₂ hydrogenation over a Pd4/In₂O₃ model

catalyst: A combined DFT and kinetic study // Journal of Catalysis. 2014. V. 317. P. 44–53. https://doi. org/10.1016/J.JCAT.2014.06.002

- 120. Fujitani T., Saito M., Kanai Y., Watanabe T., Nakamura J., Uchijima T. Development of an active Ga₂O₃ supported palladium catalyst for the synthesis of methanol from carbon dioxide and hydrogen // Applied Catalysis A: General. 1995. V. 125. № 2. P. L199–L202. https://doi. org/10.1016/0926-860X(95)00049-6
- 121. Collins S.E., Baltanás M.A., Bonivardi A.L. An infrared study of the intermediates of methanol synthesis from carbon dioxide over Pd/β-Ga₂O₃. // J. of Catalysis. 2004. V. 226. № 2. P. 410–421. https://doi. org/10.1016/J.JCAT.2004.06.012
- 122. Wang J., Li G., Li Z., Tang C., Feng Z., An H., Liu H., Liu T., Li C. A highly selective and stable ZnO–ZrO₂ solid solution catalyst for CO₂ hydrogenation to methanol // Science Advances. 2017. V. 3. № e1701290. P. 1–10. https://doi.org/10.1126/SCIADV.1701290
- 123. *Graaf G.H., Stamhuis E.J., Beenackers A.A.C.M.* Kinetics of low-pressure methanol synthesis // Chemical Engineering Science. 1988. V. 43. № 12. P. 3185–3195. https://doi.org/10.1016/0009-2509(88)85127-3
- 124. Vanden Bussche K.M., Froment G.F. A steady-state kinetic model for methanol synthesis and the water gas shift reaction on a commercial Cu/ZnO/Al₂O₃-catalyst // J. of Catalysis. 1996. V. 161. № 1. P. 1–10. https://doi. org/10.1006/JCAT.1996.0156
- 125. Skrzypek J., Lachowska M., Moroz H. Kinetics of methanol synthesis over commercial copper/zinc oxide/alumina catalysts // Chemical Engineering Science. 1991. V. 46. № 11. P. 2809–2813. https://doi. org/10.1016/0009-2509(91)85150-V
- 126. *Rozovskii A.Ya., Lin G.I.* Fundamentals of methanol synthesis and decomposition // Topics in Catalysis. 2003. V. 22. № 3. P. 137–150. https://doi. org/10.1023/A:1023555415577
- 127. Wilkinson S.K., van de Water L.G.A., Miller B., Simmons M.J.H., Stitt E.H., Watson M.J. Understanding the generation of methanol synthesis and water gas shift activity over copper-based catalysts A spatially resolved experimental kinetic study using steady and non-steady state operation under CO/CO₂/H₂ feeds // J. of Catalysis. 2016. V. 337. P. 208–220. https://doi. org/10.1016/J.JCAT.2016.01.025
- 128. Peter M., Fichtl M.B., Ruland H., Kaluza S., Muhler M., Hinrichsen O. Detailed kinetic modeling of methanol synthesis over a ternary copper catalyst // Chemical Engineering J.. 2012. V. 203. P. 480–491. https://doi. org/10.1016/J.CEJ.2012.06.066
- 129. Arena F., Italiano G., Barbera K., Bordiga S., Bonura G., Spadaro L., Frusteri F. Solid-state interactions, adsorp-

tion sites and functionality of Cu-ZnO/ZrO₂ catalysts in the CO₂ hydrogenation to CH₃OH // Applied Catalysis A: General. 2008. V. 350. No 1. P. 16–23. https://doi. org/10.1016/J.APCATA.2008.07.028

- 130. Portha J.-F., Parkhomenko K., Kobl K., Roger A.-C., Arab S., Commenge J.-M., Falk L. Kinetics of methanol synthesis from carbon dioxide hydrogenation over copper–zinc oxide catalysts // Industrial and Engineering Chemistry Research. 2017. V. 56. № 45. P. 13133– 13145. https://doi.org/10.1021/ACS.IECR.7B01323
- 131. An X., Zuo Y., Zhang Q., Wang J. Methanol synthesis from CO₂ hydrogenation with a Cu/Zn/Al/Zr fibrous catalyst // Chinese Journal of Chemical Engineering. 2009. V. 17. № 1. P. 88–94. https://doi.org/10.1016/S1004-9541(09)60038-0
- 132. Магомедова М.В., Старожицкая А.В., Афокин М.И., Перов И.В., Кипнис М.А., Лин Г.И. Математическое моделирование и расчет процесса получения метанола по реакции гидрирования CO₂ // Нефтехимия. 2020. Т. 60. № 6. С. 786–792. https:// doi.org/10.31857/S0028242120060143 [Magomedova M.V., Starozhitskaya A.V., Afokin M.I., Perov I.V., Kipnis M.A., Lin G.I. Mathematical modeling and calculation of the methanol production process via carbon dioxide hydrogenation // Petrol. Chemistry. 2020. V. 60. № 11. P. 1244–1250. https://doi.org/10.1134/ S0965544120110146]
- 133. Kubota T., Hayakawa I., Mabuse H., Mori K., Ushikoshi K., Watanabe T., Saito M. Kinetic study of methanol synthesis from carbon dioxide and hydrogen // Appl. Organometal. Chem. 2001. V. 15. № 2. P. 121– 126. https://doi.org/10.1002/1099-0739(200102)15:2< 121::AID-AOC106>3.0.CO;2-3
- 134. Лин Г.И., Самохин П.В., Кипнис М.А. Синтез метанола и диметилового эфира из CO₂ и H₂ в проточно-циркуляционном режиме // Катализ в промышленности. 2019. Т. 19. №6. С. 436–444. https://doi.org/10.18412/1816-0387-2019-6-436-444 [Lin G.I., Samokhin P.V., Kipnis M.A. Methanol and dimethyl ether synthesis from CO₂ and H₂ in the flowcirculation mode // Catalysis in Industry. 2020. V. 12. P. 101–109. https://doi.org/10.1134/S2070050420020051].
- 135. Methanol fuel from CO₂ [accessed Oct. 26, 2021] http://www.mefco2.eu/.
- 136. Projects: Emissions-to-liquids technology–CRI–carbon recycling international. [accessed Oct. 26, 2021]. https://www.carbonrecycling.is/projects.

НЕФТЕХИМИЯ том 62 № 3 2022

- 137. Dieterich V., Buttler A., Hanel A., Spliethoff H., Fendt S. Power-to-liquid via synthesis of methanol, DME or Fischer–Tropsch-fuels: a review // Energy & Environmental Science. 2020. V. 13. № 10. P. 3207–3252. https://doi.org/10.1039/D0EE01187H
- 138. Wang W., Wang S., Ma X., Gong J. Recent advances in catalytic hydrogenation of carbon dioxide // Chemical Society Reviews. 2011. V. 40. № 7. P. 3703–3727. https://doi.org/10.1039/C1CS15008A
- 139. Aguayo A.T., Ereña J., Sierra I., Olazar M., Bilbao J. Deactivation and regeneration of hybrid catalysts in the single-step synthesis of dimethyl ether from syngas and CO₂ // Catalysis Today. 2005. V. 106. № 1–4. P. 265– 270. https://doi.org/10.1016/J.CATTOD.2005.07.144
- 140. Jiang Q. Direct dimethyl ether synthesis from CO₂/ H₂. [Accessed: Oct. 26, 2021] http://www.theses. fr/2017STRAF04.
- 141. Кипнис М.А., Самохин П.В., Белостоцкий И.А., Туркова Т.В. Синтез диметилового эфира из синтезгаза на катализаторе Мегамакс 507/γ-Al₂O₃ // Катализ в промышленности. 2017. Т. 17. № 6. С. 442– 449. https://doi.org/10.18412/1816-0387-2017-6-442-449 [Kipnis M.A., Samokhin P.V., Belostotskiy I.A., Turkova T.V. Synthesis of dimethyl ether from synthesis gas in the presence of a Megamax 507/γ-Al₂O₃ catalyst // Catalysis in Industry. 2018. V. 10. № 2. P. 97–104. https://doi.org/10.1134/S2070050418020095].
- 142. Naik S.P., Ryu T., Bui V., Miller J.D., Drinnan N.B., Zmierczak W. Synthesis of DME from CO₂/H₂ gas mixture // Chemical Engineering J.. 2011. V. 167. № 1. P. 362–368. https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2010.12.087
- 143. Wang S., Mao D., Guo X., Wu G., Lu G. Dimethyl ether synthesis via CO₂ hydrogenation over CuO–TiO₂– ZrO₂/HZSM-5 bifunctional catalysts // Catalysis Communications. 2009. V. 10. № 10. P. 1367–1370. https:// doi.org/10.1016/J.CATCOM.2009.02.001
- 144. An X., Zuo Y.-Z., Zhang Q., Wang D., Wang J.-F. Dimethyl ether synthesis from CO₂ hydrogenation on a CuO-ZnO-Al₂O₃-ZrO₂/HZSM-5 bifunctional catalyst // Industrial and Engineering Chemistry Research. 2008. V. 47. № 17. P. 6547–6554. https://doi. org/10.1021/IE800777T
- 145. Qi G.-X., Fei J.-H., Zheng X.-M., Hou Z.-Y. DME synthesis from carbon dioxide and hydrogen over Cu– Mo/HZSM-5 // Catalysis Letters. 2001. V. 72. № 1. P. 121–124. https://doi.org/10.1023/A:1009049513834

- 146. Sun K., Lu W., Wang M., Xu X. Low-temperature synthesis of DME from CO₂/H₂ over Pd-modified CuO– ZnO–Al₂O₃–ZrO₂/HZSM-5 catalysts // Catalysis Communications. 2004. V. 5. № 7. P. 367–370. https://doi. org/10.1016/J.CATCOM.2004.03.012
- 147. Sun J., Yang G., Yoneyama Y., Tsubaki N. Catalysis chemistry of dimethyl ether synthesis // ACS Catalysis. 2014. V. 4. № 10. P. 3346–3356. https://doi. org/10.1021/CS500967J
- 148. Song D., Cho W., Park D.K., Yoon E.S. Comparison of the performance of a fixed bed reactor in the two cases, mixture of catalyst pellets and a hybrid catalyst, for dimetyl ether synthesis // J. of Industrial and Engineering Chemistry. 2007. V. 13. № 5. P. 815–826. [Accessed: Oct. 26, 2021]. [Online]. Available: https://www.cheric. org/research/tech/periodicals/view.php?seq=583935.
- 149. Frusteri F., Bonura G., Cannilla C., Drago Ferrante G., Aloise A., Catizzone E., Migliori M., Giordano G. Stepwise tuning of metal-oxide and acid sites of CuZnZr–MFI hybrid catalysts for the direct DME synthesis by CO₂ hydrogenation // Applied Catalysis B: Environmental. 2015. V. 176–177. P. 522–531. https:// doi.org/10.1016/J.APCATB.2015.04.032
- 150. Liu R., Qin Z., Ji H., Su T. Synthesis of dimethyl ether from CO₂ and H₂ using a Cu–Fe–Zr/HZSM-5 catalyst system // Industrial and Engineering Chemistry Research. 2013. V. 52. № 47. P. 16648–16655. https:// doi.org/10.1021/IE401763G
- 151. Zhang Y., Li D., Zhang S., Wang K., Wu J. CO₂ hydrogenation to dimethyl ether over CuO–ZnO– Al₂O₃/HZSM-5 prepared by combustion route // RSC Advances. 2014. V. 4. № 32. P. 16391–16396. https:// doi.org/10.1039/C4RA00825A
- 152. Liu R., Tian H., Yang A., Zha F., Ding J., Chang Y. Preparation of HZSM-5 membrane packed CuO–ZnO– Al₂O₃ nanoparticles for catalysing carbon dioxide hydrogenation to dimethyl ether // Applied Surface Science. 2015. V. 345. P. 1–9. https://doi.org/10.1016/J. APSUSC.2015.03.125
- 153. Yang G., Thongkam M., Vitidsant T., Yoneyama Y., Tan Y., Tsubaki N. A double-shell capsule catalyst with core– shell-like structure for one-step exactly controlled synthesis of dimethyl ether from CO₂ containing syngas // Catalysis Today. 2011. V. 171. № 1. P. 229–235. https:// doi.org/10.1016/J.CATTOD.2011.02.021
- 154. Sánchez-Contador M., Ateka A., Aguayo A.T., Bilbao J. Direct synthesis of dimethyl ether from CO and

НЕФТЕХИМИЯ том 62 № 3 2022

CO₂ over a core-shell structured CuO–ZnO–ZrO₂@ SAPO-11 catalyst // Fuel Processing Technology. 2018. V. 179. P. 258–268. https://doi.org/10.1016/J. FUPROC.2018.07.009

- 155. Sánchez-Contador M., Ateka A., Ibáñez M., Bilbao J., Aguayo A.T. Influence of the operating conditions on the behavior and deactivation of a CuO–ZnO–ZrO₂@ SAPO-11 core-shell-like catalyst in the direct synthesis of DME // Renewable Energy. 2019. V. 138. P. 585– 597. https://doi.org/10.1016/J.RENENE.2019.01.093
- 156. Tan L., Zhang P., Suzuki Y., Li H., Guo L., Yoneyama Y., Chen J., Peng X., Tsubaki N. Bifunctional capsule catalyst of Al₂O₃@Cu with strengthened dehydration reaction field for direct synthesis of dimethyl ether from syngas // Industrial & Engineering Chemistry Research. 2019. V. 58. № 51. P. 22905–22911. https:// doi.org/10.1021/ACS.IECR.9B04864
- 157. Кипнис М.А., Белостоцкий И.А., Волнина Э.А., Лин Г.И. Синтез оксигенатов из синтез-газа на CuO/ ZnO/Al₂O₃-катализаторе: роль дегидратирующего компонента // Катализ в промышленности. 2018. Т. 18. № 5. С. 12–18. https://doi.org/10.18412/1816-0387-2018-5-12-18 [*Kipnis M.A., Belostotskiy I.A., Volnina E.A., Lin G.I.* Synthesis of oxygenates from syngas on the CuO/ZnO/Al₂O₃ catalyst: The role of the dehydrating component // Catalysis in Industry. 2019. V. 11. № 1. P. 53–58. https://doi.org/10.1134/ S2070050419010070
- Ateka A., Ereña J., Bilbao J., Aguayo A.T. Kinetic modeling of the direct synthesis of dimethyl ether over a CuO–ZnO–MnO/SAPO 18 catalyst and assessment of the CO₂ conversion // Fuel Processing Technology. 2018. V. 181. P. 233–243. https://doi.org/10.1016/J. FUPROC.2018.09.024
- 159. Ateka A., Sánchez-Contador M., Portillo A., Bilbao J., Aguayo A.T. Kinetic modeling of CO₂+CO hydrogenation to DME over a CuO–ZnO–ZrO₂@SAPO-11 core-shell catalyst // Fuel Processing Technology. 2020.
 V. 206. № 106434. P. 1–11. https://doi.org/10.1016/J. FUPROC.2020.106434
- 160. Ateka A., Rodriguez-Vega P., Cordero-Lanzac T., Bilbao J., Aguayo A.T. Model validation of a packed bed LTA membrane reactor for the direct synthesis of DME from CO/CO₂ // Chemical Engineering J. 2021. V. 408. № 127356. P. 1–11. https://doi.org/10.1016/J. CEJ.2020.127356
- 161. Park J., Woo Y., Jung H.S., Yang H., Lee W.B., Bae J.W., Park M.J. Kinetic modeling for direct synthesis of di-

methyl ether from syngas over a hybrid Cu/ZnO/Al₂O₃/ ferrierite catalyst // Catalysis Today. 2020. https://doi. org/10.1016/J.CATTOD.2020.06.023

- 162. De Falco M., Capocelli M., Basile A. Selective membrane application for the industrial one-step DME production process fed by CO₂ rich streams: Modeling and simulation // International J. of Hydrogen Energy. 2017. V. 42. № 10. P. 6771–6786. https://doi.org/10.1016/J. IJHYDENE.2017.02.047
- 163. De Falco M., Capocelli M., Centi G. Dimethyl ether production from CO₂ rich feedstocks in a one-step process: Thermodynamic evaluation and reactor simulation // Chemical Engineering Journal. 2016. V. 294. P. 400–409. https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2016.03.009
- 164. Bercic G., Levec J. Catalytic dehydration of methanol to dimethyl ether. Kinetic investigation and reactor simulation // Industrial and Engineering Chemistry Research. 2002. V. 32. № 11. P. 2478–2484. https://doi. org/10.1021/IE00023A006
- 165. The Ministry of Industry, Energy and Tourism, Orkustofnun / The National Energy Authority, The Innovation Center Iceland, Mitsubishi Heavy Industries, Ltd., Mitsubishi Corporation, Hekla hf., NordicBlueEnergy. A feasibility study report for a dme project in Iceland (summary). 2010. [accessed Oct. 26, 2021]. https://nea.is/media/eldsneyti/A-DME-feasibility-study-in-Iceland-summary-report.pd
- 166. Moser P, Wiechers G, Schmidt S, Stahl K, Majid M., Bosser S., Heberle A., Kakihira H., Maruyama M., Peters R., Weiske S., Zapp P., Troy S., Lehrheuer B., Neumann M., Schaub S., Vente J., Pieterse J.-P., Boon J., Goetheer E. Demonstrating the CCU-Chain and sector coupling as part of ALIGN-CCUS – dimethyl ether from co₂ as chemical energy storage, fuel and feedstock for industries // 14th Greenhouse Gas Control Technologies Conference Melbourne 21–26 October 2018 (GHGT-14). [accessed Oct. 26, 2021]. https://ssrn.com/ abstract=3366051.
- 167. Vibhatavata P., Borgard J.M., Tabarant M., Bianchi D., Mansilla C. Chemical recycling of carbon dioxide emissions from a cement plant into dimethyl ether, a case study of an integrated process in France using a Reverse Water Gas Shift (RWGS) step // International Journal of Hydrogen Energy. 2013. V. 38. № 15. P. 6397–6405. https://doi.org/10.1016/J. IJHYDENE.2013.03.053

322
- ALIGN-CCUS Making fuels from CO₂. [accessed Oct.
 26, 2021]. http://www.alignccus.eu/news/making-fuels-co2-rwe-unveils-new-synthesis-pilotplant-german
- 169. ALIGN-CCUS CO₂ Re-use. [accessed Oct. 26, 2021]. https://www.alignccus.eu/about-project/work-package-4-co2-re-use-0
- 170. Kourkoumpas D.S., Papadimou E., Atsonios K., Karellas S., Grammelis P., Kakaras E. Implementation of the power to methanol concept by using CO₂ from lignite power plants: techno-economic investigation // International J. of Hydrogen Energy. 2016. V. 41. № 38. P. 16674–16687. https://doi.org/10.1016/J. IJHYDENE.2016.07.100
- 171. Mar P.-F., Evangelos T. Techno-economic and environmental evaluation of CO₂ utilisation for fuel production Publications Office of the EU. 2016. [accessed Oct. 26, 2021]. https://op.europa.eu/en/publication-detail/-/ publication/080a6950-2c73-11e6-b497-01aa75ed71a1.
- 172. Szima S., Cormos C.C. Improving methanol synthesis from carbon-free H₂ and captured CO₂: A techno-economic and environmental evaluation // J. of CO₂ Utilization. 2018. V. 24. P. 555–563. https://doi.org/10.1016/J.JCOU.2018.02.007
- 173. *Galindo Cifre P., Badr O.* Renewable hydrogen utilisation for the production of methanol // Energy Conversion and Management. 2007. V. 48. № 2. P. 519–527. https://doi.org/10.1016/J.ENCONMAN.2006.06.011
- Reuters Staff. Germany allows carbon tax exemptions for industry, with strings | Reuters. 2021. [accessed Oct. 26, 2021]. https://www.reuters.com/article/us-germany-carbontax-industry-idUSKBN2BN10H.
- 175. Van-Dal É.S., Bouallou C. Design and simulation of a methanol production plant from CO₂ hydrogenation // Journal of Cleaner Production. 2013. V. 57. P. 38–45. https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2013.06.008
- 176. Clausen L.R., Houbak N., Elmegaard B. Technoeconomic analysis of a methanol plant based on gasification of biomass and electrolysis of water // Energy. 2010. V. 35. № 5. P. 2338–2347. https://doi.org/10.1016/J.ENERGY.2010.02.034
- 177. Ao M., Pham G.H., Sunarso J., Tade M.O., Liu S. Active Centers of catalysts for higher alcohol synthesis from syngas: a review // ACS Catalysis. 2018. V.
 8. № 8. P. 7025–7050. https://doi.org/10.1021/ACS-CATAL.8B0139
- 178. Sun K., Tan M., Bai Y., Gao X., Wang P., Gong N., Zhang T., Yang G., Tan Y. Design and synthesis of НЕФТЕХИМИЯ том 62 № 3 2022

spherical-platelike ternary copper-cobalt-manganese catalysts for direct conversion of syngas to ethanol and higher alcohols // J. of Catalysis. 2019. V. 378. P. 1–16. https://doi.org/10.1016/J.JCAT.2019.08.013

- An Z., Ning X., He J. Ga-promoted CO insertion and C–C coupling on Co catalysts for the synthesis of ethanol and higher alcohols from syngas // J. of Catalysis. 2017. V. 356. P. 157–164. https://doi.org/10.1016/J. JCAT.2017.09.020
- 180. Zhang S., Wu Z., Liu X., Hua K., Shao Z., Wei B., Huang C., Wang H., Sun Y. A short review of recent advances in direct CO₂ hydrogenation to alcohols // Topics in Catalysis. 2021. V. 64. № 5. P. 371–394. https://doi.org/10.1007/S11244-020-01405-W
- 181. Xu D., Wang Y., Ding M., Hong X., Liu G., Tsang S.C.E. Advances in higher alcohol synthesis from CO₂ hydrogenation // Chem. 2021. V. 7. № 4. P. 849–881. https:// doi.org/10.1016/J.CHEMPR.2020.10.019
- 182. Yao R., Wei J., Ge Q., Xu J., Han Y., Ma Q., Xu H., Sun J. Monometallic iron catalysts with synergistic Na and S for higher alcohols synthesis via CO₂ hydrogenation // Applied Catalysis B: Environmental. 2021. V. 298. № 120556. P. 1-10. https://doi.org/10.1016/J. APCATB.2021.120556
- 183. An K., Zhang S., Wang J., Liu Q., Zhang Z., Liu Y. A highly selective catalyst of Co/La₄Ga₂O₉ for CO₂ hydrogenation to ethanol // J. of Energy Chemistry. 2021. V. 56. P. 486–495. https://doi.org/10.1016/J. JECHEM.2020.08.045
- 184. Zeng F., Mebrahtu C., Xi X., Liao L., Ren J., Xie J., Heeres H.J., Palkovits R. Catalysts design for higher alcohols synthesis by CO₂ hydrogenation: Trends and future perspectives // Applied Catalysis B: Environmental. 2021. V. 291. № 120073. P. 1–28. https://doi. org/10.1016/J.APCATB.2021.120073
- 185. Yang C., Mu R., Wang G., Song J., Tian H., Zhaoa Z.-J., Gong J. Hydroxyl-mediated ethanol selectivity of CO₂ hydrogenation // Chemical Science. 2019. V. 10. № 11. P. 3161–3167. https://doi.org/10.1039/C8SC05608K
- 186. Kusama H., Okabe K., Sayama K., Arakawa H. The effect of rhodium precursor on ethanol synthesis by catalytic hydrogenation of carbon dioxide over silica supported rhodium catalysts // Studies in Surface Science and Catalysis. 1998. V. 114. P. 431–434. https:// doi.org/10.1016/S0167-2991(98)80788-X
- 187. Zheng J.N., An K., Wang J.M., Li J., Liu Y. Direct synthesis of ethanol via CO₂ hydrogenation over the

Co/La–Ga–O composite oxide catalyst // J. of Fuel Chemistry and Technology. 2019. V. 47. № 6. P. 697– 708. https://doi.org/10.1016/S1872-5813(19)30031-3

- 188. Witoon T., Numpilai T., Nijpanich S., Chanlek N., Kidkhunthod P., Cheng C.K., Ng K.H., Vo D.-V.N., Ittisanronnachai S., Wattanakit C., Chareonpanich M., Limtrakul J. Enhanced CO₂ hydrogenation to higher alcohols over K–Co promoted In₂O₃ catalysts // Chemical Engineering Journal. 2022. V. 431. № 133211. P. 1–10. https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2021.133211
- 189. Bai S., Shao Q., Wang P., Dai Q., Wang X., Huang X. Highly active and selective hydrogenation of co₂ to ethanol by ordered Pd–Cu nanoparticles // J. of the American Chemical Society. 2017. V. 139. № 20. P. 6827–6830. https://doi.org/10.1021/jacs.7b03101
- 190. An B., Li Z., Song Y., Zhang J., Zeng L., Wang C., Lin W. Cooperative copper centres in a metal–organic framework for selective conversion of CO₂ to ethanol // Nature Catalysis. 2019. V. 2. № 8. P. 709–717. https:// doi.org/10.1038/s41929-019-0308-5
- 191. Noriyuki I., Kouji H., Atsushi S., Tadashi H., Yuichi M. Unique temperature dependence of acetic acid formation in CO₂ hydrogenation on Ag-promoted Rh/SiO₂ Catalyst // Chemistry Letters. 1994. V. 23. № 2. P. 263–264. https://doi.org/10.1246/CL.1994.263
- 192. Sibi M.G., Verma D., Setiyadi H.C., Khan M.K., Karanwal N., Kwak S.K., Chung K.Y., Park J.-H., Han D., Nam K.-W., Kim J. Synthesis of monocarboxylic acids via direct CO₂ conversion over Ni–Zn intermetallic catalysts // ACS Catalysis. 2021. V. 11. P. 8382–8398. https://doi.org/10.1021/ACSCATAL.1C00747
- 193. Rabie A.M., Betiha M.A., Park S.E. Direct synthesis of acetic acid by simultaneous co-activation of methane and CO₂ over Cu-exchanged ZSM-5 catalysts // Applied Catalysis B: Environmental. 2017. V. 215. P. 50–59. https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2017.05.053
- 194. Shavi R., Ko J., Cho A., Han J.W., Seo J.G. Mechanistic insight into the quantitative synthesis of acetic acid by direct conversion of CH₄ and CO₂: an experimental and theoretical approach // Applied Catalysis B: Environmental. 2018. V. 229. P. 237–248. https://doi. org/10.1016/J.APCATB.2018.01.058
- 195. Huang W., Zhang C., Yin L., Xie K. Direct synthesis of acetic acid from CH₄ and CO₂ in the presence of O₂ over a V₂O₅-PdCl₂/Al₂O₃ Catalyst // J. of Natural Gas Chemistry. 2004. V. 13. № 2. P. 113–115. https://doi. org/10.1137/1.9780898718683.ch4

- 196. Zevenhoven R., Eloneva S., Teir S. Chemical fixation of CO₂ in carbonates: Routes to valuable products and long-term storage // Catalysis Today. 2006. V. 115. № 1–4. P. 73–79. https://doi.org/10.1016/J.CATTOD.2006.02.020
- 197. Tomishige K., Yasuda H., Nurunnabi M., Li B., Kunimori K. Selective formation of ethylene carbonate from ethylene glycol and carbon dioxide over CeO₂–ZrO₂ Solid Solution Catalysts // Studies in Surface Science and Catalysis. 2004. V. 153. P. 165–168. https://doi. org/10.1016/S0167-2991(04)80239-8
- 198. Tomishige K., Yasuda H., Yoshida Y., Nurunnabi M., Li B., Kunimori K. Novel route to propylene carbonate: selective synthesis from propylene glycol and carbon dioxide // Catalysis Letters. 2004. V. 95. № 1. P. 45–49. https://doi.org/10.1023/B:CATL.0000023720.39110.4E
- 199. Du Y., He L.N., Kong D.L. Magnesium-catalyzed synthesis of organic carbonate from 1,2-diol/alcohol and carbon dioxide // Catalysis Communications. 2008.
 V. 9. № 8. P. 1754–1758. https://doi.org/10.1016/J. CATCOM.2008.02.004
- 200. *Huang S., Liu S., Li J., Zhao N., Wei W., Sun Y.* Modified zinc oxide for the direct synthesis of propylene carbonate from propylene glycol and carbon dioxide // Catalysis Letters. 2007. V. 118. № 3. P. 290–294. https://doi.org/10.1007/S10562-007-9193-7
- 201. *Huang S., Liu S., Li J., Zhao N., Wei W., Sun Y.* Effective synthesis of propylene carbonate from propylene glycol and carbon dioxide by alkali carbonates // Catalysis Letters. 2006. V. 112. № 3. P. 187–191. https://doi.org/10.1007/S10562-006-0201-0
- 202. Da Silva E., Dayoub W., Mignani G., Raoul Y., Lemaire M. Propylene carbonate synthesis from propylene glycol, carbon dioxide and benzonitrile by alkali carbonate catalysts // Catalysis Communications. 2012. V. 29. P. 58–62. https://doi.org/10.1016/J.CAT-COM.2012.08.030
- 203. *Huang S.Y., Liu S.G., Li J.P., Zhao N., Wei W., Sun Y.H.* Synthesis of cyclic carbonate from carbon dioxide and diols over metal acetates // J. of Fuel Chemistry and Technology. 2007. V. 35. № 6. P. 701–705. https://doi. org/10.1016/S1872-5813(08)60005-5
- 204. Zhao X., Sun N., Wang S., Li F., Wang Y. Synthesis of propylene carbonate from carbon dioxide and 1,2-propylene glycol over zinc acetate catalyst // Industrial and Engineering Chemistry Research. 2008. V. 47. № 5. P. 1365–1369. https://doi.org/10.1021/IE070789N

- 205. Casadei M.A., Cesa S., Feroci M., Inesi A. Facile stereoselective conversion of 1,2-diols into alkane-1,2-diyl carbonates // New J. of Chemistry. 1999. V. 23. № 4. P. 433–436. https://doi.org/10.1039/A900781D
- 206. Casadei M.A., Cesa S., Rossi L. Electrogenerated base-promoted synthesis of organic carbonates from alcohols and carbon dioxide // European J. of Organic Chemistry. 2000. V. 2000. № 13. P. 2445–2448. https:// doi.org/10.1002/1099-0690(200007)2000:133.0.CO;2-
- 207. Aresta M., Dibenedetto A., Nocito F., Pastore C. A study on the carboxylation of glycerol to glycerol carbonate with carbon dioxide: The role of the catalyst, solvent and reaction conditions // J. of Molecular Catalysis A: Chemical. 2006. V. 257. № 1–2. P. 149–153. https://doi.org/10.1016/J.MOLCATA.2006.05.021
- 208. George J., Patel Y., Pillai S.M., Munshi P. Methanol assisted selective formation of 1,2-glycerol carbonate from glycerol and carbon dioxide using *n*Bu₂SnO as a catalyst // J. of Molecular Catalysis A: Chemical. 2009. V. 304. № 1–2. P. 1–7. https://doi.org/10.1016/J. MOLCATA.2009.01.010
- 209. Dibenedetto A., Angelini A., Aresta M., Ethiraj J., Fragale C., Nocito F. Converting wastes into added value products: from glycerol to glycerol carbonate, glycidol and epichlorohydrin using environmentally friendly synthetic routes // Tetrahedron. 2011. V. 67. № 6. P. 1308–1313. https://doi.org/10.1016/J. TET.2010.11.070
- 210. Li H., Gao D., Gao P., Wang F., Zhao N., Xiao F., Wei W., Sun Y. The synthesis of glycerol carbonate from glycerol and CO₂ over La₂O₂CO₃–ZnO catalysts // Catalysis Science & Technology. 2013. V. 3. № 10. P. 2801– 2809. https://doi.org/10.1039/C3CY00335C
- 211. Park C.-Y., Nguyen-Phu H., Shin E.W. Glycerol carbonation with CO₂ and La₂O₂CO₃/ZnO catalysts prepared by two different methods: Preferred reaction route depending on crystalline structure // Molecular Catalysis. 2017. V. 435. P. 99–109. https://doi.org/10.1016/J. MCAT.2017.03.025
- Liu J., Li Y., Zhang J., He D. Glycerol carbonylation with CO₂ to glycerol carbonate over CeO₂ catalyst and the influence of CeO₂ preparation methods and reaction parameters // Applied Catalysis A: General. 2016. V. 513. P. 9–18. https://doi.org/10.1016/J.AP-CATA.2015.12.030
- 213. *Liu J., Li Y., Liu H., He D.* Transformation of CO₂ and glycerol to glycerol carbonate over CeO₂ZrO₂ solid НЕФТЕХИМИЯ том 62 № 3 2022

solution – effect of Zr doping // Biomass and Bioenergy. 2018. V. 118. P. 74–83. https://doi. org/10.1016/J.BIOMBIOE.2018.08.004

- 214. *Liu J., He D.* Transformation of CO₂ with glycerol to glycerol carbonate by a novel ZnWO₄–ZnO catalyst // J. of CO₂ Utilization. 2018. V. 26. P. 370–379. https:// doi.org/10.1016/J.JCOU.2018.05.025
- 215. Reddy G.K., Smirniotis P.G. Water Gas Shift Reaction: Research Developments and Applications. 1st ed. Elsevier Inc., 2015. 269 p. https://doi.org/10.1016/ C2013-0-09821-0
- 216. Chen X., Chen Y., Song C., Ji P., Wang N., Wang W., Cui L. Recent advances in supported metal catalysts and oxide catalysts for the reverse water-gas shift reaction // Frontiers in Chemistry. 2020. V. 8. № 709. P. 1–21. https://doi.org/10.3389/FCHEM.2020.00709
- 217. Zhang Q., Pastor-Pérez L., Gu S., Reina R. Transition metal carbides (TMCs) catalysts for gas phase CO₂ upgrading reactions: a comprehensive overview // Catalysts. 2020. V. 10. № 955. P. 1–21. https://doi.org/10.3390/catal10090955
- Omodolor I.S., Otor H.O., Andonegui J.A., Allen B.J., Alba-Rubio A.C. Dual-function materials for CO₂ capture and conversion (A Review) // Industrial and Engineering Chemistry Research. 2020. V. 59. № 40. P. 17612–17631. https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c02218
- 219. Zhu M., Ge Q., Zhu X. Catalytic reduction of CO₂ to CO via reverse water gas shift reaction: recent advances in the design of active and selective supported metal catalysts // Transactions of Tianjin University. 2020. V. 26. № 3. P. 172–187. https://doi.org/10.1007/S12209-020-00246-8
- Nielsen D.U., Hu X.-M. Chemically and electrochemically catalysed conversion of CO₂ to CO with follow-up utilization to value-added chemicals // Nature Catalysis. 2018. V. 1. P. 244–254. https://doi.org/10.1038/s41929-018-0051-3
- 221. Saeidi S., Najari S., Fazlollahi F., Nikoo M.K., Sefidkon F., Klemeš J.J., Baxter L.L. Mechanisms and kinetics of CO₂ hydrogenation to value-added products: A detailed review on current status and future trends // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2017. V. 80. P. 1292– 1311. https://doi.org/10.1016/J.RSER.2017.05.204
- 222. Daza Y.A., Kuhn J.N. CO₂ conversion by reverse water gas shift catalysis: comparison of catalysts, mechanisms and their consequences for CO₂ conversion

to liquid fuels // RSC Advances. 2016. V. 6. № 55. P. 49675–49691. https://doi.org/10.1039/C6RA05414E

- 223. Silva-Calpa L. del R., Zonetti P.C., Rodrigues C.P., Alves O.C., Appel L.G., de Avillez R.R. The Zn_xZr_{1-x}O_{2-y} solid solution on *m*-ZrO₂: Creating O vacancies and improving the *m*-ZrO₂ redox properties // J. of Molecular Catalysis A: Chemical. 2016. V. 425. P. 166–173. https://doi.org/10.1016/J.MOLCA-TA.2016.10.008
- 224. Wenzel M., Rihko-Struckmann L., Sundmacher K. Continuous production of CO from CO₂ by RWGS chemical looping in fixed and fluidized bed reactors // Chemical Engineering J. 2018. V. 336. P. 278–296. https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2017.12.031
- 225. Wang W., Zhang Y., Wang Z., Yan J.M., Ge Q., Liu C.J. Reverse water gas shift over In₂O₃–CeO₂ catalysts // Catalysis Today. 2016. V. 259. № 2. P. 402–408. https:// doi.org/10.1016/J.CATTOD.2015.04.032
- 226. Brower J.C., Hare B.J., Bhethanabotla V.R., Kuhn J.N. Mesoporous silica supported perovskite oxides for low temperature thermochemical CO₂ conversion // ChemCatChem. 2020. V. 12. P. 6317–6328. https://doi. org/10.1002/cctc.202001216
- 227. Daza Y.A., Maiti D., Hare B.J., Bhethanabotla V.R., Kuhn J.N. More Cu, more problems: decreased CO₂ conversion ability by Cu-doped La–0.75Sr–0.25FeO₃ perovskite oxides // Surface Science. 2016. V. 648. P. 92–99. https://doi.org/10.1016/J.SUSC.2015.11.017
- 228. Lee M., Kim Y., Lim H.S., Jo A., Kang D., Lee J.W. reverse water-gas shift chemical looping using a coreshell structured perovskite oxygen carrier // Energies. 2020. V. 13. № 5324. P. 1–12. https://doi.org/10.3390/ en13205324
- 229. Utsis N., Landau M.V., Erenburg A., Herskowitz M. Reverse water gas shift by chemical looping with iron-substituted hexaaluminate catalysts // Catalysts. 2020. V. 10. № 1082. P. 1–18. https://doi.org/10.3390/ catal10091082
- Xu W., Ramírez P.J., Stacchiola D., Brito J.L., Rodriguez J.A. The carburization of transition metal molybdates (M_xMoO₄, M= Cu, Ni or Co) and the generation of highly active metal/carbide catalysts for CO₂ hydrogenation // Catalysis Letters. 2015. V. 145. P. 1365– 1373. https://doi.org/10.1007/s10562-015-1540-5
- 231. Juneau M., Vonglis M., Hartvigsen J., Frost L., Bayerl D., Dixit M., Mpourmpakis G., Morse J.R., Baldwin J.W., Willauer H.D., Porosoff M.D. Assessing the viability of K–Mo₂C for reverse water-gas shift scale-up: mo-

lecular to laboratory to pilot scale // Energy Environ. Sci. 2020. V. 13. № 2524. P. 2524–2539. https://doi. org/10.1039/d0ee01457e

- 232. Liu X., Kunkel C., Ramírez de la Piscina P., Homs N., Viñes F., Illas F. Effective and Mo₂C highly selective CO generation from CO₂ using a polycrystalline α-Catalyst // ACS Catalysis. 2017. V. 7. № 7. P. 4323– 4335. https://doi.org/10.1021/acscatal.7b00735
- 233. Liu X., Pajares A., Calinao Matienzo D.D., Ramírez de la Piscina P., Homs N. Preparation and characterization of bulk MoXC catalysts and their use in the reverse water-gas shift reaction // Catalysis Today. 2020. V. 356. P. 384–389. https://doi.org/10.1016/J. CATTOD.2019.11.011
- 234. Sun G., Mottaghi-Tabar S., Ricardez-Sandoval L., Simakov D.S.A. Highly active, selective and stable reverse water gas shift catalyst based on high surface area MoC/γ-Al₂O₃ synthesized by reverse microemulsion // Topics in Catalysis. 2021. V. 64. P. 414–430. https://doi. org/10.1007/s11244-020-01411-y
- 235. Morse J.R., Juneau M., Baldwin J.W., Porosoff M.D., Willauer H.D. Alkali promoted tungsten carbide as a selective catalyst for the reverse water gas shift reaction // J. of CO₂ Utilization. 2020. V. 35. P. 38–46. https://doi. org/10.1016/J.JCOU.2019.08.024
- 236. Korbag S.M.S.O., Korbag I.M.S.O. Reverse water gas shift reaction over tungsten carbide prepared catalyst from waste date palm fronds at low temperatures reverse water gas shift reaction // Asian Journal of Green Chemistry. 2020. V. 4. № 1. P. 60–74. https:// doi.org/10.33945/SAMI/AJGC/2020.1.5
- 237. Pajares A., Prats H., Romero A., Viñes F., Ramírez de la Piscina P., Sayós R., Homs N., Illas F. Critical effect of carbon vacancies on the reverse water gas shift reaction over vanadium carbide catalysts // Applied Catalysis B: Environmental. 2020. V. 267. № 118719. P. 1–10. https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2020.118719
- 238. Zhou G., Xie F., Deng L., Zhang G., Xie H. Supported mesoporous Cu/CeO₂^{-δ} catalyst for CO₂ reverse water-gas shift reaction to syngas // International J. of Hydrogen Energy. 2020. V. 45. № 19. P. 11380–11393. https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2020.02.058
- 239. Zhang Y., Liang L., Chen Z., Wen J., Zhong W., Zou S., Fu M., Chen L., Ye D. Highly efficient Cu/CeO₂-hollow nanospheres catalyst for the reverse water-gas shift reaction: Investigation on the role of oxygen vacancies through in situ UV-Raman and DRIFTS // Applied Sur-

face Science. 2020. V. 516. № 146035. P. 1–11. https:// doi.org/10.1016/J.APSUSC.2020.146035

- 240. Jurkovic D.L., Prašnikar A., Pohar A., Likozar B. Surface structure-based CO₂ reduction reaction modelling over supported copper catalysts // J. of CO₂ Utilization. 2020. V. 41. № 101234. https://doi.org/10.1016/J. JCOU.2020.101234
- 241. Makiura J.-I., Higo T., Kurosawa Y., Murakami K., Ogo S., Tsuneki H., Hashimoto Y., Sato Y., Sekine Y. Fast oxygen ion migration in Cu-In-oxide bulk and its utilization for effective CO₂ conversion at lower temperature // Chemical Science. 2021. V. 12. P. 2108– 2113. https://doi.org/10.1039/D0SC05340F
- 242. Hu X., Hu X., Guan Q., Li W. Adjusting the active sites of Cu and ZnO by coordination effect of H₃BTC and its influence on enhanced RWGS reaction // Sustainable Energy & Fuels. 2020. V. 4. P. 2937–2949. https://doi. org/10.1039/D0SE00147C
- 243. Belekar R.M. Suppression of coke formation during reverse water-gas shift reaction for CO₂ conversion using highly active Ni/Al₂O3–CeO₂ catalyst material // Physics Letters A. 2021. V. 395. № 127206. P. 1–5. https://doi.org/10.1016/J.PHYSLETA.2021.127206
- 244. Yang L., Pastor-Pérez L., Villora-Pico J.J., Gu S., Sepúlveda-Escribano A., Reina T.R. CO₂ valorisation

via reverse water-gas shift reaction using promoted Fe/CeO₂-Al₂O₃ catalysts: Showcasing the potential of advanced catalysts to explore new processes design // Applied Catalysis A: General. 2020. V. 593. № 117442. P. 1–9. https://doi.org/10.1016/J.APCATA.2020.117442

- 245. Zhu M., Tian P., Ford M.E., Chen J., Xu J., Han Y.-F., Wachs I.E. Nature of reactive oxygen intermediates on copper-promoted iron–chromium oxide catalysts during CO₂ activation // ACS Catalysis. 2020. V. 10. № 14. P. 7857–7863. https://doi.org/10.1021/acscatal.0c01311
- 246. Nityashree N., Price C.A.H., Pastor-Perez L., Manohara G.V., Garcia S., Maroto-Valer M.M., Reina T.R. Carbon stabilised saponite supported transition metal-alloy catalysts for chemical CO₂ utilisation via reverse water-gas shift reaction // Applied Catalysis B: Environmental. 2020. V. 261. № 118241. P. 1–11. https://doi. org/10.1016/J.APCATB.2019.118241
- 247. Shao B., Hu G., Alkebsi K.A.M., Ye G., Lin X., Du W., Hu J., Wang M., Liua H., Qian F. Heterojunction-redox catalysts of Fe_xCo_yMg₁₀CaO for high-temperature CO₂ capture and in situ conversion in the context of green manufacturing // Energy & Environmental Science. 2021. V. 14. № 4. P. 2291–2301. https://doi. org/10.1039/D0EE03320K

УДК 553.982, 553.982

НОВЫЙ НЕФТЕГАЗОВЫЙ СИП ОЗЕРА БАЙКАЛ

© 2022 г. О. М. Хлыстов^{1,*}, О. Н. Изосимова¹, А. Hachikubo², H. Minami², М. М. Макаров¹, А. Г. Горшков¹

¹ФГБУН Лимнологический институт СО РАН (ЛИН СО РАН), г. Иркутск, 664033 Россия ² Kitami Institute of Technology, Kitami, 090-8507 Japan *E-mail: khloleg45@yandex.ru

> Поступила в редакцию 26 января 2022 г. После доработки 3 марта 2022 г. Принята к публикации 4 апреля 2022 г.

Обнаружено новое нефтепроявление восточного побережья Среднего Байкала – «Зеленсип», характеризующееся на дне естественной разгрузкой газа (сип) и накоплением в верхнем слое донных отложений нефти (высокомолекулярной битумной фракции) и газовых гидратов. Газ в осадках и газовых гидратах на 99% представлен термогенным метаном. Изотопный состав углерода (δ^{13} C–C₁) оценен интервалом от –48.1 до –48.8‰ для метана из осадка и от –49.4 до –50.2‰ – из гидратов. Разгрузка нефти в водную толщу отсутствует. В составе нефти *н*-алканы и изопреноиды не обнаружены, полициклические ароматические углеводороды определены на уровне 1800–2200 ррт и включают ретен (50–90 ррт) и перилен (120–140 ррт). Уровень концентрации перилена указывает на значительную трансформацию нефти при ее продвижении от источника генерации. Присутствие в составе нефти ретена, свидетельствует о ее контичентальном происхождении, биомаркерных соединений – гопанов об идентичности с байкальскими ароматико-нафтеновыми нефтями. К источнику органического вещества отнесены донные отложения байкальской впадины, имеющие ранее кайнозойский возраст и расположенные в центральной глубоководной части котловины.

Ключевые слова: нефть, газ, сип, озеро Байкал DOI: 10.31857/S0028242122030029, EDN: IDQCSQ

Нефть в пресноводных водоемах обнаружена только в трех крупных озерах: Танганьика (Центральная Африка), Чапала (Мексика) и Байкал (Россия). Для последнего это явление описано с научной позиции еще в 18 столетии И.Г. Гмелиным и на протяжении почти двух веков байкальская нефть эпизодически исследуются после открытия новых ее выходов на акватории или на дне. Подробная история исследований природной байкальской нефти освещена в работах академика А.Э. Конторовича [1].

В настоящее время известно два нефтепроявления на оз. Байкал – напротив мыса Горевой Утес и устья р. Бол. Зеленовская. Оба района расположены в Средней котловине озера на расстоянии более 100 км друг от друга (рис. 1а). Первый находится в 10 км от берега в цирке подводного оползня на глубине 900 м, второй приурочен к эрозионному врезу на продолжение устья реки в 1.5 км от берега, глубина озера ~300 м. В первом (нефтегазовый сип «Горевой Утес») детально исследован участок дна, на котором нефть скапливается в донных отложениях и разгружается в водную толщу, достигая поверхности озера [2]. Возраст нефти оценен позднемеловым периодом (не древнее), ее источник связан с нефте-материнскими породами олигоцен-миоценовой толщи Байкальского рифта, слагающего нижний прозрачный сейсмокомплекс озера [1-3]. На втором участке (нефтепроявление «Зеленовская») место разгрузки нефти на дне обнаружить не удалось. Исследование образцов нефти, собранных с поверхности озера, показало, что это биодеградированная ароматико-нафтеновая нефть, значения биомаркерных показателей катагенеза со-



Рис. 1. Нефтепроявления в акватории озера Байкал: (a) 1 – черный круг – «Зеленовская»; 2 – серый круг с черным контуром – «Горевой Утес»; 3 – белый квадрат с черным контуром – «Зеленсип». На врезках: 6 – фотография керна VER-21-01 st10GC3 (образец 2, белыми стрелками показаны отобранные капли нефти на поверхности среза); в – керн VER-21-02 st2GC1 (образец 3), обводненная алевритовая глина, пропитанная нефтью; г – схема рельефа суши и дна напротив р. Бол. Зеленовская, изолинии проведены через 50 м. Группой черных точек отмечен район «Зеленовская» (1), места всплывающих шариков нефти; квадратом – «Зеленсип» (3), находки нефти в донных отложениях; пунктирные линии – гряды; пунктир с точкой – предполагаемая линия тектонического нарушения.

ответствует градации МК₂ и глубине погружения нефтепроизводящих отложений не менее 3 км [1].

Цель настоящей работы – установление характеристик нового нефтепроявления на оз. Байкал («Зеленсип») с привлечением методов эхолокации, результатов анализа газогидратов и газов, идентификации углеводородов нефти для ответа на вопросы о возрасте, путях миграции и условиях аккумуляции нефти, а также для оценки нефтепроявления как природного источника полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) – приоритетных стойких органических загрязняющих веществ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Отбор кернов донных отложений выполнен гравитационной трубой длиной 3 м, диаметром 127 мм

НЕФТЕХИМИЯ том 62 № 3 2022

и весом 300 кг. Анализ газа выполнен на образцах керна VER-19-03 st6GC1 (1), нефти – кернов VER-21-01 st10GC3 65-70 см (2) и VER-21-02 st2GC1 60–70 см (3) (рис. 16, в). Оценку скорости всплывающих «чистых» пузырьков газа или нефти выполняли по гидроакустическим записям на основе эхограмм модернизированного однолучевого эхолота Furuno FCV-1100 (Япония). Скорости оценивали по углу наклона траектории всплытия по методике [4], предложенной для газа и газовых гидратов при прохождении водной толщи. По расхождению скоростей всплытия различных тел (пузырь газа, шарик нефти, кусок газовых гидратов) делали вывод о наличии в водной толще того или иного объекта.

Отбор проб и анализ газа проводили по методу [5]. Пробы газа хранили в пробирках объемом

5 мл, герметично закрытых пробками из бутиловой резины, с добавкой хлорида алкилдиметилбензиламмония (хлорида бензалкония) в качестве консерванта. Состав газов определяли на хроматографе Shimadzu GC-2014 (Технологический институт Китами, Япония) с детекторами – катарометром и ПИД, подключенных последовательно, и стеклянной колонкой Shimadzu Sunpak-S (2 м × 3.0 мм). Инструментальная ошибка измерения каждого компонента газа не превышала 1.2%. Изотопный состав газов измеряли на масс-спектрометре Thermo Fisher Scientific Delta V (Технологический институт Китами, Япония), объединенного с газовым хроматографом Thermo Fisher Scientific Trace GC Ultra с капиллярной колонкой Sigma-Aldrich Carboxen-1006 PLOT (30 M \times 0.32 MM \times 15 MKM). Соотношение изотопов углерода δ (‰) оценено по формуле:

$$\delta = \left(\frac{R_{\text{образец}} - R_{\text{стандарт}}}{R_{\text{стандарт}}}\right) \times 1000$$

где R – соотношение изотопов ¹³C/¹²C в образце и стандарте, стандарт V-PDB (NIST RM8544). Ошибка измерения δ^{13} C 0.3‰.

Для анализа углеводородов нефти с поверхности среза керна (2) капли нефти собирали пипеткой в пробирку Эппендорф объемом 1.5 мл, герметично упаковывали и хранили при +4°С до анализа. В лаборатории к образцу 2 (1.8 мг) добавляли 1 мл хлористого метилена, смесь встряхивали и центрифугировали. Образец керна (3) на борту научноисследовательского судна (НИС) герметично упаковывали и хранили при -18°С. В лаборатории образец (3) гомогенизировали и отбирали 10 г осадка (влажность 30%). К образцам (2) и (3) добавляли внутренние стандарты: смесь дейтерированных ПАУ – нафталин- d_8 , аценафтен- d_{10} , фенантрен- d_{10} , хризен- d_{12} и перилен- d_{12} (Supelco, USA), 50 нг/мкл каждого в смеси н-гексан:ацетон (1:1, об.:об.) и раствор сквалана (SIGMA-ALDRICH, Germany) 100 нг/мкл в хлористом метилене. К образцу (2) было добавлено 5 мкл смеси дейтерированных ПАУ и 100 мкл раствора сквалана, к образцу (3) – 2 мкл смеси дейтерированных ПАУ и 50 мкл раствора сквалана. Углеводороды из образца (3) экстрагировали 15 мл хлористого метилена в ультразвуковой ванне (ВУ-09-«Я-ФП»-03, ООО «Ферропласт Медикал, Россия, 50 Гц, 130 Вт) при комнатной температуре в течение 20 мин (дважды). Экстракты объединяли, высушивали над безводным Na₂SO₄, концентрировали на роторном испарителе до объема ~ 2 мл; концентрат центрифугировали и делили на две равные части. В первой части гравиметрическим способом оценили суммарное количество экстрактивных веществ, которое отнесено к содержанию нефти в керне, во второй части - содержание н-алканов и изопреноидов. Для определения ПАУ и биоиндикаторов экстракт концентрировали до объема 0.1 мл, к концентрату добавляли 1.0 мл н-гексана. Смесь встряхивали, выдерживали при 5°С в течение 24 ч, затем центрифугировали, супернатант анализировали методом хромато-масс-спектрометрии.

Подготовленные образцы анализировали на хромато-масс-спектрометре Agilent Technologies 7890 B GC System 7000C MS Triple Quad (Agilent, США) с капиллярной колонкой OPTIMA17ms®, Macherey-Nagel, Германия (30 м × 0.25 мм × 0.25 мкм), в режиме программирования температуры колонки: 60°С 5 мин, с 60 до 310°С со скоростью 10°С/мин, 310°С 30 мин (для *н*-алканов); 50°С 0.5 мин, с 50 до 310°C со скоростью 20°C/мин, 310°С 32.5 мин (для ПАУ); температура инжектора: 280°С; температура источника: 230°С, энергия ионизации – 70 эВ. В колонку хроматографа вводили 2 мкл образца в режиме без деления потока. Пики н-алканов и изопреноидов регистрировали в режимах полного сканирования масс-спектров (ПИТ) от m/z 50 до m/z 600, мониторинга выбранных ионов (МВИ) по ионам *m/z* 57, 71 и 183. Пики ПАУ регистрировали в режиме МВИ и для подтверждения идентификации – в мониторинге заданных реакций (M3P) в условиях, выбранных в работе [6] для определения ПАУ. Идентификацию пиков н-алканов проводили по временам удерживания (t_{RR}) относительно $t_{\rm R}$ сквалана, ПАУ – относительно $t_{\rm R}$ дейтерированных стандартов ПАУ. Поиск биомаркеров проведен по методике работы [3] и по базе данных масс-спектров NIST 2014. Количественное определение ПАУ проведено по методу внутреннего стандарта с использованием в качестве суррогатных стандартов дейтерированных ПАУ с внутрилабораторной прецизионностью определения ($\sigma_{\rm R}$) не более 20% при извлечении аналитов в

количестве не менее 85%. Величину σ_R оценивали путем расчета относительных дисперсий отклонений параллельных результатов измерений от средних значений (при числе степеней свободы не менее 30) по результатам определений ПАУ в донных осадках Байкала [7]. Однородность дисперсий для выделенных подгрупп концентраций ПАУ проверяли по критерию Кохрена. Правильность определения ПАУ оценивали методом введено–найдено, чистоту растворителей и оборудования – по холостых опытам. Содержание ПАУ представляли как среднее значение результатов анализа двух проб, число значимых цифр в результате определения – на основании доверительного интервала.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В 2019 г. в ходе поиска газовых гидратов напротив устья р. Бол. Зеленовская в районе склоновой гряды в 3.5 км от берега вскрыты гидратоносные газонефтенасыщенные донные отложения в интервале 0.1-3 м ниже дна (координата 52,6460°/107,3307°, глубина 420 м). Данный район, расположенный в 2 км от района всплывающих нефтяных капель (нефтепроявление «Зеленовская»), обозначен как нефтегазовый сип «Зеленсип». Дополнительная батиметрическая съемка дна позволила проследить форму и расположение склонных гряд до шельфа озера. Гряда с данным сипом вверх по склону имеет резкие изгибы и понижение, фиксирующие тектоническое нарушение (рис. 1г). На эхограммах эхолота над нефтепроявлением «Зеленсип» зафиксировано всплытие пузырьков газа в виде «факела» до глубины 50-100 м ниже уровня озера, со скоростью 19-22 см/с. На поверхности озера пятен нефти и всплывающих пузырей не наблюдалось в течение периода исследования с 2019 по 2021 гг.

Геологический разрез донных отложений представляет собой чередование слоев сверху вниз: в интервале 0–0.5 м ниже дна вскрыт восстановленный оливко-черного цвета диатомовый ил с включениями жидкой нефти коричневого цвета; ниже от 0.5 до 3 м керн представлен серыми алевритовыми глинами с прожилками газовых гидратов белого цвета и пятнами (каплями) нефти темно-коричневого цвета. В результате разложения газовых гидратов часть керна могла быть разрушена и обводнена.

Углеводородный газ, исследованный на мате-

НЕФТЕХИМИЯ том 62 № 3 2022

риале осадка и газовых гидратов керна VER-19-03 st6GC1(1), в обоих случаях представлен метаном, до 99% в смеси, и этаном не более 1%. Высшие гомологи в углеводородном газе присутствовали в следовых количествах. Изотопный состав углерода (δ^{13} C-C₁) в метане из газа осадка оценен интервалом от -48.1 до -48.8‰ и в этане – от -25.7 до -26.4‰, а в газовых гидратах значение δ^{13} C-C₁ установлено в интервале от -49.4 до -50.2‰ и от -24.5 до -24.7‰ для метана и этана, соответственно.

Керны VER-21-01 st10GC3 (2) и VER-21-02 st2GC1 (3) использовали для идентификации углеводородов нефти. В составе образцов 2 и 3 содержание углерода найдено в интервале от 74 до 86%, водорода – от 11 до 12% с соотношением этих элементов (С/Н) в интервале от 7.0 до 7.4, соответствующим составу нефтяных битумов. ИК-спектры исследованных образцов характеризовались наличием полос поглощения при 2962, 2872, 2925, 2850 см^{-1} , связанных с наличием CH₃- и CH₂-групп разветвленных и циклических углеводородов. Соотношения индикаторных ПАУ (R^г-R^e) в составе битума подтверждают их нефтяной генезис (табл. 1) [8]. В материале керна донных отложений (образец 3) содержание битумной фракции нефти не превышало 0.07-0.11%.

На хроматограммах раствора битума (образец 2, рис. 2а) и экстракта материала керна (образец 3) зарегистрированы нафтено-ароматические горбы, пики *n*-алканов и изопреноидов не были зафиксированы выше уровня S/N = 3 (соотношение сигнал/ шум). В исследованных образцах обнаружено 22 полиарена (рис. 2б), в том числе 13 ПАУ, включенных в число приоритетных в системе контроля стойких органических загрязнителей в природных объектах. Из ряда биоиндикаторов в составе исследованных образцов битума идентифицированы гопаны, в том числе олеанан (рис. 2в).

Сложный рельеф дна района «Зеленсип» свидетельствует о эрозионных и тектонических процессах восточного склона котловины. Некоторые гребни различной конфигурации, идущие из глубоководных частей озера могут служить каналами для углеводороднасыщенных флюидов. Роль коллектора выполняют проницаемые слои (диатомовые илы или песчанистые слои конуса выноса рек) внутри гряды. Покрышкой выступают глинистые отложения, повсеместно распространенные по все-



Рис. 2. Хроматограммы раствора битума (образец 2): (а) в режиме ПИТ, пики: $1 - сквалан, внутренний стандарт; (б) в режиме МВИ, пики: <math>1 - нафталин-d_8$, 2 - нафталин, 3 - 2-метилнафталин, 4 - 1-метилнафталин, 5 -аценафтилен, 6 -аценафтен- d_{10} , 7 -аценафтен, 8 -флуорен, 9 -фенантрен- d_{10} , 10 -фенантрен, 11 -антрацен, 12 - 3-метилфенантрен, 13 - 2-метилфенантрен, 14 - 9-метилфенантрен, 15 - 1-метилфенантрен, 16 -флуорантен, 17 -ретен, 18 -пирен, 19 -бенз[а]антрацен, 20 -хризен- d_{12} , 21 -хризен, 22 -бенз[b]флуорантен, 23 -бенз[е]пирен, 24 -бенз[а]пирен, 25 -перилен- d_{12} , 26 -перилен, 27 -бензо[ghi]перилен; (в) в режиме МВИ, (m/z 191), пики: 1 -гопан Z (C30); 2 -адиантан (C29); 3 -диагопан (C30); 4 -олеанан (C30); 5 -гопан (C30); 6 -гопан (C31)-22 S; 7 -гопан (C31)-22 R; 8 -гопан (C32)-22 S; 9 -гопан (C32)-22 R.

му Байкалу. Гидратоносные слои также могут выступать в роли экрана, препятствующего разгрузки газа и нефти в глубоководных районах вдоль этой гряды, т.к. верхняя граница зоны стабильности газовых гидратов повторяет рельеф дна и формирует свод в антиклинальных частях гряд до глубин 380 м (глубина верхней границы стабильности гидрата метана для Байкала). По трещиноватой зоне тектонических нарушений поток газа и увлекаемая за ним нефть могут разгружаться на бо́льшей глубине.

№ образца	Σ _{алканов,} %	$\Sigma_{\Pi AY}^{a}$, ppm	$\Sigma_{\Pi AY}^{\ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ $	$\Sigma_{\Pi AY}^{B},$ ppm	Бенз[а]пирен, ррт	Перилен, ррт	Ретен, ррт	R	R ^д	R ^e
2	< 1	1800	77	1400	<0.5	120	92	0.03	0.30	0.25
3	< 1	2200	10	1900	2.6	140	48	0.01	0.26	0.23

Таблица 1. Характеристика нефти нефтегазового сипа «Зеленсип»

^а Суммарное содержание обнаруженных ПАУ.

⁶ Суммарное содержание нафталинов (нафталина, 1-метилнафталина и 2-метилнафталина).

^в Суммарное содержание фенатренов (фенантрена, 3-метилфенантрена, 2-метилфенантрена, 9-метилфенантрена, 1-метилфенантрена). ^г Соотношение антрацен/(антрацен + фенантрен).

^д Соотношение флуорантен/(флуорантен + пирен).

^е Соотношение бенз[а]антрацен/(бенз[а]антрацен + хризен).

Метан и этан из осадков и газовых гидратов из этого сипа отнесены к термогенным газам, согласно обновленной диаграмме в координатах $C_1/(C_2+C_3)-\delta^{13}C-C_1$ [9]. Наличие разгрузки термогенного газа в виде свободного газа (пузыри, «факела» на эхограммах) и газовых гидратов вблизи поверхности дна доказывает, что газолифтинг способствовал миграции нефти к поверхности дна озера по тем же каналам, по которым поступает газ. Следует отметить, что в районе нефтепроявлений «Зеленовская», где разгрузки газа не происходит, в осадках зафиксирован лишь газ микробного происхождения ($\delta^{13}C-C_1 = (-71.6) - (-64.3)$, ‰, среднее = -69.63‰; $C_1/C_2 = 17000-109000$, среднее = 48000) [10].

Скорости всплытия чистых газовых пузырьков на оз. Байкал лежат в диапазоне от 18 до 24 см/с, а шариков нефти – от 10 до 12 см/с [11]. Анализ эхограмм и скорости всплытия пузырьков в районе сипа «Зеленсип» показывает, что в водную толщу в настоящее время идет разгрузка чистого газа, без примеси нефти. Отсутствие всплывающих шариков и пятен нефти на поверхности озера подтверждает этот вывод и свидетельствует о консервации нефти в донных отложениях, которая может быть связана со следующими причинами: или количество нефти недостаточно для свободного поступления на водную поверхность, как в районе нефтепроявления «Зеленовская» и сипа «Горевой Утес»; или скопление газовых гидратов препятствует ее прорыву в воды озера.

Отсутствие в составе исследованных образцах нефти *н*-алканов и изопреноидов указывает на высокую степень ее трансформации, очевидно, вследствие ее фракционирования в донных отложениях

НЕФТЕХИМИЯ том 62 № 3 2022

и биодеградации [7, 12]. Состав битума характеризуется высоким содержанием ПАУ – от 1800 до 2200 ррт, которое сравнимо с количеством ПАУ в нефти, собранной на водной поверхности и дне озера в районе нефтепроявления «Горевой Утес», и отличается отсутствием дибенз[a,h]антрацена (≤ 0.5 ppm) и минимальным содержанием бенз[а]пирена, обладающих канцерогенными свойствами. Последний результат имеет критическое значение при оценки нефтепроявления как природного источника ПАУ в экосистеме оз. Байкал. Следует также отметить относительно высокое содержание в битуме перилена (табл. 1) – на два порядка величины выше, чем в нефти, взятой в районе нефтепроявления «Горевой Утес» [7]. Уровень его содержания как стабильного конечного продукта превращений органического вещества в донных отложениях [13] свидетельствует, как о продолжительном пути прохождения нефти от источника ее генерации, так и о длительном накоплении в верхних слоях донных отложений. Низкое содержание нафталинов подтверждает последнее предположение, так как нафталины обладают максимальной растворимостью в воде в ряду приоритетных ПАУ и активно мигрируют в водную толщу (табл. 1, в нефти нефтепроявления «Горевой Утес» количество нафталинов оценено уровнем 330-590 ррт [7]). В составе битума идентифицирован ретен (1-метил-7-изопропилфенантрен) и его количество оценено уровнем 50-90 ррт. Ретен не встречается в морских древних нефтях Восточной Сибири и его присутствие подтверждает континентальное происхождение исследуемой нефти [14], также, как и присутствие олеанана, индикатора органического вещества высших растений. Состав биомаркерных

соединений – гопанов, в исследованных образцах битума подобен их составу в ароматико-нафтеновых нефтях, изученных в районе сипа «Горевой Утес» [3].

Представленные данные свидетельствуют о едином (с генетической точки зрения) источнике всех известных в настоящее время нефтепроявлений оз. Байкал. Присутствие олеанана позволяет относить возраст материнской толщи к осадочным отложениям не древнее позднемелового периода, для Байкала это нижний прозрачный сейсмостратиграфический олигоцен-миоценовый комплекс, степень трансформации органического вещества в котором достигает «нефтяного» окна» MK₂ [1].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Новое нефтепроявление - «Зеленсип», обнаруженное на дне оз. Байкал, идентифицировано как холодный сип с разгрузкой глубинного термогенного метана и этана, накоплением в верхнем слое донных отложений газовых гидратов и нефти. Нефть идентифицирована как битумная фракция, ее содержание в материале кернов не превышает 0.07-0.11%. Относительно высокая доля перилена в составе нефти указывает на высокую степень трансформации вследствие ее фракционирования в ходе продвижения от источника генерации и на биодеградацию, а низкое содержание нафталинов – на длительное нахождение скоплений нефти в приповерхностных донных отложениях озера. Ретен, обнаруженный в составе нефти, указывает на ее континентальное происхождение, биомаркерные соединения – гопаны, на сходство с байкальскими ароматико-нафтеновыми нефтями. Как и для нефтегазового сипа «Горевой Утес» к источнику органического вещества отнесены донные отложения байкальской впадины ранее кайнозойского возраста, расположенные в центральной глубоководной части впадины. Нефть с газом мигрирует по наклонным проницаемым осадкам вдоль склоновых гребней. Роль покрышки выполняют глинистые отложения, сцементированные газовым гидратом.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарны чл.-корр. РАН А.В. Каширцеву за обсуждение материалов и корректировку текста статьи.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено в рамках проектов ЛИН СО РАН № 0279-2021-0006, анализ нефти выполнен на оборудовании ЦКП «Ультрамикроанализ», полевые работы 2019 г. и анализ газа за счет проектов JSPS KAKENHI 16H05760 (Н.М.), 20H04304 (Н.М.), и президентского гранта Института Технологий Китами (Япония).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Хлыстов Олег Михайлович, зав. лабораторией, ORCID: https://orcid.org/0000-0002-6128-708x; WoS – A-8977-2014; Scopus – 6601969997

Изосимова Оксана Николаевна, м.н.с., ORCID: https://orcid.org/0000-0003-0196-9369

Hirotsugu Minami, PhD, prof., ORCID: https://orcid.org/0000-0002-7230-7808

Akihiro Hachikubo, PhD, prof., ORCID: https://orcid.org/0000-0001-5007-2721

Макаров Михаил Михайлович, к.г.н., зав. лабораторией, ORCID: https://orcid.org/0000-0002-1758-4458

Горшков Александр Георгиевич, к.х.н., доцент, в.н.с., ORCID: https://orcid.org/0000-0003-4833-810x

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Конторович А.Э., Каширцев В.А., Москвин В.И., Буритейн Л.М., Земская Т.И., Костырева Е.А., Калмычков Г.В., Хлыстов О.М. Нефтегазоностность отложений озера Байкал // Геология и геофизика. 2007. Т. 48. № 12. С. 1346–1357 [Kontorovich A.E., Kashirtsev V.A., Moskvin V.I., Burshtein L.M., Zemskaya T.I., Kostyreva E.A., Kalmychkov G.V., Khlystov O.M. Petroleum potential of Baikal deposits // Russian Geology and Geophysics. 2007. V. 48. P. 1046–1053. https://doi. org/10.1016/j.rgg.2007. 11.0045].
- Хлыстов О.М., Горшков А.Г, Егоров А.В., Земская Т.И., Гранин Н.Г., Калмычков Г.В., Воробьева С.С., Павлова О.Н., Якуп М.А., Макаров М.М., Москвин В.И., Грачев М.А. Нефть в озере мирового наследия // ДАН. 2007. Т. 414. № 5. С. 656–659 [Khlystov O.M., Gorshkov A.G., Egorov A.V., Zem-

skaya T.I., Granin N.G., Kalmychkov G.V., Vorob'eva S.S., Pavlova O.N., Yakup M.A., Makarov M.M., Moskvin V.I., Grachev M.A. Oil in the lake of world heritage // Dokl. Earth Sci. 2007. V. 415. No 1. P. 682– 685. https://doi.org/10.1134/S1028334X07050042].

- Каширцев В.А., Конторович А.Э., Москвин В.И., Данилова В.П., Меленевский В.Н. Терпаны нефтей озера Байкал // Нефтехимия. 2006. Т. 46. № 4. С. 243–250 [Kashirtsev V.A., Kontorovich A.E., Moskvin V.I., Danilova V.P., Melenevskii V.N. Terpanes from oil shows of Lake Baikal // Petrol. Chemistry. 2006. V. 46. № 4. Р. 217–224. https://doi.org/10.1134/ S0965544106040013].
- 4. Granin N.G., Aslamov I.A., Kozlov V.V., Makarov M.M., Kirillin G., McGinnis D.F., Kucher K.M., Blinov V.V., Ivanov V.G., Mizandrontsev I.B., Zhdanov A.A., Anikin A.S., Granin M.N., Gnatovsky R.Yu. Methane hydrate emergence from Lake Baikal: direct observations, modelling, and hydrate footprints in seasonal ice cover // Scientific Reports. 2019. V. 9. № Art. 19361. P. 1–10. https://doi.org/10.1038/s41598-019-55758-8
- Hachikubo A., Minami H., Yamashita S., Khabuev A., Krylov A., Kalmychkov G., Poort J., De Batist M., Chenskiy A., Manakov A., Khlystov O. Characteristics of hydrate-bound gas retrieved at the Kedr mud volcano (southern Lake Baikal) // Scientific Reports. 2020. V. 10. № Art. 14747. P. 1–12. https://doi.org/10.1038/s41598-020-71410-2
- Gorshkov A.G., Izosimova O.N., Kustova O.V. Determination of priority polycyclic aromatic hydrocarbons in water at the trace level // J. Anal. Chem. 2019. V. 74. P. 771–777. https://doi.org/10.1134/ S1061934819080082
- Gorshkov A., Pavlova O., Khlystov O., Zemskaya T. Fractioning of petroleum hydrocarbons from seeped oil as a factor of purity preservation of water in Lake Baikal (Russia) // J. Great Lakes Research. 2020. V. 46. P. 115–122. https://doi.org/10.1016/j.jglr.2019.10.010
- 8. Yunkera M.B., Macdonald R.W., Vingarzanc R., Reginald H.M. Goyettee D., Sylvestre S. PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as

indicators of PAH source and composition // Organic Geochemistry. 2002. V. 33. P. 489–515. PII: S0146-6380(02)00002-5

- Milkov A.V., Etiope G. Revised genetic diagrams for natural gases based on a global dataset of > 20,000 samples // Org. Geochem. 2018. V. 125. P. 109–120.
- Калмычков Г.В., Егоров А.В., Хачикубо А., Хлыстов О.М. Углеводородные газы подводного нефтегазового проявления Горевой Утес (оз. Байкал, Россия) // Геология и геофизика. 2019. Т. 60. № 10. С. 1488–1495. https://doi.org/10.15372/GiG2019110 [Kalmychkov G.V., Egorov A.V., Hachikubo A., Khlystov O.M. Hydrocarbon gases of the gorevoi utes Underwater oil-gas seep (Lake Baikal, Russia) // Russian Geology and Geophysics. 2019. V. 60. P. 1188–1194].
- Макаров М.М., Муякшин С.И., Кучер К.И., Асламов И.А., Гнатовский Р.Ю., Гранин Н.Г. Пузырьковые выходы газа на дне озера Байкал: эхолокационное наблюдение и оценка потока метана, связь этого потока с высотой газовых факелов // Фундаментальная и прикладная гидрофизика. 2016. Т. 9. № 3. С. 32–41.
- Pavlova O.N., Izosimova O.N., Chernitsyna S.M., Ivanov V.G., Pogodaeva T.V., Khabuev A.V., Gorshkov A.G., Zemskaya T.I. Anaerobic oxidation of petroleum hydrocarbons in enrichment cultures from sediments of the Gorevoy Utes natural oil seep under methanogenic and sulfate-reducing conditions // Microbial Ecology. 2021. https://doi.org/10.1007/ s00248-021-01802-y
- Халиков И.С. Перилен в донных отложениях Баренцева и Карского морей Наука и образование в XXI веке: по материалам международной научно-практической конференции 31 июля 2017 г. // Вестник научных конференций. 2017. № 7–2 (23). Часть 2. С. 113–115.
- Каширцев В.А. Геология и органическая геохимия осадочных бассейнов Восточной Сибири. Новосибирск: ИНГГ СО РАН, 2015. 159 с.

УДК: 622.276.6

КРАТКИЙ ОБЗОР БИОПОЛИМЕРОВ, ПРЕДНАЗНАЧЕННЫХ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ДОБЫЧИ НЕФТИ НА ОСВОЕННЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЯХ

© 2022 r. Muslim Darbi Abdurrahman¹, Ai Ling Pang², Agus Arsad^{2,*}, Radzuan Junin², Muhammad Irtin Syariefudin¹, Shania Regina¹, Ully Zakyatul Husna¹, Mohsen Ahmadipour³

¹ Department of Petroleum Engineering, Faculty of Engineering, Universitas Islam Riau, Pekanbaru, Riau, 28284 Indonesia

² UTM-MPRC Institute for Oil and Gas, School of Chemical and Energy Engineering, Faculty of Engineering,

Universiti Teknologi Malaysia, UTM Johor, Bahru, 81310 Malaysia

³ Institute of Microengineering and Nanoelectronics, Universiti Kebangsaan Malaysia, Bangi, Selangor, 43600 Malaysia *E-mail: agus@utm.my

> Поступила в редакцию 28 ноября 2020 г. После доработки 16 августа 2021 г. Принята к публикации 4 апреля 2022 г.

Методы повышения нефтеотдачи пласта (EOR) используются для извлечения большего количества нефти из выработанных пластов после завершения первичной и вторичной стадий добычи нефти. Полимерное заводнение представляет собой химический EOR-метод повышения нефтеотдачи, который использует добавление полимера в обрабатываемую зону для повышения вязкости закачиваемой воды и эффективности вытеснения, что способствует ускорению процесса добычи нефти. Увеличение вязкости воды приводит к снижению отношения подвижности нагнетаемой жидкости к подвижности пластовой жидкости. Полимерное заводнение наиболее эффективно при применении на ранних стадиях заводнения, когда нефтенасыщение еще велико. При полимерном заводнении используются синтетические полимеры и биополимеры. К сожалению, синтетические полимеры восприимчивы к солености растворов и воздействию высоких температур. С другой стороны, биополимеры имеют более жесткую структуру химической цепи, что делает их более стойкими к высоким температурам (около 135°С) и солености (около 220 г/л). В этом обзоре всесторонне обсуждается использование полимеров для повышения нефтеотдачи пластов. В начале обсуждения дается краткое изложение и объяснение структуры и характеристик полимеров. Затем выделяются общие критерии применимости полимерного заводнения. Далее приводятся свойства синтетических и природных полимеров и возможности их применения для повышения нефтеотдачи пластов. Наконец, объясняются ограничения данного метода и обсуждаются предложения для будущей работы с полимерами в области повышения нефтеотдачи пластов.

Ключевые слова: биополимеры, полимерное заводнение, метод EOR (повышение нефтеотдачи пласта)

DOI: 10.31857/S0028242122030030, EDN: IDYHFF

Таблица сокращений

EOR	Повышение нефтеотдачи пласта	RIPED	Научно-исследовательский институт разведки и разработки нефтяных месторождений
HPAM	Гидролизованный полиакриламид	HAP	Гидрофобно-ассоциативный полимер
HAPAM	Гидрофобно-ассоциативный полиакриламид	C*	Критическая концентрация
HTHS	Высокая температура и высокая соленость	CMC	Карбоксиметилцеллюлоза
Na-CMC	Na-Карбокстметилцеллюлоза	MCC	Микрокристаллическая целлюлоза
HEC	Гидроксилэтилцеллюлоза	MC	Метилцеллюлоза
KYPAM	Солеустойчивый полиакриламид	HPMC	Гидроксипропилметилцеллюлоза
PHPA	Частично гидролизованный полиакриламид	CMSEC	Карбоксиметилсульфоэтилцеллюлоза
HAWP	Гидрофобно-ассоциативный водорастворимый полимер	HPC	Гидроксипропилцеллюлоза
PV	Объем пор	HEMC	Гидроксиэтилметилцеллюлоза
MWD	Молекулярно-весовое распределение	HEMCMC	Гидроксиэтилметилкарбокси целлюлоза
	-	DP	Степень полимеризации

Полимеры широко применяются во многих отраслях мировой промышленности, включая химическую, текстильную, строительную, сельскохозяйственную, транспортную, а также нефтегазовую промышленность [1]. В нефтяной промышленности полимеры используются для увеличения нефтеотдачи (EOR), где они действуют как загустители в технологии, известной как полимерное заводнение. Полимерное заводнение — метод закачки растворов химических соединений в нефтеносные пласты, который используется для повышения нефтеотдачи, и по имеющимся данным, успешно применяется на некоторых месторождениях с 1950-х годов [1]. На рис. 1 показаны возможные направления применения EOR на разведанных запасах нефти в Индонезии. Однако, в настоящее время, использование доступных технологий пока не позволяет достичь этих целей. На месторождениях Индонезии после первичного и вторичного процессов добычи нефти остается большое количество остаточной нефти, что создает потенциал применения EOR-методов для эффективного повышения нефтеотдачи пласта [2]. Полимерное заводнение широко используется в качестве EOR-метода, поскольку является относительно простым и эффективным средством контроля подвижности вытесняющего агента [3, 4]. Крупнейшее в мире полимерное заводнение было осуществлено на нефтяном месторождении Дацин в 1996 году [5], а к 2007 году около 22.3% общей добычи с этого месторождения приходилось на по-

НЕФТЕХИМИЯ том 62 № 3 2022

лимерное заводнение [6]. Как правило, для увеличения вязкости раствора и улучшения нефтеотдачи в закачиваемую воду добавляют полимер. Благодаря этому уменьшается соотношение подвижности закачиваемой воды/нефти и относительная проницаемость воды в пласте [7, 8], что повышает эффективность вытеснения [9].

Полимеры представляют собой макромолекулы, состоящие из большого количества повторяющихся структурных звеньев (известных как мономеры) и связанные четко определенными химическими связями. Когда количество мономерных звеньев очень велико, соединение называют высокомолекулярным полимером. При этом низкомолекулярные полимеры могут быть димерами, тримерами, тетрамерами, пентамерами и т. д. Свойства полимеров сильно зависят от их молекулярной массы [10]. Кроме того, полимеры подразделяются на два следующих типа: синтетические полимеры (искусственные) и природные полимеры (биополимеры). В EOR-проектах используются как синтетические, так и природные полимеры, наиболее часто используемыми являются НРАМ (на синтетической основе) и ксантановая камедь (на биологической основе) [11, 12]. Это связано с тем, что НРАМ недорог и известен своими подходящими вязкостными и другими физико-химическими свойствами, в то время как ксантановая камедь популярна благодаря своим выдающимся характеристикам в рассоле



Рис. 1. Состояние возможных объектов применения ЕОЯ-методов в Индонезии на 1 января 2010 г. [2].

с высокой соленостью и относительной совместимости с большинством поверхностно-активных веществ и других добавок к флюидам, используемым при добыче нефти [3]. Характеристики и критерии применимости полимеров, обычно используемых для увеличения нефтеотдачи пластов, представлены в табл. 1 и 2. С другой стороны, полимерное заводнение может отрицательно влиять на окружающую среду, с ним могут быть связаны (1) эрозия, отложение осадков и потеря биоты, (2) ухудшение качества воды, (3) загрязнение подземных водоносных горизонтов и загрязнение воздуха [14]. Понимание свойств и реологических характеристик полиме-

Структура	Характеристики	Пример полимеров
Углеродная цепь в	Обладает превосходной термической	НРАМ, полиакриламид, полиакрилат
каркасе полимера	стаоильностью, оез выраженного разложения при температуре <110°С	натрия, поливинил
-О- в каркасе полимера	Низкая термическая стабильность, термиче-	Полиоксиэтилен, альгинат натрия,
	ское разложение при высоких температурах, подходит для температур < 80°С	Na-CMC, НЕС, ксантановая камедь
-СОО- в гидрофильной	Хороший загуститель, меньшая адсорбция на	Альгинат натрия, Na-CMC НРАМ,
группе	песчаниках из-за отталкивания звеньев цепи,	ксантановая камедь
	осаждение при взаимодействии с ионами Ca^{2+}	
OH WWW CONH	и Mg ² , меньшая химическая стаоильность	HEC HORMORPHEONER HDAM
–ОП– или –СОМП ₂ в гилрофильной группе	Стертствие осаждения при взаимодеиствии с ионами Ca^{2+} и Mg^{2+} превосходная химиче-	пес, полиакриламид, прАм
в гидрофильной группе	ская стабильность, отсутствует отталкивание	
	между звеньями цепи, что снижает вязкость,	
	высокая адсорбция благодаря водородным	
	связям, образующимся на песчаниках	

Таблица 1. Структура и характеристики полимеров [11], используемых для увеличения нефтеотдачи пластов

КРАТКИЙ ОБЗОР БИОПОЛИМЕРОВ

Параметр сырой нефти	Рекомендуемое значение	Параметр продуктивного пласта	Рекомендуемое значение
Вязкость, мПа·с	<150 (>1200 на маломощных	Тип породы	Предпочтительны песчаники
	месторождениях)		(также возможны карбонаты)
Плотность, °API		Глубина, м	<2.800 (из-за тепловых
	>15		ограничений)
Состав флюида	-	Температура, °С	<95
		Начальное пластовое давление, МПа	Не критично
		Эффективная мощность	Не критично
		пласта, м	
		Пористость, %	Не критично
		Проницаемость, 10 ⁻⁹ м ²	>20 (предпочтительно >50)
		Начальная нефтенасыщен-	>50
		ность, % РV	
		Общая концентрация	<20.000
		динамического растворенного	
		вещества, мг/л	
		Общая концентрация	<500
		двухвалентных катионов, мг/л	
		Особые замечания	Глина с низким содержанием Са

Таблица 2. Обц	цие критерии і	применимости для полим	ерного заводнения	[13]] нефтяных пластов
-----------------------	----------------	------------------------	-------------------	------	--------------------

ров, используемых в процессах повышения нефтеотдачи пластов, имеет жизненно важное значение для минимизации загрязнения окружающей среды.

ВЫБОР ПОЛИМЕРА

Синтетические полимеры – искусственные полимеры, основная цепь которых состоит из относительно стабильных углерод-углеродных связей. Примерами синтетических полимеров, которые обычно используются в EOR, являются полиакриламиды и их производные, включая гидролизованный полиакриламид (НРАМ), гидрофобно-ассоциативный полиакриламид (НАРАМ) и сополимеры акриламида [15]. Синтетические полимеры недороги, обладают хорошей вязкостью в пресной воде и приемлемой адсорбцией на поверхности горных пород [16]. Однако синтетические полимеры проявляют плохую термическую стабильность и могут гидролизоваться при высоких температурах, тем самым создавая более высокую плотность заряда анионных функциональных групп вдоль основной цепи полимера [17]. Это явление приводит к сниже-

НЕФТЕХИМИЯ том 62 № 3 2022

нию вязкости раствора полимера, тем самым делая весь процесс закачки полимера неэффективным [18]. Кроме того, эта группа полимеров очень чувствительна к солености, скорости потока, силе трения, pH и жесткости [15, 16, 18]. Недостатки синтетических полимеров ограничивают их применение в продуктивных пластах с высокой температурой и соленостью (HTHS). Применение синтетических полимеров в EOR представлено в табл. 3.

Гидролизованный полиакриламид (НРАМ). Синтетический водорастворимый полимер, НРАМ, широко используется для операций по увеличению нефтеотдачи пластов в нефтяной промышленности во всем мире. НРАМ можно получить частичным гидролизом полиакриламида или сополимеризацией акриламида и акриловой кислоты [11, 28, 29]. На рис. 2 показана химическая структура НРАМ [11]. При полимерном заводнении раствор НРАМ с диапазоном концентраций от нескольких сотен до тысяч частей на миллион (ppm) нагнетается вместе с пластовой водой, тем самым заставляя нефть перемещаться в добывающую скважину. Порция вытесняющего агента, используемая при полимерном

№ п/п	Месторождение	Полимерный продукт	Характеристики	Температура продуктивного пласта, °С	Ссылка
1	Нефтяное месторождение	HPAM	Вязкость полимерного раствора, мПа·с: 35-40	45	[5]
	Дацин, Китай (на суше)		Концентрация полимерного раствора, мг/л: 1000		
			Продуктивный пласт Песчаник		
2	Нефтяное месторождение	HPAM	Минерализация пластовой воды, мг/л: 10000	70	[19]
	Шэнли, Китай (на суше)		Концентрация полимерного раствора, мг/л: 5000		
			Кажущаяся вязкость полимера, мПа·с: ≥11.5 Продуктивный пласт Песчаник		
3	Нефтяное месторождение	3730S	Концентрация полимерного раствора, мг/л: 1000	62	[20]
	Янсанму, Китай (на суше)	Hengju (KYPAM-2)	Вязкость полимерного раствора 3730S : 32 мПа·с (63°С)		
		TS-65 (Zhangjiakou)	Вязкость полимерного раствора Hengju (КҮРАМ-2): 55 мПа·с (63°С)		
			Вязкость полимерного раствора TS-65 (Zhangjiakou): 850 мПа·с (63°С) Продуктивный пласт Песчаник		
4	Месторождение Яригуи-Кантагалло	HPAM	Концентрация полимерного раствора, мг/л: 600	59	[21]
	(пилотный проект)		Вязкость полимера при нагнетании, мПа·с: 22		
			Объем пор полимера, % PV: 0.1–0.5 Продуктивный пласт Песчаник		
5	Месторождение Сананд. Индия	РНРА	Концентрация полимерного раствора, мг/л: 800	81	[22]
	(на суше)		Минерализация пластовой воды, мг/л: 9880 Продуктивный пласт		
6	Морское нефтяное месторождение	HPAM	Иинерализация пластовой воды, г/л: 110– 120	50	[23]
	Далия в Анголе (в открытом море)		Концентрация полимерного раствора, мг/л: 900		
			Минерализация пластовой воды, мг/л: 20000		
			Вязкость полимерного раствора, мПа·с: 7.5 Продуктивный пласт		
			посчаник		

Таблица 3. Применение синтетических полимеров в ЕОК

КРАТКИЙ ОБЗОР БИОПОЛИМЕРОВ

Таблица 3. (Продолжение)

№ п/п	Месторождение	Полимерный продукт	Характеристики	Температура продуктивного пласта, °С	Ссылка
7	Месторождение Эль Коркобо Норте,	HPAM	Концентрация полимерного раствора, мг/л: 1400	38	[24]
	Аргентина (на суше)		Минерализация пластовой воды, мг/л: 46000		
			Продуктивный пласт Песчаник		
8	SZ36-1 Нефтяное месторождение Бо- хайского залива,	HAWP	Минерализация пластовой воды, мг/л: 9048 Концентрация полимерного раствора, мг/л: 1500	65	[25]
	Китай (в открытом море)		Продуктивный пласт Песчаник		
9	Месторождение Грим- бек II, юг	HPAM	Концентрация полимерного раствора, мг/л: 2500/3000	60	[26]
	Аргентины (Пилотный проект)		Карбонатный продуктивный пласт		
10	Нефтяное место- рождение Восточное	HPAM	Концентрация полимерного раствора, мг/л: 500–1500	23	[27]
	Бодо, Альберта, Канада (на суше)		Вязкость полимерного раствора, мПа·с: 25 Продуктивный пласт		
			песчаник		

заводнении, находится в диапазоне от 50 до 100% объема пор (% PV) [2]. Sheng [11] и Seright и др. [9] объяснили, что акриламидная группа в НРАМ подвергается гидролизу с образованием акрилатных групп при степени гидролиза более 40% и температуре выше 60°С. При степенях гидролиза выше 40% гибкие цепи НРАМ сильно сжимаются и деформируются, что приводит к снижению вязкости [30]. Более того, НРАМ может образовывать хлопья при взаимодействии с катионами Ca²⁺ и Mg²⁺ в жесткой воде [30]. Однако следует учитывать стабильность этого полимера из-за относительно длительного процесса EOR. Необходимо, чтобы через три месяца степень гидролиза HPAM была не менее 40% [30].

НРАМ очень быстро гидролизуется как в кислых, так и в щелочных условиях, а также при температурах выше 60°С [9, 11, 30]. Для оценки пределов температурной стабильности НРАМ в EOR-методах Seright и др. [9] провели подробные исследования при различных температурах. Согласно полученным результатам, в отсутствие растворенного кислорода и двухвалентных катионов основная цепь HPAM может оставаться стабильной более 8 лет при 100°С и в течение 2 лет при 120°С, сохраняя при этом не менее половины своей первоначальной вязкости. Вязкость HPAM может значительно снижаться, поскольку он чувствителен к высокой солености и жесткости пластовой воды на морских нефтяных месторождениях [11]. По данным Seright и др. [9], вязкость раствора HPAM увеличивалась примерно на 12.4 мПа·с (т. е. с 31.6 до 44 мПа·с) после выдержки в рассоле с низкой соленостью (0.3% NaCl) при температуре 120°С в течение 3 дней. Между тем, в рассоле с высокой соленостью (3% NaCl) увеличение вяз-



Рис. 2. Химическое строение полимера НРАМ [11].

1 1



Рис. 3. Химическое строение полимера КУРАМ [11].

кости раствора НРАМ было незначительным (всего 0.1 мПа·с, т. е. с 39.3 до 39.4 мПа·с) при аналогичных условиях. На углеродных цепях полимера НРАМ возникает отрицательный заряд, что оказывает значительное влияние на реологию раствора полимера. При низких и умеренных уровнях солености отрицательные заряды углеродных полимерных цепей будут отталкиваться друг от друга, тем самым способствуя удлинению цепей и, как следствие, увеличению вязкости [30]. Одним из ограничений использования низкой солености является снижение приемистости скважины из-за несовместимости флюидов, чрезмерного удерживания полимера и накопления нерастворенных молекул полимера, примесей или добавок в поровых каналах [31]. Известно, что резкое снижение приемистости скважины может привести к значительному простою при выполнении работ по очистке, а, следовательно, и к экономической неэффективности проекта. Другим ограничением применения низкой солености является потеря вязкости из-за катионного обмена и/или смешивания с пластовой водой [31].

Используемый в ЕОR полиакриламид имеет среднюю молекулярную массу $2-10 \times 10^6$ г/моль, молекулярная масса НРАМ, применяемого при полимерном заводнении, составляет 9×10^6 г/моль [32]. НРАМ обычно используется в проектах ЕОR из-за его доступности и низкой стоимости [33]. Он обладает превосходной вязкоупругостью по сравнению с ксантановой камедью, поскольку сильно абсорбирует минеральные вещества [11]. Полиакриламид имеет перспективы использования в качестве загустителя для улучшения операций заводнения [32] и, по имеющимся данным, успешно применяется в пластах с низкой соленостью [34]. К сожалению, этот полимер не устойчив к пластовой

воде с высоким содержанием двухвалентных ионов и при высоких температурах пласта [34, 35].

Солеустойчивый полиакриламид (KYPAM). КҮРАМ - новинка из Китая. Этот полимер является коммерческим продуктом, который используется в проектах полимерного заводнения, в частности, на нефтяных месторождениях Дацин и Шэнли (Daging и Shengli) [33]. В мае 2001 г. раствор КҮРАМ был закачан для повышения нефтеотдачи пласта на месторождении Ламадиан, нефтяное месторождение Дацин [33]. При использовании КҮРАМ для EOR средний расход воды был успешно снижен на 15% по сравнению с использованием традиционного НРАМ [36]. Химическое строение этого полимера представлено на рис. 3. Существует несколько типов продукта КУРАМ, в том числе RSP1 (используется для улучшения свойств буровых растворов); PSR2 (применяется в EOR); RSP3 (используется для перекрытия водоносных горизонтов или контроля профиля). RSP2 является наиболее часто используемым продуктом КҮРАМ на рынке [11]. Радикалами R₁, R₂, R₃, и R₄ в структуре полимера могут быть алкил-Н или С1-С12, тогда как А обозначает ионные функциональные группы, устойчивые к ионам Ca²⁺ или Mg²⁺ (рис. 3) [11]. На эластичность КУРАМ влияет в основном радикал R₃. По мере увеличения числа атомов углерода эластичность полимера увеличивается. Радикал R влияет на устойчивость полимера к засолению; при этом было обнаружено, что с увеличением числа атомов углерода устойчивость к засолению повышается [11]. Полимер КҮРАМ был разработан Научно-исследовательским институтом разведки и разработки нефтяных месторождений (RIPED). Физико-химические свойства КУРАМ показаны в табл. 4 [37]. Кроме того, в табл. 5 приводится сравнение физико-химических свойств полимеров НРАМ и КҮРАМ по данным работы [11].

Гидрофобно-ассоциативные полимеры (НАР) представляют собой водорастворимые полимеры, которые состоят из небольшой доли гидрофобных функциональных групп (<1%) в основной цепи полимера [25, 33]. Химическое строение полимера НАР представлено на рис. 4 [11]. В последние годы исследования таких полимеров развиваются очень быстро, одним из примеров является НАР А-DH, разработанный Юго-Западным нефтяным университетом. Характеристики полимера даны в табл. 6 [37].

НАР имеет небольшое количество гилрофобных групп, которые прикреплены непосредственно к основной цепи полимера [25] и довольно низкую молекулярную массу [37]. Для определения вязкости полимера НАР используется критическая концентрация (С*). При концентрации полимера меньше значения С* в молекуле преобладают внутримолекулярные взаимодействия, в результате чего полимерная цепь оказывается кольцевой. Если концентрация близка или выше С*, то межмолекулярное взаимодействие будет сильнее, что приводит к резкому увеличению вязкости полимера [25]. Также преимуществом полимера НАР является способность выдерживать высокую соленость воды [37], а недостатком – его слабая растворимость и пригодность к закачке, что может привести к высокому давлению закачки и резкому подъему градиента давления [37].

Полимер НАР был успешно применен в пилотном испытании одиночного нагнетателя в Ляодуне, залив Бохай (Liaodong, Bohai Bay), нефтяное



Рис. 4. Химическое строение полимера НАР [11].

месторождение SZ36-1, Китай [25]. В табл. 7 представлены пластовые характеристики нефтяного месторождения SZ36-1. На соответствующей скважине был получен дополнительный объем нефти около 25 000 м³, а обводненность продукта снизилась с 95 до 54 % [25].

Природные полимеры также известны как биополимеры. Как синтетические, так и природные полимеры состоят из повторяющихся мономерных звеньев, связанных в более крупные образования

Таблица 4. Физико-химические свойства полимера КҮРАМ [37]	
---	--

Параметры	КҮРАМ
Внешний вид	Белый порошок
Молекулярная масса, ×10 ⁶ г/моль	15–25
Характеристическая вязкость, мл/г	2530
Степень гидролиза, %	24.6
Содержание твердого вещества, мас. %	88.6
Коэффициент фильтрации	1.39
Нерастворимость, мас. %	0.17
Время растворения, ч	< 2

Таблица 5. Физико-химические свойства полимеров КҮРАМ и НРАМ [11]

Параметры	KYPAM	HPAM
Внешний вид	Белый порошок	Белый порошок
Содержание твердого вещества, мас. %	90.0	90.2
Молекулярная масса, ×10 ⁶ г/моль %	25.14	17
Степень гидролиза, %	26.4	26.8
Время растворения, ч	≤ 2	≤ 2
Нерастворимость, мас. %	0.115	0.19
Остаточные мономеры, %	0.0096	0.021
Индекс фильтрации	1.12	1.22
Коэффициент экранирования	102.6	41.3

Параметры	A-DH
Внешний вид	Белый порошок
Молекулярная масса, ×10 ⁶ г/моль	8-12
Характеристическая вязкость,	1386
мл/г	
Степень гидролиза, %	23
Содержание твердого вещества,	90
мас. %	
Коэффициент фильтрации	1.29
Нерастворимость, мас. %	0.08
Время растворения, ч	< 2

Таблица	6.	Физико-химические	свойства	полимера
HAP A-DI	H [3	7]		

Таблица	7.	Пластовые	характеристики	нефтяного
месторож,	дени	ия SZ36-1 [25]	

Глубина, м	1300–1600
Средняя мощность пласта, м	61.5
Пористость, %	28–35
Средняя проницаемость, 10 ⁻⁹ м ²	2600
Начальное пластовое давление, МПа	14.28
Температура пласта, °С	65

[38]. Преимущество природных полимеров заключается в том, что их вязкость подходит для высоких уровней солености, но не подходит для применения в пресной или слабосоленой воде [39]. Природные полимеры легко доступны, так как они присутствуют в тканях растений и животных [39, 40]. Использование природных полимеров в нефтегазовой промышленности очень привлекательно, поскольку они экономически эффективны, стоимость их производства невысока по сравнению с производством синтетических материалов [41]. Кроме того, известно, что природные полимеры нетоксичны, безопасны в использовании и биоразлагаемы [38]. Применение биополимеров в ЕОR представлено в табл. 8.

Недостатком природных полимеров является то, что они подвержены загрязнению во время производства, в частности, микробному загрязнению, а также загрязнению тяжелыми металлами из-за воздействия внешней среды [42]. Кроме того, процентное содержание химических компонентов, присутствующих в различных природных материалах, может варьироваться в зависимости от биологического вида, времени года, региона и климатических условий. Синтетические полимеры производятся с использованием контролируемых процедур и фиксированного количества ингредиентов, в то время как производство натуральных полимеров зависит от окружающей среды и различных физических факторов, что означает гораздо более медленные темпы производства [41].

Природные полимеры классифицируют по их происхождению – различают полимеры расти-

тельного или животного происхождения. Примерами растительных природных полимеров являются целлюлоза, гемицеллюлоза, глюкоманнан, пектин, инулин, крахмал, агар, гуаровая камедь, камедь рожкового дерева, камедь акации, камедь карайи, трагакантовая камедь и гель алоэ вера. Хитин, ксантановая камедь, альгинаты, каррагинаны и псиллиум являются примерами природных полимеров животного происхождения [38, 46]. В центре внимания текущих исследований по теме биополимеров находится изучение преимуществ целлюлозы, ксантановой камеди и склероглюкана, поскольку они были протестированы для использования в нефтегазовой промышленности. В табл. 9 приведены природные полимеры, используемые для увеличения нефтеотдачи пласта [49].

Целлюлоза - органический полисахарид, открытый в 1883 г. французским химиком Ансельмом Пайеном (Anselme Payen). Она имеет формулу (C₆H₁₀O₅), и состоит из линейной цепочки от нескольких сотен до более десяти тысяч β-(1→4) связанных D-глюкозных единиц. На рис. 5 показана молекулярная структура целлюлозы. Полисахариды клеточной стенки растений состоят в основном из целлюлозы, гемицеллюлозы и пектина [38]. Индонезия, тропическая страна с 220-миллионным населением, испытывает значительную потребность в целлюлозе. В 1978 г. Индонезия смогла произвести только 455 т целлюлозы при общей потребности в 91 300 т. В 1988 г. производство составляло 5 000 т, а потребность -200 000 т. В 1995 г. Индонезия стала вторым по величине импортером целлюлозы в мире [50]. Этот

КРАТКИЙ ОБЗОР БИОПОЛИМЕРОВ

№ п/п	Месторождение	Состояние	Тип биополимера	Характеристики	Ссылка
1	Нефтяное месторождение	Пилотный проект	SPG	Концентрация солености (NaCl и CaCl ₂), г/л: 130 и 50	[12], [27],
	Бокштедт в Северной	1		Температура SPG до 135°C	[43], [44]
	Германии (на суше)			Концентрация биополимера, ppm: 300	
				Вязкость биополимера, мПа с: 25	
				Продуктивный пласт	
				Песчаник	
2	Продуктивный пласт	Методика	SPG	Оптимальная вязкость 35 мПа·с	[45]
	Сабрия-Маудуд	приготовления		при 22°С	
	(Сама) в Кувейте (на	И		Приемлемая соленость для	
	суше)	характеристики		использования, г/л: 180	
		-		Карбонатный продуктивный пласт	54.63
3	Нефтяное	Пилотное и	Ксантан	Компоненты кальция и магния, мг/л:	[46]
	месторождение	дальнеишее		568; 228	
	SZ30-1 на террито-	применение		Продуктивный пласт	
	Бохай Китай			песчаник	
	(в открытом море)				
4	Нефтяное	Лабораторные	Ксантан	Молекулярный вес г/моль: 9 6×10 ⁶	[47]
•	месторожление	молели	iteuiriuri	Концентрация полимера % 0 15 0 20	[[,,]
	Сафания, Саудовская			Соленость пластовой волы % 3 5	
	Аравия (на суше)			Продуктивный пласт	
				Песчаник	
5	Продуктивный пласт	Пилотный	Ксантан	Вязкость раствора ксантана, мПа·с: 800	[48]
	Песчаник	проект		Соленость пластового рассола, г/л: 120	
	Эддесс-Норд,			Соленость закачиваемой волы. г/л: 50	
	Германия (на суше)			Вязкость биополимера, мПа с: 12	
				Продуктивный пласт	
				Песчаник	

Таблица 8. Применение биополимеров для увеличения нефтеотдачи пласта

* SPG = шизофиллан.

Таблица 9. Характе	еристики природных полимеров,	применяемых для ун	величения нефтеотдачи	пласта [49]

Природный полимер	Источник	Молекулярная масса, г/моль	Свойства
Ксантановая	Продукт ферментации бактерий Xanthomonas	от 2 ×10 ⁶ до 2 ×10 ⁷	Загущение
камедь	campestris		Перекрестное
			сшивание
Склероглюкан	Продукт ферментации грибов Sclerotium rolfsii	от 1.3 ×10 ⁵ до 6×10 ⁶	Загущение
Гуаровая камедь	Компонент эндосперма горохового дерева	от 10 ⁶ до 2×10 ⁶	Загущение
	(Cyamopsis tetragonolobus)		Перекрестное
			сшивание
Целлюлоза	Лигноцеллюлоза растений	2×10 ⁶	Загущение
	Продукт ферментации бактерий Acetobacter		Фильтрация
	Xylinam		Адсорбция
Хитин/Хитозан	Раковины ракообразных, экзоскелеты насекомых и	от 2 ×10 ³ до 10 ⁶	Адсорбция
	клеточные стенки грибов		



Рис. 5. Структура молекулярной цепи целлюлозы [58].



Рис. 6. Основные производные целлюлозы [38].

природный полимер становится все более важным. Помимо того, что целлюлоза отличается экологической чистотой, другими ее преимуществами являются низкая стоимость, нетоксичность, неплавкость и габаритные размеры [51]. Целлюлоза, имеющая значительную молекулярную массу, находится в форме микроволокон с диаметром от 2 до 20 нм и длиной от 100 до 40000 нм [52].

Целлюлоза не имеет цвета, вкуса и запаха, не растворяется в воде, относительно устойчива при высоких температурах, устойчива к гидролизу и окислению, не плавится при нагревании и разлагается при 260–270°С. Однако целлюлоза растворяется в минеральных кислотах высокой концентрации в результате гидролиза. Например, Chen [53] обнаружил, что целлюлоза может быть полностью растворена в 72%-ной серной кислоте, 42%-ной соляной кислоте или 77–83%-ной фосфорной кислоте при температуре 100°С. Если целлюлоза не полностью гидролизовалась, то ее можно повторно

осадить с образованием фрагментов твердых частиц путем разбавления раствора полимера в сильной кислоте [53]. Целлюлоза присутствует на Земле в изобилии, поскольку ее можно найти в каждой части растения, в его корнях, стеблях и ветках, и это делает ее практически неисчерпаемым источником сырья. Целлюлоза успешно используется в больших масштабах в качестве смачивающих, связывающих, загущающих, уплотняющих, пленкообразующих, гелеобразующих и эмульгирующих добавок в таких отраслях промышленности, как производство строительных материалов, промышленных красок, бумаги, текстильных материалов, сырья для моющих средств, косметики, продуктов питания, а также в нефтегазовой промышленности [54].

Для улучшения технологических характеристик целлюлозу химически модифицируют; производные целлюлозы, как показано на рис. 6 [38], можно адаптировать для применения в различных областях промышленности. Карбоксиметилцеллюлоза (СМС) – производное целлюлозы, обладающее высокой растворимостью в воде и хорошей термической стабильностью (до 149°С) [55, 56]. СМС представляет собой биоразлагаемый, нетоксичный порошок без запаха, кремово-белого цвета. Он широко используется в промышленности благодаря своим превосходным реологическим свойствам в водных растворах [55].

В одном из исследований полимерная система на основе целлюлозы, а именно привитой полимер СМС, была предложена для использования при полимерном заводнении шельфового пласта в Норвегии. Однако этот полимер не является оптимальным для использования в жестких условиях при высоких солености и температуре [57]. В работе Jouenne [42] сообщается, что разработка полимера, способного выдерживать жесткие условия (соленость до 280 г/л и температура выше 100°С), открыла бы многие резервы использования методов EOR. Поэтому необходимы дальнейшие исследования для оптимизации состава целлюлозного полимера таким образом, чтобы его можно было использовать в качестве эффективного материала для полимерного заводнения на нефтяных месторождениях.

Целлюлоза составляет структуру стенок растительных клеток, и, так как она не усваивается организмом человека, является потенциальным источником клетчатки, смягчающим дефекацию. Из целлюлозы могут быть получены некоторые продукты для более широкого применения, такие как микрокристаллическая целлюлоза (МСС), СМС, метилцеллюлоза (МС) и гидроксипропилметилцеллюлоза (НРМС). Эти продукты используются, среди прочего, в качестве эмульгаторов, стабилизаторов, загустителей, а также диспергирующих и желирующих агентов. Области применения целлюлозы и ее производных продуктов представлены в табл. 10 [54].

Ксантановая камедь производится бактериями и является одним из первых коммерчески успешных бактериальных полисахаридов, полученных путем ферментации. Она представляет собой порошок кремового цвета, который быстро растворяется в горячей или холодной воде с образованием вязкого нетиксотропного раствора. Ксантановая камедь образует вязкий раствор в низких концен-

НЕФТЕХИМИЯ том 62 № 3 2022

трациях и проявляет небольшие изменения вязкости при изменении температуры [38]. Традиционно камеди получают из самых разных растений. С химической точки зрения камеди представляют собой углеводные полимеры или полисахариды (кроме желатина, который является белком). Микробные полисахариды состоят из регулярно повторяющихся звеньев простых сахаров, таких как глюкоза, манноза, фруктоза и т. д. Первичная структура ксантановой камеди состоит из основной цепи мономеров глюкозы (целлюлозоподобная цепь) и трисахаридных боковых цепей. Основная цепь состоит из остатков глюкозы, соединенных β-(1→4)гликозидными связями. Боковая цепь, которая содержит последовательность манноза-глюкуроновая кислота-манноза, присоединена к каждой другой глюкозной единице. В каждой боковой цепи О-ацетильная группа обычно присоединяется к маннозе, ближайшей к основной цепи полимера [29]. Структурное звено ксантановой камеди представлено на рис. 7 [59].

Alquraishi и др. [60] исследовали влияние концентрации солей на реологию растворов ксантана и гуара, а также их комбинированных смесей. Они заметили, что ксантан был более вязким, чем гуар, что обусловлено природой его химической структуры, высокой молекулярной массой. Несмотря на этот факт, смеси гуара и ксантана проявляли синергизм, при котором вязкость смесей оказалась выше вязкости чистых камедей. Исследователи предложили применять комбинацию раствора ксантана и гуара как эффективную стратегию контроля реологии и морфологии растворов, используемых в области увеличения нефтеотдачи пластов.

Ксантановая камедь подходит для применения в нефтяной промышленности благодаря своим уникальным реологическим свойствам, а именно превосходной совместимостью с соляными пластами и устойчивостью к термическому разложению. Благодаря этим свойствам ксантановая камедь применяется в качестве добавки в буровые растворы нефтяных скважин [61]. Кроме того, ксантановая камедь применяется в качестве загустителя в операциях по добыче третичной нефти [62]. Загущенный ксантановой камедью рассол используется для прогонки порции поверхностно-активного вещества через пористые горные породы и придания подвижности остаточной нефти, тем самым пре-

MUSLIM DARBI ABDURRAHMAN и др.

Таблица 10.	Применение	целлюлозы	и ее производных	[54]
-------------	------------	-----------	------------------	------

Применение	Функции и области применения продукта	Производная целлюлозы
Бурение, нефтегазовая промышленность, горнодобывающая промышленность	Влагоудерживающие агенты, агенты, изменяющие реологические свойства, поверхностно-активные вещества	CMC, CMSEC, HEC, HPC, HPMC
Полимеризация Моющие средства	Защитные коллоиды, поверхностно-активные вещества Агенты, противодействующие повторному осаждению, смачивающие, суспендирующие и эмульгирующие добавки	HEC, HPC, HPMC CMC, HEMC, HPMC
Фармацевтика	Желирующие, суспендирующие агенты, стабилизато- ры, покрывающие, водопоглощающие агенты, разрыхлители в таблетках и капсулах для лекарств. Примеры пролуктов – мази, желе и сиропы.	CMC, MC, HEC, HEMC, HPMC
Продовольственные товары	Пищевые добавки - усилители вкуса, эмульгаторы, связывающие воду, регулирующие рост кристаллов льда, загущающие, регулирующие содержание. Примеры продуктов – соусы, замороженные пищевые продукты, корма для домашних животных, высокобелковые пищевые продукты, хлебобулочные изделия.	CMC, HPMC, MC
Косметические средства	Агенты, уменьшающие трение, загустители, стабилизаторы, влагоудерживающие агенты, средства защиты кожи. Примеры продуктов – зубная паста, мыло и шампунь, крем-лосьон для тела	CMC, MC, HEC, HEMC, HPMC
Текстильная промышленность (загустители, красители для печати на текстиле)	Адгезионные, пленкообразующие, удаляющее загрязнения агенты, усилители цвета, загустители и водные связующие. Примеры товаров – ткани, одежда и белье.	CMC, MC, HPMC, CMSEC
Производство бумаги	Внутренние добавки, пигментные покрытия, ускоряющие сушку бумаги, связующие и суспендирующие средства, клеящие добавки и стабилизаторы. Примеры продукции – целлюлозно- бумажная продукция.	СМС, НЕС, НЕМС, НРМС
Краски, фотография	Стабилизаторы суспензий, загустители, пленко- образующие, смачивающие агенты, красители, водные чернила, усилители цвета и водные связующие. Примеры продукции – альбомы, фотографии.	СМС, НЕС, НЕМС, НРМС, НЕМСМС

дотвращая прохождение вытесняющей воды через слой поверхностно-активного вещества и обеспечивая хорошую зачистку пласта [63]. Jang и др. [64] исследовали характеристики ксантановой камеди и полимера НРАМ для полимерного заводнения и возможности их использования для повышения добычи тяжелой нефти. Подробная принципиальная схема экспериментальной установки показана на рис. 8 [65]. Для проведения испытаний полимерного заводнения кернодержатель устанавливали вертикально, заполняли стеклянными шариками и плотно утрамбовывали в течение 1 часа, после чего вводили в него рассол через входное отверстие. Тяжелую нефть закачивали в том же направлении, пока она не достигала выходного отверстия. Было исследовано влияние солености 3 мас. % на растворы полимеров при вязкости 1500 мПа·с в локальном резервуаре. Конечное извлечение исходной нефти



Рис. 7. Структурное звено ксантановой камеди [59].



Рис. 8. Принципиальная схема экспериментальной установки для полимерного заводнения [66].

при использовании раствора ксантановой камеди с соленостью 3 мас. % было выше (69.1%), чем при использовании раствора полимера НРАМ (61.9%). Основная цель использования полимеров в про-

цессе увеличения нефтеотдачи пластов – увеличение вязкости раствора и снижение проницаемости породы, что поможет повысить эффективность за счет снижения подвижности вытесняющей жид-

349

Нефтедобыча 0.1–0.4 Уменьшение трения в скважине EOR 0.05–0.2 Снижение коэффициента подвижности воды за счет увеличения вязкости и уменьшения проницаемости жидкости Водосодержащие взрывчатые вещества 0.3–1.0 Загущение для повышения термостойкости (в сочетании с гуаровой камедьо) Керамические глазури 0.3–0.5 Предотвращение агломерации при измельчении (в сочетании с гуаровой камедьо) Текстильная печать и окраска тканей 0.2–0.5 Регулирование реологических свойств пасты, предотвращение миграции красителя Фармацевтические препараты (кремы и суспензии) 0.1–1.0 Стабилизация эмульсии, однородность лекарственных форм Косметика (средства для чистки зубных протезов, шампуни, лосьоны) 0.2–1.0 Загущение и стабилизация улучиение разбрызгиваемости, уменьшение слеживаемости, увеличение сцепления и стабильности Приправы для салатов 0.1–0.5 Стабилизация мульсии, суспендирующая, диспергирювание в горячей или холодной воде Сиропы, начинки, приправы, соусы 0.05–0.2 Загущение, регуляция термостабильности и однородной вакости Напитки (фруктовые и обезжиренное 0.05–0.2 Загущение, регуляция термостабильности и однородной вязкости	Применение	Концентрация, мас. %	Функциональность			
EOR 0.05–0.2 Снижение коэффициента подвижности воды за счет увеличения вязкости и уменьшения проница- емости жидкости Водосодержащие взрывчатые вещества 0.3–1.0 Загущение для повышения термостойкости (в сочетании с гуаровой камедью) Керамические глазури 0.3–0.5 Предотвращение агломерации при измельчении Текстильная печать и окраска тканей 0.2–0.5 Регулирование реологических свойств пасты, предотвращение миграции красителя Фармацевтические препараты (кремы и суспензии) 0.1–1.0 Стабилизация эмульсии, однородность лекарственных форм Коеметика (средства для чистки зубных протезов, шампуни, лосьоны) 0.2–1.0 Загущение и стабилизация Сельское хозяйство (добавка в корма для животных и пестициды) 0.03–0.3 Стабилизация суспензии, улучшение разбрызгиваемости, уменьшение слеживаемости, увеличение сцепления и стабильности Приправы для салатов 0.1–0.5 Распыление и диспергирование в горячей или холодной воде Сиропы, начинки, приправы, соусы 0.05–0.2 Загущение, регуляция термостабильности и однородной вязкости Напитки (фруктовые и обезжиренное 0.05–0.2 Загущение, регуляция термостабильности и однородной вязкости	Нефтедобыча	0.1-0.4	Уменьшение трения в скважине			
Водосодержащие взрывчатые вещества 0.3–1.0 Загущение для повышения термостойкости (в сочетании с гуаровой камедью) Керамические глазури 0.3–0.5 Предотвращение агломерации при измельчении Текстильная печать и окраска тканей 0.2–0.5 Предотвращение агломерации при измельчении Фармацевтические препараты (кремы и суспензии) 0.1–1.0 Стабилизация эмульсии, однородность лекарственных форм Косметика (средства для чистки зубных протезов, шампуни, лосьоны) 0.2–1.0 Загущение и стабилизация улучшение Сельское хозяйство (добавка в корма для животных и пестициды) 0.03–0.3 Стабилизация суспензии, улучшение разбрызгиваемости, уменьшение слеживаемости, увеличение сцепления и стабильности Приправы для салатов 0.1–0.5 Распыление и диспергирующая, диспергирующая добавка Сухие смеси 0.05–0.2 Распыление и диспергирование в горячей или холодной воде Сиропы, начинки, приправы, соусы 0.05–0.2 Загущение, регуляция термостабильности и однородной вязкости Напитки (фруктовые и обезжиренное 0.05–0.2 Стабилизация	EOR	0.05–0.2	Снижение коэффициента подвижности воды за счет увеличения вязкости и уменьшения проница- емости жидкости			
Керамические глазури 0.3–0.5 Предотвращение агломерации при измельчении Текстильная печать и окраска тканей 0.2–0.5 Регулирование реологических свойств пасты, предотвращение миграции красителя Фармацевтические препараты (кремы и суспензии) 0.1–1.0 Стабилизация эмульсии, однородность лекарственных форм Косметика (средства для чистки зубных протезов, шампуни, лосьоны) 0.2–1.0 Загущение и стабилизация Сельское хозяйство (добавка в корма для животных и пестициды) 0.03–0.3 Стабилизация суспензии, улучшение разбрызгиваемости, уменьшение слеживаемости, увеличение сцепления и стабильности Приправы для салатов 0.1–0.5 Стабилизация эмульсии, суспендирующая, диспергирующая добавка Сухие смеси 0.05–0.2 Распыление и диспергирование в горячей или холодной воде Сиропы, начинки, приправы, соусы 0.05–0.2 Загущение, регуляция термостабильности и однородной вязкости Напитки (фруктовые и обезжиренное 0.05–0.2 Стабилизация	Водосодержащие взрывчатые вещества	0.3–1.0	Загущение для повышения термостойкости (в сочетании с гуаровой камедью)			
Текстильная печать и окраска тканей 0.2–0.5 Регулирование реологических свойств пасты, предотвращение миграции красителя Фармацевтические препараты (кремы и суспензии) 0.1–1.0 Стабилизация эмульсии, однородность лекарственных форм Косметика (средства для чистки зубных протезов, шампуни, лосьоны) 0.2–1.0 Загущение и стабилизация Сельское хозяйство (добавка в корма для животных и пестициды) 0.03–0.3 Стабилизация суспензии, улучшение разбрызгиваемости, уменьшение слеживаемости, увеличение сцепления и стабильности Приправы для салатов 0.1–0.5 Стабилизация эмульсии, суспендирующая, диспергирующая добавка Сухие смеси 0.05–0.2 Распыление и диспергирование в горячей или холодной воде Киропы, начинки, приправы, соусы 0.05–0.2 Загущение, регуляция термостабильности и однородной вязкости Напитки (фруктовые и обезжиренное 0.05–0.2 Стабилизация	Керамические глазури	0.3-0.5	Предотвращение агломерации при измельчении			
Фармацевтические препараты (кремы и суспензии) 0.1–1.0 Стабилизация эмульсии, однородность лекарственных форм Косметика (средства для чистки зубных протезов, шампуни, лосьоны) 0.2–1.0 Загущение и стабилизация Сельское хозяйство (добавка в корма для животных и пестициды) 0.03–0.3 Стабилизация суспензии, улучшение разбрызгиваемости, уменьшение слеживаемости, увеличение сцепления и стабильности Приправы для салатов 0.1–0.5 Стабилизация эмульсии, суспендирующая, диспергирующая добавка Сухие смеси 0.05–0.2 Распыление и диспергирование в горячей или холодной воде Сиропы, начинки, приправы, соусы 0.05–0.2 Загущение, регуляция термостабильности и однородной вязкости Напитки (фруктовые и обезжиренное 0.05–0.2 Стабилизация	Текстильная печать и окраска тканей	0.2–0.5	Регулирование реологических свойств пасты, предотвращение миграции красителя			
Косметика (средства для чистки зубных протезов, шампуни, лосьоны) 0.2–1.0 Загущение и стабилизация Сельское хозяйство (добавка в корма для животных и пестициды) 0.03–0.3 Стабилизация суспензии, улучшение разбрызгиваемости, уменьшение слеживаемости, увеличение сцепления и стабильности Приправы для салатов 0.1–0.5 Стабилизация эмульсии, суспендирующая, диспергирующая добавка Сухие смеси 0.05–0.2 Распыление и диспергирование в горячей или холодной воде Сиропы, начинки, приправы, соусы 0.05–0.2 Загущение, регуляция термостабильности и однородной вязкости Напитки (фруктовые и обезжиренное 0.05–0.2 Стабилизация	Фармацевтические препараты (кремы и суспензии)	0.1–1.0	Стабилизация эмульсии, однородность лекарственных форм			
Сельское хозяйство (добавка в корма для животных и пестициды) 0.03–0.3 Стабилизация суспензии, улучшение разбрызгиваемости, уменьшение слеживаемости, увеличение сцепления и стабильности Приправы для салатов 0.1–0.5 Стабилизация эмульсии, суспендирующая, диспергирующая добавка Сухие смеси 0.05–0.2 Распыление и диспергирование в горячей или холодной воде Сиропы, начинки, приправы, соусы 0.05–0.2 Загущение, регуляция термостабильности и однородной вязкости Напитки (фруктовые и обезжиренное 0.05–0.2 Стабилизация	Косметика (средства для чистки зубных протезов, шампуни, лосьоны)	0.2–1.0	Загущение и стабилизация			
животных и пестициды) разбрызгиваемости, уменьшение слеживаемости, увеличение сцепления и стабильности Приправы для салатов 0.1–0.5 Стабилизация эмульсии, суспендирующая, диспергирующая добавка Сухие смеси 0.05–0.2 Распыление и диспергирование в горячей или холодной воде Сиропы, начинки, приправы, соусы 0.05–0.2 Загущение, регуляция термостабильности и однородной вязкости Напитки (фруктовые и обезжиренное 0.05–0.2 Стабилизация	Сельское хозяйство (добавка в корма для	0.03-0.3	Стабилизация суспензии, улучшение			
Приправы для салатов 0.1–0.5 Стабилизация эмульсии, суспендирующая, диспергирующая добавка Сухие смеси 0.05–0.2 Распыление и диспергирование в горячей или холодной воде Сиропы, начинки, приправы, соусы 0.05–0.2 Загущение, регуляция термостабильности и однородной вязкости Напитки (фруктовые и обезжиренное 0.05–0.2 Стабилизация	животных и пестициды)		разбрызгиваемости, уменьшение слеживаемости, увеличение сцепления и стабильности			
Сухие смеси 0.05–0.2 Распыление и диспергирование в горячей или холодной воде Сиропы, начинки, приправы, соусы 0.05–0.2 Загущение, регуляция термостабильности и однородной вязкости Напитки (фруктовые и обезжиренное 0.05–0.2 Сиропа стабилизация	Приправы для салатов	0.1–0.5	Стабилизация эмульсии, суспендирующая, диспергирующая добавка			
Сиропы, начинки, приправы, соусы 0.05–0.2 Загущение, регуляция термостабильности и однородной вязкости Напитки (фруктовые и обезжиренное 0.05–0.2 Стабилизация	Сухие смеси	0.05–0.2	Распыление и диспергирование в горячей или холодной воде			
Напитки (фруктовые и обезжиренное 0.05–0.2 Стабилизация	Сиропы, начинки, приправы, соусы	0.05-0.2	Загущение, регуляция термостабильности и однородной вязкости			
сухое молоко)	Напитки (фруктовые и обезжиренное сухое молоко)	0.05-0.2	Стабилизация			
Замороженные продукты 0.05–0.2 Повышение стабильности при замораживании- оттаивании	Замороженные продукты	0.05-0.2	Повышение стабильности при замораживании- оттаивании			
Молочные продукты 0.5–0.2 Стабилизация, регуляция вязкости смеси	Молочные продукты	0.5-0.2	Стабилизация, регуляция вязкости смеси			

Таблица 11. Использование ксантановой камеди в различных областях [67]

кости [66]. В табл. 11 представлено использование ксантановой камеди в различных областях [67].

Крахмал – полисахаридное соединение, состоящее из моносахаридов, связанных кислородными связями (рис. 9) [38]. Крахмал может быть получен из зерен таких культур как кукуруза, пшеница, рис, сорго и орехи, а также из клубней, например, маниоки или картофеля [38]. Помимо этих двух источников крахмал получают из стеблей растений, таких как саговая пальма, или мякоти завязей плодов банана. Крахмал из клубней имеет температуру желатинизации от 70 до 80°С, эластичен, легко разрушается и имеет полупрозрачный вид в холодном состоянии. Зерновой крахмал имеет более высокую температуру желатинизации – 95°С, представляет собой гель и непрозрачен в холодном состоянии. Обычно зерно содержит 75% углеводов в виде крахмала, целлюлозы, гемицеллюлозы и пектина, 10–14% белка, 1–2% жира, а также около 10–12 % воды и золы (минералов).

Крахмал является важным биополимером, который состоит в основном из двух полимеров, а именно: амилозы (20–30%) и амилопектина (70–80%) [68]. Амилоза имеет прямую структуру с α -(1→4)-D-гликозидными связями и растворима в воде [69]. При взаимодействии крахмала с иодом, жирными кислотами и органическими спиртами образуются комплексы, которые называют спиральными комплексами включения или амилозолипидными комплексами [70]. Степень полимеризации (DP) амилозы колеблется в пределах 500–6000 глюкозных единиц. Амилопектин, имеющий связи α -(1→4) и α -(1→6) с разветвленной структурой, легко разбухает в воде с образованием коллоид-



Рис. 9. Молекулярная структура крахмала [38].

ных растворов. DP амилопектина колеблется от 10^5 до 3×10^6 глюкозных единиц. DP амилозы и амилопектина зависит от типа крахмала. Амилоза и амилопектин являются основными компонентами крахмала, остальные – липиды (около 1%), белок, фосфор и минералы. Некоторые липиды связываются с амилозой, а некоторые остаются свободными. Форма и размер гранул крахмала различаются в зависимости от исходного растения. Гранулы рисового крахмала имеют небольшие размеры (от 3 до 8 мкм), многоугольную форму и склонны к образованию агрегатов.

Гранулы кукурузного крахмала несколько крупнее (около 15 мкм) и имеют округло-многоугольную форму. Гранулы крахмала маниоки (тапиока) больше (около 20 мкм) и обычно имеют округлую, но коническую на одном конце форму. Гранулы пшеничного крахмала в среднем имеют размер 18 мкм, однако бывают более крупные, в среднем 24 мкм, и более мелкие – от 7 до 8 мкм. Они имеют округлую или овальную форму. Картофельный крахмал представляет собой гранулы овальной формы и очень большого размера, в среднем от 30 до 50 мкм [38, 71].

НЕФТЕХИМИЯ том 62 № 3 2022

В EOR-методах повышения нефтеотдачи пластов использовались различные виды крахмалов. Например, Ayoola и др. [72] применяли в качестве химического агента для полимерного заводнения биополимер крахмала, полученный из картофельных отходов. Было обнаружено, что этот биополимер обладает хорошей способностью закупоривать поры, имеет относительно высокую термостойкость, менее чувствителен к присутствию NaCl и обладает хорошими реологическими свойствами при скоростях сдвига до 300 об/мин. Они предположили, что крахмал может быть успешно использован в технологиях EOR. В работе Agi и др. [73] исследовали реологические характеристики наночастиц кристаллического крахмала (CSNPs), экстрагированных из растений и фруктов и сравнивали их с нативным крахмалом маниоки (CS) и ксантановым полимером при извлечении нефти. Отмечено, что с увеличением площади поверхности и температуры вязкость растворов CSNPs и CS увеличивается. Напротив, вязкость раствора ксантанового полимера уменьшается с повышением температуры. Авторы предположили, что CSNPs может являться потенциальным материалом для

практического промышленного применения, включая использование в буровых растворах и применение в технологиях повышения нефтеотдачи пласта.

Ограничения и дальнейшая работа. Полимерное заводнение применяется в основном на песчаниках, поскольку анионные полимеры, такие как НРАМ, в значительной степени адсорбируются на поверхности карбонатных пород. Некоторые факторы, такие как температура, соленость и биологическая активность, способствуют разложению используемого полимера, что приводит к потере вязкости и его адсорбции [18]. С экологической точки зрения использование синтетических полимеров в EOR нежелательно. Например, после закачки полимер НРАМ либо остается в пласте, либо следует за потоком диспергированной нефти/воды из пласта через добывающую скважину. Это приводит к увеличению стоимости добычи, поскольку для извлечения требуется дополнительный процесс разделения. В оптимальных случаях большая часть закачиваемого полимера НРАМ остается в пласте. Из-за жестких экологических норм разработчики промышленных процессов должны сокращать использование и утечку небиоразлагаемых полимеров, которые выбрасываются в окружающую среду. Следовательно, составы EOR на основе биополимеров станут более привлекательными в будущем. Такие биополимеры, как наноцеллюлоза, полисахариды, ксантановая камедь и шизофиллан, являются экологически чистыми материалами, и, возможно, в будущем смогут полностью или частично заменить полимер НРАМ в проектах по увеличению нефтеотдачи [74].

Таким образом, в последнее время наблюдается повышенный интерес к исследованиям промышленного применения биополимеров, поскольку природные полимеры, такие как целлюлозный крахмал, хитозан, лигнин и т. д., легко доступны и могут быть получены из различных источников Достижения науки и техники сделали возможным разработку и создание биополимеров различных форм, размеров, структур, свойств и функций. Биополимеры можно легко модифицировать в полимеры с требуемыми характеристиками для использования в нефтегазовой промышленности благодаря их гибкой молекулярной структуре и наличию активных групп. Биополимеры, например, ксантановую камедь и шизофиллан (полисахарид, вырабатываемый грибом Schizophyllum commune), можно использовать в пластах с высокой соленостью и высокой температурой. Кроме того, биополимеры хорошо известны как экологически чистые материалы, которые могут значительно снизить вредное воздействие на окружающую среду. Ожидается, что в будущем природные биополимеры, особенно целлюлозу, можно будет использовать в качестве химикатов для повышения нефтеотдачи пластов. Есть надежда, что применение таких полимеров позволит сократить использование синтетических полимеров, наносящих существенный вред окружающей среде и здоровью человека.

ИНФОРМАЦИЯ О ВКЛАДЕ АВТОРОВ

Формальный анализ: Muslim Darbi Abdurrahman, Shania Regina, и Muhammad Irtin Syariefudin; исследования: Muslim Darbi Abdurrahman, Ully Zakyatul Husna, Pang Ai Ling и Mohsen Ahmadipour; методология: Muslim Darbi Abdurrahman, Ully Zakyatul Husna, Pang Ai Ling и Mohsen Ahmadipour; ресурсы: Muslim Darbi Abdurrahman и Agus Arsad; проверка: Radzuan Junin и Agus Arsad; написание оригинального текста: Ully Zakyatul Husna; рецензирование и редактирование: Agus Arsad, Pang Ai Ling и Mohsen Ahmadipour.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа была проведена при поддержке Universitas Islam Riau (UIR) и Universiti Teknologi Malaysia (UTM) по исследовательским грантам WCP Program 2021 SK No.2817/E4.1/KK.04.05/2021, Q.J130000.21A2.05E25 и R.J130000.7351.4B549.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующих раскрытия в данной работе.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Agus Arsad, ORCID: https://orcid.org/0000-0002-0111-1939

Muslim Bin Darbi Abdurrahman, ORCID: https://orcid.org/0000-0003-0584-861X

Radzuan Junin, ORCID: https://orcid.org/0000-0001-9710-185X

Ai Ling Pang, ORCID: https://orcid.org/0000-0002-4138-8537

Muhammad Irtin Syariefudin, ORCID: https:// orcid.org/0000-0002-4204-3282

Shania Regin, ORCID: https://orcid.org/0000-0002-5736-2462

Ully Zakyatul Husna, ORCID: https://orcid. org/0000-0002-9072-1543

Mohsen Ahmadipour, ORCID: https://orcid. org/0000-0002-8740-5953

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Xin X., Yu G., Chen Z., Wu K., Dong X., Zhu Z. Effect of polymer degradation on polymer flooding in heterogeneous reservoirs // Polymers. 2018. V. 10. № 8. P. 857/1–857/25. https://doi.org/10.3390/polym10080857
- Usman L. Potensi pengembangan eor untuk peningkatan produksi minyak Indonesia // Publikasi. Minyak. Gas. Bumi. 2011. V. 45. P. 91–102.
- Abidin A.Z., Puspasari T., Nugroho W.A. Polymers for enhanced oil recovery technology // Procedia Chem. 2012. V. 4. P. 11–16. https://doi.org/10.1016/j. proche.2012.06.002
- Romero-Zeron L. Advances in enhanced oil recovery. In: Introduction to enhanced oil recovery (EOR) process and bioremediation of oil contaminants sites, Romero-Zeron L., Ed. Rijeka: IntechOpen, 2012. P. 1–44. ISBN 978-953-51-0629-6. https://doi.org/10.5772/45947
- Wang D., Han P., Shao Z., Hou W., Seright R.S. Sweep-improvement options for the Daqing oil field // SPE Res. Eval. Eng. 2008. V. 11. № 1. P. 18–26. https:// doi.org/10.2118/99441-PA
- Pope G.A. Recent developments and remaining challenges of enhanced oil recovery // J. Pet. Technol. 2011. V. 63. P. 65–68. https://doi.org/10.2118/0711-0065-JPT
- Bahadori A. Fundamentals of enhanced oil and gas recovery from conventional and unconventional reservoirs. Elsevier Inc. 2018. https://doi.org/10.1016/C2016-0-04615-6
- Fink J.K. Petroleum engineer's guide to oil field chemicals and fluids. Elsevier Inc. 2012. https://doi. org/10.1016/C2009-0-61871-7
- Seright R.S., Campbell A.R., Mozley P.S., Han P. Stability of partially hydrolyzed polyacrylamides at elevated temperatures in the absence of divalent cations // SPE J. 2010. V. 15. P. 341–348. https://doi.org/10.2118/121460-PA
- 10. Bhat G., Kandagor V. Synthetic polymer fibers and their processing requirements. In: Advances in filament yarn spinning of textiles and polymers, 1st ed., Zhang D., Ed.; Woodhead Publishing Limited.

НЕФТЕХИМИЯ том 62 № 3 2022

2014. P. 3–30. ISBN 978-0-85709-499-5. https://doi. org/10.1533/9780857099174.1.3

- Sheng J.J. Polymer Flooding. In: Modern chemical enhanced oil recovery, 1st ed., Sheng J.J., Ed.; Elsevier Inc. 2011. P. 101–206. https://doi.org/10.1016/C2009-0-20241-8
- Gao C. Application of a novel biopolymer to enhance oil recovery // J. Pet. Explor. Prod. Technol. 2016. V. 6. P. 749–753. https://doi.org/10.1007/s13202-015-0213-7
- Druetta P., Raffa P., Picchioni F. Chemical enhanced oil recovery and the role of chemical product design // Appl. Energy. 2019. V. 252. P. 113480. https://doi. org/10.1016/j.apenergy.2019.113480
- Millemann R.E., Haynes R.J., Boggs T.A., Hildebrand S.G. Enhanced oil recovery: environmental issues and state regulatory programs // Environ. Int. 1982. V. 7. P. 165– 177. https://doi.org/10.1016/0160-4120(82)90103-9
- Gbadamosi A.O., Junin R., Manan M.A., Agi A., Yusuff A.S. An overview of chemical enhanced oil recovery: Recent advances and prospects // Int. Nano Lett. 2019. V. 9. P. 171–202. https://doi.org/10.1007/s40089-019-0272-8
- Hosseini S.J., Foroozesh J. Experimental study of polymer injection enhanced oil recovery in homogeneous and heterogeneous porous media using glass-type micromodels // J. Pet. Explor. Prod. Technol. 2019. V. 9. P. 627–637. https://doi.org/10.1007/s13202-018-0492-x
- Thomas A. Polymer flooding. In: Chemical Enhanced Oil Recovery (cEOR). A practical overview, L. Romero-Zeron, Ed., IntechOpen, 2016. https://doi. org/10.5772/64623
- Firozjaii A.M., Saghafi H.R. Review on chemical enhanced oil recovery using polymer flooding: Fundamentals, experimental and numerical simulation // Petro-leum. 2020. V. 6. P. 115–122. https://doi.org/10.1016/j. petlm.2019.09.003
- Gao C.H. Experiences of polymer flooding projects at Shengli oilfield. SPE EOR Conf. at Oil and Gas West Asia. Muscat. Oman. SPE. 2014. P. 13. https://doi. org/10.2118/169652-MS
- Yang D., Wang J., Jing L., Feng Q., Ma X. Case study of alkali-polymer flooding with treated produced water. SPE EOR Conf. at Oil & Gas West Asia. Muscat. Oman. SPE. 2010. P. 6. https://doi.org/10.2118/129554-MS
- Maya G., Jimenez R., Castro R., Mantilla J., Vargas J., Cardenas F., Fernandez F., Quintero H., Zaitoun A., Manrique E., Romero J. Design and implementation of the first polymer flooding project in Colombia: Yarigui-Cantagallo field, SPE Latin American and Caribbean Petroleum Engineering Conf.. Quito. Ecuador. SPE. 2015. P. 13. https://doi.org/10.2118/177245-MS
- 22. Dass C., Jain M.A., Dhawan A.K., Misra T.R. Monitoring of polymer flooding project at Sanand field of India. SPE Indian Oil and Gas Technical Conf. and Ex-

hibition. Mumbai. India. SPE. 2008. P. 9. https://doi. org/10.2118/113552-MS

- Morel D.C., Zaugg E., Jouenne S., Danquigny J.A., Cordelier P.R. Dalia/Camelia polymer injection in deep offshore field angola learnings and in situ polymer sampling results. SPE Asia Pacific Enhanced Oil Recovery Conf. Kuala Lumpur. Malaysia. SPE. 2015. P. 18. https://doi. org/10.2118/174699-MS
- Hryc A., Hochenfellner F., Paponi H., Puliti R., Gerlero T. Design and execution of a polymer injection pilot in Argentina. SPE Annual Technical Conf. and Exhibition, New Orleans. Louisiana. USA. SPE. 2013. P. 15. https:// doi.org/10.2118/166078-MS
- Zhou W., Zhang J., Han M., Xiang W.T., Feng G.Z., Jiang W. Application of hydrophobically associating water-soluble polymer for polymer flooding in china offshore heavy oilfield. Int. Petrol. Technol. Conf. Dubai. U.A.E. *IPTC*. 2007. P. 5. https://doi.org/10.2523/IPTC-11635-MS
- 26. Juri J.E., Ruiz A.M., Pedersen G., Pagliero P., Blanco H., Eguia V., Vazquez P., Bernhardt C., Schein F., Villarroel G., Tosi A., Serrano V. Grimbeek2: First successful application polymer flooding in multilayer reservoir at YPF. interpretation of polymer flooding response, SPE Latin America and Caribbean Petroleum Engineering Conf., Buenos Aires, Argentina, SPE, 2017, P. 1–18. https://doi. org/10.2118/185487-MS
- Wassmuth F.R., Arnold W., Green K., Cameron N. Polymer flood application to improve heavy oil recovery at East Bodo // J. Can. Pet. Technol. 2007. V. 48. № 2. P. 55–61. https://doi.org/10.2118/09-02-55
- Rostami A., Kalantari-Meybodi M., Karimi M., Tatar A., Mohammadi A.H. Efficient estimation of hydrolyzed polyacrylamide (HPAM) solution viscosity for enhanced oil recovery process by polymer flooding // Oil Gas. Sci. Technol. Rev. IFP Energies nouvelles. 2018. V. 73. P. 1–17. https://doi.org/10.2516/ogst/2018006
- 29. *Ghoumrassi-Barr S., Aliouche D.* Characterisation and rheological study of xanthan polymer for enhanced oil recovery (EOR) application. Offshore Mediterranean Conf. and Exhibition. Ravenna. Italy. OMC. 2015. P. 1–16.
- Choi B.I., Jeong M.S., Lee K.S. Temperature-dependent viscosity model of HPAM polymer through high-temperature reservoirs // Polym. Degrad. Stab. 2014. V. 110. P. 225–231. https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2014.09.006
- Unsal E., ten Berge A.B.G.M., Wever D.A.Z. Low salinity polymer flooding: Lower polymer retention and improved injectivity // J. Petrol. Sci. Eng. 2018. V. 163. P. 671–682. https://doi.org/10.1016/j.petrol.2017.10.069

- Sorbie K.S. Polymer-improved oil recovery. Springer: Dordrecht. 1991. https://doi.org/10.1007/978-94-011-3044-8
- Wei B. Advances in Polymer Flooding. In: Viscoelastic and Viscoplastic Materials. El-Amin. M.F. Ed. IntechOpen. 2016. https://doi.org/10.5772/64069
- Rashidi M., Blokhus A.M., Skauge A. Viscosity study of salt tolerant polymers // J. Appl. Polym. Sci. 2010. V. 117. P. 1551–1557. https://doi.org/10.1002/app.32011
- 35. Quadri S.M., Jiran L., Shoaib M., Hashmet M.R., Al Sumaiti A.M., Alhassan S.M. Application of biopolymer to improve oil recovery in high temperature high salinity carbonate reservoirs. Abu Dhabi Int. Petrol. Exhibition and Conf. Abu Dhabi. UAE. SPE. 2015. P. 1–14. https://doi.org/10.2118/177915-MS
- 36. *Wang Y.P., Luo J.H., Bu R.Y., Wang P.M., Liu Y.Z.* Field test of KYPAM, a comb-shaped and salinity-resistant polymer // Chem. Ind. Eng. Prog. 2003. № 5. P. 509–511. ISSN: 1000-6613
- Zhu, Y., Luo, W., Jian, G., Wang, C., Hou, Q., Niu, J., Development and performance of water soluble salt-resistant polymers for chemical flooding //Adv. Mater. Res. 2012. V. 476–478. P. 227–235. https://doi.org/10.4028/ www.scientific.net/AMR.476-478.227
- Kulkarni, V., Butte, K., and Rathod, S., Natural polymers A comprehensive review// Int. J. Res. Pharm. Biomed. Sci. 2012. V. 3. P. 1597–1613.
- Rendon-Villalobos R., Ortiz-Sanchez A., Tovar-Sanchez E., Flores-Huicochea E. The role of biopolymers in obtaining environmentally friendly materials. In: Composites from Renewable and Sustainable Materials. Poletto M. Ed. IntechOpen. 2016. https://doi.org/10.5772/65265
- 40. Pang A.L., Arsad A., Ahmadipour M., Ismail H., Abu Bakar A. Effect of soil burial on silane treated and untreated kenaf fiber filled linear low-density polyethylene/polyvinyl alcohol composites // BioRes. 2020. V. 15. № 4. P. 8648–8661. https://doi.org/10.15376/ biores.15.4.8648-8661
- 41. Temizel C., Putra D., Peksaglam Z., Susuz O., Balaji K., Suhag A., Ranjith R., Zhang M. SPE Eastern Regional Meeting. Canton. Ohio. USA. Production optimization under injection of biopolymer, synthetic polymer and gels in a heterogeneous reservoir. SPE. 2016. P. 58.
- Jouenne S. Polymer flooding in high temperature, high salinity conditions: Selection of polymer type and polymer chemistry, thermal stability // J. Pet. Sci. Eng. 2020.
 V. 195. P. 107545–107559. https://doi.org/10.1016/j. petrol.2020.107545
- Leonhardt B., Ernst B., Reimann S., Steigerwald A., Lehr F. Field testing the polysaccharide schizophyllan: Results of the first year, SPE Improved Oil Recovery Symp. Proc. Tulsa. Oklahoma. USA. SPE. 2014. P. 1–16. https://doi.org/10.2118/169032-MS

- Mukherjee S., Garrido G.I., Prasad D., Behr A., Reimann S., Ernst B. Injectivity, propagation and retention of biopolymer schizophyllan in porous media, SPE EOR Conf. at Oil and Gas West Asia. Muscat. Oman. SPE. 2018. P. 1–18. https://doi.org/10.2118/190454-MS
- Al-Saleh M.A., Yussuf A.A., Jumaa M.A., Hammoud A., Al-Shammari T. Biopolymer solution evaluation methodology: Thermal and mechanical assessment for enhanced oil recovery with high salinity brines // Processes. 2019. V. 7. P. 339–351. https://doi.org/ 10.3390/pr7060339
- 46. Han M., Xiang W., Zhang J., Jiang W., Sun F. Application of EOR technology by means of polymer flooding in Bohai oil fields. Int. Oil and Gas Conf. and Exhibition. Beijing. China. SPE. 2006. P. 1–6. https://doi. org/10.2118/104432-MS
- 47. *El-Sayed A.H.* The effect of horizontal well orientation on secondary biopolymer flooding of Safaniya crude oil // J. Can. Pet. Technol. 1996. V. 35. № 9. P. 53–59. https://doi.org/10.2118/96-09-03
- Littmann W, Kleinitz W., Christensen B.E., Stokke B.T. Late results of a polymer pilot test. Performance, simulation adsorption, and xanthan stability in the reservoir, SPE/DOE Enhanced Oil Recovery Symp. Tulsa. Oklahoma. USA. SPE. 1992, P. 177–188. https://doi. org/10.2118/24120-MS
- Xia S.X., Zhang L.B., Davletshin A., Li Z.R., You J.H., Tan S.Y. Application of polysaccharide biopolymer in petroleum recovery // Polymers. 2020. V. 12. P. 1860–1895. https://doi.org/10.3390/polym12091860
- Surdia N.M. Potensi bahan alam sebagai bahan baku polimer. Prosiding Simposium Nasional Polimer V. Bandung. Indonesia. 2005. P. 1–9. ISSN: 1410-8720
- Diez-Pascual A.M. Synthesis and applications of biopolymer composites // Int. J. Mol. Sci. 2019. V. 20. № 9. P. 2321. https://doi.org/10.3390/ijms20092321
- Pu W., Shen C., Wei B., Yang Y., Li Y. A comprehensive review of polysaccharide biopolymers for enhanced oil recovery (EOR) from flask to field // J. Ind. Eng. Chem. 2018. V. 61. P. 1–11. https://doi.org/10.1016/j. jiec.2017.12.034
- Chen H.Z. Chapter 3 Lignocellulose biorefinery feedstock engineering. In: Lignocellulose Biorefinery Engineering. Chen. H.Z. Eds., Woodhead Publishing.2015, P. 37–86. https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100135-6.00003-X
- 54. Kamal N. Pengaruh bahan aditif CMC (Carboxyl Methyl Cellulose) terhadap beberapa parameter pada larutan sukrosa // J. Teknol. Fakultas Teknik – Universitas Pakuan. 2010. V. 1. № 17. P. 78–84. ISSN 1411–5972
- 55. Esmaeilirad N., Terry C., Kennedy H., Prior A., Carlson K. Recycling fracturing flowback water for use in hydraulic fracturing: Influence of organic matter on stability of carboxyl-methyl-cellulose-based fracturing

fluids // SPE J. 2016. V. 21. P. 1358–1369. https://doi. org/10.1016/ 10.2118/179723-PA

- Thomas D.C. Thermal stability of starch-and carboxymethyl cellulose-based polymers used in drilling fluids // SPE J. 1982. V. 22. P. 171–180. https://doi. org/10.2118/8463-PA
- Kjoniksen A.L., Beheshti N., Kotlar H.K., Zhu K., Nystrom B. Modified polysaccharides for use in enhanced oil recovery applications // Eur. Polym. J. 2008.
 V. 44. P. 959–967. https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2008.01.028
- Benabid F.Z., Zouai F. Natural polymers: cellulose, chitin, chitosan, gelatin, starch, carrageenan, xylan and dextran // Algerian J. Nat. Prod. 2016. V. 4. P. 348–357. https://doi.org/10.5281/zenodo./199036
- Rosalam S., England R. Review of xanthan gum production from unmodified starches by Xanthomonas comprestris sp. // Enzyme Microb. Technol. 2006. V. 39. P. 197– 207. https://doi.org/10.1016/j.enzmictec.2005.10.019
- 60. *Alquraishi A.A., Alsewailem F.D.* Xanthan and guar polymer solutions for water shut off in high salinity reservoirs // Carbohydr. Polym. 2012. V. 88. P. 859–863. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.01.022
- Reinoso D., Martin-Alfonso M.J., Luckham P.F., Martinez-Boza F.J. Rheological characterisation of xanthan gum in brine solutions at high temperature // Carbohydr. Polym. 2019. V. 203. P. 103–109. https://doi. org/10.1016/j.carbpol.2018.09.034
- Palaniraj A., Jayaraman V. Production, recovery and applications of xanthan gum by Xanthomonas campestris // J. Food Eng. 2011. V. 106. P. 1–12. https://doi. org/10.1016/j.jfoodeng.2011.03.035
- 63. *Byong H.L.* Fundamentals of food biotechnology. VCH-Wiley. 1996. ISBN-10: 1560816945
- 64. Jang H.Y., Zhang K., Chon B.H., Choi H.J. Enhanced oil recovery performance and viscosity characteristics of polysaccharide xanthan gum solution // J. Ind. Eng. Chem. 2015. V. 21. P. 741–745. https://doi.org/10.1016/j. jiec.2014.04.005
- Jung J.C., Zhang K., Chon B.H., Choi H.J. Rheology and polymer flooding characteristics of partially hydrolyzed polyacrylamide for enhanced heavy oil recovery // J. Appl. Polym. Sci. 2013. V. 127. P. 4833–4839. https:// doi.org/10.1002/app.38070
- 66. Quy N.M., Ranjith P.G., Choi S.K., Giao P.H., Jasinge D. Analytical assessment of horizontal well efficiency with reference to improved oil recovery of the South-East Dragon oil field southern offshore of Vietnam // J. Petrol. Sci. Eng. 2009. V. 66. P. 75–82. https://doi.org/10.1016/j. petrol.2008.12.020
- 67. *Garcia-Ochoa F., Santos V.E., Casas J.A., Gomez E.* Xanthan gum: production, recovery, and properties //

Biotechnol. Adv. 2000. V. 18. P. 549–579. https://doi. org/10.1016/S0734-9750(00)00050-1

- Jacob J., Gopi S. Chapter 3 Isolation and physicochemical characterization of biopolymers. In: Biopolymers and their industrial applications biopolymers and their industrial applications. From plant, animal, and marine sources, to functional products, 1st ed., Thomas S., Gopi S., Amalraj A. Eds. Elsevier. 2021. P. 45–79. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819240-5.00003-1
- Aly A.A., El-bisi K. Chapter 11 Grafting of polysaccharides: Recent advances. In: Biopolymer Grafting. Synthesis and Properties. 1st ed. Thakur V.K. Ed. Elsevier. 2018. P. 469–519. https://doi.org/10.1016/B978-0-323-48104-5.00011-1
- Joye I.J. Starch. In: Encyclopedia of Food Chemistry (Reference module in food science), 1st ed. Varelis P., Melton, L., Shahidi F. Eds. Elsevier. 2019. P. 256–264. https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100596-5.21586-2
- Shrestha A.K., Halley P.J. Chapter 5 Starch modification to develop novel starch-biopolymer blends: state of art and perspectives. In: Starch Polymers: From Genetic

Engineering to Green Applications. 1st ed. Halley. P.J., Averous. L.R. Eds. Elsevier. 2014. P. 105–143. https:// doi.org/10.1016/B978-0-444-53730-0.00022-1

- 72. Ayoola A.A., Sanni S.E., Ojo T., Omonigbeyin O., Ajayi A.A., Olawole O.C., Ajayi O.M. Production of a novel bio-polymer for enhanced oil recovery and modelling the polymer viscosity using artificial neural network (ANN)// Int. J. Mech. Eng. 2018. V. 9. P. 563–574. https://iaeme.com/Home/article_id/IJMET_09_12_059
- 73. Agi A., Junin R., Gbadamosi A., Abbas A., Azli N.B., Oseh J. Influence of nanoprecipitation on crystalline starch nanoparticle formed by ultrasonic assisted weak acid hydrolysis of cassava starch and the rheology of their solutions// Chem. Eng. Process. 2019.
 V. 142. P. 107556–107572. https://doi.org/10.1016/j. cep.2019.107556
- Sveistrup M., Mastrigt F.V., Norrman J., Picchioni F., Paso K. Viability of biopolymers for enhanced oil recovery // J. Dispers. Sci. Technol. 2016. V. 37. P. 1160– 1169. https://doi.org/10.1080/01932691.2015.1088450

УДК 544.31:[665.753.2+546.26]

ЭНЕРГОЕМКОСТЬ АДАМАНТАНСОДЕРЖАЩИХ УГЛЕВОДОРОДОВ В КОНДЕНСИРОВАННЫХ ФАЗАХ

© 2022 г. Г. Я. Кабо¹, Ж. А. Казарина¹, Е. Н. Степурко^{1,*}, А. В. Блохин¹

¹ Белорусский государственный университет, химический факультет, г. Минск, 220006 Беларусь *E-mail: stepurkoelena@gmail.com

> Поступила в редакцию 26 октября 2021 г. После доработки 20 января 2022 г. Принята к публикации 23 марта 2022 г.

Проведена оценка энергоемкостей адамантансодержащих жидких углеводородов по разработанной аддитивной методике; рассмотрено влияние структурных факторов на энергоемкость веществ. Полученные величины энергоемкостей сопоставлены с соответствующими величинами для эффективных реактивных углеводородных горючих.

Ключевые слова: адамантансодержащие углеводороды, энергоемкость, аддитивные схемы, энтальпии сгорания

DOI: 10.31857/S0028242122030042, EDN: IDZFLM

Нефтяные фракции и некоторые синтетические углеводороды являются эффективными горючими для реактивных двигателей, прежде всего, благодаря высокой энергоемкости, а также комплексу других физико-технических характеристик [1]. Считается [2, 3], что наибольшей энергоемкостью вследствие высокой энергии напряжений в циклах должны обладать углеводороды, содержащие в структурах молекул малые циклы, такие как синтин (1-метил-1,2-дициклопропилциклопропан), боктан (бициклобутан) и т.п.

В монографии Е.И. Багрия [4] процитированы работы, на основании которых возникло утверждение, что применение адамантана и его производных в качестве горючего реактивных двигателей не оправдано из-за низкой энергии напряжения циклов в адамантановых фрагментах молекул. В последнее время были разработаны методики синтеза алкиладамантанов и их смесей с плотностью > 0.9 г/см³, которые, по мнению авторов [5, 6], могут использоваться в качестве компонентов высокоплотных реактивных топлив.

Нами было показано [7], что для углеводородов в конденсированных состояниях размеры циклов в

молекулах не оказывают существенного влияния на массовую энтальпию сгорания, поскольку образование каждого цикла сопровождается потерей двух атомов водорода.

В настоящей работе представлены результаты исследования влияния структурных факторов на энергоемкость существенно различных производных адамантана: алкил-, винил-, циклопропил-, фенилзамещенных и т.п. Известны различные методы синтеза перечисленных типов веществ [4, 8] и постоянно ведутся работы по их совершенствованию [9]. Однако калориметрические измерения $\Delta_c H(T)$ выполнены лишь для адамантана и некоторых метиладамантанов [10–16]. В связи с этим нами использован простой алгоритм оценки $\Delta_c H(298 \text{ K}, \text{ C}_n\text{H}_m)$ [7] перечисленных выше замещенных адамантана.

Анализ энтальпий сгорания углеводородов С_nH_m различной структуры

Величины энтальпий сгорания адамантана и его алкилпроизводных систематизированы нами в табл. 1.

Экспериментальные значения высших энтальпий сгорания (с образованием жидкой воды)

КАБО и др.

Вещество, М, г/моль	$T_{ m un},{ m K}$	$\Delta_{ m nn} H\left(T_{ m nn} ight),$ KДж/моль	<i>d</i> , r/cM ³	–∆ _с Н ^в (298.15 К), кДж/моль	$-\Delta_{ m c} H^{ m H}$, қДж/моль	$-\Delta_{\rm c} H^{\rm H},{\rm M}$ Дж/кг	$-\Delta_{\rm c} H^{\rm H}$, МДж/дм 3
Адамантан, С ₁₀ Н ₁₆ , кр., 136.23	541.2 [21]	10.9 [21]	1.09 [10]	6029.2 [13]	5677.2	41.67	45.42
	543.2 [22]	13.8 [22]		6030.2 [12]	5678.2	41.68	45.43
				6032.3 [12]	5680.3	41.69	45.45
				6033.1 [14]	5681.1	41.70	45.45
				6033.4 [12]	5681.4	41.70	45.46
	202 [20]	2 71 5201	1.07.5111	6024.5 [15]	5672.5	41.64	45.39
I-Метиладамантан, С ₁₁ Н ₁₈ , кр.,	392 [20]	3.71 [20]	1.06 [11]	6663.8 [13]	6267.8	41.71	44.22
150.26	4140500		1.05.5111	6658.4 [11]	6262.4	41.68	44.18
2-Метиладамантан, С ₁₁ Н ₁₈ , кр.,	414.0 [20]		1.05 [11]	6684.3 [13]	6288.4	41.85	43.94
150.26	416 0 5111		1 01 5111	66/6.4 [11]	6280.4	41.79	43.89
2,2-Диметиладамантан, С ₁₂ H ₂₀ , кр., 164.29	416.2 [11]		1.01 [11]	7324.1 [11]	6884.1	41.90	42.32
1,3-Диметиладамантан, С ₁₂ Н ₂₀ , ж.,	245.0 [20]	0.92 [20]	1.10 [11]	7293.9 [11]	6854.0	41.72	45.89
164.29	244.0 [23]	0.94 [23]		7317.7 [15]	6877.7	42.86	46.05
	247.8 [24]	1.54 [24]					
1-Этиладамантан, С ₁₂ Н ₂₀ , ж., 164.29	225.6 [24]	11.28 [24]	0.935 [16]	7334.7 [16]	6894.7	41.97	39.24
1,3,5-Триме-тиладамантан, С ₁₃ Н ₂₂ ,	253.6 [20]	1.73 [20]	1.08 [11]	7927.4 [11]	7443.4	41.74	45.08
ж., 178.31				7952.6 [16]	7468.6	41.88	45.24
1,3,5,7-Тетраметиладмантан,	337.2 [20]	9.82 [20]	1.12 [11]	8560.5 [11]	8032.5	41.76	46.77
С ₁₄ Н ₂₄ , кр., 192.34				8577.0 [13]	8049.0	41.85	46.87
1,1'-Диадамантан, С ₂₀ Н ₃₀ , кр., 270.45	561 [17]	70 [17]	1.14[20]	11801.3 [17]	11141.3	41.19	46.93
Синтин, С ₁₀ Н ₁₆ , ж., 136.23			0.851 [1]	6353.7 [18]	6006.41	44.1[1]	37.50 [1]
Антрацен, С ₁₄ Н ₁₀ , кр., 178.23			1.25 [1]	7061 [19]	7126.35	39.98 [1]	49.98 [1]
ДАМСТ (Ди-2-метилстирол).			1.078 [1]		9500.02	40.19 [1]	43.33 [1]
С ₁₈ Н ₂₀ , кр., 236.35							
Т-6, С _{13.51} Н _{25.39} , ж., 187.51			0.841 [1]		8127.30	43.15 [1]	36.29 [1]

Таблица 1. Термодинамические свойства алкиладамантанов и некоторых углеводородных горючих в конденсированных состояниях

 $\Delta_c H^{\text{B}}(298.15 \text{ K})$ углеводородов определены в результате калориметрических измерений в [11–19]. Величины низших энтальпий сгорания $\Delta_c H^{\text{H}}(298.15 \text{ K})$ соединений были вычислены нами по формуле:

$$\Delta_{\rm c} H^{\rm H}(298.15 \,{\rm K}, {\rm C}_n {\rm H}_m) = \Delta_{\rm c} H^{\rm B}(298.15 \,{\rm K}, {\rm C}_n {\rm H}_m) + + \frac{m}{2} \Delta_{\rm vap} H^{\circ}(298.15 \,{\rm K}, {\rm H}_2 {\rm O}), \qquad (1)$$

где ∆_{vap}*H*°(298.15 K, H₂O) – энтальпия испарения воды при 298.15 K, равная 44.0 кДж/моль [19].

Массовые (МДж/кг) и объемные (МДж/дм³) величины энтальпий сгорания получены с использованием молекулярных масс (*M*) и плотностей (*d*) соединений [1, 10, 11, 16, 20], также представленных в табл. 1.

Из девяти соединений, приведенных в табл. 1, три производных адамантана (1,3-диметиладамантан, 1-этиладамантан, 1,3,5-триметиладамантан) при 298.15 К находятся в жидком состоянии. Однако поскольку энтальпии плавления производных адамантанов невелики [17, 20–24] (меньше 1% от
энтальпий сгорания), то при анализе энергоемкости конденсированных алкиладамантанов различием в их фазовых состояниях (кристалл или жидкость) можно пренебречь.

К существенному уменьшению энтальпий плавления этих соединений и различий плотности кристаллов и жидкостей приводит образование адамантаном и некоторыми его алкилпроизводными пластических кристаллов при температурах меньше 298.15 К [25, 26]. Температурные интервалы существования адамантана и его производных в состоянии пластического кристалла систематизированы нами на рис. 1.

Из табл. 1, видно, что массовая энергоемкость алкиладамантановых углеводородов в среднем составляет 40–42 МДж/кг. Большинство алкилпроизводных адамантанов в конденсированных фазах имеют плотность > (0.9–1) кг/дм³ и поэтому обладают высокой объемной энергоемкостью (~39– 46 МДж/дм³). По массовой или объемной энергоемкости алкиладамантановые углеводороды сопоставимы и даже превосходят высокоэффективные углеводородные горючие, такие как синтин, антрацен, ДАМСТ, Т-6. Среди алкиладамантанов более высокими значениями энергоемкости обладают твердые 1,3,5,7-тетраметиладамантан и 1,1'-диадамантан, а также жидкий 1,3,5-триметиладамантан.

Прогнозирование энергоемкости углеводородов – производных адамантана

Пока еще не существует общепринятого алгоритма поиска веществ с высокой энергоемкостью. В работе [7] нами предложена аддитивная схема для расчета молярной энтальпии сгорания горючих углеводородов, согласно которой теплоты сгорания (высшие или низшие) соединений различной структуры (в том числе с бензольными фрагментами и конденсированными циклами) могут быть оценены по формуле:

$$\Delta_{\rm c} H^{\rm H,B}({\rm C}_n{\rm H}_m) = n\Delta_{\rm c} H^{\rm H,B}({\rm C}) + m\Delta_{\rm c} H^{\rm H,B}({\rm H}) + +\sum n_{\rm ILHKJOB} E_i^{\rm H,B} + \sum n_{\rm \delta eH3} E_{\rm \delta eH3}^{\rm H,B}, \qquad (2)$$

где $\Delta_{c}H^{\text{H},\text{B}}(C)$ и $\Delta_{c}H^{\text{H},\text{B}}(H)$ – вклады атомов С и H в энтальпию сгорания углеводородов $C_{n}H_{m}$, E_{i} – вклад энергии напряжения циклов с i = 2 (двойная связь), 3, 4, 5, 6; $E_{\text{бенз}}$ – энергия напряжения бен-

НЕФТЕХИМИЯ том 62 № 3 2022

мантана и его производных в состояниях пластических кристаллов.

зольных (фенильных) фрагментов в молекулах; *n*_{бенз} – число бензольных (фенильных) фрагментов в молекулах.

Для полициклических соединений $C_n H_m$, не содержащих фенильных фрагментов, число циклов оценивается по формуле:

$$n_{\text{циклов}} = \frac{2n+2-m}{2}.$$
 (3)

Численные значения постоянных уравнения (2), необходимые для определения энтальпий сгорания веществ, были получены в результате расчета на основе известных экспериментальных величин молярных высших энтальпий сгорания для 95 соединений различной структуры (в том числе с бензольными фрагментами и конденсированными циклами). Низшие теплоты сгорания этих соединений получены по уравнению (1).

Значения аддитивных параметров (табл. 2) позволяют оценивать высшие и низшие молярные энтальпии сгорания углеводородов различной структуры с погрешностью (среднее отклонение рассчитанных и экспериментальных величин мольных энтальпий сгорания) ~0.4% [7].

Данные табл. 2 использованы нами в данной работе для вычисления энтальпий сгорания ряда производных адамантана и некоторых потенциальных углеводородных горючих, для которых имеют-



	$-\Delta_{\rm c} H^{\rm H}({\rm C})$	$-\Delta_{\rm c} H^{\rm H}({\rm H})$	E_2	E_3	E_4	E_5	E_6	Ебенз
$\Delta_{\rm c} H^{\rm B}$	432.57	111.69	-50.67	-79.87	-76.87	1.63	31.5	35.37
$\Delta_{\rm c} H^{\rm H}$	432.57	89.69	-50.67	-79.87	-76.87	1.63	31.5	35.37

Таблица 2. Аддитивные постоянные для расчета высших и низших энтальпий сгорания (кДж/моль) алкиладамантанов

Таблица 3. Результаты расчета высших энтальпий сгорания производных адамантанов и некоторых углеводородных горючих при 298.15 К

		-∆ _с Н ^в (С _л кДж/мо	Н _{<i>m</i>}), оль		
Вещество, <i>М</i> , г/моль	Расчетная формула	эксперимент	расчет	∆, кДж/моль	Δ, %
Адамантан, С ₁₀ Н ₁₆ , кр., 136.23	$10\Delta_{\rm c}H^{\rm B}({\rm C}) + 16\Delta_{\rm c}H^{\rm B}({\rm H}) + 3E_6$	6029.2 [13]	6018.2	11.0	0.18
		6032.3 [12]		12.0	0.20
		6032.3 [12]		14.1	0.23
		6033.1 [14]		14.9	0.25
		6033.4 [12]		15.2	0.25
		6024.5 [15]		6.3	0.10
1-Метиладамантан, С ₁₁ Н ₁₈ , кр., 150.26	$11\Delta_{\rm c}H^{\rm B}({\rm C}) + 18\Delta_{\rm c}H^{\rm B}({\rm H}) + 3E_6$	6663.8 [13]	6674.2	10.4	0.15
		6658.4 [11]		15.8	0.24
2-Метиладамантан, С ₁₁ Н ₁₈ , кр., 150.26	$11\Delta_{\rm c}H^{\rm B}({\rm C}) + 18\Delta_{\rm c}H^{\rm B}({\rm H}) + 3E_6$	6684.3 [13]	6674.2	10.1	0.15
		6676.4 [11]		2.2	0.03
2,2-Диметиладамантан, С ₁₂ Н ₂₀ , кр., 164.29	$12\Delta_{\rm c}H^{\rm B}({\rm C})+20\Delta_{\rm c}H^{\rm B}({\rm H})+3E_6$	7324.1 [11]	7330.1	6.0	0.08
1,3-Диметиладамантан, С ₁₂ Н ₂₀ , ж., 164.29	$12\Delta_{\rm c}H^{\rm B}({\rm C})+20\Delta_{\rm c}H^{\rm B}({\rm H})+3E_6$	7293.9 [11]	7330.1	36.2	0.50
		7317.7 [15]		12.4	0.17
1-Этиладамантан, С ₁₂ Н ₂₀ , ж., 164.29	$12\Delta_{\rm c}H^{\rm B}({\rm C})+20\Delta_{\rm c}H^{\rm B}({\rm H})+3E_6$	7334.7 [16]	7330.1	4.6	0.06
1,3,5-Триметиладамантан, С ₁₃ Н ₂₂ , ж., 178.31	$13\Delta_{\rm c}H^{\rm B}({\rm C}) + 22\Delta_{\rm c}H^{\rm B}({\rm H}) + 3E_6$	7927.4 [11]	7986.1	58.7	0.74
		7952.6 [16]		33.5	0.42
1,3,5,7-Тетраметиладамантан, С ₁₄ Н ₂₄ , кр., 192.34	$14\Delta_{\rm c}H^{\rm B}({\rm C}) + 24\Delta_{\rm c}H^{\rm B}({\rm H}) + 3E_6$	8560.5 [11]	8642.0	81.5	0.95
		8577.0 [13]			
1,1'-Диадамантан, С ₂₀ Н ₃₀ , кр., 270.45	$20\Delta_{\rm c}H^{\rm B}({\rm C}) + 30\Delta_{\rm c}H^{\rm B}({\rm H}) + 6E_6$	11801.3 [17]	11813.1	11.8	0.10
Синтин, С ₁₀ Н ₁₆ , ж., 136.23	$10\Delta_{\rm c}H^{\rm B}({\rm C}) + 16\Delta_{\rm c}H^{\rm B}({\rm H}) + 3E_3$	6353.7 [18]	6352.3	1.4	0.02
Антрацен, С ₁₄ Н ₁₀ , кр., 178.23	$14\Delta_{\rm c}H^{\rm B}({\rm C}) + 10\Delta_{\rm c}H^{\rm B}({\rm H}) + 3E_6$	7061.0 [19]	7066.8	5.8	0.08
Cl	реднее:			18.2	0.25

ся экспериментальные величины свойств, с целью верификации аддитивной методики и применимости ее для соединений – производных адамантана. Результаты расчета представлены в табл. 3.

Среднее расхождение рассчитанных и экспериментальных величин энтальпий сгорания составило ~0.25%, что следует считать удовлетворительным результатом для простой процедуры вычисления и свидетельствует о применимости уравнения (2) для прогнозирования энтальпий сгорания углеводородов.

С целью исследования зависимости энтальпий сгорания производных адамантана от состава заместителей по разработанной аддитивной схеме

Таблица	4.	Прогнозирование	низших	энтальпий	сгорания	замещенных	адамантана	$C_n H_m$	в конденсированном
состоянии	и (ј	расчет)							

Вещество, М, г/моль	$-\Delta_{c}H^{H}(C_{n}H_{m}),$ кДж/моль	$-\Delta_{c}H^{H}(C_{n}H_{m}),$ МДж/кг	$V_{ m m},$ см ³ /моль	<i>d</i> , г/см ³	–∆ _с <i>Н</i> ^н (С _{<i>n</i>} H _{<i>m</i>}), МДж/дм ³
<i>н</i> -Пропиладамантан, С ₁₃ Н ₂₂ , 178.31	7507.09	42.07	181.2	0.984	41.40
1,3-Дипропиладамантан, С ₁₆ Н ₂₈ , 220.39	9337.94	42.37	229.8	0.959	40.63
<i>н</i> -Бутиладамантан,С ₁₄ Н ₂₄ , 192.34	8114.04	42.19	197.4	0.974	41.1
Виниладамантан, С ₁₂ Н ₁₈ , 162.27	6761.43	41.67	156.9	1.034	43.09
1,3-Дивиниладамантан, С ₁₄ Н ₂₀ , 188.31	7856.62	41.72	181.2	1.039	43.35
Аллиладамантан, С ₁₃ Н ₂₀ , 176.30	7373.38	41.82	173.1	1.018	42.6
1-Циклопропиладамантан, С ₁₃ Н ₂₀ , 176.30	7402.58	41.99	171.3	1.029	43.22
1,3-Дициклопропиладамантан, C ₁₆ H ₂₄ , 216.36	8994.92	41.57	209.9	1.031	42.84
Циклогексиладаманатан, С ₁₆ Н ₂₆ , 218.39	9127.06	41.79	209.1	1.044	43.66
1-Фениладаманатан, С ₁₆ Н ₂₀ , 212.33	8585.05	40.43	190.4	1.115	45.08
1,3-Дифениладаманатан, С ₂₂ Н ₂₄ , 288.43	11503.86	39.88	248.2	1.162	46.34
1,3,5-Трифениладамантан, С ₂₈ Н ₂₈ , 364.52	14422.67	39.57	306.1	1.190	47.12
1,3,5-Триадамантилбензол, С ₃₆ Н ₄₈ , 480.77	19594.14	40.76	390.0	1.232	50.24
1,1'-Диадамантан, С ₂₀ Н ₃₀ , 270.45	11153.1	41.24	232.4	1.164	47.99
Диадамантилметан, C ₂₁ H ₃₂ , 284.48	11765.05	41.36	248.6	1.144	47.33

получены прогнозные значения низших молярных энтальпий сгорания ряда алкиладамантанов, диалкил- и триалкиладамантанов, циклопропиладамантанов, фениладамантанов (табл. 4), о синтезе многих из которых сообщалось в [4, 8, 9], однако для которых до сих пор отсутствуют экспериментальные величины этих свойств.

Объемные энтальпии сгорания производных адамантана вычислены по соотношению:

$$\Delta_{c}H^{H}(C_{n}H_{m}), MДж/дм^{3} =$$

$$= \frac{\Delta_{c}H^{H}(C_{n}H_{m}), MДж/моль}{V_{m}(C_{n}H_{m}), дм^{3}/моль}$$
(4)

Для расчета молярных объемов углеводородов $V_m(C_nH_m)$, см³/моль использовалось уравнение [7]:

$$V_m(\mathbf{C}_n\mathbf{H}_m) = nV_m(\mathbf{C}) + mV_m(\mathbf{H}) + \sum n_iV_i + n_{\text{бенз}} \cdot V_{\text{бенз}}, \quad (5)$$

где $V_m(C)$ и $V_m(H)$ – молярные объемы атомов C и H, V_i – молярный объем циклов разных размеров $(i = 2-6), n_i$ – число циклов, V_{6eH3}, n_{6eH} – соответствующие величины для бензольных фрагментов.

С учетом полученных в [7] величин численных значений постоянных, для определения молярных

НЕФТЕХИМИЯ том 62 № 3 2022

объемов углеводородов при 293 К со средней погрешностью ~0.9% можно воспользоваться уравнением:

$$V_m(C_nH_m) = n(-16.62) + m6.41 + n_2 24.74 + n_3 22.89 + n_4 20.00 + n_5 15.17 + n_6 12.08 + n_{56H3} 91.90.$$
(6)

Физическая интерпретация численных значений постоянных уравнения 6, особенно $V_m(C)$, затруднительна, тем не менее все постоянные V_i имеют положительные значения, в отличие от методики Ярового [27], разработанной ранее для расчета молярных объемов алканов (для ряда фрагментов $V_m(C_i-C_j)$ в [27] были получены отрицательные величины).

Рассчитанные массовые и объемные низшие энтальпии сгорания производных адамантана, приведенные в табл. 4, позволяют сделать несколько практических выводов для оценки перспектив их использования в качестве горючих реактивных двигателей.

Для наглядности сопоставление массовых и объемных низших энтальпий сгорания горючих приведено на рис. 2.

Из результатов, приведенных в табл. 1, 4 и рис. 2 следует, что массовые энтальпии сгорания



Рис. 2. Взаимосвязь энтальпий сгорания углеводородных горючих: • –адамантан и его производные; • – углеводородные горючие.

адамантановых углеводородов относительно мало зависят от структур молекул и в среднем составляют ~41.5 МДж/кг. Это выше масовой энергоемкости таких эффективных горючих, как антрацен (39.98 МДж/кг) и ДАМСТ (ди-2-метилстирол) (40.19 МДж/кг) [1].

Адамантановые углеводороды в конденсированных фазах, как правило, имеют плотность $d_{20} \ge (0.9-1.0)$ кг/дм³, поэтому их объемная энергоемкость достаточно велика и по нашим оценкам (табл. 1, 4) лежит в пределах 39–50 МДж/дм³, что превышает объемную энергоемкость таких горючих как синтин (37.7 МДж/дм³) и Т-6 (36.3 МДж/дм³) [1].

Таким образом, по важнейшим физико-техническим характеристикам – массовой и объемной энергии сгорания – углеводородные замещенные адамантана сопоставимы или превосходят соответствующие параметры известных эффективных углеводородных горючих.

Углеводородные горючие не обладают одновременно высокими значениями массовой и объемной энергоемкости (рис. 2). Объяснение этого факта не представляется нам простым. Вероятно, тактико-технические характеристики систем, использующих горючие, должны определять, какой из параметров ($\Delta_c H(T)$ МДж/кг или $\Delta_c H(T)$ МДж/дм³) является более значимым.

Возможность практического использования в качестве реактивных горючих производных адамантана должна определяться также с учетом других физико-технических свойств – температур и энтальпий фазовых переходов, давлений насыщенного пара, теплоемкостей, температур воспламенения и т.д. [1]. Несомненно важна и экономическая эффективность их промышленного синтеза [3].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Адамантановые углеводороды обладают достаточно высокими значениями массовой и объемной энергоемкостей, что позволяет считать их потенципльно возможными горючими реактивных двигателей. Наиболее перспективными для детального исследования в качестве реактивных горючих можно считать 1,3,5-триалкиладамантан, 1,1'-диадамантан, 1,3,5-трифениладамантан и 1,3,5-триадамантилбензол.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнялась в рамках задания 2.1.1 ГПНИ «Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биооргхимия» (2021–2025 гг.)

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Кабо Геннадий Яковлевич, д.х.н., проф.

Казарина Жанна Александровна, студентка

Степурко Елена Николаевна, к.х.н., ORCID: https://orcid.org/0000-0001-6341-5957

Блохин Андрей Викторович, д.х.н., проф., ORCID: https://orcid.org/0000-0003-4778-5872

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Бакулин В.Н., Дубовкин Н.Ф., Котова В.Н., Сорокин В.А., Францкевич В.П., Яновский Л.С. Энергоемкие горючие для авиационных и ракетных двигателей. М.: Физматлит, 2009. 400 с.
- 2. *Азов В., Воронцов Д*. Последний бой углеводородов? // Новости космонавтики. 2008. Т. 18. № 2 (30). С. 44–46.
- 3. Григорьев А.А. Синтетические углеводородные ракетные горючие (пути снижение стоимости синтина) // Катализ и нефтехимия. 2005. № 13. С. 44–52.
- 4. *Багрий Е.И.* Адамантаны: получение, свойства, применение. М.: Наука, 1989. 264 с.
- Xie J., Shi Ch., Zhao Y., Pan L., Zhang X., Zou Ji-Jun. Synthesis and comprehensive fuel properties of monosubstituted alkyl adamantanes for advanced aerospace propulsion // Fuel Processing Technology. 2021. V. 218. P. 106842. https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2021.106842
- Harrison K.W., Rosenkoetter K.E., Harvey B.G. High density alkyl diamondoid fuels synthesized by catalytic cracking of alkanes in the presence of adamantane// Energy Fuels. 2018. V. 32. P. 7786–7791. https://doi. org/10.1021/acs.energyfuels.8b00792
- Кабо Г.Я., Кабо Л.А., Карпушенкова Л.С., Блохин А.В. Энергоемкость углеводородов в жидком и твердом состояниях // Тонкие химические технологии. 2021. Т. 16. № 4. С. 273–286. https://doi.org/10.32362/2410-6593-2021-16-4-273-286
- Севастьянова В.В., Краюшкин М.М., Юрченко А.Г. Успехи химии адамантана // Успехи химии. 1970. Т. 39. № 10. С. 1721–1749. https://doi.org/10.1070/ RC1970v039n10ABEH002045
- Баранов Н.И., Сафир Р.Е., Багрий Е.И., Боженко К.В., Чередниченко А.Г. Каталитическоеалкилированиеадамантана пропиленом: квантово-химические расчеты и данные эксперимента // Нефтехимия. 2020. Т. 60. № 5. С. 644–653. https://doi.org/10.31857/ S0028242120050044 [Baranov N.I., Safir R.E., Bagrii E.I., Bozhenko K.V., Cherednichenko A.G. Catalytic alkylation of adamantane with propylene: quantum-chemical calculations and experimental data // Petrol. Chemistry. 2020. V. 60. P. 1033–1042. https://doi. org/10.1134/S0965544120090042].
- 10. Butler R.S., Carson A.S., Laye P.G., Steele W.V. The enthalpy of formation of adamantine // J. Chem. Thermodyn. 1971. V. 3. № 2. P. 277–270
- Steele W.V., Watt I. The standard enthalpies of formation of adamantanoid compounds. 4. Methyladamantanes // J. Chem. Thermodyn. 1977. V. 9. № 9. P. 843–849.

- Bazyleva A.B. Blokhin A.V., Kabo G.J., Charapennikau M.B., Emel'yanenko V.N., Verevkin S.P., Diky V. Thermodynamic Properties of Adamantane Revisited // J. Phys. Chem. B. 2011. V. 115. № 33. P. 10064–10072. https://doi.org/10.1021/jp204792b
- Clark T., Knox T.M., McKervey A., Mackle H. Rooney J.J. Thermochemistry of bridged-ring substances. Enthalpies of formation of some diamondoid hydrocarbons and of perhydroquinacene. Comparisons with data from empirical force field calculations // J. Am. Chem. Soc. 1979. V. 101. P. 2404–2410. https://doi.org/10.1002/ chin.197932107
- Boyd R.H., Sanwal S.N., Shary-Tehrany S., McNally D. Thermochemistry, thermodynamic functions, and molecular structures of some cyclic hydrocarbons // J. Phys. Chem. 1971. V. 74. № 9. P. 1264–1271.
- Westrum E.F., Mansson M., Rapport N. Enthalpies of formation of globular molecules. I. Adamantane and hexamethylenetetramine// J. Am. Chem. Soc. 1970. V. 92. № 25. P. 7296–7299.
- Melkhanova S.V., Pimenova S.M., Kolesov V.P., Pimerzin A.A., Sarkisova V.S. The standard molar enthalpies of formation of some alkyladamantanes // J. Am. Chem. Soc. 2000. V. 32. P. 1311–1317. https://doi.org/10.1006/ jcht.2000.0691
- Karpushenkava L.S., Kabo G.J., Bazyleva A.B., Blokhin A.V., Kabo A.G., Zaitsau D.H., Pimerzin A.A., Sarkisova V.S. Thermodynamic properties of 1,1'-biadamantane // ThermochimicaActa. 2007. V. 459. № 1-2. P. 104-110. https://doi.org/10.1016/j. tca.2007.03.018
- Pimenova S.M., Kozina M.P., Kolesov V.P. The enthalpies of combustion and formation of *cis*- and *trans*-1-methyl-1,2-dicyclopropylcyclopropane // Thermochimica Acta. 1993. V. 221. P. 139–141. https://doi.org/10.1016/0040-6031(93)80531-e
- 19. Chemistry Webbook/ webbook.nist.gov/chemistry
- Clark T., Knox T.M., Mackle H., McKervey A. Orderdisorder transitions in substituted adamantanes // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1. 1977. V. 73. P. 1224– 1231. https://doi.org/10.1039/F19777301224
- Domalski E.S., Hearing E.D. Heat capacities and entropies of organic compounds in the condensed phase. Vol. III // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1996. V. 25. № 1. P. 1. https://doi.org/10.1063/1.555985
- Kabo G.J., Blokhin A.V., Charapennikau M.B., Kabo A.G., Sevruk V.M. Thermodynamic properties of adamantane and the energy states of molecules in plastic crystals for some cage hydrocarbons// Thermochimica Acta. 2000. V. 345. № 2. P. 125–133. https://doi.org/10.1016/S0040-6031(99)00393-7

КАБО и др.

- Arntz H., Schneider G. Calorimetric investigations of plastic crystals at low temperatures and high pressures with differential scanning calorimetry // Faraday Discuss. Chem. Soc. 1980. V. 69. P. 139–145. https:// doi.org/10.1039/DC9806900139
- 24. Varushchenko R.M., Druzhinina A.I., Senyavin V.M., Sarkisova V.S. The low-temperature heat capacities, phase transitions and thermodynamic properties of 1,3-dimethyladamantane and 1-ethyladamantane // J. of Chem. Thermodynamics. 2005. V. 37. № 2. P. 141–151. https://doi.org/10.1016/j.jct.2004.06.009
- 25. *Блохин А.В.* Энергетические состояния молекул в пластических кристаллах органических веществ //

Химические проблемы создания новых материалов и технологий: сб. ст. Под ред. О.А. Ивашкевича. Минск. 2003. № 2. С. 200–229.

- 26. Kabo G.J., Blokhin A.V., Paulechka E., Roganov G.N., Frenkel M., Yursha I.A., Diky V., Zaitsau Dz., Bazyleva A., Simirsky V.V., Karpushenkava L.S., Sevruk V.M. Thermodynamic properties of organic substances: Experiment, modeling, and technological applications // J. Chem. Thermodyn. 2019. V. 131. P. 225–246. https:// doi.org/10.1016/j.jet.2018.10.025
- 27. Яровой С.С. Методы расчета физико-химических свойств углеводородов. М.: Химия, 1978. 256 с.

364

УДК 665.61.035.6

РАЗРУШЕНИЕ ВОДОНЕФТЯНОЙ ЭМУЛЬСИИ ПРИ СОВМЕСТНОМ ВОЗДЕЙСТВИИ НИЗКОЧАСТОТНОГО АКУСТИЧЕСКОГО ПОЛЯ И ДЕЭМУЛЬГАТОРА

© 2022 г. Ю. В. Лоскутова^{1,*}, Н. В. Юдина¹

¹ Институт химии нефти СО РАН, г. Томск, 634055 Россия *E-mail: reoloil@ipc.tsc.ru

> Поступила в редакцию 11 декабря 2020 г. После доработки 29 июня 2021 г. Принята к публикации 23 марта 2022 г.

Изучено влияние совместного воздействия низкочастотной акустической обработки, деэмульгатора (ДЭ) и температурного фактора на устойчивость водонефтяных эмульсий нефтей с различным содержанием смол, асфальтенов и парафиновых углеводородов. Показано, что эффективность действия ДЭ на эмульсии возрастает после акустической обработки, ускоряющей процесс коалесценции и выделения свободной водной фазы. Предварительная обработка эмульсии физическим полем облегчает миграцию ДЭ к поверхности межфазных слоев и разрыхляет бронирующие оболочки вокруг капель воды, формируя новые дисперсные структуры за счет перераспределение нефтяных компонентов. По результатам ИК-спектроскопии определено, что молекулы смол в эмульсии в большей степени подвержены акустическому воздействию, чем молекулы асфальтенов, что вызывает изменение их структурно-группового состава.

Ключевые слова: эмульсии, низкочастотная акустическая обработка, деэмульгатор, устойчивость, смолы, асфальтены

DOI: 10.31857/S0028242122030054, EDN: IEAMKJ

Одной из серьезных проблем, с которой часто сталкиваются при добыче, транспорте и переработке нефти, является присутствие в ней эмульгированной воды, вызывающей ряд таких затруднений, как снижение давления и ограничение производительности трубопровода, неисправность насосов, отравление катализаторов на нефтеперерабатывающих заводах и т.д. Внедрение технологий кислотного гидроразрыва пласта и физико-химических методов повышения нефтеотдачи привело к возникновению проблем, связанных с повышенной стабильностью и более высокой электропроводностью сформировавшихся водонефтяных эмульсий [1–3].

Формирование, стабилизация эмульсий, их устойчивость и структурно-механические свойства определяются закономерностями конкурирующей адсорбции на каплях воды различных эмульгирующих веществ в нефти. К веществам с ярко выраженными поверхностно-активными свойствами относятся нафтеновые и жирные кислоты, а также смолы, находящиеся вместе с асфальтенами в ассоциативном состоянии. Асфальтены сами по себе обладают слабыми поверхностно-активными свойствами, но, адсорбируясь на границе раздела фаз, образуют на каплях воды оболочки с высокой структурной вязкостью, понижают межфазное натяжение, а, следовательно, уменьшают свободную энергию системы, повышают ее устойчивость и препятствуют коалесценции.

Процесс формирования эмульсий определяется составом и содержанием основных эмульгирующих компонентов в нефтях. Многие авторы считают, что стабилизация водонефтяных эмульсий зависит от процентного содержания асфальтенов, поэтому при деасфальтизации нефти не происходит образования стойких эмульсий [4–9]. Известно, что асфальтены обладают наибольшей эмульгирующей способностью в коллоидно-дисперсном состоянии [10, 11]. Асфальтеновые агрегаты стерически стабилизируются сольватирующими оболочками из молекул смол, а соотношение асфальтенов и смол в нефтяной фазе определяет тип сформировавшейся межфазной поверхности в эмульсии.

Увеличение обводненности добываемой нефти также существенным образом сказывается на себестоимости подготовки традиционными способами, что заставляет внедрять новые энергосберегающие технологии, т.к. трудно полностью разделить стабильные эмульсии на промысле, используя только технологию гравитационного осаждения, тепловые методы или обработку деэмульгаторами [12–14]. К новым энергосберегающим технологиям относится воздействие на нефть полями различной физической природы: обработка постоянным или переменным электромагнитным и магнитным полем, микроволновое излучение, радиационное воздействие, акустическими низкочастотным и высокочастотным полем [15–19].

Применение в нефтяной промышленности различных типов физических полей облегчает протекание процессов, приводящих как к увеличению, так и снижению степени упорядоченности нефтяной дисперсной структуры. Так, при воздействии электрическим полем на эмульсию типа «вода в нефти» коалесценция между водными глобулами будет значительно ускоряться за счет роста числа столкновений между ними, тем самым способствуя отделению дисперсной водной фазы от непрерывной нефтяной фазы [20–22].

Акустические поля с меньшим потреблением электроэнергии и стабильностью рабочих характеристик могут применяться при обработке обратных эмульсий типа «вода в нефти», т.к. позволяют разрушать межмолекулярные связи в агрегатах, образованных смолисто-асфальтеновыми компонентами [23]. При низкочастотном акустическом воздействии на эмульсию «вода в нефти», в первую очередь, происходит разрушение бронирующей оболочки капли из-за ее циклического растяжения и ориентационной поляризации полярных компонентов нефти (асфальтенов, смол и др.) [17–18]. Однако механизм действия акустических полей изучен недостаточно. Время воздействия и диапазон частот зависят от физико-химических свойств нефтей и эмульсий [24–26]. Развиваемая турбулентность в акустических полях может привести как к дестабилизации эмульсии, так и к эмульгированию, что требует более глубокого изучения влияния воздействия низкочастотной акустической обработки (НАО) на поведение эмульсий разного состава.

Цель работы – исследование агрегативной устойчивости эмульсии «вода в нефти» при комплексной обработке, сочетающей низкочастотное воздействие с последующим вводом в нее высокоэффективного деэмульгатора (ДЭ).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования в работе были выбраны две нефти месторождений Иркутской области: Игнялинского (ИН) и Верхнечонского (ВЧН) месторождений. Физико-химическая характеристики и элементный состав нефтей приведены в табл. 1. Нефти являются легкими, малосмолистыми и парафинистыми с содержанием парафиновых углеводородов (ПУ) 2 и 3.6 мас. %. Нефть ВЧН характеризуется большим количеством смол и асфальтенов (Асф), а в составе нефти ИН выше содержание гетероатомов.

Устойчивые 50 мас. %-ные эмульсии готовили при перемешивании в течение 10 мин с дистиллированной водой на механической мешалке марки ПЭ-0118 мощностью 150 Вт и скоростью 1500 об/мин.

Акустическую обработку нефтей и эмульсий проводили на аналоге промышленно выпускаемого устройства ВЭМА-0.4 лабораторной установке ВЛ-1 в течение 5 и 10 мин при комнатной температуре на частоте основного воздействия 50 Гц и при ускорении рабочего органа-активатора до 100 g [27]. После НАО в эмульсии вводили в концентрации 120 г/т нефти промышленный ДЭ марки ТНД-А, представляющий собой смесь модифицированного алкоксилата и блок-сополимеров оксидов этилена и пропилена в органическом растворителе и метаноле. Подбор высокоэффективного ДЭ, условий его ввода в водонефтяную эмульсию (концентрация и температура), при которой наблюдалось максимально быстрое расслоение, проводили на основании предварительных лабораторных исследований.

РАЗРУШЕНИЕ ВОДОНЕФТЯНОЙ ЭМУЛЬСИИ

Объекты	o ²⁰ KE/M ³	<i>Т</i> ₃ , °С	Содержание, мас. %.			Содержание, мас. %					
	p, k i/M		ПУ	смолы	асфальтены	С	Н	Ν	S	0	
ИН	844	-56.0	2.0	7.9	0.1	85.1	12.2	0.2	1.2	1.4	
ВЧН	874	-49.3	3.6	19.8	1.3	86.8	12.4	0.2	0.4	0.2	

Таблица 1. Физико-химические характеристики и элементный состав исследуемых нефтей

Динамику выделения водной фазы фиксировали методом «bottle test» через 15 мин в течение 1 ч при температуре 20 и 50°С. Объемную долю (ϕ , %) отделившейся воды рассчитывали, исходя из объема выделившейся водной фазы (V_s), по формуле: $\phi = V_s/V_p$ где V_t – общий объем воды в эмульсии. Удельную поверхность (S_{ya}) водных глобул определяли по формуле: $S_{ya} = S_{M\phi}/V$, где $S_{M\phi}$ – межфазная поверхность, приходящаяся на единицу объема Vдисперсной фазы (M^2/M^3). Ошибка эксперимента в данной методике не превышает 10%.

Дисперсность водонефтяных эмульсий оценивали методом оптической микроскопии с помощью микроскопа AxioLab A1 (Carl Zeiss), оснащенного цифровой камерой Axiocam ERc 5s. Для анализа дисперности применяли 400-кратное увеличение при среднем значении выборки из 30–50 капель каждого размера.

Выделение асфальтенов осуществляли «холодным» способом Гольде по ГОСТ 11858; смолы и парафины определяли методом колоночной жидкостной адсорбционной хроматографии по ГОСТ 11851-2018.

Относительное содержание структурных фрагментов в выделенных смолисто-асфальтеновых компонентах определяли по данным ИК-спектроскопии. Спектры регистрировали на FTIR-спектрометре NICOLET 5700 с использованием пластин из КВг в соотношении 1:300 в области 400– 4000 см⁻¹. Обработку спектров и определение оптической плотности проводили с помощью программного обеспечения OMNIC 7.2 Thermo Nicolet Corporation.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследуемые нефти ИН и ВЧН формируют с водой устойчивые к расслоению эмульсии. Динамика выделения водной фазы (изменение доли выделившейся воды ф во времени) из эмульсий при введении ДЭ и после совместного воздействия НАО и ДЭ в течение 60 мин отстаивания приведена на рис. 1 и 2. После 15 мин отстаивания эмульсии



Рис. 1. Изменение доли выделившейся воды ф после отстаивания эмульсии нефти ИН при 20°С (а) и 50°С (б) после: *1* – ввода ДЭ; *2* – 5 мин действия НАО с ДЭ; *3* – 10 мин действия НАО с ДЭ.



Рис. 2. Изменение доли выделившейся воды φ после отстаивания эмульсии нефти ВЧН при 20°С (а) и 50°С (б) после: *I* – ввода ДЭ, *2* – 5 мин действия НАО с ДЭ, *3* – 10 мин действия НАО с ДЭ.

нефти ИН внешние воздействия не оказывают существенного влияния на долю выделившейся воды ($\phi \sim 0.05-0.2$). Далее более интенсивно процесс расслоения нефтяной и водной фазы протекает после совместного применения 5-минутной НАО и добавки ДЭ. Через 60 мин отстаивания при 20°С выделяется порядка 80 мас. % воды (рис. 1а). Повышение температуры до 50°С снижает эффективность процесса расслоения до 60 мас. % (рис. 1б).

Нефть ВЧН формирует стойкую водонефтяную эмульсию, начальный этап расслоения которой сдвигается в более поздний временной интервал (рис. 2). Поэтому в не зависимости от воздействия и температуры через 30 мин отстаивания из эмульсии выделяется порядка 10 мас. % водной фазы, а в последующие 30 мин наблюдается значительный прирост объема свободной воды ($\phi \sim 0.8$). Нагревание обработанной эмульсии практически не влияет на эффективность процесса деэмульсации.

Устойчивость водонефтяной эмульсии зависит как диаметра капель водной фазы, так и прочности адсорбционного слоя, формирующегося на поверхности капель из нефтяных ПАВ. Микроскопическим методом был проведен анализ размеров капель водной фазы исходных 50 мас. %-ных эмульсий ИН (рис. 3) и ВЧН (рис. 4), а также нефтяной фазы эмульсий после различных видов обработки и отстаивания при 20°С.

С увеличением времени акустической обработки от 5 до 10 мин наблюдается формирование более сложных неоднородных эмульсий, в составе дисперсной фазы которых присутствует значительное количество капель минимального размера: до 1.0 мкм для эмульсии ИН и 2.2 мкм для ВЧН (рис. 36, в и 46, в). При введении ДЭ в необработанные полем эмульсии в нефтяной фазе происходит формирование отдельных крупных капель воды, максимальный диаметр $d_{\rm max}$ которых не превышает 20 мкм для эмульсии ИН и 60 мкм для ВЧН (рис. 3г, 4г).

Известно, что ДЭ обладают высокой поверхностной активностью, это позволяет им вытеснять нефтяные ПАВ из межфазных слоев [28, 29]. После акустической обработки эмульсий с последующим вводом ДЭ количество капель большого диаметра в нефтяной фазе возрастает. Для эмульсии нефти ИП оптимальным временем обработки является 5 минут, что соответствует максимальному количеству выделившейся воды и появлению большого количества крупных капель в нефтяной фазе (рис. 1а, 3д). Число капель большого диаметра в эмульсии ВЧН увеличивается после 10-минутной обработки и добавки ДЭ. Обработка способствует интенсивной коалесценции капель и выделению наибольшего количества свободной воды (рис. 2а, б и 4е).

Для эмульсии ВЧН характерны бо́льшие размеры капель, чем эмульсии ИН. Однако эта эмульсия является более устойчивой за счет высокого содержания смол и асфальтенов в прочных бронирующих оболочках, затрудняющих коалесценцию капель.

РАЗРУШЕНИЕ ВОДОНЕФТЯНОЙ ЭМУЛЬСИИ



Рис. 3. Микрофотографии 50 мас. %-ной эмульсии нефти ИН после отстаивания в течение 1 ч при 20°С: а – без обработки; б – 5 мин НАО; в – 10 мин НАО; г – без НАО с ДЭ; д – 5 мин НАО с ДЭ; е – 10 мин НАО с ДЭ.



Рис. 4. Микрофотографии 50 мас.%-ной эмульси нефти ВЧН после отстаивания в течение 1 ч при 20°С: а – без обработки; б – 5 мин НАО; в – 10 мин НАО; г – без НАО с ДЭ; д – 5 мин НАО с ДЭ; е – 10 мин НАО с ДЭ.

Увеличение до 50°С температуры отстаивания эмульсии существенным образом не влияет на диаметр капель водной фазы, что связано с небольшим содержанием парафиновых углеводородов в исходных нефтях. Только в эмульсии ИН после 5-минутной НАО и добавки ДЭ максимальный диаметр капель возрастает в 4 раза, а для эмульсии ВЧН увеличивается всего в 2 раза после 10-минутной акустической обработки с последующим введением ДЭ.

НЕФТЕХИМИЯ том 62 № 3 2022

Расчет удельной поверхности S_{yd} капель воды в нефтяной фазе исследуемых эмульсий нефти ИН и ВЧН после отстаивания позволяет более четко оценить влияние обработки на процесс разрушения эмульсий (табл. 2). Чем больше S_{yd} , тем более стойкой является эмульсия. Капли с большой удельной поверхностью способны адсорбировать большее количество деэмульгатора. Минимальной величиной S_{yd} обладают капли воды в нефтяной фазе после пятиминутной НАО для эмульсии ИН и после

ЛОСКУТОВА, ЮДИНА

		Удельная поверхност	гь S _{уд} капель при разли	ичной температуре отс	таивания, 10 ⁻⁶ , м ² /м ³	
Образец эмульсии	ДЭ	И	Н	ВЧН		
•		20°C	50°C	20°C	50°C	
Истолися	без ДЭ	0.87	0.40	0.18	0.38	
исходная	с ДЭ	0.38	0.31	0.14	0.11	
5 your IIAO	без ДЭ	0.34	0.43	0.26	0.66	
3 мин пао	ДЭ	0.09	0.02	0.14	0.11	
10 мин НАО	без ДЭ	0.47	0.47	0.36	0.33	
	с ДЭ	0.25	0.19	0.08	0.07	

Таблица 2. Удельная поверхность S_{vn} капель воды в нефтяной фазе 50 мас. %-ных. эмульсий после отстаивания

Таблица 3. Содержание асфальтенов и смол в нефти ВЧН и 10 мас. %-ной эмульсии после НАО

Ofmanou	Содержание, мас. %					
Образец	асфальтены	смолы				
Нефть	1.3	10.2				
HAO	0.6	12.5				
10%-ная эмульсия	1.3	10.8				
НАО 10%-ной эмульсии	0.9	11.7				

пятиминутной НАО для эмульсии ВЧН с добавкой ДЭ.

Воздействие физическими полями на нефти и водонефтяные эмульсии на их основе приводит к изменению структурных характеристик основных нефтяных эмульгаторов, смолисто-асфальтеновых компонентов [30]. В нефти ВЧН и 10 мас. %-ной эмульсии (из-за низкого содержания асфальтенов в нефти ИН результаты не приводятся) при воздействии НАО происходит снижение количества асфальтеновых компонентов и рост смолистых (табл. 3). Это может быть связано с перераспределением между молекулами смол и асфальтенов за счет высвобождения окклюдированных смолистых компонентов, полициклических и парафиновых углеводородов из окружающих асфальтеновое ядро или глобулу воды сольватных оболочек.

В переменном электромагнитном поле низкой частоты, вследствие неоднородности электрических и магнитных свойств высокомолекулярных составляющих нефти, происходит сложный процесс взаимоперемещений молекул, что приводит к разрыву сольватных оболочек и образованию новых зародышей дисперсной фазы. При этом происходит перераспределение нефтяных компонентов с образованием новой коллоидно-дисперсной структуры.

Для подтверждения экспериментальных данных влияния НАО на химическую структуру нефтяных компонентов проведен анализ методом ИК-спектроскопии выделенных смол и асфальтенов. В спектрах смол и асфальтенов нефти и 10 мас. %-ной эмульсии ИН присутствует одинаковый набор характеристических полос поглощения (п.п.) в области 3000-700 см⁻¹. Наличие п.п. ароматических С-Н-связей в виде триплета с максимумами на 870, 820 и 750 см⁻¹ свидетельствует о присутствии ароматических колец с разным числом заместителей и различным их положением. Карбонильные группы представлены в виде карбоксильных групп СООН– при п.п. 1700 см⁻¹, С=О-группы в амидах (п.п. 1650 см⁻¹). NH-группе аминов соответствует п.п. 2650 см⁻¹. Интенсивные п.п. при 2850 и 2920 см⁻¹ отвечают алифатическим СН₂- и СН₃-, а характеристическая п.п. при 3400 см⁻¹ соответствует ОН-группам [28].

В табл. 4 приведены данные структурно-группового состава смол и асфальтенов нефти и

	Смолы						Асфальтены					
Содержание структурных	нефть			10 мас. %-ная эмульсия			нефть			10 мас. %-ная эмульсия		
групп, о.е.	до HAO	5 мин НАО	10 мин НАО	до HAO	5 мин НАО	10 мин НАО	до HAO	5 мин НАО	10 мин НАО	до HAO	5 мин НАО	10 мин НАО
NH	0.09	0.10	0.08	0.11	0.07	0.08	_	0.08	0.10	0.10	0.08	0.10
C=O	0.22	0.22	0.23	0.29	0.10	0.08	0.19	0.15	0.17	0.27	0.10	0.15
C=C/C-H _{alk}	0.26	0.27	0.25	0.39	0.19	0.13	0.36	0.16	0.17	0.38	0.42	0.48
SO	0.30	0.29	0.27	0.35	0.17	0.14	0.22	0.18	0.17	0.34	0.28	0.32
CH ₂ +CH ₃	2.94	3.03	3.07	2.65	3.02	5.61	_	4.16	3.74	1.94	1.77	1.63

Таблица 4. Влияние НАО на структурно-групповой состав смол и асфальтенов, выделенных из 10 мас. %-ной эмульсии и нефти ИН

10 мас. %-ной эмульсии ИН при различном времени НАО. Акустическая обработка нефти ИН не приводит к изменению структурно-группового состава смол. что связано с их высокой стабильностью изза значительной поляризации и склонности к ассоциированию в физических полях [26]. В смолистых компонентах нефтяной фазы 10 мас. %-ной эмульсии наблюдается рост степени ароматичности и количества гетероатомных заместителей в сравнении со смолами исходной нефти. Перераспределение в эмульсии после 5 мин НАО нефтяных компонентов с образованием новой коллоидно-дисперсной структуры приводит к снижению количества гетероатомных заместителей и степени ароматичности смол. С увеличением времени НАО до 10 мин эта тенденция не только сохраняется, но и усиливается, а содержание алифатических фрагментов возрастает в 2 раза. Это объясняется тем, что акустическому воздействию в большей степени подвергаются смолистые компоненты, входящие во вновь сформированные межфазные слои глобул водной фазы, чем высокоассоциированные агрегаты смолистоасфальтеновых компонентов исходной нефти.

Молекулы асфальтенов нефти ИН в отличие от смол характеризуются более высокой степенью ароматичности и меньшим количеством гетероатомных заместителей. Акустическое воздействие на нефть вызывает изменение структурных характеристик асфальтенов: снижается степень ароматичности, количество гетероатомных и алкильных заместителей. Асфальтены из эмульсий в отличие от асфальтенов безводных нефтяных образцов характеризуются более высоким содержанием гетероатомных заместителей и меньшим количеством алкильных фрагментов, а содержание ароматических групп с С=С-связями остается без изменения. После НАО эмульсий в ИК-спектрах асфальтенов снижается интенсивность п.п. карбоксильных, сульфоксидных групп и алкильных заместителей.

Известно, что асфальтены, выделяемые из нефтяных объектов по принципу растворимости, представляют собой молекулы с различной массой, степенью агрегирования и структурой. Для образования крупных агрегатов им требуется большее количество алкильных заместителей, чтобы поддерживать баланс между склонностью колец к упаковке и стерическим отталкиванием молекул [32–34]. Ранее было показано [35], что НАО позволяет разрушить межмолекулярные связи в агрегатах асфальтенов, что приводит к уменьшению их молекулярной массы и изменению структурных характеристик.

Низкочастотное акустическое воздействие приводит к разрыву межмолекулярных связей в сольватном слое смолистых компонентов нефти, что способствует разрыхлению бронирующих оболочек водной фазы в эмульсиях. При этом НАО облегчает миграцию деэмульгатора к поверхности межфазных слоев и разрушает бронирующие оболочки вокруг капель воды, что ускоряет процесс коалесценции и выделения свободной водной фазы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Устойчивость водонефтяной эмульсии с незначительной долей асфальтеновых компонентов в составе нефтяной фазы определяется формирова-

нием вокруг капель воды бронирующих оболочек из смолистых компонентов, обладающих высокой поверхностной активностью.

После низкочастотной акустической обработки исследованных эмульсий основные изменения происходят в структурном составе смолистых компонентов, что приводит к снижению количества гетероатомных заместителей и степени ароматичности смол. Увеличение времени НАО эмульсий усиливает эту тенденцию.

Акустическое воздействие и ввод деэмульгатора в обработанную полем нефтяную среду приводит к полному или частичному разрушению эмульсии за счет разрыхления бронирующей оболочки дисперсной фазы до полного разрыва межмолекулярных связей между молекулами смол и асфальтенов и перераспределению нефтяных компонентов. Этот процесс приводит к ускорению миграции вводимого деэмульгатора к поверхности на границе раздела фаз вода-нефть и дальнейшей коалесценции капель воды вплоть до выделения свободной водной фазы.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук, финансируемого министерством науки и высшего образования Российской Федерации.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Лоскутова Юлия Владимировна, с.н.с., к.х.н., ORCID: https://orcid.org/0000-0001-7853-3024

Юдина Наталья Васильевна, зав. лабораторией реологии нефти ИХН СО РАН, вед. науч. сотр., к.т.н., ORCID: https://orcid.org/0000-0002-7380-6668

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Kilpatrick P.K.* Water-in-crude oil emulsion stabilization: review and unanswered questions // Energy & Fuels. 2012. V. 26. № 7. P. 4017–4026. https://doi.org/10.1021/ef3003262
- Wong S.F., Lim J.S., Do S.S. Crude oil emulsion: A review on formation, classification and stability of water-in-oil emulsions // Petrol. Sci. Eng. 2015. V. 135. P. 498–504. http://doi.org/10.1016/j.petrol.2015.10.006
- Малкин А.Я., Хаджиев С.Н. О реологии нефти (обзор) // Нефтехимия. 2016. Т. 56. № 4. С. 303– 314. https://doi.org/10.7868/S0028242116040109 [Malkin A.Ya., Khadjev S.N. Oil as an object of rheology (Review) // Petrol. Chemistry. 2019. V. 59. № 10. P. 1092–1107. https://doi.org/10.1134/ S0965544119100062].
- Moradi M., Alvarado V., Huzurbazar S. Effect of salinity on water-in-crude oil emulsion: evaluation through drop-size distribution proxy // Energy & Fuels. 2011.
 V. 25. № 1. P. 260–268. https://doi.org/10.1021/ ef101236h
- Mousavi M., Abdollahi T., Pahlavan F., Fini E.H. The influence of asphaltene-resin molecular interactions on the colloidal stability of crude oil // Fuel. 2016. V. 183. P. 262–271. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.06.100
- Shi Ch., Zhang L., Xie L., Xie L., Lu X., Liu Q., He J., Mantilla C.A., Van den berg F.G.A., Zeng H. Surface interaction of water-in-oil emulsion droplets with interfacially active asphaltenes // Langmuir. 2017. V. 33. № 5. P. 1265–1274. https://doi.org/10.1021/acs. langmuir.6b04265
- 7. Speight J.G. The chemical and physical structure of petroleum: effects on recovery operations // Petrol. Sci. Eng. 1999. V. 22. № 1–3. P. 3–15. https://doi. org/10.1016/S0920-4105(98)00051-5
- Spiecker M., Gawrys K.L., Trail C.B., Kilpatrick P.K. Effects of petroleum resins on asphaltene aggregation and water-in-oil emulsion formation // Colloid Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects. 2003. V. 220. № 1. P. 9–27. https://doi.org/10.1016/S0927-7757(03)00079-7
- 9. Небогина Н.А., Прозорова И.В., Савиных Ю.В., Юдина Н.В. Влияние природных поверхностно-активных веществ на стабилизацию водонефтяных эмульсий // Нефтехимия. 2010. Т. 50. № 2. С. 168– 173 [Nebogina N.A., Prozorova I.V., Savinykh Yu.V., Yudina N.V. The influence of natural surfactants on the stabilization of oil-water emulsions // Petrol. Chemistry. 2010. V. 50. P. 158–163. https://doi.org/10.1134/ S0965544110020131].
- Sullivan A.P., Zaki N.N., Sjöblom J., Kilpatrick P.K. The Stability of Water-in-Crude and Model Oil Emulsions //

Can. J. Chem. Eng. 2007. V. 85. № 6. P. 793–807. https:// doi.org/10.1002/cjce.5450850601

- Czarnecki J. Stabilization of Water in Crude Oil Emulsions. Part 2 // Energy & Fuels. 2009. V. 23. № 3. P. 1253–1257. https://doi.org/10.1021/ef800607u
- Forgiarini A.M., Marquez R., Salager J.-L. Formulation Improvements in the applications of surfactant–oil– water systems using the HLD_N approach with extended surfactant structure // Molecules. 2021. V. 26. № 12. P 3771–3780. https://doi.org/10.3390/molecules26123771
- Angle C.W. Chemical demulsification of stable crude oil and bitumen emulsions in petroleum recovery // A Review. In Encyclopedic Handbook of Emulsion Technology; Sjoblom, J., Ed.; Marcel Dekker: New York, 2001. P. 541–594.
- 14. *Myers D*. Surfactant science and technology. 4th ed., A John Wiley & Sons, Inc. Publication, 2006. 380 p.
- Holtze Ch., Sivaramakrishnan R., Antonietti M., Tsuwi J., Kremer F., Krame K.D. The microwave absorption of emulsions containing aqueous micro- and nanodroplets: A means to optimize microwave heating // Journal of Colloid and Interface Science. 2006. V. 302. P. 651–657. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2006.07.020.
- Mhatre S., Simon S., Sjöblom J., Xu Z. Demulsifier assisted film thinning and coalescence in crude oil emulsions under DC electric fields. // Chem. Eng. Res. Des. 2018. V. 134. P. 117–129. htts://doi.org/10.1016/j. cherd.2018.04.001
- Hazrati N., Beigi A.A.M., Abdouss M. Demulsification of water in crude oil emulsion using long chain imidazolium ionic liquids and optimization of parameters// Fuel. 2018. V. 229. P. 126–134. https://doi.org/10.1016/j. fuel.2018.05.010
- Sjoblom J., Mhatre S., Simon S., Skartlien R., Sørland G. Emulsions in external electric fields // Advances in Colloid and Interface Science. 2021. V. 294. I. 102455. https://doi.org/10.1016/j.cis.2021.102455
- Martínez-Palou R., Cerón-Camacho R., Chávez B., Vallejo A.A., Villanueva-Negrete D., Castellanos J., Karamath J., Reyes J., Aburto J. Demulsification of heavy crude oil-in-water emulsions: A comparative study between microwave and thermal heating // Fuel. 2013. V. 113. P. 407–414. https://doi.org/10.1016/j. fuel.2013.05.094
- Taolti S., Yiyang Z., Lu W., Sun T., Zhang L., Wang Y., Zhao S., Peng B., Li M., Jiayong Y. Influence of Demulsifiers of different structures on interfacial dilational properties of an oil-water interface containing surface-active fractions from crude oil // J. Colloid Interfact Science. 2002. V. 255. P. 241–247. https://doi. org/10.1006/jcis.2002.8661

- Aske N., Kallevik H., Sjöblom J. Water-in-crude oil emulsion stability studied by critical electric field measurements. Correlation to physico-chemical parameters and near-infrared spectroscopy // Petrol. Sci. Eng. 2002. V. 36. P. 1–17. https://doi.org/10.1016/S0920-4105(02)00247-4
- 22. Saad M.A., Kamil M., Abdurahman N.H., Yunus R.M., Awad O.I. An Overview of recent advances in state-ofthe-art techniques in the demulsification of crude oil emulsions // Processes. 2019. V. 7. № 7. P. 470. https:// doi.org/10.3390/pr7070470
- Kakhki A.N., Farsi M., Rahimpour M.R. Effect of current frequency on crude oil dehydration in an industrial electrostatic coalescer // J. Taiwan Institute of Chem. Eng. 2016. V. 67. P. 1–10. https://doi.org/10.1016%2Fj. jtice.2016.06.021
- Antes F.G., Diehl L.O., Pereira J.S.F., Guimarães R.C.L., Guarnieri R.A., Ferreira B.M.S., Flores E.M.M. Effect of ultrasonic frequency on separation of water from heavy crude oil emulsion using ultrasonic baths // Ultrasonics Sonochemistry. 2017. V. 35. P. 541–546. https://doi. org/10.1016/j.ultsonch.2016.03.031
- Guoxiang Y, Xiaoping L., Fei P, Ye G., Lü X., Peng F, Han P., Shen X. Pretreatment of crude oil by ultrasonicelectric united desalting and dewatering // Chin. J. Chem. Eng. 2008. V. 16. P. 564–569. https://doi.org/10.1016/ S1004-9541(08)60122-6
- Loskutova Yu.V., Yudina N.V. Effect of the conditions of low-frequency acoustic treatment on the stability of oilwater emulsions of oil from the ignyalinskoye deposit // Chemistry for Sustainable Development. 2020. V. 28. P. 256–262. https://doi.org/10.15372/CSD2020228
- Данекер В.А. Расчет и конструирование электромагнитных преобразователей для активации жидких систем: Учебно-методическое пособие. Томский политехнический университет. Томск: ТПУ, 2018. 102 с.
- Петрова Л.М., Аббакумова Н.А., Фосс Т.Р., Романов Г.В. Структурные особенности фракций асфальтенов и нефтяных смол // Нефтехимия. 2011. Т. 51. № 4. С. 262–266. [Petrova L.M., Abbakumova N.A., Foss T.R., Romanov G.V. Structural features of asphaltene and petroleum resin fractions // Petrol. Chemistry. 2011. V. 51. № 4. Р. 252–266. https://doi. org/10.1134/S0965544111040062].
- Al-Sabagh A.M., Noor El-Din M.R., Morsi R.E., Elsabee M.Z. Demulsification efficiency of some novel styrene/maleic anhydride ester copolymersym // J. Applied Polymer Science. 2008. V. 108. № 4. P. 2301– 2311. https://doi.org/10.1002/app.27124
- 30. *Djuve J., Yang X., Fjellanger I.J., Sjöblom J., Pelizzetti E.* Chemical destabilization of crude oil based emulsions

373

and asphaltene stabilized emulsions // Colloid & Polym. Sci. 2001. V. 279. № 3. P. 232–239. https://doi. org/10.1007/s003960000413

- 31. *Morozova A.V., Volkova G.I.* Effect of the petroleum risen structure on the properties of a petroleum-like system // Petrol. Chemistry. 2019. V. 59. № 10. P. 1153–1160. https://doi.org/10.15372/CSD20202570
- 32. Sharma A., Groenzin H., Tomita A., Mullins O.C. Probing Order in Asphaltenes and Aromatic Ring Systems by HRTEM // Energy & Fuels. 2002. V. 16. № 2. P. 490– 496. https://doi.org/10.1021/ef010240f
- 33. *Ok S., Mal T.* NMR spectroscopy analysis of asphaltenes // Energy & Fuels. 2019. V. 33. № 11. P. 10391. https://doi. org/10.1021/acs.energyfuels.9b02240
- 34. Acevedo, S., Guzman K., Ocanto O. Determination of the number average molecular mass of asphaltenes (Mn) using their soluble A2 fraction and the vapor pressure osmometry (VPO) technique // Energy & Fuels. 2010. V. 24. № 3. P. 1809–1813. https://doi.org/10.1021/ef9012714
- 35. Лоскутова Ю.В., Юдина Н.В., Данекер В.А. Влияние низкочастотного акустического поля и полимерной присадки на структурно-механические параметры нефти // Изв. Вузов. Химия и химическая технология. 2019. Т. 62. № 1. С. 70–77. https://doi.org/10.6060/ ivkkt.20196201.5766

УДК 544.34, 544.43

О РАВНОВЕСНОМ СОСТАВЕ ПРОДУКТОВ В НЕКАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ КОНВЕРСИИ УГЛЕВОДОРОДОВ

© 2022 г. В. И. Савченко^{1,2}, Я. С. Зимин^{1,2,*}, Э. Бузилло³, А.В. Никитин^{1,2}, И. В. Седов^{1,2}, В. С. Арутюнов^{1,2}

 ¹ Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка Московской обл., 142432 Россия
 ² Федеральный исследовательский центр химической физики РАН, г. Москва, 119991 Россия
 ³ Российский государственный университет нефти и газа (Национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина, г. Москва, 119991 Россия
 *E-mail: iaroslaw.zimin@gmail.com

> Поступила в редакцию 8 февраля 2022 г. После доработки 10 марта 2022 г. Принята к публикации 4 апреля 2022 г.

Проведен анализ кинетических закономерностей достижения равновесного состава продуктов в некаталитических процессах парциального окисления, паровой и углекислотной конверсии углеводородов в характерной для этих процессов области температур 1400–1800 К. Необходимость такого анализа вызвана быстро расширяющимся объемом использования природного газа в качестве химического сырья и повышением внимания к экологическим проблемам, в частности, требованию снижения эмиссии CO_2 или его частичной утилизации. Важную роль в приближении к равновесному составу продуктов в указанных процессах играют прямая и обратная реакции водяного газа (WGSR). Анализ показал, что элементарные реакции, характерные для прямой и обратной реакций WGSR, начинают играть существенную роль задолго до достижения равновесия в системе. Уже на промежуточных этапах процесса распределение основных продуктов реакции – H₂, CO, H₂O, CO₂ – таково, что текущее значение $K_t = ([H_2][CO_2])/([CO][H_2O])$ достигает почти равновесного значения, соответствующего константе равновесия K_{eq} для реакции WGSR, и дальнейшая конверсия продуктов протекает при значениях K_t , близких K_{eq} .

Ключевые слова: природный газ, парциальное окисление, паровая конверсия, углекислотная конверсия, равновесный состав продуктов, реакция водяного газа, константа равновесия

DOI: 10.31857/S0028242122030066, EDN: IEEAVZ

В важнейших некаталитических процессах конверсии природного газа и отдельных углеводородов, таких как их парциальное окисление, паровая и углекислотная конверсия, основными конечными продуктами являются CO, H₂, CO₂, H₂O, и их распределение в ходе процесса, что по его завершению является важной технологической характеристикой этих процессов. Хотя процессы некаталитической конверсии углеводородов контролируются преимущественно кинетическими факторами, при высокой температуре, необходимой для их протекания, распределение продуктов стремится к равновесному составу. Аналогичный состав продуктов характерен и для достаточно хорошо изученной реакции паровой конверсии CO (Water Gas Shift Reaction – WGSR):

$$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2, \Delta H_{298}^0 = -41$$
кДж/моль, (1)

равновесное распределение компонентов в которой определяется константой равновесия

$$K_{\rm eq} = \frac{[{\rm CO}_2][{\rm H}_2]}{[{\rm CO}][{\rm H}_2{\rm O}]}.$$
 (2)

Вычисление значения K_{eq} для реакции WGSR при различных температурах давно занимало вни-

мание специалистов. В работе Габера за 1904 г. [1] приводится формула для K_{eq} , полученная еще в 19 в.:

$$\lg K_{\rm eq} = -2232/T - 0.08463 \lg T - 0.002203T + \text{const.}$$
(3)

Ранее полагали [1], что при парциальном окислении богатых метан-кислородных смесей равновесие достигается уже в пламени. Однако этот вывод был основан на результатах экспериментов, в которых отбор проб продуктов из пламени осуществлялся пробоотборниками, изготовленными из платины, катализирующей реакцию (1). В настоящее время имеются уточненные формулы для расчета или таблицы со значениями K_{eq} при различных температурах.

В последние годы в связи с расширением использования природного газа в качестве газохимического сырья и повышением внимания к экологическим проблемам, в частности, ужесточению требований к снижению эмиссии СО2 и его частичной утилизации, важное значение приобретает обратная реакция водяного газа (rWGSR), так как взаимодействие CO2 и H2 может стать одним из путей решения этой проблемы [2]. Наряду с каталитическими процессами, в которых равновесие, соответствующее реакции WGSR, устанавливается достаточно быстро [3], в настоящее время привлекают внимание и некаталитические процессы. В этих процессах достижение равновесия требует значительно большего времени, и поэтому оно устанавливается далеко не всегда, в связи с чем необходим анализ кинетических закономерностей газофазных некаталитических прямой и обратной реакций паровой конверсии СО в области температур 1400-1800 К, характерных для некаталитических газохимических процессов, в том числе кинетики установления равновесия в некаталитических процессах парциального окисления, паровой и углекислотной конверсии углеводородов, который проведен в данной статье.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Термодинамический анализ распределения продуктов для некаталитических реакций WGSR, парциального окисления, паровой и углекислотной конверсии углеводородов при 1400–1800 К проводили с применением программы «Терра» [4]. Для кинетических расчетов использовали механизм окисления легких углеводородов [5, 6], основанный на экспериментальных данных по окислению легких углеводородов в ударных трубах и машинах быстрого сжатия при T = 770-1580 К, P = 101-5050 кПа, отношении кислород/алкан = 1.0–4.0, близких к условиям данного исследования. Его надежность подтверждена моделированием производства ацетилена парциальным окислением метана [7] в условиях, аналогичных условиям данной работы, а также наших экспериментов по селективному оксикрекингу попутных нефтяных газов [8]. В обоих случаях было продемонстрировано хорошее согласие между экспериментальными результатами и моделированием.

Моделирование проводили в программной среде Chemical Workbench для модели проточного реактора [9] в изотермических условиях. Хотя в реальных условиях процессы конверсии метана не являются изотермическими, чтобы упростить анализ для моделирования был выбран такой режим. Неизотермический характер процесса не оказывает принципиального влияния на его общую физико-химическую картину, влияя в значительной степени только на его временные характеристики [10]. Помимо существенного упрощения, моделирование в изотермических условиях было целесообразно и по той причине, что по данным предварительных исследований максимальная конверсия образующегося в качестве основного промежуточного продукта С₂Н₂, и максимальный выход водорода и синтез-газа достигаются при высокой температуре. Поэтому для обеспечения максимального выхода синтез-газа желательно сохранять высокую температуру, поддерживая ее возможно более близкой к начальной.

Детальное кинетическое моделирование позволяет проследить кинетику изменения концентрации реагентов и продуктов в ходе процесса и последовательность изменений, происходящих в системе на ее пути к термодинамическому равновесию.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Термодинамический анализ равновесия в системе С–Н–О

Равновесное распределение компонентов в результате реакции WGSR определяется константой равновесия (см. уравнение (2)).

Температура, К	1200	1300	1400	1500	1600	1700	1800
K _{eq}	0.727	0.566	0.459	0.385	0.331	0.291	0.260
$K_{\rm eq}(3)$	0.733	0.572	0.466	0.393	0.339	0.300	0.269

Таблица 1. Значения константы равновесия K_{eq} реакции паровой конверсии СО в интервале температур 1200–1800 К

Таблица 2. Равновесный состав продуктов термической конверсии СН₄

Vanuar and hear CII	Температура, К									
концентрация, моль/моль Сп ₄	500	700	800	900	1000	1100	1300	1400	1500	
CH ₄	0.990	0.832	0.607	0.337	0.152	0.066	0.016	0.010	0.005	
H_2	0.020	0.335	0.786	1.327	1.697	1.868	1.964	1.980	1.990	
Ств	0.010	0.168	0.393	0.664	0.848	0.934	0.984	0.990	0.995	

В современных публикациях, например в [3], приводятся уточненные формулы для расчета или таблицы со значениями *K*_{eq} при различных температурах, аналогичные формуле в уравнении (3).

Значения K_{eq} для реакции WGSR, определенные на основании расчетов по программе «Терра» [4] равновесных концентраций H₂, CO, H₂O и CO₂ при температурах в интервале 1200–1800 K, и с использованием уравнения (3) приведены в табл. 1.

Для указанного интервала температур K_{eq} можно также определять по простой, но достаточно точной формуле [11]:

$$K_{\rm eq} = 0.0305 e^{3811/T}$$
 или ln $K_{\rm eq} = 3811/T - 3.49.$ (4)

Элементную основу реакции паровой конверсии СО составляют атомы С, Н и О, а наиболее стабильными при температурах 1400-1800 К газофазными соединениями являются СО, H₂O, H₂ и CO₂, между которыми практически и распределены при равновесии эти атомы. Равновесные концентрации других газофазных соединений, которые могли бы содержать эти атомы, например, метана, в данном температурном диапазоне слишком низки (табл. 2), чтобы заметно влиять на распределение, описываемое прямой и обратной реакциями паровой конверсии СО.

В высокотемпературных некаталитических процессах парциального окисления богатых метан (углеводород)-кислородных смесей, паровой и углекислотной конверсии углеводородов и ряде других процессов также протекают реакции с участием трех элементов – С, Н, О, и получаемые в

НЕФТЕХИМИЯ том 62 № 3 2022

результате таких процессов газовые смеси при равновесии при температурах выше 1400 К в качестве основных продуктов, также как и в реакции паровой конверсии CO, могут содержать только CO, H₂O, H₂, CO₂.

Так как при равновесии распределение продуктов не зависит от пути реакции и полностью определяется начальным соотношением атомов С, Н и О, то возможно представление равновесного распределения рассматриваемых реакций, также как и реакции паровой конверсии СО, через элементы в форме выражений

$$C + nH + mO \rightarrow Продукты.$$
 (5)

То есть вместо того, чтобы рассматривать равновесие для каждой из протекающих в системе реакций, можно рассмотреть общие закономерности установления равновесия в системе (5), где n и mизменяются в определенных пределах.

Для реакции паровой конверсии CO n = 2 и m = 2.

Для реакций углекислотной конверсии углеводородов C_1 – C_4 (от CH_4 до C_4H_2) при m = 1 n установление равновесия варьируется между 0.25 и 2. Например, для реакции

$$CH_4 + CO_2 \rightarrow Продукты,$$
 (6)

это начальное состояние будет 2C + 4H + 2O или в расчете на один моль C:

$$C + 2H + O(n = 2).$$
 (7)

Выход,		Температура, К									
моль/моль С	1200	1400	1600	1800	1200	1400	1600	1800			
		n = 1	0.25			n =	2.0				
CO	0.9649	0.9965	0.9994	0.9998	0.9815	0.9964	0.9993	0.9996			
H ₂	0.1218	0.1245	0.1248	0.1249	0.9769	0.9937	0.9984	0.9990			
CO_2	0.0162	0.0015	0.0003	0.0001	0.0055	0.0009	0.0001	< 0.0001			
H ₂ O	0.0028	0.0004	0.0001	< 0.0001	0.0075	0.0019	0.0004	0.0003			
CH_4	0.0002	0.0001	< 0.0001	< 0.0001	0.0078	0.0022	0.0005	0.0002			
C _{tb}	0.0187	0.0019	0.0003	< 0.0001	0.0052	0.0006	-	_			
H ₂ /CO	0.126	0.125	0.125	0.125	1.00	1.00	1.00	1.00			
K _p	0.73	0.46	0.33	0.26	0.73	0.46	0.33	0.26			
-		n =	2.5			n =	6.0				
CO	0.9788	0.9962	0.9989	0.9995	0.9658	0.9936	0.9983	0.9992			
H ₂	1.2187	1.2419	1.2476	1.2488	2.9197	2.9837	2.9952	2.9975			
CO_2	0.0057	0.0008	0.0002	0.0001	0.0055	0.0008	0.0001	0.0001			
H ₂ O	0.0097	0.0022	0.0007	0.0003	0.0231	0.0049	0.0016	0.0007			
CH_4	0.0108	0.0029	0.0008	0.0003	0.0286	0.0057	0.0016	0.0006			
C _{tb}	0.0047	_	_	_	_	_	_	_			
H ₂ /CO	1.245	1.247	1.249	1.249	3.023	3.003	3.000	3.000			
K _p	0.73	0.46	0.33	0.27	0.26	0.33	0.46	0.73			

Таблица 3. Равновесный выход продуктов реакции $C + nH + O \rightarrow Продукты в расчете на 1 моль углерода при тем$ пературах 1200–1800 К и давлении 0.1 МПа

Для реакции:

$$C_4H_2 + 4CO_2 \rightarrow \Pi poдyкты$$
 (8)

начальное состояние имет вид: 8C + 2H + 8O или в расчете на один моль C:

$$C + 0.25H + O (n = 0.25).$$
 (9)

Для паровой конверсии углеводородов C_1-C_4 при m = 1 n установление равновесия варьируется между 2.5 и 6, так как для реакции

$$CH_4 + H_2O \rightarrow Продукты$$
 (10)

начальное состояние имеет вид:

$$C + 6H + O(n = 6).$$
 (11)

Для реакции:

$$C_4H_2 + 4H_2O \rightarrow Продукты$$
 (12)

начальное состояние будет 4C + 10H + 4O или в расчете на один моль C:

$$C + 2.5H + O (n = 2.5).$$
 (13)

В табл. 3 представлены результаты расчета равновесного выхода продуктов в реакциях паровой и углекислотной конверсии углеводородов C_1-C_4 в расчете на 1 моль С при n = от 0.25 до 6.0 при температурах 1200–1800 К и давлении 0.1 МПа. Как видно из таблицы, при 1400–1800 К равновесный выход СО и H₂ практически соответствует стехиометрии реакции взаимодействия соответствующего углеводорода H₂O или CO₂. Такие компоненты, как H₂O, CO₂, CH₄ присутствуют в следовых количествах. При температурах ниже 1600 К в составе продуктов появляется $C_{\text{тв}}$ (в расчетах – графит), выход которого тем выше, чем меньше n.

Для реакций парциального окисления метана

$$CH_4 + mO \rightarrow Продукты$$
 (14)

m изменяется обычно в пределах от ~1.1 до 1.5 ($m = 2\psi$, где ψ – мольное соотношение O₂: CH₄).

Данные по равновесному выходу продуктов реакции (14) или реакции

Выход,				Темпера	тура, К					
моль/моль С	1200	1400	1600	1800	1200	1400	1600	1800		
		m =	1.1		<i>m</i> = 1.3					
CO	0.9677	0.9808	0.9854	0.9881	0.9168	0.9408	0.9540	0.9622		
H ₂	1.9152	1.9186	1.9145	1.9114	1.7787	1.7590	1.7459	1.7374		
CO ₂	0.0280	0.0190	0.0146	0.0119	0.0821	0.0592	0.0460	0.0378		
H ₂ O	0.0762	0.0811	0.0855	0.0881	0.2191	0.2409	0.2540	0.2622		
CH ₄	0.0043	0.0002	< 0.0001	_	0.0011	< 0.0001	—	_		
C _{tb}	—	—	—	-	-	—	—	_		
H ₂ /CO	1.979	1.956	1.943	1.934	1.940	1.870	1.830	1.806		
K _p	0.727	0.458	0.332	0.261	0.727	0.459	0.331	0.260		
-		m =	1.5							
CO	0.8611	0.8977	0.9193	0.9329						
H ₂	1.6369	1.6023	1.5807	1.5668						
CO ₂	0.1384	0.1023	0.0807	0.0671						
H ₂ O	0.3621	0.3977	0.4193	0.4329						
CH ₄	0.0005	< 0.0001	—	_						
C _{tb}	_	_	_							
H ₂ /CO	1.901	1.785	1.719	1.680						
K _p	0.726	0.459	0.331	0.260						

Таблица 4. Равновесный выход продуктов реакции $C + 4H + mO \rightarrow \Pi$ родукты в расчете на 1 моль углерода при температурах 1200–1800 К и давлении 0.1 МПа

в расчете на 1 моль С при температурах 1200– 1800 К и давлении 0.1 МПа приведены в табл. 4.

Как следует из табл. 4, с увеличением *m* возрастает вклад продуктов глубокого окисления метана – H_2O и CO_2 – и, соответственно снижается выход CO и H_2 . Одновременно снижается соотношение H_2/CO . В рассматриваемом интервале температур $C_{\text{тв}}$ при равновесии отсутствует.

В табл. 3 и 4 приведены также рассчитанные основании данных 0 распределении на выхода компонентов реакции значения K_p = [H₂]_p[CO₂]_p /[CO]_p[H₂O]_p при достижении ею равновесия, которые при одинаковой температуре для всех рассматриваемых реакций равны и совпадают со значениями Кед для реакции паровой конверсии СО. Так как данные по K_{eq} для этой реакции наиболее полно представлены в литературе, их можно использовать для расчета равновесия в других реакциях с участием этих же элементов при температурах выше 1400 К, в частности, для некаталитических реакций парциального окисления, паровой и углекислотной конверсии.

Поэтому, для реакции:

НЕФТЕХИМИЯ том 62 № 3 2022

 $C + nH + mO \rightarrow x_p CO + u_p CO_2 + y_p H_2 + z_p H_2O$, (15)

где x_p , u_p , y_p , z_p – выход компонентов реакции при равновесии, последние могут быть определены путем составления баланса по каждому из элементов (три уравнения) и четвертого уравнения – соотношения концентраций при равновесии в заданных условиях, отражаемого выражением

$$[H_2]_p [CO_2]_p / [CO]_p [H_2O]_p = K_p = K_{eq}.$$
 (16)

Балансовые уравнения по элементам: для С:

 $x_{\rm p} + u_{\rm p} = 1$,

для Н:

(17)

$$y_{\rm p} + z_{\rm p} = 0.5n,$$
 (18)

для О:

$$x_{\rm p} + 2u_{\rm p} + z_{\rm p} = m \tag{19}$$

уравнение константы равновесия:

$$K_{\rm p} = u_{\rm p} \, y_{\rm p} / x_{\rm p} \, z_{\rm p},\tag{20}$$



Рис. 1. Зависимость температуры появления в составе равновесных продуктов $C_{\rm TB}$ при различных соотношениях O_2 :CH₄. Область рабочих температур и значений ψ , при которых может осуществляться процесс матричной конверсии, условно представлена прямоугольником.

причем для некаталитических процессов в области температур 1400–1800 К *К*_{*р*} может быть определена по формуле (4) для реакции паровой конверсии CO:

$$K_{\rm p} = K_{\rm eq} = 0.0305 {\rm e}^{3811/T}$$
 (21)

Решение системы четырех уравнений (17)–(20) относительно значений x_p , u_p , y_p , и z_p дает искомые значения равновесного выхода каждого продукта при данной температуре и соотношениях *n* и *m*.

Отметим, что помимо рассмотренных выше 4-х процессов, к числу реакций с участием трех элементов С, Н, О, равновесными продуктами в которых являются CO, H₂O, H₂, CO₂, относятся также реакции термического пиролиза и крекинга спиртов, эфиров, кетонов, альдегидов, органических кислот, углеводов и др. При равновесии распределение продуктов этих реакций, описываемое формулой (16), также соответствует константе равновесия реакции WGSR. Более того, реакция полного окисления метана $CH_4 + 2O_2$ (для которой n = 4 и m = 4) в области температур 1200–1800 К, помимо CO₂ и H₂O, содержит незначительные концентрации СО и Н₂ и также характеризуется равновесным распределением продуктов, соответствующем формуле (16).

Критическая температура появления C_{тв} в составе равновесных продуктов

Для всех рассматриваемых процессов характерна критическая температура, при которой в числе равновесных продуктов появляется C_{TB} . На рис. 1 представлена зависимость температуры появления в составе равновесных продуктов C_{TB} (более 0.01 мольн. %) для процесса парциального окисления богатых метан-кислородных смесей при различных соотношениях $\psi = O_2$:CH₄ [12].

Как следует из рис. 1, значение $\psi = 0.5$ является граничным, при котором еще можно определить температурную границу, выше которой процесс получения синтез-газа не сопровождается сажеобразованием. При $\psi < 0.5$ из-за недостатка кислорода всегда протекает термическая конверсия метана и СО, и во всем температурном интервале в качестве равновесного компонента присутствует Ств. Даже небольшое увеличение у выше границы у = 0.5 приводит к резкому уменьшению температуры, до которой в системе в качестве одного из продуктов отмечается выход С_{тв}. Так, если при $\psi = 0.5$ расчетная температура, ниже которой начинается сажеобразование (Ткр сажеобразования), составляет ~1226 К, то уже при $\psi = 0.52$ она более чем на 100 К ниже и составляет ~1096 К. Появлению в системе в качестве одного из продуктов Ств предшествует появление в составе равновесных продуктов и постепенный рост по мере снижения температуры концентрации метана.

Из рис. 1 следует, что можно условно выделить две характерные области: первую – при у > 0.5 и температурах выше 1000–1200 К (в зависимости от ψ), когда в системе отсутствует C_{тв} (I), и вторую (II) – когда в системе этот компонент присутствует. Интервал рабочих температур и значений ψ , при которых целесообразно осуществлять парциальное окисление богатых метан-кислородных смсей, попадает в область І. В этой области при равновесии достигается практически полная конверсия кислорода и метана. Расчеты также показали, что для этой области характерно существенное влияние у на равновесный выход водорода и слабое влияние на его выход температуры (отмечается небольшое его снижение с ростом температуры при $\psi > 0.5$). Равновесный выход водорода достигает максимального значения при $\psi = 0.5$ и не изменяется при дальнейшем уменьшении у, совпадая с равновесным выходом водорода при термической конверсии метана $CH_4 \rightarrow C_{_{TB}} + 2H_2$, то есть при $\psi = 0$.

Для реакции углекислотной конверсии метана (1) рассчитанные температуры начала появления в составе равновесных продуктов C_{TB} в зависимости от соотношения CO_2/CH_4 при P = 1 атм представлены на рис. 2 (кривая 1). При повышении давления температуры начала появления в составе равновесных продуктов C_{TB} возрастают, и кривая зависимости располагается выше (кривая 2).

Из рис. 2 видно, что по мере снижения соотношения $CO_2/CH_4 T_{\kappa p}$ возрастает, при этом при соотношении CO_2/CH_4 чуть меньше единицы $T_{\kappa p}$ сажеобразование резко возрастает и будет наблюдаться при любой практически значимой температуре (изза нехватки кислорода от молекул CO_2 на полную конверсию метана и появления в системе непрореагировавшего метана). Ниже значений температур, ограниченных линиями 1 или 2 (в зависимости от давления), находится участок I – область реакции, сопровождаемой сажеобразованием, выше – участок II – область без сажеобразования.

Паровая конверсия метана при соотношениях H_2O : $CH_4 \ge 1$ протекает без побочного образования C_{TB} [13].

Кинетика некаталитических процессов конверсии углеводородов и WGSR при 1400–1800 К

Кинетика прямой и обратной некаталитических реакций WGSR

Высокая степень превращения CO и H₂O в H₂ и СО₂ для прямой реакции паровой конверсии СО (1) достигается при низких температурах. Большая практическая роль этой реакции в каталитических процессах, проводимых, как правило, при температурах ниже 873 К, стала причиной значительного числа исследований каталитической версии этого процесса [3, 14]. В последние годы, в связи с интересом к высокотемпературным некаталитическим процессам переработки углеводородных газов, стали актуальными кинетические исследования прямой и обратной некаталитической WGSR в этих условиях. Аналитический обзор данных по кинетике реакции WGSR при повышенных температурах представлен в работах F. Bustamante с соавторами [15, 16]. При исследовании кинетики высокотемпе-

НЕФТЕХИМИЯ том 62 № 3 2022



Рис. 2. Зависимость температуры появления в составе равновесных продуктов $C_{\text{тв}}$ от соотношения CO_2/CH_4 для реакции углекислотной конверсии метана. Давление: l - 1 атм; 2 - 10 атм.

ратурной (1070–1134 К) реакции WGSR в пустом кварцевом реакторе и кварцевом реакторе, заполненном частицами кварца, было установлено, что при невысокой конверсии степенное выражение для скорости реакции соответствовало механизму Брэдфорда и не зависело от давления.

Брэдфорд [17] предложил простой газофазный механизм для паровой конверсии СО, представленный ниже, который для прямой реакции является механизмом цепной реакции. Реакция (22) обеспечивает инициирование цепи при взаимодействии H₂O с любой молекулой в газовой фазе (обозначенной М). Реакции (23) и (24) представляют собой стадии продолжения цепи, тогда как реакция (25) представляет собой стадию ее обрыва.

$$H_2O + M \xrightarrow{k_1} H + OH + M,$$
 (22)

$$\operatorname{CO} + \operatorname{OH} \xrightarrow{k_2}_{k_{-2}} \operatorname{H} + \operatorname{CO}_2,$$
 (23)

$$H_2O + H \xleftarrow{k_3}{k_{-3}}OH + H_2,$$
 (24)

$$H + OH + M \xrightarrow{k_{-1}} M + H_2O.$$
 (25)

В приближении стационарных концентраций носителей цепи H и OH в условиях низкой конверсии выражение для скорости реакции.



Рис 3. Изменение состава газовой смеси при некаталитической паровой конверсии СО в изотермических условиях. $H_2O/CO = 1:1$. Температура: 1 - 1700, 2 - 1600, 3 - 1500 K.

$$r = \frac{d[\text{CO}_2]}{dt} = \left[\frac{k_1}{k_{-1}}k_2k_3\right]^{0.5} [\text{CO}]^{0.5} [\text{H}_2\text{O}], \qquad (26)$$

$$k = \left[\frac{k_1}{k_{-1}}k_2k_3\right]^{0.5},$$
 (27)

$$r = \frac{d[\mathrm{CO}_2]}{dt} = k[\mathrm{CO}]^{0.5}[\mathrm{H}_2\mathrm{O}].$$
(28)

Аналогично для высокотемпературной обратной реакции паровой конверсии СО:

$$H_2 + M \xrightarrow{k_1} 2H + M, \qquad (29)$$

$$H + CO_2 \xleftarrow{k_2} CO + OH, \qquad (30)$$

$$OH + H_2 \xleftarrow{k_3}{k_{-3}} H_2O + H, \qquad (31)$$

$$M + 2H \xrightarrow{k_{-1}} M + H_2$$
(32)

и в условиях низкой конверсии скорость реакции:

$$r = \frac{d[\text{CO}]}{dt} = \left[\frac{k_1}{k_{-1}}\right]^{0.5} k_2 [\text{H}_2]^{0.5} [\text{CO}_2]$$
(33)



Рис. 4. Изменение состава газовой смеси в ходе некаталитической обратной реакции паровой конверсии СО в изотермическом режиме. $CO_2/H_2=1:1$. Температура: l - 1700, 2 - 1600, 3 - 1500 К.

$$r = \frac{d[\mathrm{CO}]}{dt} = k[\mathrm{H}_2]^{0.5}[\mathrm{CO}_2].$$
(34)

Для любого значения конверсии в соответствии с механизмом Брэдфорда скорость реакции паровой конверсии СО описывается выражением:

$$r = \frac{d[\text{CO}]}{dt} = k_2 [\text{CO}_2][\text{H}] - k_{-2} [\text{CO}][\text{OH}].$$
(35)

Показано, что кинетическое описание реакции с использованием более подробного перечня элементарных реакций и компонентов, используемых в современных программах по кинетическому моделированию окислительной конверсии метана, дает результаты, почти идентичные механизму Брэдфорда [16].

В [10] нами было проведено моделирование кинетики реакции паровой конверсии СО при 1600 К. На рис. 3 представлены результаты моделирования в более широком интервале температур, демонстрирующие сокращение периода индукции этой реакции при повышении температуры.

Кинетическое моделирование обратной некаталитической реакции WGSR при температурах 1500–1700 К (рис. 4) свидетельствует о том, что и эта реакция также имеет значительный период индукции, сокращающийся при увеличении температуры.

Таким образом, представленные результаты кинетического моделирования указывают на наличие

НЕФТЕХИМИЯ том 62 № 3 2022

ИЛИ



Рис. 5. Кинетические кривые изменения концентрации компонентов в реакции парциального окисления метана в изотермическом режиме при объемном соотношении $O_2/CH_4 = 0.72:1$ и температуре 1600 К: $I - CH_4$, $2 - O_2$, $3 - H_2$, 4 - CO, $5 - H_2O$, $6 - CO_2$, $7 - C_2H_2$, $8 - C_2H_4$. bc/ad = ([CO₂][H₂])/([CO][H₂O]).

периода индукции как у прямой, так и у обратной реакции паровой конверсии CO, и быстрое достижение равновесия при временах в диапазоне 0.1–1 с. Период индукции прямой и обратной реакций можно существенно сократить введением добавок некоторых соединений, например, C₂H₆.

Кинетика достижения равновесия в процессах парциального окисления, паровой и углекислотной конверсии метана

Парциальное окисление метана

Ранее кинетическим моделированием нами было показано [18], что при гомогенном парциальном окислении метана можно выделить три этапа протекания этого процесса (рис. 5).

Первоначальная стадия быстрых реакций с участием кислорода (I) – зона пламени – завершается за очень малые времена (при 1600 К – около 5×10^{-3} с) его практически полной конверсией и образованием таких основных продуктов, как СО, H₂, H₂O, C₂H₄, C₂H₂. Газовая смесь, содержащая эти компоненты плюс непрореагировавший метан, поступает в послепламенную зону, в которой при температурах около 1600 К протекают дальнейшие превращения компонентов смеси. Условно временем завершения первой стадии процесса можно

НЕФТЕХИМИЯ том 62 № 3 2022



Рис. 6. Изменение величины $K_t = ([CO_2][H_2])/([CO][H_2O])$ при парциальном окислении метана (кривая 4) при 1600 К и при парциальном окислении метана в присутствии добавок CO₂ (кривые 1–3) и H₂O (кривые 5–7). Соотношение CO₂:CH₄: I - 1.5:1, 2 - 1:1, 3 - 0.5:1; соотношение H₂O:CH₄: 5 - 0.5:1, 6 - 1:1, 7 - 1.5:1.

считать время достижения конверсии кислорода на уровне 99.8%,

Затем на стадиях II и III в отсутствие кислорода протекают более медленные реакции. На этих стадиях активным конвертирующим агентом становятся пары H₂O, количество которых в этой зоне снижается на 15–20%. Если на выходе из зоны пламени величина $K_t = ([CO_2][H_2])/([CO][H_2O])$ далека от значения K_p при данной температуре (рис. 6), то по мере протекания реакций в послепламенной зоне (II), при временах ~0.1 с (при 1600 K) она становится равной K_{eq} и остается неизменной до завершения конверсии непрореагировавшего метана и образовавшегося ацетилена в зоне (III), то есть в условиях, когда система в целом еще далека от равновесия.

На рис. 6 показано изменение величины $K_t = ([CO_2][H_2])/([CO][H_2O])$ в ходе парциального окисления метана при 1600 К (кривая 4). На этом же рисунке показано изменение K_t при проведении в тех же условиях парциального окисления метана в присутствии добавок CO₂ (кривые 1-3) и H₂O (кривые 5-7).

Как видно, при температуре 1600 К при парциальном окислении метана значения $K_t = ([CO_2][H_2])/([CO][H_2O])$ на выходе из зоны горения меньше величины $K_p = K_{eq} = 0.33$, что указывает на

1.0-

2



Рис. 7. Кинетические кривые углекислотной (сплошные линии) и паровой (пунктирные линии) конверсии метана в изотермических условиях при СН₄/СО₂ = 1:1 и CH₄/H₂O = 1:1. T = 1600 K [11].



Рис. 8. Изменение величины $K_t = ([CO_2][H_2])/$ ([CO][H₂O]) в ходе углекислотной конверсии (УК) и паровой конверсий (ПК) метана при: 1 – 1700 К; 2 – 1600 К; 3 – 1500 K.

достижение равновесия реакции в этом случае за счет прямой реакции паровой конверсии СО. Аналогично достигается выход на равновесие и при проведении процесса в присутствии добавок H₂O.

При проведении парциального окисления метана в присутствии добавок СО₂ значения К = $([CO_2][H_2])/([CO][H_2O])$ при lgt ≤ -2.5 и соотношениях [CO₂]:[CH₄] > 0.5 существенно выше константы равновесия реакции (17), что приводит к возможности протекания в этих условиях обратной реакции паровой конверсии СО. Отметим, что такой характер зависимости величины $K_t =$ $([CO_2][H_2])/([CO][H_2O])$ ОТ соотношения [СО₂]:[СН₄] свидетельствует, что при соотношении [CO₂]:[CH₄] около 0.23 (при 1600 К) процесс в послепламенной зоне может протекать таким образом, что $K_t = ([CO_2][H_2])/([CO][H_2O]) \approx 0.33$, то есть при кажущемся равновесии во всей послепламенной зоне, хотя текущие концентрации продуктов реакции продолжают изменяться во времени.

Процессы углекислотной и паровой конверсии

На рис. 7 представлены результаты моделирования кинетики паровой и углекислотной конверсии метана при 1600 К для изотермических условий модели «plug flow reactor».

Как видно, при углекислотной и паровой конверсии (УК и ПК) метана при небольших временах пребывания от 10^{-3} до ~ 10^{-2} с протекает только пиролиз метана с последовательным образованием этилена и ацетилена. СО2 и H2O в этот период практически не расходуются. Их заметный расход начинается при времени реакции >10⁻² с, когда в реакционной смеси появляется значительная концентрация ацетилена. При конверсии ~80% метана концентрация ацетилена достигает максимума и далее снижается. В работе [19] нами было проведено сопоставление кинетики конверсии метана в процессах паровой и углекислотной конверсии метана с кинетикой его конверсии при термическом пиролизе, которое показало, что во всех рассматриваемых случаях конверсия метана протекает практически одинаково и за одно и то же время. Основным первичным продуктом, наряду с водородом, является ацетилен. При этом при паровой и углекислотной конверсии изменение концентрации воды и углекислого газа, соответственно, протекают с заметной задержкой по отношению к изменению концентрации метана, то есть их конверсия начинает активно протекать уже после накопления в системе радикалов Н.

При углекислотной конверсии метана образовавшийся в результате пиролиза метана водород может вступать в обратную реакцию водяного газа (см. уравнение (1)):

$$H_2 + CO_2 \rightarrow CO + H_2O_2$$

и из-за высокой концентрации CO₂ и H₂ на начальном этапе процесса $K_t = ([CO_2][H_2])/([CO][H_2O]) >$ К_{еq} (рис. 8, область УК). По мере его конверсии

концентрация CO_2 уменьшается, а концентрации CO и H_2O увеличиваются, и K_t стремится к K_{eq} .

Снижение концентрации CO_2 обуславливается также протекающей одновременно с обратной реакцией паровой конверсии CO его реакцией с ацетиленом. В результате, текущее значение отношения K_t на промежуточном этапе конверсии достигает значения K_{eq} , и процесс дальнейшей конверсии CO_2 и ацетилена протекает при текущих значениях отношения K_t , соответствующих равновесному значению K_{eq} .

При паровой конверсии метана начальное значение отношения $K_t \approx 0$. В результате роста концентрации H₂ и реакции между H₂O и CO, образующимися при паровой конверсии ацетилена, $K_t = ([CO_2][H_2])/([CO][H_2O])$ начинает возрастать (рис. 8, область ПК), и текущее значение отношения K_t на промежуточном этапе конверсии достигает значения K_p . Процесс дальнейшей конверсии H₂O и ацетилена протекает при текущих значениях K_p близких K_{eq} .

Конечно, отнесение установленных особенностей рассматриваемых процессов к реакции паровой конверсии СО является формальным, так как в реагирующей системе присутствует большое число различных радикалов, обеспечивающих протекание разнообразных реакций, но отмеченные выше характерные для WGSR процессы могут превалировать.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Некаталитические процессы парциального окисления, паровой и углекислотной конверсий метана, также как и паровая конверсия СО – это реакции с участием трех элементов - С, Н, О, и получаемые в результате конверсии газовые смеси при температурах 1400-1800 К при равновесии в качестве основных продуктов могут содержать в газовой фазе только H₂, CO, H₂O, CO₂, распределение которых соответствует константе равновесия *K*_{ед} реакции паровой конверсии СО. При заданном начальном содержании элементов С, Н и О равновесный выход каждого из обозначенных четырех продуктов определяется системой из четырех уравнений, три из которых – уравнения баланса по каждому из элементов (C, H, O), а четвертое уравнение – это выражение $K_p = [H_2]_p [CO_2]_p / [CO]_p [H_2O]_p =$ K_{eq} .

НЕФТЕХИМИЯ том 62 № 3 2022

При некоторых начальных соотношениях C:H:O и условиях проведения процесса в качестве равновесного продукта в системе может наблюдаться также появление твердофазного углерода С_{тв}.

Для кинетических кривых, описывающих прямую и обратную реакции паровой конверсии СО, характерно наличие индукционного периода, который можно существенно сократить введением определенных добавок. Некаталитические процессы парциального окисления, паровой и углекислотной конверсий метана начинаются при концентрациях H₂, CO, H₂O, CO₂, далеких от их равновесных значений, так что для парциального окисления и паровой конверсий метана $K_t = ([CO_2][H_2])/$ $([CO][H_2O]) < K_{eq}$, а для углекислотной конверсии $K_t = ([CO_2][H_2])/([CO][H_2O]) > K_{eq}$. На этой стадии процесса существенную роль могут играть элементарные реакции, характерные для прямой и обратной реакций паровой конверсии СО. Затем в еще далеком от завершения процессе текущее значение K_t достигает значения $K_p \approx K_{eq}$, и дальнейшая конверсия непрореагировавших СН₄ и ацетилена протекает при текущих значениях К_р близких К_{еа}.

ФИНАНСИРОВНИЕ РАБОТЫ

Исследования выполнены в рамках Программы фундаментальных научных исследований государственных академий наук. Темы № 0089-2019-0018 (ИПХФ РАН) (Номер гос. регистрации АААА-А19-119022690098-3) и № 0082-2019-0014 (ФИЦ ХФ РАН) (Номер гос. регистрации ААА-А-А20-120020590084-9).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Седов Игорь Владимирович является действующим зам. гл. редактора журнала «Нефтехимия».

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Савченко Валерий Иванович, гл.н.с., д.х.н., проф, ORCID: https://orcid.org/0000-0001-9823-6844

Зимин Ярослав Сергеевич, м.н.с., ORCID: https://orcid.org/0000-0002-3645-9361

Бузилло Эммануель, магистрант, ORCID: https:// orcid.org/0000-0002-3456-0351

Никитин Алексей Витальевич, с.н.с., к.х.н., ORCID: https://orcid.org/0000-0002-8236-3854

Седов Игорь Владимирович, зав. отделом, к.х.н., ORCID: https://orcid.org/0000-0001-9648-4895

Арутюнов Владимир Сергеевич, д.х.н., проф., ORCID: https://orcid.org/0000-0003-0339-0297

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Haber F. and Richard F. Über das Wassergasgleichgewicht in der Bunsenflamme und die chemische Bestimmung von Flammentemperaturen // Z. Anorg. Allg.Chem. 1904. № 38. S. 5–64. https://doi. org/10.1002/zaac.19040380103
- Ashok Jangam, Sonali Das, Dewangan N., Plaifa Hongmanorom P., Wai Ming Hui, Sibudjing Kawi. Conversion of CO₂ to C₁ chemicals: Catalyst design, kinetics and mechanism aspects of the reactions // Catalysis Today 2020. V. 358. P. 3–29. https://doi. org/10.1016/j.cattod.2019.08.049
- Byron Smith R.J., Muruganandam L., Murthy Shekhar Shantha. A review of the water gas shift reaction kinetics // Intern. J. of Chemical Reactor Engineering. 2010. V. 8. № 1. https://doi.org/10.2202/1542-6580.2238
- Trusov B.G. Program system TERRA for simulation phase and thermal chemical equilibrium // Proc. XIV Int. Symp. on Chemical Thermodynamics. 2002. P. 483.
- Healy D., Kalitan D.M., Aul C.J., Petersen E.L., Bourque G., Curran H.J. Oxidation of C₁-C₅ alkane quinternary natural gas mixtures at high pressures // Energy Fuel. 2010. V. 24. № 3. P. 1521–1528. https:// doi.org/10.1021/ef9011005
- NUI Galway. Combustion Chemistry Center. Mechanism Downloads. http://c3.nuigalway.ie/ combustionchemistrycentre/mechanismdownloads/ (дата обращения 21 декабря 2020)
- Zhang Q., Wang J.F., Wang T.F. Effect of ethane and propane addition on acetylene production in the partial oxidation process of methane // Ind. Eng. Chem. Res. 2017. V. 56. P. 5174–5184. https://doi.org/10.1021/acs. iecr.7b00406
- Arutyunov V., Troshin K., Nikitin A., Belyaev A., Arutyunov A., Kiryushin A., Strekova L. Selective oxycracking of associated petroleum gas into energy fuel in the light of new data on self-ignition delays of methane-alkane compositions // Chem. Eng J. 2020.
 V. 381. I. 122706. https://doi.org/10.1016/j. cej.2019.122706
- Chemical WorkBench 4.1. Kintech Lab Ltd., http://www. kintechlab.com (дата обращения 21 сентября 2021)
- 10. Savchenko V.I., *Nikitin A.V., Zimin Y.S., Ozerskii A.V., Sedov I.V., Arutyunov V.S.* Impact of post-flame processes on the hydrogen yield in partial oxidation of methane in the matrix reformer // Chem. Engineering Research

and Design. 2021. V. 175. № 11. P. 250–258. https://doi. org/10.1016/j.cherd.2021.09.009

- Savchenko V.I., Zimin Y.S., Nikitin A.V., Sedov I.V., Arutyunov V.S. Utilization of CO₂ in non-catalytic dry reforming of C₁-C₄ hydrocarbons // J. of CO₂ Utilization. 2021. V. 47. № 5. I. 101490. https://doi.org/10.1016/j. jcou.2021.101490
- Savchenko V.I., Shapovalova O.V., Nikitin A.V., Arutyunov V.S., Sedov I.V. Analysis of the fundamental aspects of oxidation of rich methane mixtures in matrixtype converters // Russian J. of Applied Chemistry. 2018. V. 91. V. 9. P. 1501–1513.
- Savchenko V.I., Zimin Y.S., Nikitin A.V., Sedov I.V., Arutyunov V.S. Non-catalytic steam reforming of C₁-C₄ hydrocarbons // Petrol. Chemistry. 2021. V. 61. P. 762–772. https://doi.org/10.1134/S0965544121070021
- LeValley T.L., Richard A.R., Fan M. The progress in water gas shift and steam reforming hydrogen production technologies – A review // Intern. J. of Hydrogen Energy. 2014. № 39. P. 16983–17000. https://doi.org/10.1016/j. ijhydene.2014.08.041
- Bustamante F., Enick R.M., Killmeyer R.P., Howard B.H., Rothenberger K.S., Cugini A.V., Morreale B.D., Ciocco M.V. Uncatalyzed and wallcatalyzed forward water-gas shift reaction kinetics. // AIChE J. 2005. № 51. P. 1440–1454. https://doi. org/10.1002/aic.10396
- 16. Bustamante F., Enick R.M., Cugini A.V., Killmeyer R.P., Howard B.H., Rothenberger K.S., Ciocco M.V., Morreale B.D., Chattopadhyay S., Shi S. High temperature kinetics of the homogeneous reverse watergas shift reaction // AIChE J. 2004. № 50. P. 1028–1041. https://doi.org/10.1002/aic.10099
- Bradford B.W. The water-gas reaction in low-pressure explosions // J. Chem. Soc. 1933. P. 1557–1563.
- Savchenko V.I., Nikitin A.V., Sedov I.V., Ozerskii A.V., Arutyunov V.S. The role of homogeneous steam reforming of acetylene in the partial oxidation of methane to syngas in matrix type converters // Chem. Eng. Sci. 2019. № 207. P. 744–751. https://doi. org/10.1016/j.ces.2019.07.012
- Busillo E., Savchenko V.I., Arutyunov V.S. On the mechanism of methane conversion in the noncatalytic processes of its thermal pyrolysis and steam and carbon dioxide reforming // Petrol. Chemistry. 2021. V. 61. P. 1–5. https://doi.org/10.1134/S0965544121110037 [Бузилло Е., Савченко В.И., Арутюнов В.С. О механизме метана в некаталитических процессах его термического пиролиза и пароуглеродистого риформинга. Нефтехимия. 2021. Т. 61. С. 1–6. https://doi. org/10.1134/S0965544121110037].

УДК 541.128.13:524.941.8'952:547.211:546.34'65

НОВЫЕ ЭФФЕКТИВНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ КИСЛОРОДНОЙ И УГЛЕКИСЛОТНОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА В СИНТЕЗ-ГАЗ

© 2022 г. А. С. Локтев^{1,*}, И. Е. Мухин², М. А. Быков³, А. А. Садовников¹, А. К. Осипов¹, А. Г. Дедов^{1,2}

¹ Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, г. Москва, 119991 Россия ² Российский государственный университет нефти и газа (Научно-исследовательский университет) имени И.М. Губкина, г. Москва, 119991 Россия ³ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, г. Москва, 119991 Россия

^{*} Московскии госуоарственныи университет имени М.В. Ломоносова, г. Москва, 119991 Россия *E-mail: al57@rambler.ru; genchem@gubkin.ru

> Поступила в редакцию 15 октября 2021 г. После доработки 14 января 2022 г. Принята к публикации 23 марта 2021 г.

Разработаны эффективные катализаторы кислородной (ККМ) и углекислотной конверсии метана (УКМ) в синтез-газ с выходом более 90%. Методами рентгеновской дифрактометрии (РФА), растровой электронной микроскопии (РЭМ), термогравиметрического анализа (ТГА), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) показано, что катализаторы, образовавшиеся из предварительно синтезированных материалов состава SmCoO₃ и PrNi_{0.5}Co_{0.5}O₃, являются эффективными катализаторами ККМ и УКМ и содержат наноразмерные частицы металлических кобальта, никеля, а также и оксиды самария или празеодима. Использованная методика синтеза SmCoO₃ позволила получить катализатор УКМ и ККМ, более селективный в образовании синтез-газа, чем катализаторы аналогичного состава, полученные с использованием цитратного метода. Показано, что предвосстановленный водородом $PrNi_{0.5}Co_{0.5}O_3$ является более эффективным катализатором кислородной конверсии метана по сравнению с образцом, восстановленным в потоке реагентов.

Ключевые слова: синтез-газ, кислородная конверсия метана, углекислотная конверсия метана, кобальт, никель, перовскиты, оксид самария, оксид празеодима

DOI: 10.31857/S0028242122030078, EDN: IEJNLI

Каталитическая конверсия метана в синтез-газ (смесь CO + H₂) относится к числу важнейших процессов получения водорода и ряда ценных продуктов нефтехимии [1–11]. До 70% затрат в производстве продуктов нефтехимии из метана связано с реализацией стадии получения синтез-газа. Поэтому усовершенствование процесса получения синтез-газа является крайне актуальной задачей.

Основа промышленного процесс получения синтез-газа – паровая конверсия метана (ПКМ) – эндотермический процесс, позволяющий получать продукт с высоким содержанием водорода. Достоинства другого известного процесса получения синтез-газа – кислородной конверсии метана (ККМ) – экзотермичность и состав синтез-газа, удобный для последующей переработки в ценные продукты нефтехимии. Процесс получения синтез-газа углекислотной конверсией метана (УКМ) привлекает возрастающее внимание как эффективный способ утилизации двух основных парниковых газов [6, 7].

Конверсия метана с использованием нескольких окислителей – H₂O, O₂ и CO₂ [8–10] позволяет варьировать тепловой эффект процесса и состав синтез-газа. ККМ – реакция экзотермическая, может протекать в автотермическом режиме, а ПКМ и УКМ – сильно эндотермические реакции. Согласно термодинамическим расчетам, во всех трех процессах добиться высоких значений конверсии CH₄ и селективности по CO и H₂ можно только при температурах выше 800°C [11, 12]. Достижению высоких селективности и выхода синтез-газа мешает, как правило, протекание ряда термодинамически разрешенных побочных реакций.

Реализация процессов ККМ и УКМ требует создания селективных и стабильных катализаторов. К числу широко исследуемых катализаторов этих процессов относятся сложнооксидные никелевые и кобальтовые катализаторы, получаемые на основе перовскитов, алюминатов, соединений со структурой флюорита, пирохлора и др. [1-23]. Применение таких катализаторов в ряде случаев позволяет достигать высокой активности, селективности и стабильности в ККМ и УКМ за счет формирования высокодисперсной металлической фазы никеля или кобальта, стабилизированной оксидами редкоземельных и некоторых других элементов. В ряду этих соединений выделяются катализаторы на основе соединений со структурой перовскита [13-23]. Показано, что катализаторами ККМ и УКМ являются продукты превращения перовскитоподобных материалов в композиты, состоящие из наноразмерных металлов и оксидных частиц. Повышенная стабильность исходных перовскитов может препятствовать формированию эффективных катализаторов. Синтез перовскитных материалов преимущественно осуществляют либо длительным изотермическим отжигом оксидов или солей соответствующих элементов, либо термическим разложением полученных золь-гель методом материалов, содержащих соединения соответствующих элементов и органические соединения различной природы, преимущественно лимонную кислоту или глицин (цитратный метод, метод Печини).

В [24] было показано, что формирование катализаторов ККМ и УКМ возможно и без предварительного получения полностью однофазного исходного перовскита. Выпариванием водного раствора нитратов кобальта, никеля, неодима и оксида кальция с последующим прокаливанием привело к получению неоднофазного материала, аналогичного по элементному составу однофазному NdCaCoO₄, изученному в [25-28]. Полученный композит, использованный в ККМ, позволил достичь конверсии метана 98% при селективности по СО и Н2 соответственно 96 и 98%. Синтезированный аналогичным образом композит состава NdCoO₃ показал 90% конверсию метана и селективность по СО и Н₂ соответственно 93 и 100%. Таким образом, эффективные катализаторы ККМ и УКМ могут быть получены из прекурсоров, не требующих предварительных стадий сложного и длительного синтеза.

Цель работы – создание эффективных катализаторов ККМ и УКМ на основе перовскитсодержащих материалов состава SmCoO₃ и PrNi_{0.5}Co_{0.5}O₃.

PrNi_{0.5}Co_{0.5}O₃ – материал, обладающий смешанной электронной, кислородной и протонной проводимостью, используется как химически стабильный и устойчивый к зауглероживанию катод топливных элементов [29] и электрод электрохимической ячейки процесса окисления воды [30]. Входящий в его состав празеодим проявляет переменную степень окисления и может выступать поставщиком активного кислорода. Данные об использовании этого материала в реакциях ККМ и УКМ в литературе не найдены. Однако совместное присутствие никеля и кобальта, согласно [6], может, в конечном счете, способствовать получению эффективного и стабильного катализатора ККМ и УКМ.

SmCoO₃, синтезированный сложным цитратным методом, описан как катализатор получения синтез-газа в реакциях ККМ [19, 20] и УКМ [31–33]. Однако выходы СО и H₂, достигнутые при использовании SmCoO₃ в этих работах, были существенно меньше, чем на катализаторах ККМ и УКМ аналогичной природы, описанных в [1–23]. Синтез материала состава SmCoO₃, по методике, аналогичной [24], может позволить повысить его эффективность в ККМ и УКМ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза предшественников катализаторов ККМ и УКМ использовали реагенты фирмы Sigma-Aldrich: празеодим(III) нитрат гексагидрат, CAS 15878-77-0; самарий(III) нитрат гексагидрат, CAS 13759-83-6; кобальт(II) нитрат гексагидрат, CAS 10026-22-9; никель(II) нитрат гексагидрат, CAS 13478-00-7.

Для синтеза $PrNi_{0.5}Co_{0.5}O_3$ навески $Pr(NO_3)_3$ · 6H₂O, $Co(NO_3)_3$ ·6H₂O; $Ni(NO_3)_3$ ·6H₂O растворяли в минимальном количестве дистиллированной воды. Раствор высушивали и прокаливали 1.3 ч при 500°C и 2 ч при 700°C. Синтез SmCoO₃ проводили по аналогичной методике из Sm(NO₃)₃·6H₂O и Co(NO₃)₃·6H₂O. Фазовый состав материалов исследовали методом рентгеновской дифрактометрии (РФА) порошков на дифрактометре Rigaku MiniFlex 600 (Си K_{α} излучение, $\lambda = 1.54187$ Å) с использованием базы данных International Center for Diffraction Data – ICDD. На дифрактограммах катализаторов после ККМ и УКМ помимо основных компонентов фиксировали примеси SiO₂, попавшие в образец из кварцевого волокна, являвшегося подложкой катализатора.

ТГА проводили в температурном диапазоне 35– 800°С при скорости нагрева 10°/мин. Обработку данных ТГА выполняли с использованием пакета анализа NETZSCH Proteus Thermal Analysis.

Исследования методом РЭМ осуществляли на растровом электронном микроскопе Carl Zeiss NVision 40 при увеличении до 200000×, применяя детекторы вторичных (SE или InLens; ускоряющее напряжение 7 кВ) и обратно рассеянных (ESB; ускоряющее напряжение 1 кВ) электронов. Микроскоп оснащен детектором Oxford Instruments X-MAX (80 mm²) с ускоряющим напряжением 1–20 кВ для определения элементного состава образцов методом локального рентгеноспектрального микроанализа (ЛРСМА).

Некоторые образцы катализаторов исследованы методом ПЭМ на микроскопе JEOL JEM-2100, ускоряющее напряжение 200 кВ, разрешение ячейки 0.19 нм. Микроскоп оборудован камерой Olympus Quemesa 11 и анализатором энергодисперсионного анализа EX-24065JGT. Образцы обрабатывали этанолом и наносили на медную сетку (Ted Pella, Inc.).

Реакции ККМ и УКМ вели в обогреваемом кварцевом реакторе проточного типа (внутренний диаметр 18 мм), с аксиально расположенным карманом для термопары диаметром 8 мм. Конец термопары располагали в центре слоя катализатора. Катализаторы (0.2 г, фракция 0.5–1 мм, высота слоя 1 мм) размещали на подложке из кварцевого волокна. При проведении ККМ свободный объем реактора заполняли кварцевой крошкой. В реактор подавали водород или неразбавленные инертным газом смеси CH₄ с O₂ или CO₂ (OAO «Московский газоперерабатывающий завод», чистота 99.9%) в соотношении CH₄/O₂ = 2; CH₄/CO₂ = 1 со скоростью соответственно 11–12 и 14–16 л/(г кат·ч⁻¹) и

НЕФТЕХИМИЯ том 62 № 3 2022

разогревали катализатор до заданной температуры. Скорость газов на входе и выходе реактора измеряли пенным расходомером. При нагреве катализатора до заданной температуры в токе водорода его подачу прекращали и подавали в реактор газовую смесь реагентов. При фиксированной температуре проводили анализ продуктов и приводили температуру к другим заданным значениям.

Анализ продуктов проводили методом ГЖХ, аналогично описанному в [24–28].

Конверсию метана *X*(CH₄) (%) рассчитывали по формуле:

$$X(CH_4) = \frac{W_{in}(CH_4) - W_{out}(CH_4)}{W_{in}(CH_4)} \times 100$$

где $W_{in}(CH_4)$ – количество (моль) поданного метана, $W_{out}(CH_4)$ – количество (моль) метана на выходе из реактора.

Конверсии кислорода $X(O_2)$ и углекислого газа $X(CO_2)$ рассчитывали аналогичным образом.

Выход водорода *Y*(H₂) (%) рассчитывали по формуле:

$$Y(H_2) = \frac{W_{out}(H_2)}{2W_{in}(CH_4)} \times 100,$$

где $W_{out}(H_2)$ – количество (моль) водорода на выходе из реактора, $W_{in}(CH_4)$ – количество (моль) поданного в реактор метана.

Выход СО *Y*(СО) (%) в реакции ККМ рассчитывали по формуле:

$$Y(\text{CO}) = \frac{W_{\text{out}}(\text{CO})}{W_{\text{in}}(\text{CH}_4)} \times 100,$$

где $W_{out}(CO)$ – количество (моль) СО на выходе из реактора, $W_{in}(CH_4)$ – количество (моль) поданного в реактор метана. Выход СО₂ в реакции ККМ рассчитан аналогичным образом

Выход СО *Y*(СО) (%) в реакции УКМ рассчитывали по формуле:

$$Y(\text{CO}) = \frac{W_{\text{out}}(\text{CO})}{W_{\text{in}}(\text{CH}_4) + W_{\text{in}}(\text{CO}_2)} \times 100$$

где $W_{out}(CO)$ – количество (моль) CO на выходе из реактора, $W_{in}(CH_4)$ и $W_{in}(CO_2)$ – соответственно,

№ пп	Время, мин	T, ℃	Конверсия, %		Выход, %		II. <i>5</i> 0/
			CH ₄	CO ₂	H ₂	СО	неоаланс по углероду, %
1	15	900	99	100	97	97	2.0
2	47	900	100	98	99	98	0.9
3	80	850	99	97	97	95	2.9
4	110	850	98	96	96	96	0.5
5	156	800	91	90	90	87	3.6
6	173	800	100	89	88	88	6.9
7	235	750	78	81	68	79	0.9
8	251	750	74	77	68	68	7.8
9	312	900	99	99	97	97	2.0
10	324	900	100	99	97	97	2.4

Таблица 1. Результаты УКМ в присутствии катализатора на основе PrNi_{0.5}Co_{0.5}O₃

количества (моль) поданных в реактор метана и углекислого газа.

Небаланс по углероду рассчитан по разности числа молей углеродных атомов, поданных в реактор и полученных на выходе из него. Небаланс обусловлен протеканием реакций коксо- и смолообразования на катализаторе, кварцевой насадке и стенках реактора, а также некоторых побочных реакций.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Катализатор на основе PrNi_{0.5}Co_{0.5}O₃ в углекислотной и кислородной конверсии метана

Углекислотная конверсия метана. Результаты экспериментов по УКМ с использованием синтезированного материала состава PrNi_{0.5}Co_{0.5}O₃ приведены в табл. 1. Катализатор, загруженный в реактор, был предвосстановлен при 900°С в токе водорода. Данные табл. 1 показывают, что при 800-900°С сформировавшийся в реакторе композит являлся эффективным катализатором УКМ. При 900°С выходы СО и H₂ были близки к 100% и при понижении температуры до 850-800°С оставались сравнительно высокими. При 750°С выходы СО и Н₂ уменьшились до 68%, но при повторном разогреве катализатора в потоке реагентов до 900°С вновь достигли высоких значений – 97%, что указывает на воспроизводимость свойств сформировавшегося каталитического материала. В то же время следует отметить, что приведенные в табл. 1

значения небаланса по углероду, зафиксированные при одинаковых температурах, в ряде случаев существенно различаются. Это может указывать на возможность локальных изменений фазового состава катализаторов при изменении температуры в реакторе. Так, авторы [19, 20] указывают на возможность протекания ресинтеза исходного перовскита при температурах, приведенных в табл. 1, а в работе [31] небольшое количество фазы исходного перовскита обнаружено в катализаторе, выгруженном из реактора после УКМ.

Согласно данным РФА, исходный материал состава PrNi_{0.5}Co_{0.5}O₃ (рис. 1а) содержал смесь фаз никелата и кобальтата празеодима, а также оксидов празеодима (4+) и никеля. После проведения УКМ (рис. 1б) исходный материал преобразовался в композит, содержащий металлические никель и кобальт, а также оксиды празеодима 3+ и 4+ в массовом соотношении 3.9:1. Размеры образовавшихся металлических частиц кобальта и никеля, рассчитанные по формуле Шеррера [34], составили 21–24 нм.

Выгруженный из реактора материал притягивался магнитом, что указывает на присутствие металлических никеля и кобальта, и в несколько раз превосходил по объему загруженный катализатор. Данные ТГА (рис. 2) указывают на содержание в отработанном катализаторе как металлических никеля и кобальта, так и рентгеноаморфных (согласно данным РФА) углеродистых отложений. Так, при 280–500°С наблюдалось увеличение массы, соотносимое с окислением металлических никеля и ко-



Рис. 1. Дифрактограмма порошка PrNi_{0.5}Co_{0.5}O₃ (а) и композита после УКМ (б).



Рис. 2. Результаты ТГА катализатора, полученного на основе PrNi_{0.5}Co_{0.5}O₃ после проведения УКМ.

бальта. Дальнейшее повышение температуры привело к потере массы, соотносимой со сгоранием углеродистых отложений. Следует отметить, что в этом же температурном интервале может происходить восстановление углеродом образовавшихся оксидов металлов. Зафиксированная потеря массы 39% соответствует суммарному накоплению на катализаторе 0.08 г углеродных отложений за 5.4 ч проведения УКМ в различных температурных режимах. Согласно данным табл. 1, максимальные

НЕФТЕХИМИЯ том 62 № 3 2022

значения небаланса по углероду фиксировались в экспериментах при 750–800°С. Можно предположить, что при этих температурах происходило и основное накопление углерода. Изотермический отжиг на воздухе отработанного катализатора при 800°С показал потерю массы 45%, сопоставимую с результатами ТГА. При этом не наблюдалось уменьшения объема материала, и по данным РФА произошел ресинтез перовскитов. Эти результаты показывают, что возрастание объема катализатор-







Рис. 4. ПЭМ-микрофотографии и результаты картирования композита, полученного из PrNi_{0.5}Co_{0.5}O₃ после проведения УКМ.

ного слоя обусловлено не только формированием углерода, но и изменением текстуры катализатора в восстановительной атмосфере.

Исследование методом РЭМ исходного PrNi_{0.5}Co_{0.5}O₃ и композита после использования в УКМ показало (рис. 3), что размеры частиц образо-

вавшегося после УКМ композита мало отличаются от наблюдавшихся у исходного материала.

Исследование катализатора после проведения УКМ методом ПЭМ (рис. 4а, б) указывает на наличие углеродных отложений и волокон, не зафиксированных методом РЭМ. Полное совпадение

НОВЫЕ ЭФФЕКТИВНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ

	-			-			
№ пп	Время, мин	<i>T</i> , °C	Конверсия, %		Выход, %		Llofonous no unronomu 0/
			CH ₄	O ₂	H ₂	СО	пералане по углероду, 76
1	50	900	99	99	78	78	21.6
2	81	850	98	97	73	72	25.3
3	102	850	98	96	71	70	27.0
4	160	800	95	96	67	67	26.0
5	177	800	95	97	68	68	25.0
6	231	750	88	97	55	55	27.0
7	256	750	88	96	58	58	25.0
8	312	900	100	98	77	77	22.0
9	327	900	99	97	75	74	25.0

Таблица 2. Результаты ККМ в присутствии катализатора на основе PrNi_{0.5}Co_{0.5}O₃

локализации частиц никеля и кобальта (рис. 4в, г) может быть связано в том числе и с образованием их сплава.

Видно, что частицы никеля и кобальта преимущественно локализованы отдельно от оксида празеодима: наблюдается совпадение областей локализации празеодима и кислорода (рис. 4д, е), не совпадающих с расположением никеля и кобальта. При этом локализация углеродных отложений в целом не совпадает с положением металлических частиц кобальта и никеля, а в заметной степени перекрывается с оксидом празеодима. Это позволяет предположить, что на сформировавшемся катализаторе накопление существенных количеств углерода в процессе УКМ может вызвать закупорку реактора, но вероятно, не ведет к существенной дезактивации металлических активных центров.

Кислородная конверсия метана. Результаты экспериментов по ККМ с использованием в качестве предшественника катализатора PrNi_{0.5}Co_{0.5}O₃ приведены в табл. 2. Катализатор также был предвосстановлен водородом при 900°С. Данные табл. 2 показывают, что при 900°С образовавшийся композит катализировал ККМ, но выход синтез-газа 78% был ниже, чем в реакции УКМ.

Последовательное понижение температуры вело к уменьшению выходов СО и H_2 , которые при 750°С снизились до 55–58%. Но последующее повышение температуры до 900°С позволило увеличить выходы СО и H_2 до 74–77%, что близко к значениям, полученным на катализаторе сразу после его предвосстановления водородом. Таким

НЕФТЕХИМИЯ том 62 № 3 2022

образом, сформировавшийся катализатор в целом оказался недостаточно селективным в получении синтез-газа реакцией ККМ. При 750°С в продуктах содержалось 9% диоксида углерода. Во всех опытах фиксировался высокий небаланс по углероду. При этом в посткатализаторном пространстве реактора после проведения ККМ обнаружены отложения заметных количеств смол и кокса.

Согласно данным РФА, катализатор после ККМ имел фазовый состав, аналогичный наблюдавшемуся после УКМ, такое же массовое соотношение оксидов празеодима 3+ и 4+ 3.9:1 и отличался от полученного после УКМ только меньшим размером частиц металлов, рассчитанных по формуле Шеррера – 11–17 нм.

ТГА композита, выгруженного из реактора после проведения ККМ (рис. 5) показал при 265-540°С увеличение массы, соотносимое с окислением металлических никеля и кобальта, и последующую потерю массы, видимо, обусловленную сгоранием углеродистых отложений. По данным ТГА суммарно за 5.45 ч реакции ККМ на катализаторе образовалось 17 мас. % (0.034 г) углеродных отложений. Изотермический отжиг на воздухе при 800°С выгруженного из реактора и увеличившего первоначальный объем композита показал потерю массы 22%, что в целом согласуется с результатами ТГА. Как и в случае УКМ, в результате изотермического отжига произошел ресинтез перовскитов, но объем отожженного материала не изменился. Следует отметить, что в условиях подачи в реактор метан-кислородной смеси ресинтез перовскита мог частично



Рис. 5. Результаты ТГА катализатора, полученного на основе PrNi_{0.5}Co_{0.5}O₃ после проведения ККМ.



Рис. 6. Микрофотографии (вторичные электроны) свежеприготовленного PrNi_{0.5}Co_{0.5}O₃ (a) и композита, полученного из него после предвосстановления водородом и проведения ККМ (б).

протекать и непосредственно в процессе проведения ККМ, что согласуется с данными [19, 20].

Исследование катализатора методом РЭМ после использования в ККМ (рис. 6) показало, что форма и размер частиц образовавшегося после ККМ композита мало отличаются от тех же параметров у исходного материала. При этом РЭМ-микрофотографии не позволили достоверно оценить степень зауглероживания поверхности частиц катализатора.

В то же время исследование отработанного катализатора методом ПЭМ (рис. 7а) выявило наличие углеродных отложений и волокон, не зафиксированных методом РЭМ. Как и в катализаторе после УКМ, наблюдалось полное совпадение локализа-
НОВЫЕ ЭФФЕКТИВНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ



Рис. 7. ПЭМ-микрофотографии и результаты картирования композита, полученного из PrNi_{0.5}Co_{0.5}O₃ после проведения ККМ.

ции частиц никеля и кобальта (рис. 7в, г), что может быть связано в том числе и с образованием их сплава. Частицы никеля и кобальта локализованы отдельно от частиц оксида празеодима: наблюдается совпадение областей локализации празеодима и кислорода (рис. 7д, е), не совпадающих с расположением никеля и кобальта. В то же время видно, что углеродные отложения (рис. 7б), в отличие от катализатора, использованного в УКМ, в основном расположены в той же области, что и металлические частицы кобальта и никеля, но в заметной степени не перекрываются с оксидом празеодима. Возможно, что активация кислорода на оксиде празеодима способствовала окислению контактировавших с ним углеродных частиц.

Существенное количество никеля и кобальта локализовано в углеродных нанотрубках, что вероятно являлось одной из причин меньшего значения размера металлических частиц, рассчитанного по формуле Шеррера. Наблюдаемое зауглероживание активных металлических центров, как и возможное протекание ресинтеза перовскита, можно рассматривать в качестве факторов, снизивших

НЕФТЕХИМИЯ том 62 № 3 2022

селективность образования синтез-газа в процессе ККМ на данном катализаторе. Наблюдавшийся высокий небаланс по углероду в реакции ККМ (табл. 2) находится в известном противоречии с данными ТГА, согласно которым катализатор на основе предвосстановленного водородом $PrNi_{0.5}Co_{0.5}O_3$ в меньшей степени подвергается зауглероживанию по сравнению с аналогом в реакции УКМ, для которого небаланс по углероду в целом был меньше, а количество углерода выше (данные ТГА).

Причиной подобного несогласования может являться вероятное протекание наряду с ККМ реакции конденсации метана, которая в условиях ККМ согласно [35] может катализироваться образовавшимся оксидом празеодима. Наличие существенного количества смол и кокса в посткатализаторном пространстве реактора после проведения ККМ указывает на возможное образование продуктов димеризации метана, подвергшихся пиролизу в посткатализаторном пространстве реактора и не обнаруженных методом ГЖХ. Это, вероятно, и привело к наблюдавшимся высоким значениям небалансу по углероду.

No	Dance	TOC	Конверсия, %		Выход, %		U
JN≌ 1111	время, мин	<i>I</i> , C	CH ₄	O ₂	H ₂	СО	пеоаланс по углероду, %
1	15	900	93	100	78	78	15
2	40	900	97	99	79	79	18
3	85	850	98	99	73	73	24
4	105	850	98	99	70	70	27
5	147	800	92	94	59	58	32
6	162	800	93	97	61	62	29
7	222	750	84	96	50	51	27
8	236	750	84	96	51	52	26
9	303	900	100	98	66	65	34
10	328	900	99	99	63	62	37
11	383	900	99	99	58	58	41

Таблица 3. Результаты ККМ в присутствии катализатора на основе PrNi_{0.5}Co_{0.5}O₃, разогретого до 900°C в потоке реагентов

В ряде публикаций [31–33, 36] сообщается о нецелесообразности предвосстановления катализатора при проведении реакции УКМ. Учитывая эти данные, была сделана попытка повысить наблюдавшийся сравнительно невысокий выход синтез-газа в реакции ККМ за счет использования катализатора PrNi_{0.5}Co_{0.5}O₃, не подвергавшегося восстановлению водородом, нагретого до 900°C в смеси подаваемых в реактор метана и кислорода. Полученные результаты приведены в табл. 3.

Видно, что образовавшийся при 900°С композит первоначально показал такие же результаты, как и образец, восстановленный в токе водорода. Выходы СО и Н₂ составили 78–79%. При 850°С выходы СО и H₂ также не отличались от наблюдавшихся в случае предвосстановления водородом, но при 800 и 750°С становились меньше, чем на катализаторе, предвосстановленном водородом. При последующем повышении температуры до 900°С выходы СО и H₂ увеличились незначительно, до 65-66%, причем уменьшались при продолжении эксперимента при данной температуре. Таким образом, катализатор, полученный из PrNi_{0.5}Co_{0.5}O₃ без предвосстановления водородом, оказался нестабильным в ККМ. Кроме того, небаланс по углероду стал существенно выше, чем у предвосстановленного катализатора. Исследование отработанного катализатора методом ТГА (рис. 8) показало, что при 260-520°С происходит увеличение массы, видимо связанное с окислением металлических никеля и кобальта, а далее происходит потеря массы за счет горения углеродистых отложений. Суммарно за 6.5 ч реакции ККМ на катализаторе образовалось 30 мас. % углеродных отложений, что составляет 0.06 г и значительно больше, чем на катализаторе, предвосстановленном водородом.

Исследование катализатора методом РЭМ (рис. 9) показало, что поверхность катализатора после проведения ККМ покрыта слоем волокнистого углерода.

По данным РФА непроведение процедуры предвосстановления катализатора привело к формированию в процессе ККМ контакта, содержащего частицы никеля и кобальта размером 20–24 нм, более крупные, чем у предвосстановленного водородом катализатора, а также оксиды празеодима 3+ и 4+ в массовом отношении 5.4:1, более высоком, чем в случае предвосстановленного контакта. Выявленные различия в свойствах катализаторов не способствовали селективному протеканию процесса ККМ, но видимо повлияли на увеличение небаланса по углероду и усиление зауглероживания катализатора.

Таким образом, впервые исследованный нами в качестве предшественника катализаторов УКМ и ККМ материал состава PrNi_{0.5}Co_{0.5}O₃ проявил себя как эффективный предшественник катализатора реакции углекислотной конверсии метана, тогда как его использование в катализе реакции ККМ нецелесообразно. Металлические активные центры,



Рис. 8. Результаты ТГА катализатора, полученного на основе $PrNi_{0.5}Co_{0.5}O_3$ после проведения ККМ без предвосстановления водородом.



Рис. 9. Микрофотографии (вторичные электроны) свежеприготовленного PrNi_{0.5}Co_{0.5}O₃ (a) и композита, полученного из него после проведения ККМ без предвосстановления водородом (б).

образованные данным катализатором в процессе УКМ, в меньшей степени подвержены зауглероживанию по сравнению с центрами, формируемыми в процессе ККМ. Протекание процесса ККМ вероятно, сопряжено с образованием продуктов конденсации метана.

Катализатор на основе SmCoO₃ в углекислотной и кислородной конверсии метана

По аналогичной упрощенной методике нами синтезирован и испытан в катализе ККМ и УКМ материал состава SmCoO₃. Хорошо закристаллизованный перовскит аналогичного состава описан

НЕФТЕХИМИЯ том 62 № 3 2022

Mo an	Drove very	$T \circ C$	Конверсия, %		Выход, %		U.S
JN≌ IIII	бремя, мин	<i>I</i> , C	CH ₄	CO ₂	H ₂	СО	пеоаланс по углероду, %
1	4	800	4	5	0	0	4
2	36	800	4	9	0	0	6
3	90	850	98	94	100	92	5
4	111	850	99	97	98	94	4
5	162	900	100	99	100	98	1
6	194	900	99	98	100	99	0
7	244	750	82	85	77	77	6
8	256	750	82	86	77	78	6
9	319	700	55	62	48	51	7
10	333	700	55	64	48	49	10
11	345	800	97	97	90	90	7
12	360	800	97	97	92	92	5

Таблица 4. Результаты УКМ в присутствии катализатора на основе SmCoO₃

как недостаточно эффективный предшественник катализатора ККМ [19, 20], но эффективный предшественник катализатора УКМ [31–33].

Углекислотная конверсия метана. При организации проведения экспериментов с использованием синтезированного нами материала состава SmCoO₃ мы опирались на данные, ранее полученные авторами [31-33]. Ими показано, что предвосстановленный водородом перовскит SmCoO₃ не отличается по свойствам в реакции УКМ от образца, разогретого до рабочей температуры непосредственно в потоке метана и углекислого газа. Также ими цитируется работа [36], авторы которой показали снижение эффективности в УКМ предвосстановленного водородом перовскита LaNiO₃ по сравнению с непредвосстановленным аналогом. В [31] приведены ссылки на ряд работ по УКМ, в которых достигнуты высокие результаты при катализе данной реакции именно непредвосстановленными перовскитами. С учетом приведенных данных, для более корректного сопоставления наших результатов с данными [31-33], мы проводили эксперименты по УКМ с использованием синтезированного нами SmCoO₃, разогретого до 800°С в потоке подаваемой в реактор смеси CH₄ и CO₂, согласно методике, описанной в [31-33]. Результаты приведены в табл. 4. Данные табл. 4 показывают, что разогрев синтезированного нами SmCoO₃ до 800°C в потоке реагентов не привел к формированию активного катализатора УКМ. Для формирования композита, эффективного в катализе УКМ, потребовалось дальнейшее повышение температуры до 850°С.

Это позволило достичь выходов СО 92-94%, выходов Н₂ 98-100%. Последующее повышение температуры до 900°С увеличило выход синтез-газа до количественного. При этом наблюдался минимальный небаланс по углероду. Последующее снижение температуры до 750 и 700°С привело к уменьшению выходов CO и H₂, и увеличению небаланса по углероду. Однако при последующем повышении температуры до 800°С выходы СО и Н₂ возросли до высоких значений 90-92%. Следует отметить, что аналогичный по составу катализатор, полученный в [31-33] цитратным методом, при 800°С и парциальном давлении 20.3 кПа эквимолярной смеси подаваемых газов показывал конверсию метана 90%, но выход синтез-газа лишь 65%, то есть, являлся менее селективным.

Согласно данным РФА (рис. 10а), синтезированный нами исходный материал состава SmCoO₃ содержал 9 мас. % фазы кобальтата самария, а также Sm₂O₃ и Co₃O₄. Но после УКМ катализатор, как и в работах [31–33], представлял собой композит металлического кобальта и оксида самария (рис. 10б). Согласно расчету по формуле Шеррера, размеры частиц металлического кобальта в сформировавшемся композите лежат в интервале 21–30 нм. Следует отметить, что катализатор, описанный авторами [31–33], после УКМ содержал также примесь фазы исходного перовскита.



Рис. 10. Дифрактограмма порошка исходного SmCoO₃ (а) и катализатора на его основе после УКМ (б).



Рис. 11. Результаты ТГА катализатора, полученного на основе SmCoO₃ после проведения УКМ.

Результаты ТГА композита, выгруженного из реактора после УКМ, приведены на рис. 11. Видно, что при повышении температуры до 500°С наблюдалось незначительное увеличение массы, соотносимое с окислением металлических частиц. Выше 500°С происходила существенная потеря массы, характерная для сгорания углеродистых отложений. Данные ТГА показывают, что суммарно за 6 ч проведения УКМ на катализаторе образовалось

НЕФТЕХИМИЯ том 62 № 3 2022

44.5 мас. % углеродных отложений, что составляет 0.089 г. Можно предположить, что основное количество углерода формировалось в ходе проведения заключительных экспериментов при 700–800°С, при которых фиксировался наиболее значительный небаланс по углероду (табл. 4).

Результаты исследования выгруженного из реактора катализатора после использования в УКМ методом растровой электронной микроскопии и



Рис. 12. Микрофотография композита, полученного из SmCoO₃ после проведения УКМ (а, обратно рассеянные электроны) и данные ЛРСМА композита: исходная микрофотография участка поверхности (б), распределение по данной поверхности кобальта (в) и самария (г).

картирование распределения элементов по его поверхности по данным РЭМ–ЛРСМА приведены на рис. 12. Исследования проводили с использованием углеродной подложки, что не позволило выполнить картирование распределения углерода в исследуемом образце.

Однако вид РЭМ-микрофотографий указывает на образование волокнистого углерода (рис. 12а), равномерно распределенного по поверхности катализатора (рис. 12б). Распределение кобальта на поверхности катализатора также сравнительно равномерное и примерно коррелирует с распределением углеродных волокон (рис. 12в). В то же время наблюдается неравномерное распределение самария по поверхности катализатора (рис. 12г). Наблюдаемое равномерное распределение кобальта и неравномерное распределение самария позволяет предположить, что частицы кобальта не только диспергированы в матрице оксида самария, но в значительной степени связаны и с углеродными волокнами, покрывающими поверхность катализатора.

В целом полученные нами результаты УКМ на синтезированном по упрощенной методике материале состава SmCoO₃, превзошли результаты УКМ на катализаторе аналогичного состава, образующегося из перовскита SmCoO₃, синтезированного цитратным золь-гель методом в [31–33]. В этих работах при 800°С достигались конверсия

НОВЫЕ ЭФФЕКТИВНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ

№ пп	Browg Mul	T °C	Конверсия, %		Выход, %		Неболона по углеролу %
JN≌ 1111	№ Ші Время, мин		CH ₄	O ₂	H ₂	СО	пеоаланс по углероду, %
1	5	900	98	97	95	95	3
2	28	900	98	97	96	96	2
3	87	850	94	97	89	89	3
4	104	850	93	97	90	90	2
5	166	800	86	96	79	80	2
6	175	800	86	96	82	83	0
7	229	750	76	96	66	67	1
8	246	750	74	96	65	65	0
9	320	900	96	100	96	96	0
10	336	900	96	97	95	95	1

Таблица 5. Результаты ККМ в присутствии катализатора на основе SmCoO₃

метана и CO₂ 93%, выходы CO и H₂ соответственно 65 и 67%. При 700°C наблюдались конверсия метана 64% и конверсия CO₂ 69%. Выходы CO и H₂ составили соответственно 50 и 43%. В отличие от использованного нами катализатора, в образце, описанном в [31–33] после УКМ детектировалась примесь исходного перовскита. Полученный нами катализатор при 700°C показывал аналогичные выходы CO и H₂ соответственно 49–51 и 48% но при конверсии метана 50%, то есть являлся более селективным. При 800°C на полученном нами катализаторе достигались существенно более высокие выходы CO и H₂ 90–92%. После использования в УКМ катализатор содержал только оксид самария и металлический кобальт.

Кислородная конверсия метана. Результаты экспериментов по ККМ с использованием синтезированного нами катализатора состава SmCoO₃ приведены в табл. 5. Процедура предвосстановления водородом не проводилась, так как мы намеревались сопоставить результаты с полученными при проведении УКМ. Поскольку в эксперименте по УКМ разогрев катализатора в потоке реагентов до 800°С не привел к формированию активных центров, в эксперименте по ККМ катализатор разогревался в токе смеси CH₄ и O₂ до 900°C. Данные табл. 5 (№ 1, 2) показывают, что в результате сформировался композит, являющийся эффективным катализатором ККМ: выходы СО и Н₂ составили 95–96%. Понижение температуры (№№ 3–8, табл. 5) ожидаемо привело к уменьшению выходов СО и H₂, которые при 750°С составили 65-

НЕФТЕХИМИЯ том 62 № 3 2022

67%. Уменьшение температуры в реакторе сопровождалось увеличением выхода CO₂ до 10–11%. При последующем повышении температуры до 900°C (№№ 9, 10 табл. 5) выходы CO и H₂ увеличились и достигли первоначальных значений 95–96%.

Таким образом, сформировавшийся материал оказался высокоэффективным катализатором ККМ с воспроизводимыми свойствами. Небаланс по углероду не превышал 2-3%. В отличие от катализатора на основе PrNi_{0.5}Co_{0.5}O₃, синтезированный по аналогичной упрощенной методике катализатор состава SmCoO₃ позволил катализировать получение синтез-газа реакцией ККМ без предварительного восстановления водородом, с высокими выходами и при низких значениях небаланса по углероду, то есть проявил высокую селективность. Следует отметить, что описанный в [19, 20] катализатор ККМ на основе однофазного перовскита SmCoO₃, синтезированного цитратным золь-гель методом, при 736°С показал выходы СО и H₂ не превышавшие 30%. Использование в ККМ синтезированного нами аналогичного по составу, но неоднофазного материала при 750°С позволило достичь в два раза более высоких выходов СО и Н₂ 65–67% (№№ 7, 8, табл. 5). Наиболее эффективный в ККМ из изученных в [19, 20] катализатор, полученный на основе перовскита GdCoO₃, синтезированного цитратным методом, также был менее эффективным: выходы СО и H₂ составили, соответственно, 58 и 59%. Согласно данным [20] использованный в катализе ККМ восстановленный водородом перовскит SmCoO₃ характеризовался локализацией основной



Рис. 13. Результаты ТГА катализатора, полученного на основе SmCoO₃ после проведения ККМ.

части образовавшегося металлического кобальта внутри частиц катализатора, а не на их поверхности, что возможно объясняет его недостаточную эффективность.

Согласно данным РФА, синтезированный нами катализатор на основе SmCoO₃ после использования в реакции ККМ представлял собой композит, содержащий металлический кобальт с размером частиц в интервале 25–33 нм, а также оксид самария, то есть практически не отличался от материала, полученного после УКМ.

Результаты ТГА композита, выгруженного из реактора после ККМ (рис. 13) показали, что при 300–500°С происходило увеличение массы, соотносимое с окислением металлического кобальта, а при дальнейшем нагреве наблюдалась потеря массы, характерная для сгорания углеродистых отложений. Суммарно за 5.6 ч ККМ на катализаторе образовалось 23 мас. % (0.046 г) углеродных отложений, что существенно меньше, чем в реакции УКМ.

Результаты исследования катализатора методом растровой электронной микроскопии после использования в ККМ и картирование распределения элементов по его поверхности приведены

на рис. 14. РЭМ-микрофотография катализатора (рис. 14а) указывает на образование волокнистого углерода. Исследование методом РЭМ-ЛРСМА как и в случае катализатора УКМ проводили с использованием углеродной подложки, что также не позволило выполнить картирование распределения углерода в исследуемом образце. В то же время вид РЭМ-микрофотографии (рис. 14б) указывает на относительно меньшее по сравнению с УКМ (рис. 12б) образование волокнистого углерода, неравномерно распределенного на поверхности катализатора. Данные рис. 14 указывают на неравномерное распределение кобальта и самария, причем максимумы локализации кобальта (рис. 14в) и самария (рис. 14г) не совпадают. Можно предположить, что наблюдаемая раздельная локализация металлических кобальтовых частиц и частиц оксида самария является фактором, влияющим на формирование активного катализатора ККМ. Так, согласно современной двухстадийной модели механизма ККМ [1–5], на первой стадии CH₄ подвергается полному окислению активным адсорбированным кислородом до СО₂ и воды, причем этот процесс может протекать на поверхности различных компонентов катализаторов.



Рис. 14. Микрофотография композита, полученного из SmCoO₃ после ККМ (а, обратно отраженные электроны), исходная микрофотография участка поверхности (б), распределение по данной поверхности кобальта (в) и самария (г).

В рамках этой модели авторы [37] связывают высокую активность в ККМ Ni катализаторов на подложках из оксидов редкоземельных элементов с эффективной адсорбцией кислорода на поверхности именно оксидов РЗЭ, способствующей окислению метана до CO_2 и воды. Второй стадией ККМ авторы [37] считают реакцию образующихся CO_2 и воды с адсорбированным CH_4 на границе раздела фаз металл-оксид РЗЭ. Наблюдаемая нами раздельная локализация металлического кобальта и оксида самария могут способствовать протеканию ККМ в соответствии с данной моделью.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проделанной работы материалы состава, описываемого брутто-формулами SmCoO₃

НЕФТЕХИМИЯ том 62 № 3 2022

и PrNi_{0.5}Co_{0.5}O₃ синтезированы простым выпариванием водных растворов соответствующих нитратов и последующим непродолжительным прокаливанием при 500–700°С.

Показано, что синтезированные материалы не являются фазово однородными и содержат наряду с перовскитами SmCoO₃, PrNiO₃ и PrCoO₃ фазы оксидов соответствующих элементов. Это не препятствует их использованию в качестве катализаторов ККМ и УКМ, поскольку при использовании в катализе кислородной и углекислотной конверсии метана синтезированные материалы, подобно описанным в литературе однофазным перовскитам, превращаются в композиты, содержащие наноразмерные металлические никель и кобальт, а также оксиды редкоземельных элементов. Катализатор на основе PrNi_{0.5}Co_{0.5}O₃ показал высокие выходы синтез-газа в реакции углекислотной конверсии метана – 68% при 750°С и 97–98% при 900°С. Согласно данным ПЭМ, в отработанном катализаторе наблюдалась раздельная локализация образующихся углеродных отложений и металлических частиц катализатора, что может способствовать его стабильной работе. В то же время для оценки возможности длительной эксплуатации катализатора в УКМ целесообразно проведение дополнительных исследований в оптимальных условиях.

В реакции кислородной конверсии метана катализатор был мерее эффективен. Выходы синтез-газа составили 55–58% при 750°С и 75–78% при 900°С. Одной из возможных причин может являться параллельное образование продуктов конденсации метана, подвергающихся пиролитическому разложению в посткатализаторном пространстве реактора. Показано, что предвосстановленный водородом катализатор на основе $PrNi_{0.5}Co_{0.5}O_3$ более стабилен в реакции ККМ, чем образец, формирующийся в потоке реагентов без предвосстановления водородом.

Синтезированный материал состава SmCoO₃ также образовывал композит, показавший высокие выходы синтез-газа в реакции углекислотной конверсии метана – 48–51% при 700°С и 98–100% при 900°С, что превосходит результаты известных катализаторов аналогичного состава, полученных из однофазного SmCoO₃, синтезированного цитратным методом. В отличие от катализатора на основе $PrNi_{0.5}Co_{0.5}O_3$, катализатор на основе полученного по аналогичной методике SmCoO₃ оказался высокоэффективен и в реакции кислородной конверсии метана. Выходы синтез-газа составили 65–67% при 750°С и 95–96% при 900°С.

Таким образом, синтезированные в работе материалы позволяют эффективно катализировать кислородную и углекислотную конверсию метана, в том числе при сравнительно низких температурах 700–750°С. Использование в реакции кислородной конверсии метана катализатора на основе синтезированного в работе материала состава SmCoO₃ позволяет достигать более высоких выходов синтез-газа по сравнению с аналогичным однофазным перовскитом, синтезированным цитратным методом, причем без предвосстановления катализатора водородом. В реакции углекислотной конверсии метана композиты, образовавшиеся из синтезированных материалов состава SmCoO₃ и PrNi_{0.5}Co_{0.5}O₃ показали сопоставимые, более 90% выходы синтез-газа, превосходящие показатели известных аналогов.

Для оценки перспектив практического использования разработанных катализаторов в процессах ККМ и УКМ требуется проведение их длительных испытаний в оптимальных стационарных условиях, что является предметом дальнейших исследований.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Локтев Алексей Сергеевич, д.х.н., профессор, и.о. г.н.с. ИНХС РАН, ORCID: https://orcid.org/0000-0002-5841-8085

Мухин Игорь Евгеньевич, аспирант РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина, ORCID: https:// orcid.org/0000-0003-3570-502X

Быков Михаил Арнольдович, н.с. МГУ им. М.В. Ломоносова, ORCID: https://orcid.org/0000-0002-5000-9199

Садовников Алексей Александрович, м.н.с. ИНХС РАН, ORCID: https://orcid.org/0000-0002-3574-0039

Осипов Александр Константинович, аспирант ИНХС РАН, ORCID: https://orcid.org/0000-0002-5327-7842

Дедов Алексей Георгиевич, д.х.н., академик РАН, зав. лаб. №3 ИНХС РАН, зав. кафедрой общей и неорганической химии РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, ORCID: https://orcid. org/0000-0001-8086-2345

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность к.х.н., с.н.с. кафедры физической и коллоидной химии РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина К.А. Чередниченко за проведение исследований методом просвечивающей электронной микроскопии и ЦКП ФМИ ИОНХ РАН за содействие в проведении исследований свойств катализаторов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИНХС РАН (синтез катализаторов) и при

НЕФТЕХИМИЯ том 62 № 3 2022

поддержке гранта РНФ № 20-13-00138 (каталитические эксперименты, исследования методом РФА и ТГА).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Holmen A. Direct conversion of methane to fuels and chemicals // Catalysis Today. 2009. V. 142. № 1–2. P. 2–8. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.01.004
- Liu K., Song C., Subramani V. Hydrogen and syngas production and purification technologies. Wiley-Interscience, 2009. 533 p.
- Chen L., Qi Z., Zhang S., Su J., Somorjai G.A. Catalytic hydrogen production from methane: a review on recent progress and prospect // Catalysts. 2020. V. 10. № 8. P. 858–876. https://doi.org/10.3390/catal10080858
- Hu Y.H., Ruckenstein E. Catalytic conversion of methane to synthesis gas by partial oxidation and CO₂ reforming // Advances in Catalysis. 2004. V. 48. P. 297–345. https:// doi.org/10.1016/S0360-0564(04)48004-3
- Enger B.C., Lødeng R., Holmen A. A Review of catalytic partial oxidation of methane to synthesis gas with emphasis on reaction mechanisms over transition metal catalysts // Applied Catalysis A: General. 2008.
 V. 346. № 1–2. P. 1–27. https://doi.org/10.1016/j. apcata.2008.05.018
- Moiseev I.I., Loktev A.S., Shlyakhtin O.A., Mazo G.N., Dedov A.G. New approaches to the design of nickel, cobalt, and nickel-cobalt catalysts for partial oxidation and dry reforming of methane to synthesis gas // Petroleum Chemistry. 2019. V. 59. P. S1–S20. https:// doi.org/10.1134/S0965544119130115
- 7. Erdöhelyi A. Catalytic reaction of carbon dioxide with methane on supported noble metal catalysts // Catalysts. 2021. V. 11. № 2. P. 159–189. https://doi. org/10.3390/catal11020159
- Zhenghong B., Fei Y. Catalytic conversion of biogas to syngas via dry reforming process // Advances in Bioenergy. 2018. V. 3. P. 43. https://doi.org/10.1016/ bs.aibe.2018.02.002
- Kang J.S., Kim D.H., Lee S.D., Hong S.I., Moon D.J. Nickel-based tri-reforming catalyst for production of synthesis gas // Applied Catalysis A: General. 2007.

НЕФТЕХИМИЯ том 62 № 3 2022

V. 332. № 1. P. 153–158. https://doi.org/10.1016/j. apcata.2007.08.017

- Song C.S., Wei P. Tri-reforming of methane: a novel concept for catalytic production of industrially useful synthesis gas with desired H₂/CO ratios // Catalysis Today. 2004. V. 98. № 4. P. 463. https://doi.org/10.1016/j. cattod.2004.09.054
- Pena M.A., Gomez J.P., Fierro J.L.G. New catalytic routes for syngas and hydrogen production // Applied Catalysis A: General. 1996. V. 144. P. 7–57.
- Al-Sayari S.A. Recent developments in the Partial Oxidation of Methane to Syngas // Open Catalysis J. 2013. V. 6. P. 17-28. https://doi. org/10.2174/1876214X20130729001
- García A., Becerra N., García L., Ojeda I., López E., López C.M., Goldwasser M.R. Structured perovskitebased oxides: use in the combined methane reforming // Advances in Chemical Engineering Science. 2011.
 V. 1. № 4. P. 169–175. https://doi.org/10.4236/ aces.2011.14025
- 14. Yin X., Hong L. Partial oxidation of methane to syngas over the catalyst derived from double perovskite (La_{0.5}Sr_{0.5})₂FeNiO_{6-δ} // Applied Catalysis A: General. 2009. V. 371. № 1-2. P. 153-160. https://doi. org/10.1016/j.apcata.2009.09.044
- Choudhary V.R., Mondal K.C., Mamman A.S., Joshi U.A. Carbon-free dry reforming of methane to syngas over NdCoO₃ perovskite-type mixed metal oxide catalyst // Catalysis Letters. 2005. V. 100. № 3–4. P. 271–276. https://doi.org/10.1007/s10562-004-3467-0
- Silva C.R.B., da Conceição L., Ribeiro N.F.P., Souza M.M.V.M. Partial oxidation of methane over Ni–Co perovskite catalysts // Catalysis Communications. 2011. V. 12. № 7. P. 665–668. https://doi.org/10.1016/j. catcom.2010.12.025
- 17. Morales M., Espiell F., Segarra M. Performance and stability of La_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-δ} perovskite as catalyst precursor for syngas production by partial oxidation of methane // International J. of Hydrogen Energy. 2014. V. 39. № 12. P. 6454–6461. https://doi.org/10.1016/j. ijhydene.2014.02.060
- Guo C., Zhang X., Zhang J., Wang Y. Preparation of La₂NiO₄ catalyst and catalytic performance for partial oxidation of methane // J. of Molecular Catalysis A: Chemical. 2007. V. 269. № 1–2. P. 254–259. https://doi. org/10.1016/j.molcata.2007.01.029

- Peña M.A., Fierro J.L.G. Chemical structures and performance of perovskite oxides // Chemical Reviews. 2001. V. 101. № 7. P. 1981–2018. https://doi. org/10.1021/cr980129f
- 20. Lago R., Bini G., Peña M.A., Fierro J.L.G. Partial oxidation of methane to synthesis gas using LnCoO₃ perovskites as catalyst precursors // Journal of Catalysis. 1997. V. 167. № 1. P. 198–209. https://doi.org/10.1006/ jcat.1997.1580
- 21. Elbadawi A.H., Ge L., Li Z., Liu S., Wang S., Zhu Z. Catalytic partial oxidation of methane to syngas: review of perovskite catalysts and membrane reactors // Catalysis Reviews. 2021. V. 63. № 1. P. 1–67. https://doi. org/10.1080/01614940.2020.1743420
- Royer S., Duprez D., Can F., Courtois X., Batiot-Dupeyrat C., Laassiri S, Alamdari H. Perovskites as substitutes of noble metals for heterogeneous catalysis: dream or reality // Chemical Reviews. 2014. V. 114. № 20. P. 10292–10368. https://doi.org/10.1021/ cr500032a
- Zhu H., Zhang P., Dai S. Recent advances of lanthanumbased perovskite oxides for catalysis // ACS Catalysis. 2015. V. 5. № 11. P. 6370–6385. https://doi.org/10.1021/ acscatal.5b01667
- 24. Дедов А.Г., Локтев А.С., Иванов В.К., Быков М.А., Мухин И.Е., Лиджиев М.М., Рогалева Е.В., Моисеев И.И. Селективное окисление метана в синтез-газ: катализаторы на основе кобальта и никеля. // Доклады академии наук. 2015. Т. 461. № 4. С. 426-432. https://doi.org/10.7868/S0869565215100151 [Dedov A.G., Loktev A.S., Ivanov V.K., Bykov M.A., Mukhin I.E., Lidzhiev M.M., Rogaleva E.V., Moiseev I.I. Selective oxidation of methane to synthesis gas: Cobalt- and nickel-based catalysts // Doklady Physical Chemistry. 2015. V. 461. Part 2. P. 73–79. https://doi.org/10.1134/S0012501615040028].
- 25. Dedov A.G., Loktev A.S., Komissarenko D.A., Mazo G.N., Shlyakhtin O.A., Parkhomenko K.V., Kiennemann A.A., Roger A.-C., Ishmurzin A.V., Moiseev I.I. Partial oxidation of methane to produce syngas over a neodymium-calcium cobaltate-based catalyst // Applied Catalysis A: General. 2015. V. 489. P. 140–146. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.10.027
- 26. Dedov A.G., Loktev A.S., Komissarenko D.A., Parkhomenko K.V., Roger A.C., Shlyakhtin O.A., Mazo G.N., Moiseev I.I. High-selectivity partial oxidation of methane into synthesis gas: the role of

the red-ox transformations of rare earth – alkali earth cobaltate-based catalyst components // Fuel Processing Technology. 2016. V. 148. P. 128–137. https://doi. org/10.1016/j.fuproc.2016.02.018

- Дедов А.Г., Локтев А.С., Мазо Г.Н., Комиссаренко Д.А., Шляхтин О.А., Мухин И.Е., Спесивцев Н.А., Моисеев И.И.. Высокоэффективные каталитические материалы для углекислотной конверсии метана // Доклады Академии наук. 2015. Т. 462. № 1. С. 58–62. https://doi.org/10.7868/S0869565215130149 [Dedov A.G., Loktev A.S., Mazo G.N., Komissarenko D.A., Shlyakhtin O.A., Mukhin I.E., Spesivtsev N.A., Moiseev I.I. High-performance catalytic materials for dry reforming of methane // Doklady Physical Chemistry. 2015. V. 462. Part 1. P. 99–102. https://doi.org/10.1134/ S0012501615050012].
- 28. Дедов А.Г., Шляхтин О.А., Локтев А.С., Мазо Г.Н., Малышев С.А., Моисеев И.И. Новые металл-оксидные композитные материалы – эффективные катализаторы кислородной конверсии метана. // Доклады Академии наук. 2019. Т. 484. № 3. С. 299–302. https:// doi.org/10.31857/S0869-56524843299-302 [Dedov A.G., Shlyakhtin O.A., Loktev A.S., Mazo G.N., Malyshev S.A., Moiseev I.I. New metal oxide composite materials as efficient catalysts of partial oxidation of methane // Doklady Chemistry. 2019. V. 484. Part 1. P. 16–18. https://doi.org/10.1134/S0012500819010075].
- Sadykov V.A., Eremeev N.F., Bolotov V.A., Tanashev Yu.Yu., Fedorova Yu.E., Amanbayeva D.G., Bobin A.S., Sadovskaya E.M., Muzykantov V.S., Pelipenko V.V., Lukashevich A.I., Krieger T.A., Ishchenko A.V., Smirnova A.L. The effect of microwave sintering on stability and oxygen mobility of praseodymium nickelates-cobaltites and their nanocomposites // Solid State Ionics. 2016. V. 288. P. 76–81. https://doi.org/10.1016/j. ssi.2016.02.003
- Ding H., Wu W., Jiang C., Ding Y., Bian W., Hu B., Singh P., Orme C.J., Wang L., Zhang Y., Ding D. Selfsustainable protonic ceramic electrochemical cells using a triple conducting electrode for hydrogen and power production // Nature Commun. 2020. V. 11. № 1. Article number: 1907. P. 1–11. https://doi.org/10.1038/s41467-020-15677-z
- Osazuwa O.U., Setiabudi H.D., Rasid R.A., Cheng C.K. Syngas production via methane dry reforming: a novel application of SmCoO₃ perovskite catalyst. // J. of Natural Gas Science and Engineering. 2017. V. 37. P. 435–448. https://doi.org/10.1016/j.jngse.2016.11.060

НЕФТЕХИМИЯ том 62 № 3 2022

406

- Osazuwa O.U., Cheng C.K. Catalytic conversion of methane and carbon dioxide (greenhouse gases) into syngas over samarium-cobalt-trioxides perovskite catalyst // J. of Cleaner Production. 2017. V. 148. P. 202–211. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.01.177
- Osazuwa O.U., Cheng C.K. Stoichiometric effects of feed ratio on syngas production from CO₂ reforming of methane over SmCoO₃ perovskite catalyst // Malaysian J. of Catalysis. 2017. V. 2. P. 12–17.
- 34. *Cullity B.D., Stock S.R.* Elements of X-Ray diffraction, 3rd Ed. Prentice-Hall Inc, 2001. 531 p.
- 35. Asami K., Kusakabe K-i., Ashi N., Ohtsuka Y. Synthesis of ethane and ethylene from methane and carbon dioxide

over praseodymium oxide catalysts // Applied Catalysis A: General. 1997. V. 156. № 1. P. 43–56. https://doi. org/10.1016/S0926-860X(96)00408-5

- Batiot-Dupeyrat C., Gallego G.A.S., Mondragon F., Barrault J., Tatibouët J.-M. CO₂ Reforming of methane over LaNiO₃ as precursor material // Catalysis Today 2005. V. 107–108. P. 474–480. https://doi.org/10.1016/j. cattod.2005.07.014
- Choudhary V.R., Rane V.H., Rajput A.M. Selective oxidation of methane to CO and H₂ over unreduced NiO-rare earth oxide catalysts // Catal. Lett. 1993. V. 22. P. 289–297. https://doi.org/10.1007/BF00807236

УДК661.183.6, 665.733, 541.128

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ МЕТАНОЛА И ПРЯМОГОННОГО БЕНЗИНА НА ГРАНУЛИРОВАННЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ С РАЗЛИЧНЫМ СОДЕРЖАНИЕМ ЦЕОЛИТА ZSM-5 В H-ФОРМЕ

© 2022 г. Л. Л. Коробицына¹, О. С. Травкина², Л. М. Величкина^{1,*}, А. В. Восмериков¹, Б. И. Кутепов²

¹ Институт химии нефти СО РАН (ИХН СО РАН), г. Томск, 634055 Россия ² Уфимский федеральный исследовательский центр. Институт нефтехимии и катализа РАН (ИНК УФИЦ РАН), г. Уфа, Республика Башкортостан, 450075 Россия *E-mail: mps@ipc.tsc.ru

> Поступила в редакцию 23 марта 2020 г. После доработки 1 декабря 2021 г. Принята к публикации 24 марта 2022 г.

Впервые проведено сравнительное исследование каталитических свойств образцов гранулированного цеолита ZSM-5 в H-форме со связующим материалом (не менее 20 мас. %) и гранулированного цеолита высокой степени кристалличности (не менее 95 мас. %) с иерархической пористой структурой в процессах превращения метанола и прямогонной бензиновой фракции в высокооктановые компоненты моторных топлив. Гранулированные цеолиты, полученные различными способами, отличаются содержанием цеолитной фазы, концентрацией кислотных центров и характеристиками пористой структуры. Показано влияние кислотных и структурных характеристик образцов цеолитов на их активность, молекулярноситовую селективность и стабильность в указанных выше каталитических процессах. Установлено, что гранулированный цеолит с иерархической пористой структурой по своим каталитическим свойствам превосходит цеолит со связующим веществом, приготовленный по традиционной технологии. В процессе конверсии метанола он показал более длительный срок службы, а в процессе облагораживания прямогонного бензина – что получение катализатов с требуемыми характеристиками возможно при более низкой температуре реакции.

Ключевые слова: цеолитсодержащие катализаторы, цеолит ZSM-5, иерархическая структура, конверсия метанола, превращение прямогонного бензина

DOI: 10.31857/S002824212203008X, EDN: IEMMNM

Увеличение спроса на моторные топлива, ужесточение предъявляемых к ним требований, а также вовлечение в процесс переработки сырья различного состава требуют новых подходов к синтезу цеолитсодержащих катализаторов, используемых для их производства.

Использование цеолитных катализаторов для получения из метанола углеводородов (УВ), входящих в состав автомобильных бензинов, имеет теоретическое и прикладное значение [1–8]. Процесс получения синтетического бензина из метанола – МТС-процесс (methanol-to-gasoline), открытый в 1970-е гг. фирмой «ExxonMobil» (США), в настоящее время реализован в промышленных масштабах на заводах в Новой Зеландии и Китае.

Другим направлением получения высокооктановых бензинов на цеолитных катализаторах является переработка низкооктановых прямогонных бензиновых фракций [9–17]. Технология основана на способности цеолитов группы пентасилов превращать низкооктановые УВ бензиновых фракций, главным образом, *н*-алканы, в арены и УВ изостроения, что роднит эти технологии с процессом классического риформинга. Но в отличие от него, переработка прямогонных бензиновых фракций на цеолитных катализаторах, как правило, не содержащих благородных металлов, не требует глубокой предварительной очистки сырья от примесей серы и воды и обязательного присутствия в зоне реакции водородсодержащего газа, что упрощает технологическую схему процесса. Кроме этого, переработке на цеолитных катализаторах может подвергаться сырье более широкого фракционного состава, чем в случае риформинга.

Высокая эффективность каталитического действия цеолитных контактов в рассматриваемых процессах обусловлена системой полостей молекулярных размеров, пронизывающих цеолитные кристаллы и создающих возможность для избирательного превращения молекул субстратов, отличающихся геометрическими размерами, за счет молекулярно-ситового эффекта. Для молекул достаточно малых размеров значительная часть атомов цеолитного каркаса доступна для взаимодействия, что обеспечивает высокую концентрацию центров каталитического превращения молекул субстрата в единице объема или веса катализатора.

Цеолиты обычно синтезируют в виде высокодисперсных порошков, а применяют в гранулах со связующим материалом (чаще всего псевдобемитом). Гранулы представляют собой механическую смесь кристаллов цеолита и оксида алюминия у-Al₂O₃. Введение в гранулы до 30 мас. % оксида алюминия снижает на ту же величину содержание в них цеолитной фазы, однако при этом микропористая структура цеолитной фазы сохраняется. В то же время в работах [18, 19] впервые описаны способы синтеза гранулированных цеолитов высокой степени кристалличности (не менее 92 мас. %) с иерархической пористой структурой, гранулы которых представляют собой единые сростки кристаллов, в том числе и цеолита ZSM-5. Гранулированные цеолиты с иерархической пористой структурой отличаются от гранулированных цеолитов со связующим материалом по своим физико-химическим свойствам. Поэтому представляло интерес впервые сравнить каталитические свойства гранулированных цеолитных систем на основе цеолита ZSM-5 в H-форме, приготовленных различными способами, в процессах конверсии метанола и об-

НЕФТЕХИМИЯ том 62 № 3 2022

лагораживания прямогонной бензиновой фракции нефти.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления образца гранулированного катализатора со связующим веществом применяли порошкообразный цеолит ZSM-5 в Н-форме (образец К1), синтезированный в ИХН СО РАН (г. Томск), характеристики которого приведены в табл. 1. Его смешивали с псевдобёмитом (содержит $30\% \gamma$ -Al₂O₃ в пересчете на абсолютно сухое вещество), добавляя водный раствор азотной кислоты из расчета 0.2-0.5 г на 10 г цеолита. Полученную однородную пластичную массу формовали на шнековом экструдере в гранулы диаметром 1.6±0.1 мм и длиной (4-6)±0.2 мм, затем сушили при комнатной температуре на воздухе в течение 24 ч и при 100°С 8 ч, далее прокаливали при 550±5°С 6-8 ч, получая образец К2. Был использован псевдобёмит производства ООО «Ишимбайский специализированный химический завод катализаторов» (Россия) с удельной поверхностью 241 м²/г, содержанием Na₂O 0.05% по массе, потери при прокаливании (ППП) 30.21%, с размерами кристаллов 40-50 нм.

Гранулированный цеолит ZSM-5 высокой степени кристалличности с иерархической пористой структурой готовили смешением порошкообразного цеолита ZSM-5 и аморфного алюмосиликата с мольным соотношением $SiO_2/Al_2O_3 = 12$. Последний предварительно получали осаждением из раствора силиката натрия раствором сернокислого алюминия, увлажняя полученную смесь добавлением воды. Гранулы формовали диаметром 1.6±0.1 мм и длиной (4-6)±0.2 мм с последующей их термообработкой при 550±5°С в течение 4 ч и гидротермальной кристаллизацией при 150-160°С в растворе силиката натрия в течение 48 ч. Н-Форму катализатора (остаточное содержание Na₂O составляло 0.02%) готовили ионным обменом катионов Na⁺ на катионы NH₄⁺ и термообработкой при 550±5°С в течение 6-8 ч (образец КЗ).

Химический состав исследуемых образцов анализировали методом рентгенофлуоресцентной спектрометрии на приборе EDX 800HS фирмы «Shimadzu».

Рентгенофазовый (РФА) и рентгеноструктурный анализ (РСА) образцов проводили на дифрактометре Bruker D8 Advance в Си K_{α} -излучении. Сканирование осуществляли в области углов 20 от 6° до 51° с шагом 1 град/мин, время накопления в точке 2 с. Обработку рентгенограмм проводили в программе TOPAS и Eva с привлечением базы данных PDF2. Относительную степень кристалличности рассчитывали по отношению суммарной интегральной интенсивности от кристаллической фазы к сумме суммарных интегральных интенсивностей от кристаллической и аморфной фаз.

ИК-спектры цеолитов получали на ИК-Фурье спектрометре с Раман модулем TermoElectron «Nicolet 5700» (США) в области 2000–400 см⁻¹. ИК-Фурье спектрометр предоставлен Томским региональным центром коллективного пользования ТНЦ СО РАН (ТомЦКП СО РАН).

Равновесные адсорбционные емкости образцов по парам бензола и воды, объем пор определяли эксикаторным методом.

Кислотные свойства катализаторов изучали методом термопрограммированной десорбции (ТПД) аммиака, позволяющим определить распределение кислотных центров по силе и их количество.

Характеристики пористой структуры определяли методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота (77 К) на сорбтометре ASAP-2020 «Micromeritics». Перед анализом образцы вакуумировали при 350°С 6 ч. Удельную поверхность рассчитывали по БЭТ при относительном парциальном давлении $P/P_0 = 0.2$. Распределение размера пор рассчитывали по десорбционной кривой методом ВЈН (Баррета-Джойнера-Халенды), общий объем пор определяли методом ВЈН при относительном парциальном давлении $P/P_0 = 0.95$, объем микропор в присутствии мезопор – t-методом де Бура и Липпенса. Общий объем пор определяли по водопоглощению. Исследование объемной прочности на раздавливание гранулированных катализаторов К2 и К3 осуществляли методом Bulk Crushing Strength (SHELL method SMS-1471).

Процесс конверсии метанола изучали на установке проточного типа со стационарным слоем катализатора (объем катализатора 5 см³) при $390\pm1^{\circ}$ С, атмосферном давлении и объемной скорости подачи метанола 1 ч⁻¹. Продолжительность одного опыта в процессе конверсии метанола составляла 48 ч. Срок службы катализаторов в процессе конверсии

метанола определяли экспресс-методом, основанном на перемещении максимума теплового фронта реакции по слою катализатора. Температурный фронт регистрировали с помощью автоматизированной системы, обеспечивающей линейное перемещение по слою катализатора железоконстантановой термопары диаметром 1 мм.

Исследование каталитических свойств образцов в процессе превращения прямогонной бензиновой фракции нефти проводили на установке проточного типа с неподвижным слоем катализатора в интервале температур 300-420°С с шагом 20°С, при объемной скорости подачи исходного сырья 2 ч⁻¹ и атмосферном давлении. Объем загружаемого в реактор катализатора составлял 5 см³, размер его гранул был 0.5-1.0 мм. Отбор проб газообразных и жидких продуктов реакции на анализ осуществляли через один час работы катализатора при каждой температуре процесса. Для испытаний использовали прямогонную бензиновую фракцию с температурой начала кипения (н.к.) 37°С; 10% фракции отгоняется при 49°С, 50 % – при 87°С, 90 % – при 117°С; температура конца кипения (к.к.) 170°С. Структурно-групповой химический состав фракции, мас. %: н-алканы – 38.1, изоалканы – 26.8, ароматические углеводороды – 9.3, циклоалканы – 25.8.

Октановое число прямогонного бензина, определенное расчетным методом на основе хроматографических данных, составляло 68 пунктов.

Состав продуктов превращения метанола и прямогонной бензиновой фракции нефти анализировали методом ГЖХ на хроматографе «Хроматэк-Кристалл 5000.2». Для определения состава жидкой фазы использовали капиллярную колонку (BP-1 PONA, 100 м × 0.25 мм × 0.5 мкм), а для определения состава газовой фазы – капиллярную (GS-Gas-Pro, 60 м × 0.32 мм) и набивную (Carbosieve S-II, 4 м × 2 мм) колонки.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 приведены результаты исследования физико-химических свойств полученных цеолитных катализаторов.

Из представленных в табл. 1 данных видно, что для гранулированных образцов К2 и К3 повышаются адсорбционные емкости по парам воды и бен-

Образец	Мольное отношение	Степень кристалличности,	Содержание цеолитной фазы, %	Равновесные адсор (см ³ /г) п	обционные емкости о парам ^а
	SIO ₂ /AI ₂ O ₃	отн. %		H ₂ O	C_6H_6
K1	30	95	95	0.15	0.20
K2	_	90	70	0.25	0.29
K3	24	95	95	0.18	0.22

Таблица 1. Физико-химические свойства цеолитных катализаторов

^a $T = 25^{\circ}$ C, $P/P_s = 0.7-0.8$.

зола за счет увеличения объема пор по сравнению с порошкообразным цеолитом К1, что важно при их использовании в качестве катализаторов нефтехимических процессов.

На рис. 1 приведены рентгенограммы аморфного и кристаллических цеолитов.

На рентгенограммах, представленных на рис. 1, набор характеристических полос для образцов K1, K2, K3 соответствует типу цеолита ZSM-5 [20], а аморфный алюмосиликат представляет собой рентгеноаморфный продукт. Наибольшая интенсивность пиков отмечена для порошкообразного цеолита K1. Гранулированные образцы K2 и K3 имеют дифракционные полосы, идентичные рефлексам K1, но интенсивность их дифракционных полос в области $2\theta = 23^{\circ}-25^{\circ}$, особенно для образца со связующим K2, уменьшается, что свидетельствует о снижении степени их кристалличности. По данным РФА степени кристалличности образцов порошкообразного цеолита ZSM-5 (K1) и гранулированного K3 составляют 95 отн. %, содержание в них цеолитной фазы тоже 95 %. В образце K2 степень кристалличности – 90 отн. %, а содержание цеолитной фазы соответствует 70%; остальное приходится на оксид алюминия.

На рис. 2 приведены ИК-спектры порошкообразного и гранулированных цеолитных образцов.

Установлено, что все образцы имеют полосы поглощения, характерные для цеолитов со структурой ZSM-5 [21]. Метод ИК-спектроскопии позволяет также определить кристалличность цеолита по соотношению оптических плотностей в максимумах полос поглощения 550 и 450 см⁻¹. Данные ИК-спектроскопии подтверждают результаты, полученные с помощью метода РСА, о снижении содержания цеолитной фазы в образце К2, содер-



Рис. 1. Рентгенограммы исследуемых цеолитов: *1* – КЗ, *2* – К1, *3* – К2, *4* – аморфный алюмосиликат.

НЕФТЕХИМИЯ том 62 № 3 2022



Рис. 2. ИК-Спектры цеолитных катализаторов: *1* – К3, *2* – К1, *3* – К2.

Образец	$S_{ m yg.}{}^{ m a}$, м $^2/\Gamma$	$V_{\rm микро}$ ^б , см ³ /г	$V_{\rm Me30}{}^{\rm B}$, cm ³ / Γ	V _{макро} г, см ³ /г	$V_{\Sigma}{}^{ m I}$, см ${}^{ m 3}/{}_{\Gamma}$
K1	285	0.11	0.02	0	0.13
K2	345	0.08	0.22	0.33	0.63
К3	295	0.12	0.19	0.31	0.62

Таблица 2. Характеристики пористой структуры цеолитных катализаторов

^а – площадь удельной поверхности; ^б – объем микропор; ^в – объем мезо-пор; ^г – объем макропор; ^д – общий объем. Интервалы размеров микро-, мезо- и макропор составляют 0.5–0.6 нм; 2–10 нм; 50–1000 нм, соответственно.

Таблица 3. Кислотные свойства и объемная прочность на раздавливание катализаторов

	Количество десорбируемого аммиака, мкмоль/г								
Образец	слабые кислотные центры ^а	сильные кислотные центры ^б	суммарное количество кислотных центров	объемная прочность на раздавливание, МПа					
K1	369	319	688	_					
K2	318	176	494	1.29					
K3	421	307	728	1.68					

^а – количество десорбируемого аммиака в интервале температур 100–350°С, мкмоль/г; ^б – количество десорбируемого аммиака в интервале температур 350–550°С, мкмоль/г.

жащего 30% оксида алюминия, по сравнению с порошкообразным цеолитом К1 и гранулированным образцом К3.

В табл. 2 приведены характеристики пористой структуры цеолитных катализаторов.

Наибольшую удельную поверхность имеет катализатор К2, он также характеризуется максимальным объемом мезо- и макропор. В то же время можно отметить, что объем его мезо- и макропор не сильно превышает соответствующие характеристики другого гранулированного образца – К3. Наименьшую удельную поверхность и общий объем пор имеет образец К1. Таким образом, гранулирование и добавление связующего вещества к цеолиту ZSM-5 способствуют увеличению площади удельной поверхности, объема мезо- и макропор, что, в свою очередь, при использовании гранулированных образцов в каталитических процессах должно приводить к образованию более разветвленных молекул углеводородов.

Несмотря на то, что объем мезо- и макропор в образцах K2 и K3 отличаются незначительно, они формируются по-разному. В образце K2 пористая структура состоит из микропор цеолита, небольшого количества микро- и мезопор γ -Al₂O₃, а также мезо- и макропор, образующимися между кристал-

лами цеолита и γ-Al₂O₃. Пористая структура гранулированного цеолита высокой степени кристалличности характеризуется микропорами отдельных кристаллов цеолита, а также мезо- и макропорами образующимися между сростками кристаллов цеолита различной дисперсности.

В табл. 3 приведены результаты исследования кислотных свойств цеолитных катализаторов и их механической прочности на раздавливание.

Максимальное количество сильных кислотных центров содержит порошкообразный образец К1. При добавлении к нему 30% связующего вещества (образец К2) кислотность катализатора существенно снижается. Образец К3 имеет наибольшее суммарное количество кислотных центров, главным образом, за счет бо́льшего числа слабокислотных центров. Таким образом, анализ кислотных свойств исследуемых образцов позволяет предположить, что наибольшую активность в процессах переработки метанола (100%-ная конверсия) и прямогонной бензиновой фракции нефти должен проявлять катализатор К3.

Одной из важнейших эксплуатационных характеристик гранулированных катализаторов является прочность их гранул, данные по которой также приведены в табл. 3. Видно, что образец К2, кото-

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ МЕТАНОЛА

					Обра	азцы				
Продукты	K2	К3	K2	K3	K2	К3	K2	К3	K2	К3
	н-ал	каны	изоал	іканы	ape	ны	циклоа	алканы	алк	ены
C ₃	0.1	1.3	_	_	_	_	_	_	_	_
C_4	0.4	1.2	0.8	2.6	_	_	_	_	0.1	_
C ₅	0.4	0.3	2.4	2.9	_	_	0.2	0.1	0.1	0.1
C_6	0.1	_	3.1	1.5	4.1	5.8	0.4	0.1	0.1	0.1
C_7	_	_	0.2	-	24.4	28.5	_	_	0.4	0.1
C ₈	_	_	0.2	_	35.3	32.9	_	_	_	_
C ₉	_	_	_	-	14.8	11.9	_	_	_	_
C ₁₀	_	_	_	_	7.1	6.2	_	_	_	_
C ₁₁	_	_	1.1	_	1.6	2.2	_	_	_	_
C ₁₂	_	_	0.4	-	2.1	2.2	_	_	_	_
Итого	1.0	2.8	8.2	7.0	89.4	89.7	0.6	0.2	0.8	0.3

Таблица 4. Состав продуктов конверсии метанола на цеолитных катализаторах, мас. %

рый представляет собой механическую смесь кристаллов, характеризуется меньшей прочностью на раздавливание, чем образец КЗ, гранулы которого представляют единые сростки кристаллов.

В табл. 4 приведены результаты анализа жидкой фазы продуктов конверсии метанола, полученных за первые 4 ч работы катализаторов К2 и К3.

Выход жидкой углеводородной фазы для обоих катализаторов одинаков и составляет порядка 35.0% (остальное приходится на газы и воду). Катализатор КЗ характеризуется более высоким образованием бензола (5.8%) по сравнению с катализатором К2 (4.1%), содержание дурола в жидких продуктах реакции составляет менее 1%. Анализ образующейся в ходе реакции воды показал отсутствие метанола, что указывает на полное его превращение в углеводороды. Диметиловый эфир также не был обнаружен в газообразных и жидких продуктах реакции за данный промежуток времени работы катализаторов.

Видно, что основными компонентами в жидкой фазе являются ароматические углеводороды и изоалканы. Кроме того, в составе жидких продуктов в незначительном количестве содержатся растворенные газы C_3 – C_4 . В составе жидких продуктов, полученных на катализаторах в процессе конверсии метанола, наблюдаются незначительные различия в содержании индивидуальных УВ и в соотношении количества алифатических и арома-

НЕФТЕХИМИЯ том 62 № 3 2022

тических УВ. Так, состав продуктов, полученных на гранулированном катализаторе КЗ, характеризуется более высоким содержанием ароматических соединений и растворенных С₃-С₄ углеводородов по сравнению с продуктами, образующимися на катализаторе К2. Кроме того, в составе продуктов, полученных на катализаторе КЗ, содержится меньше изопарафинов – 7%, тогда как их содержание в продуктах конверсии метанола на катализаторе К2 составляет 8.2%, соответственно. Содержание нафтенов и олефинов в катализатах, полученных на исследуемых катализаторах невысокое и не превышает 0.8%. Такое различие в распределении продуктов превращения метанола на катализаторах обусловлено их разной кислотностью и пористостью. В составе газообразных продуктов превращения метанола, полученных на исследуемых катализаторах, преобладают пропан, бутан и изобутан.

Рассчитанные из данных хроматографического анализа октановые числа (по исследовательскому методу) бензиновых фракций, полученных в процессе конверсии метанола на катализаторах К2 и К3, близки по своим значениям и составляют соответственно 106 и 105 пунктов.

Исследования времени стабильной работы в одном реакционном цикле гранулированных катализаторов К2 и К3 показали, что образец К3 обладает несколько более высокой продолжительностью стабильной работы по сравнению с катализатором

	Температура процесса, °С							
продукты, мас. %	300	320	340	360	380	400	420	
	Ката	ализатор I	K2					
	Газообр	азные прод	цукты					
<i>н</i> -Алканы С ₁ -С ₅	62.7	63.4	64.0	64.4	65.6	68.1	71.3	
Изоалканы С ₄ –С ₅	30.8	30.3	29.8	29.5	29.3	26.3	23.4	
Алкены С ₂ –С ₄	6.5	6.3	6.2	6.1	5.1	5.6	5.3	
	Жидн	кие продук	ты					
<i>н</i> -Алканы С ₃ -С ₁₂	22.3	22.1	21.4	18.2	17.6	14.4	11.6	
Изоалканы С ₄ -С ₁₀	33.0	32.9	32.5	32.0	31.1	30.2	28.0	
Арены C ₆ –С ₁₂ ,	16.2	16.8	18.3	24.8	27.1	33.6	40.5	
в т.ч. бензол	0.5	0.5	0.6	0.8	1.0	1.4	2.3	
Циклоалканы C ₅ –C ₁₀	26.5	26.2	25.9	23.1	22.3	20.0	18.2	
Алкены C ₄ –C ₁₀	2.0	2.0	1.9	1.9	1.9	1.8	1.7	
Выход катализата, %	89.0	87.0	83.0	78.0	74.0	65.0	61.0	
Октановое число	82.0	83.0	84.0	86.0	87.0	90.0	93.0	
	Ката	ализатор І	K 3					
	Газообр	азные прод	цукты					
<i>н</i> -Алканы С ₁ –С ₅	65.0	65.3	65.9	67.2	68.3	71.8	73.1	
Изоалканы С ₄ –С ₅	29.7	29.5	29.3	29.1	28.2	25.1	23.6	
Алкены С ₂ –С ₄	5.3	5.2	4.8	3.7	3.5	3.1	3.3	
	Жидн	кие продук	ты					
<i>н</i> -Алканы С ₃ -С ₁₂	22.0	21.8	19.9	17.1	13.7	9.3	6.7	
Изоалканы С ₄ -С ₁₀	31.8	31.8	31.4	31.2	29.0	27.2	27.2	
Арены C ₆ –C ₁₂ ,	16.1	17.0	20.5	27.5	36.2	44.2	49.5	
в т.ч. бензол	0.6	0.6	0.9	0.9	1.9	2.4	3.1	
Циклоалканы C ₅ –C ₁₀	27.9	27.3	26.2	22.6	19.5	17.7	15.1	
Алкены C ₄ –C ₁₀	2.2	2.1	2.0	1.6	1.6	1.6	1.5	
Выход катализата, %	88.0	87.0	79.0	73.0	65.0	52.0	49.0	
Октановое число	81.0	82.0	84.0	89.0	92.0	95.0	97.0	

Таблица 5. Влияние температуры процесса на состав газообразных и жидких продуктов превращения прямогонной бензиновой фракции нефти на цеолитных катализаторах

К2, для которых она составляла 215 и 200 ч, соответственно.

В табл. 5 показаны данные по влиянию температуры процесса на состав и выход продуктов превращения прямогонной бензиновой фракции нефти на цеолитных катализаторах.

В образующихся газообразных продуктах преобладают *н*-алканы, большинство из которых представлено пропаном, далее по убыванию следует бутан. В незначительных количествах присутствуют метан, этан и пентан. Довольно высока концентрация изоалканов, представленных изобутаном, и в меньшей степени, изопентаном. Основная доля алкенов приходится на пропилен, суммарное содержание этилена и бутенов составляет менее 1%. Таким образом, образующиеся газообразные продукты содержат, в основном, пропан-бутановую фракцию и могут быть в дальнейшем с участием цеолитсодержащих катализаторов эффективно переработаны как в виде отдельной газовой фазы, так и путем добавления к прямогонным бензинам [22] в практически важные продукты.

Сравнительный анализ газообразных продуктов, полученных на исследуемых катализаторах,

НЕФТЕХИМИЯ том 62 № 3 2022

показал, что с повышением температуры процесса доля *н*-алканов увеличивается с одновременным уменьшением концентрации изоалканов и алкенов, что, вероятно, связано с увеличением скорости реакций крекинга.

В полученных катализатах присутствуют представители всех классов углеводородов, температура реакции оказывает значительное влияние на их концентрацию. Повышение температуры способствует увеличению ароматизирующей активности цеолитных катализаторов, особенно образца КЗ, характеризующегося повышенной кислотностью, при этом доля остальных углеводородов снижается. При температурах 300–380°C в полученных бензинах больше всего содержится изоалканов, а при 400–420°C преобладают ароматические углеводороды.

Для катализаторов характерен молекулярно-ситовой эффект, который проявляется в избирательной сорбции и преобразовании углеводородов различных классов. Так, наиболее селективно происходит превращение низкооктановых н-алканов прямогонной бензиновой фракции нефти. Их концентрация значительно уменьшается и наиболее это заметно для образца КЗ: от 1.7 раза при 300°С до 5.7 раза при 420°С. При этом такие высокооктановые компоненты, как изо- и циклоалканы, претерпевают гораздо меньшие превращения. Количество изоалканов в катализатах во всем изученном температурном интервале превышает их концентрацию в прямогонном бензине. Еще одним положительным проявлением молекулярно-ситового эффекта исследуемых катализаторов является молекулярно-массовое распределение продуктов реакции. Стерические ограничения, создаваемые системой пор цеолитов, не позволяют образовываться крупным молекулам – предшественникам коксовых отложений, их диффузия затруднена. Так, распределение углеводородов различных классов имеет следующий вид (приведены углеводороды с числом атомов углерода в молекуле, содержание которых составляет более 1%): *н*-алканы $C_5 > C_6 >$ $\mathbf{C}_4>\mathbf{C}_7>\mathbf{C}_8,$ изоалканы $\mathbf{C}_6>\mathbf{C}_5>\mathbf{C}_7>\mathbf{C}_8>\mathbf{C}_9>\mathbf{C}_4>\mathbf{C}_{10},$ арены $\mathbf{C}_8>\mathbf{C}_9>\mathbf{C}_7>\mathbf{C}_{10},$ циклоалканы $\mathbf{C}_7>\mathbf{C}_8>$ $C_6 > C_9$.

При начальной температуре реакции 300°С величины выхода образующихся бензинов и их октановые числа сопоставимы для всех изученных

НЕФТЕХИМИЯ том 62 № 3 2022

катализаторов. Повышение температуры процесса приводит к существенному изменению этих характеристик. В результате увеличения скорости реакций крекинга снижается выход жидких продуктов, а их октановые числа растут из-за повышения в составе концентрации ароматических углеводородов. При 420°С максимальное количество продукта (61%) с октановым числом 93 образуется на образце К2, который, имея наименьшую кислотность, в меньшей степени проявляет активность в крекинге, а наименьшее количество бензина (49%) с максимальным октановым числом (97 пунктов) образуется на катализаторе К3, который характеризуется повышенной кислотностью.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований впервые показано, что катализатор, представляющий собой гранулированный цеолит ZSM-5 в H-форме высокой степени кристалличности с иерархической пористой структурой (K3), более эффективен, чем гранулированный катализатор цеолит ZSM-5 в H-форме со связующим материалом, приготовленный по традиционной технологии (K2), в процессах конверсии метанола в углеводороды бензинового интервала кипения и облагораживания прямогонной бензиновой фракции нефти.

В процессе конверсии метанола при одинаковых величинах октановых чисел (106 пунктов для К2 и 105 пунктов для КЗ) срок службы катализатора КЗ (215 ч) превысил срок службы образца К2 (200 ч). Синтезированный катализатор КЗ при получении продуктов превращения прямогонного бензина обеспечил при выходе 79 % октановое число 84 пункта при температуре 340°С, что на 20°С ниже, чем для катализатора К2 при получении продукта с близкими показателями (выход бензина 78%, октановое число 86 пунктов). Из-за более высокой ароматизирующей активности образца КЗ по сравнению с катализатором К2 в процессе облагораживания прямогонного бензина при его использовании для получения товарных автобензинов, удовлетворяющих требованиям отечественных стандартов, необходимо поддерживать температурный интервал 340-360°С, в то время как на образце К2 возможно повышение температуры процесса до 400°С.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН (тема FWRN-2021-0004), финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации, и в рамках государственного задания ИНК УФИЦ РАН (тема № FMRS-2022-0080).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Коробицына Людмила Леонидовна, к.х.н., доцент, с.н.с. Лаборатории каталитической переработки легких углеводородов ИХН СО РАН. WoS ResearcherID: J-9350-2018. Scopus AuthorID: 6602494585. ORCID: https://orcid.org/0000-0003-1679-483X

Травкина Ольга Сергеевна, к.х.н., н.с. Лаборатории приготовления катализаторов ИНК УФИЦ РАН. WoS ResearcherID: G-8785-2013. Scopus AuthorID: 16242607100. ORCID: https://orcid.org/0000-0002-2521-1651

Величкина Людмила Михайловна, к.х.н., доцент, с.н.с. Лаборатории каталитической переработки легких углеводородов ИХН СО РАН. WoS ResearcherID: K-1570-2018. Scopus AuthorID: 7801526083. ORCID: https://orcid.org/0000-0002-3137-3796

Восмериков Александр Владимирович, д.х.н., проф., директор ин-та, зав. Лабораторией каталитической переработки легких углеводородов ИХН СО РАН. Scopus AuthorID: 6603328482. WoS ResearcherID: J-8759-2018. ORCID: https://orcid. org/0000-0002-7569-0902

Кутепов Борис Иванович, д.х.н., проф., зав. Лаб. приготовления катализаторов ИНК УФИЦ РАН. WoS ResearcherID: S-6600-2016. Scopus AuthorID: 6602105630. ORCID: https://orcid.org/0000-0003-0745-5510

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мортиков Е.С., Кунашев Л.Х., Карпов С.А., Брыкин М.А. Получение высокооктановых компонентов бензина из метанола на цеолитных катализаторах // Химическая технология. 2008. Т. 9. № 12. С. 628–631.

- 2. *Kim J., Choi M., Ryoo R.* Effect of mesoporosity against the deactivation of MFI zeolite catalyst during the methanol-to-hydrocarbon conversion process // Journal of Catalysis. 2010. V. 269. № 1. P. 219–228. https://doi. org/10.1016/j.jcat.2009.11.009
- Olsbye U., Svelle S., Bjørgen M., Beato P., Janssens T.V.W., Joensen F., Bordiga S., Lillerud K.P. Conversion of methanol to hydrocarbons: how zeolite cavity and pore size controls product selectivity // Angewandte Chemie International Edition. 2012. V. 51. P. 2–24. https://doi.org/10.1002/anie.201103657
- Потанин Д.А., Ершов М.А., Емельянов В.Е., Капустин В.М. Опыт и перспективы использования метанола при производстве автомобильных бензинов // Нефтепереработка и нефтехимия. 2015. № 10. С. 3–5.
- Wan Z., Wu W., Li G.K., Wang C., Yang H., Zhang D. Effect of SiO₂/Al₂O₃ ratio on the performance of nanocrystal ZSM-5 zeolite catalysts in methanol to gasoline conversion // Applied Catalysis A: General. 2016. V. 523. P. 312–320. https://doi.org/10.1016/j. apcata.2016.05.032
- 6. Матиева З.М., Снатенкова Ю.М., Колесниченко Н.В., Хаджиев С.Н. Катализаторы получения жидких углеводородов из метанола и диметилового эфира: обзор // Катализ в промышленности. 2018. № 6. С. 20–32. https://doi.org/10.18412/1816-0387-2018-6-20-32
- Zhao J., Wang Y., Sun C., Zhao A., Wang C., Zhang X., Wang Z., Zhao T., Liu W., Lu J., Wu S. Synthesis of Hierarchical ZSM-5 aggregates by an alkali-treated seeds method with cetyltrimethylammonium bromide for the methanol to gasoline reaction // Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis. 2019. V. 128. № 2. P. 1079– 1096. https://doi.org/10.1007/s11144-019-01671-0
- Kianfar E., Hajimirzaee S., Mousavian S., Mehr A.S. Zeolite-based catalysts for methanol to gasoline process: A review // Microchemical J. 2020. V. 156. P. 104822– 104830. https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.104822
- 9. *Madon R.J.* Role of ZSM-5 and ultrastable Y zeolites for increasing gasoline octane number // J. of Catalysis. 1991. V. 129. № 1. P. 275–287.
- Ечевский Г.В., Климов О.В., Кихтянин О.В., Аксенов Д.Г., Коденев Е.Г., Яруллин М.Р., Гарифзянов ва Г.Г., Гарифзянов Г.Г. Новая энерго- и ресурсосберегающая технология получения высококачественных моторных топлив из средних нефтяных дистиллятов и газовых конденсатов БИМТ // Катализ в промышленности. 2003. № 2. С. 60–66.
- Степанов В.Г., Ионе К.Г. Производство моторных топлив на заводах малой и средней мощности с применением нового каталитического процесса «Цеоформинг» // Катализ в промышленности. 2003. № 2. С. 49–59.

- Weyda H., Köhler E. Modern refining concepts-an update on naphtha-isomerization to modern gasoline manufacture // Catalysis Today. 2003. V. 81. № 1. P. 51–55. https://doi.org/10.1016/S0920-5861(03)00101-9
- 13. *Rahman N.A., Yusup S.* Gas condensate conversion into high octane gasoline // J. of Engineering and Applied Sciences. 2017. V. 12. № Specia. P. 5624-5629.
- 14. Величкина Л.М., Канашевич Д.А., Восмериков А.В. Влияние природы и количества связующих веществ на активность катализатора Ni/ZSM-5 в процессе превращения прямогонной бензиновой фракции нефти // Химия в интересах устойчивого развития. 2017. Т. 25. № 5. С. 489–497. https://doi.org/10.15372/ KhUR20170503
- Каримова А.Р., Давлетшин А.Р., Хамзин Ю.А., Имашева М.У. Исследование влияния цеолитных катализаторов структуры ZSM-5 и FAU на качественный выход целевых продуктов при переработке прямогонных бензинов // Башкирский химический журн. 2018. Т. 25. № 4. С. 110–115. https://doi.org/10.17122/ bcj-2018-4-110-115
- 16. Belinskaya N., Altynov A., Bogdanov I., Popok E., Kirgina M., Simakov D. Production of gasoline using stable gas condensate and zeoforming process products as blending components // Energy&Fuels. 2019.
 V. 33. № 5. P. 4202–4210. https://doi.org/10.1021/acs. energyfuels.9b00591
- 17. Мирзалиева С.Э., Мамедова А.З., Ширинова С.М., Мамедов С.Э., Ахмедова Н.Ф. Кислотные и каталитические свойства биметаллических катализаторов

на основе цеолита типа ZSM-5 в облагораживании прямогонной бензиновой фракции // Нефтегазовое дело. 2019. № 4. С. 155–172. https://doi.org/10.17122/ ogbus-2019-4-155-172

- Travkina O.S., Agliullin M.R., Filippova N.A., Khazipova A.N., Danilova I.G., Grigor'eva N.G., Narender N., Pavlov M.L., Kutepov B.I. Template-free synthesis of high degree crystallinity zeolite Y with micro-mesomacroporous structure // RSC Advances. 2017. V. 7. № 52. P. 32581-32590. https://doi.org/10.1039/ C7RA04742H
- Travkina O.S., Agliullin M.R., Kuvatova R.Z., Pavlova I.N., Narender N., Kutepov B.I. New method of synthesis of hierarchical mordenite of high crystallinity and its application in hydroizomerization of benzene-n-heptane mixture // J. of Porous Materials. 2019. V. 26. № 4. P. 995–1004. https://doi.org/10.1007/s10934-018-0694-0
- 20. *Treacy M.M.J.*, *Higgins J.B.* Collection of simulated XRD powder patterns for zeolites fifth (5th) revised edition. Elsevier. 2007. 485 p.
- Shukla D.B., Pandya V.P. Estimation of crystalline phase in ZSM-5 zeolites by infrared spectroscopy // J. of Chemical Technology and Biotechnology. 1989. V. 44. P. 147–154. https://doi.org/10.1002/jctb.280440206
- 22. Величкина Л.М., Барбашин Я.Е., Восмериков А.В. Исследование процесса совместного превращения пропан-бутановой фракции и н-гептана на модифицированных цеолитах // Химия в интересах устойчивого развития. 2018. Т. 26. № 2. С. 125–134. https:// doi.org/10.15372/KhUR20180202

УДК 544.32:544.431:544.476:544.18

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ МЕТАЛЛА И МЕТОДА СИНТЕЗА НАНЕСЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ИХ ЭФФЕКТИВНОСТЬ В ПОЛУЧЕНИИ ОЛЕФИНОВ ИЗ ЖИРНЫХ КИСЛОТ

© 2022 г. А. С. Беренблюм¹, П. С. Кузнецов^{1,2}, В. Я. Данюшевский¹, М. А. Лазов¹, Е. А. Кацман^{1,*}

¹ МИРЭА – Российский технологический университет, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, г. Москва, 119571 Россия ² Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, г. Москва, 119991 Россия *E-mail: katsman@aha.ru

> Поступила в редакцию 6 августа 2019 г. После доработки 30 декабря 2021 г. Принята к публикации 16 марта 2022 г.

Ряд металл-сульфидных катализаторов синтезирован путем обработки водородом сульфатов никеля, кобальта, меди и железа, предварительно нанесённых на γ -Al₂O₃ (содержание в расчете на металл 5% и 10%). Полученные материалы катализируют декарбонилирование стеариновой кислоты до соответствующих высших олефинов в присутствии водорода. Эти катализаторы по уровню выхода целевых продуктов располагаются в ряд Ni, Co > Cu > Fe. В никелевых и кобальтовых катализаторах методом рентгенофазового анализа (РФА) обнаружены близкие к сульфидам Ni₃S₂ и Co₉S₈ межплоскостные расстояния (МПР). Возможно, подобные сульфиды определяют их эффективность в реакции декарбонилирования. Одним из факторов, влияющих на активность никелевых и кобальтовых катализаторов, является время их предварительной обработки водородом. Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) показано, что при его увеличении снижается атомное отношение сульфидной серы к металлу. Оптимальное время обработки катализатора водородом лежит в интервале 1–3 ч.¹

Ключевые слова: декарбонилирование, металл-сульфидные катализаторы, высшие олефины, стеариновая кислота

DOI: 10.31857/S0028242122030091, EDN: IETJAF

Высшие олефины относятся к ключевым химикатам индустриального нефтехимического синтеза. Их промышленный синтез на базе триглицеридов растительного и животного происхождения мало привлекал внимание химиков 20-го в. Тогда полагали рациональным производить их на базе сырья развивающейся нефтехимии. Тем не менее, существует публикация, в которой просматриваются некоторые будущие подходы к получению олефинов из возобновляемого сырья. Авторы патента [1] предложили гетерогеннокаталитически разлагать сырье – высшие жирные кислоты или их метиловые эфиры – в режиме совмещенной дистилляции продукта в потоке водорода или аргона. Им удалось найти подходящие для этого гетерогенные (компактные и нанесенные) никелевые катализаторы, а также необходимые добавки к ним (к сожалению, расходуемые) металлоорганических соединений олова, германия и свинца, а также соединений мышьяка, фосфора и серы. Стоит отметить, что серосодержащие соединения в наше время занимают большое место в технологии производства углеводородов из возобновляемого сырья. Авторы пока-

¹ Дополнительные материалы для этой статьи доступны по doi 10.31857/S0028242122030091 для авторизованных пользователей.

зали, что роль добавок состоит в подавлении общеизвестных побочных превращений – крекинга, гидрирования, кетонизации и, можно думать, олигомеризации. Кроме того, в сравнительных примерах была показана непригодность кобальта Ренея, железа Ренея, хромита меди и палладия на угле для применения в данном процессе.

В последние годы сохраняется устойчивый интерес к использованию возобновляемых и вторичных сырьевых ресурсов для получения не только топлив, но и химических продуктов [2–4]. Сравнительно недавно появились исследования, направленные на синтез высших олефинов (ВО), которые широко используются в качестве сырья для производства различных синтетических масел, ПАВ и смазок [5], из жирных кислот животного и растительного происхождения [2].

Литературные данные по переработке триглицеридного сырья с существенным образованием олефинов до 2015–2016 гг. подробно обсуждены в статье-обзоре [2], а более свежие – ниже в этом разделе.

При каталитической деоксигенации (ДО) жирных кислот в атмосфере водорода в качестве первичных продуктов могут образовываться олефины, которые способны подвергаться гидрированию в присутствии металлсодержащих катализаторов. Исходя из этого, поиск эффективных и селективных катализаторов для получения ВО обычно был направлен на использование контактов, способных ускорять реакцию ДО, но не эффективных в гидрировании образующихся ВО до соответствующих парафинов.

Отметим, что описанные в литературе сульфидные катализаторы весьма эффективны в реакции гидродеоксигенации жиров и кислот, однако в качестве продуктов образуются в основном парафины [2, 4]. Это, в частности, может быть связано с тем, что традиционные способы осернения нанесенных оксидных катализаторов, получаемых из нитратов никеля, содержащими серу соединениями (сероводород, меркаптаны, тиофены и т.д.) приводят, как правило, к образованию сульфидов металлов, например, NiS, в которых атомное соотношение S к Ni приближается к 1 [6, 7]. Эти катализаторы эффективны в гидродеоксигенации при повышенном, например, 3.0 МПа или более, давлении водорода. При получении никелевых сульфидных

НЕФТЕХИМИЯ том 62 № 3 2022

катализаторов реакцией с водородом прекурсора – сульфата никеля – на поверхности носителя (γ -Al₂O₃ или силикагеля) образуются сульфиды никеля, в которых атомное соотношение S к Ni существенно ниже 1. Как показали данные квантово-химического моделирования, образующиеся при этом содержащие серу кластеры склонны связывать молекулы стеариновой кислоты [8]. Эти катализаторы с низким содержанием Ni (3 мас. %) направляют исследуемую реакцию практически только в сторону декарбонилирования, и селективность образования олефинов в начальной стадии превращения может превышать 90% [2, 8].

Общеизвестно, что активность в процессах деоксигенации высших жирных кислот и их производных, в частности, триглицеридов, проявляют промышленные катализаторы десульфуризации нефтяных фракций и топлив. Они относятся к сульфидным катализаторам, поскольку содержат сульфидированные соединения ряда металлов, обычно оксидов. В промышленности операция сульфидирования проводится в реакторе периодически при регенерации катализатора без его выгрузки. В силу высокой актуальности результаты углубленных физико-химических исследований этих катализаторов в течение длительного периода публикуются в научной литературе, и что особенно радует, в отечественной. Полученные результаты в большой мере применимы и к реакциям деоксигенации.

Примером свежего исследования в этой области является работа [9]. В ней представлены результаты изучения механической активации твердого нанопорошкового сульфидного катализатора молибденита (дисульфида молибдена) в присутствии жидких микродобавок. Показано, что такая обработка способна резко повысить показатели эффективности катализатора в промышленно важной модельной реакции гидрогенолиза дибензотиофена. В частности, существенно увеличивается срок службы. Установлена корреляция положительного эффекта микродобавок с их диэлектрической проницаемостью. Здесь следует отметить, что один из авторов этой работы В.М. Коган (совместно с П.А. Никульшиным и А.А. Пимерзиным) входит в число лауреатов Премии имени А.А. Баландина 2019 г. за цикл работ «Новые представления о катализе сульфидами переходных металлов: от моделей к промышленным катализаторам».

Другой важной областью исследований является принципиальное совершенствование известных промышленных катализаторов, в том числе несульфидных, с целью их последующего применения для деоксигенации растительных масел - возобновляемого ресурса непредельных триглицеридов. Так. в работах [10, 11] показана принципиальная возможность прямого селективного получения насыщенных углеводородных компонентов топлива и высших олефинов из рапсового масла. Переработкой этих мономеров можно получать, например, базовые синтетические смазочные масла. Лучший результат достигается применением для синтеза нанесенного катализатора комплекса-предшественника со связью Pt-Sn. Показано, что это приводит к преимущественному образованию самых малых (несколько атомов) частиц активного вещества, которые, весьма вероятно, и ответственны за целевую активность и селективность катализатора. Более того, частицы разного типа (всего их два) локализованы попарно в непосредственной близости. Можно даже предположить, что в сумме они образуют более сложный активный центр. В результате катализатор ведет восстановительный маршрут деоксигенации практически без образования оксидов углерода и продуктов крекинга. Процесс становится возможным при более низкой температуре. Достигнутый результат, в частности, можно толковать как одно из проявлений размерного эффекта. При этом нельзя исключить, что преимущественному образованию мелких частиц активного вещества может способствовать весьма низкая концентрация комплекса-предшественника на носителе [12].

Особенный интерес представляет вышедшая во время рецензирования настоящей статьи публикация [13], посвященная модельному исследованию получения α-олефина из возобновляемой жирной кислоты на примере синтеза гексена в паровой фазе из энантовой кислоты с использованием нанесенных на силикагель катализаторов на основе кобальта, в том числе биметаллических. Во-первых, реакция декарбонилирования–дегидратации здесь играет роль методики оценки активности и селективности изучаемых катализаторов в зависимости от параметров операций по их приготовлению. При этом особо отмечена актуальность этой реакции как способа получения линейных олефинов. Во-вторых, возможно впервые в зарубежной литературе, отмечено, что повышение концентрации активного компонента в расчете на носитель (loading on support, нагрузка на носитель) сопровождается снижением его дисперсности, то есть ростом размеров его частиц. Это влияет на все показатели эффективности катализатора. Очень большие размеры активных частиц (десятки нанометров), вероятно, объясняются способом нанесения раствора прекурсора на носитель – опрыскиванием. Это может приводить к большим локальным концентрациям прекурсора на поверхности носителя. К сожалению, ссылка на [12] в работе [13] отсутствует.

Из вышеизложенного понятно, что влияние условий приготовления рассматриваемых катализаторов на каталитическую реакцию синтеза олефинов из жирных кислот изучено недостаточно. Также эпизодически рассматривался вопрос о расширении выбора пригодных для этого веществ – прекурсоров и о влиянии концентрации активного вещества в нанесенном катализаторе на его показатели эффективности.

Цель настоящего исследования – изучение влияния концентрации активного компонента в нанесенных катализаторах и времени обработки водородом на их структуру и эффективность в декарбонилировании стеариновой кислоты, а также оценка возможности получения катализаторов декарбонилирования на основе не только Ni, но и Со, Cu, Fe с использованием метода получения сульфидных катализаторов восстановлением соответствующих сульфатов на носителе водородом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез катализаторов

Катализаторы готовили следующим образом: носитель γ -Al₂O₃ (формованный, марка A-0-A-1, $S_{\rm EЭT} = 254 \text{ m}^2/\text{г}$, Днепродзержинск, Украина) размалывали и отбирали фракцию с размером частиц 0.08–0.2 мм, размер носителя контролировали при помощи установки «Mastersizer 2000» компании Malvern (Англия) с модулем диспергирования Нуdro 2000S. Количество используемого прекурсора рассчитывали, исходя из необходимого содержания металла в получаемом катализаторе. В качестве прекурсоров использовали следующие реактивы: сульфат никеля (NiSO₄·7H₂O, ГОСТ 4465-74, 99.5%), сульфат кобальта (CoSO₄·7H₂O, ГОСТ 4462-78, 99.5%), сульфат меди (CuSO₄·5H₂O, ГОСТ 4165-78, 99.5%) и сульфат железа (FeSO₄·7H₂O, ГОСТ 4165-78, 99%). Для сравнения эффективности с сульфидными катализаторами на основе никеля и кобальта были приготовлены нанесенные металлические катализаторы с использованием в качестве прекурсора нитрата никеля [Ni(NO₃)₂·6H₂O, ГОСТ 4055-78, 99%] и нитрата кобальта [Co(NO₃)₂·6H₂O, ГОСТ 4528-78, 99.5%].

Носитель перед приготовлением катализаторов высушивали в сушильном шкафу при температуре 120°С, а затем подвергали прокаливанию в течение трех часов в муфельной печи при 300°С.

Катализаторы синтезировали методом пропитки: расчетное количество прекурсора растворяли в объеме дистиллированной воды, обеспечивающем полное влагопоглощение с избытком около 25% для полного покрывания носителя. Полученный раствор приливали к предварительно взвешенному носителю и периодически перемешивали в течение 1 ч. Продукт упаривали при периодическом перемешивании, предварительно сушили в сушильном шкафу при температуре 85–95°С (2–3 ч) и окончательно при 120°С в течение 3 ч при периодическом перемешивании. Были синтезированы катализаторы с содержанием 5% и 10% Ni, Co, Cu и Fe на γ -Al₂O₃.

При оценке эффективности катализаторов, полученных из сульфатов металлов (активность, селективность и выход ВО), каталитические опыты проводили после их предварительной обработки водородом в течение 3 ч, а при изучении влияния времени предварительной обработки водородом 1-15 ч для Ni или Co/ γ -Al₂O₃, при 400°C [8]. Обработку прекурсоров водородом проводили в каталитическом реакторе (автоклав с мешалкой) при расходе газа 60 мл/мин, давлении 1.0 МПа и скорости вращения мешалки в газовой фазе 300 об/мин аналогично [2].

Необходимое для восстановления нитратных прекурсоров до соответствующих металлов время обработки катализаторов водородом составило 5 ч при тех же условиях. При меньшем времени восстановления РФА показывает, что в 10%-х контактах присутствуют МПР, характерные для фаз металла и невосстановленного оксида (карты Ni –

НЕФТЕХИМИЯ том 62 № 3 2022

70-1849, NiO – 89-7101, Co – 89-4307, CoO – 89-7099 согласно [14]).

Сульфиды никеля и кобальта без носителя для сравнительных опытов получали путем восстановления водородом сульфатов никеля и кобальта при 400°С в течение трех часов [15]. Присутствие соответствующих сульфидов подтверждено РФА (карты $Ni_3S_2 - 73-0698$, $Co_9S_8 - 73-1442$) [14]. Других фаз при восстановлении прекурсоров обнаружено не было. Полученные сульфиды размалывали и механически смешивали с γ -Al₂O₃ в соотношении 1:9.

В холостых опытах (без катализаторов, с не обработанными водородом катализаторами, с носителем без активного компонента) выход по углеводородам не превышает 3–4%. Методика проведения протекающих в кинетическом режиме каталитических экспериментов и анализа жидких и газообразных продуктов реакции подробно описана в [6, 8].

Физико-химические исследования катализаторов

Катализаторы изучали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на микроскопе LEO 912 AB OMEGA (Германия) при ускоряющем напряжении 100 кВ (см. «Дополнительная информация», рис. Д1). Фазовый состав определяли методом РФА с помощью дифрактометра ARL X'TRA (Thermo Fisher Scientific), оснащенного гониометром Тета-Тета (Си K_{α} -излучение, 40 кВ, 40 мА). Рентгенограммы (см. «Дополнительная информация», рис. Д2) регистрировали при сканировании со скоростью 1.2 град/мин в интервале углов 2 θ = 20°–70°. Для идентификации кристаллических фаз использовали базу данных [14].

Соотношение S:Ni на поверхности никель сульфидных катализаторов определяли по данным РФЭС. Фотоэлектронные спектры образцов регистрировали на электронном спектрометре ESCALAB MK2 (VG SCIENTIFIC, Великобритания; см. «Дополнительная информация», рис. Д3, табл. Д1). Использовали немонохроматическое рентгеновское излучение анода MgK_{α} с энергией фотонов 1253.6 эВ. Наличие сульфидов определяли согласно атласам спектров РФЭС [16, 17]. Для определения соотношения S:Ni использовали данные и методики, описанные в [18, 19, 20, 21].

БЕРЕНБЛЮМ и др.

No	Катализаторы на основе	Me, %	Конверсия стеариновой кислоты, %	Селективность по Σ углеводородов, %	Селективность по гептадекану, %	Селективность по гептадецену, %	Выход по гептадецену, %
			Сульфат	ные прекурсоры			
1	Ni	5	78.9	72.8	24.4	48.1	37.9
2	Со	5	54.1	65.8	18.3	47.5	25.7
3	Cu	5	44.3	64.5	25.2	39.3	17.4
4	Fe	5	25.0	13.5	0.0	13.5	3.4
5	Ni	10	87.5	82.3	24.7	57.6	50.4
6	Со	10	82.9	68.3	16.5	51.6	42.8
7	Cu	10	53.2	73.0	17.7	55.3	29.4
8	Fe	10	16.1	20.5	1.1	19.3	3.1
			Нитрати	ные прекурсоры			
9	Ni/γ - Al_2O_3	10	63.9	76.7	45.6	30.7	19.6
10	Co/γ-Al ₂ O ₃	10	37.2	28.0	9.0	17.7	6.6
			Сульфиды Со и	Ni, смешанные с	γ -Al ₂ O ₃		
11	Ni_3S_2/γ - Al_2O_3	10	46.2	37.1	3.4	32.1	14.8
12	Co_9S_8/γ - Al_2O_3	10	40.7	58.0	8.0	50.0	20.6

Таблица 1. Степень превращения стеариновой кислоты, селективность по гептадекану и гептадецену на металл-сульфидных катализаторах (время предварительного восстановления катализатора 3 ч при 400°C, 2 ч каталитической реакции при 350°C, носитель γ-Al₂O₃). Данные строк 9–12 приводятся для сравнения

Примечание: условия проведения каталитических опытов выбраны с целью сравнения эффективности катализаторов получения гептадецена из стеариновой кислоты

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В нанесенном на γ -Al₂O₃ кобальтовом катализаторе по данным ПЭМ частицы имеют бимодальное распределение по размерам с максимумами около 5–6 и 9–10 нм (см. рис. 1). Отметим, что для аналогичного никельсульфидного катализатора также наблюдается бимодальное распределение частиц по размерам [12]. К настоящему времени устоявшегося объяснения этому не сформулировано, но есть основания полагать, что причины могут заключаться в малоизученном механизме, кинетике и термодинамике формирования и агрегации нано частиц активного вещества [22] во время нанесения прекурсора и его обработки водородом на носителе.

Наши оценки показали, что из-за большой доли активного вещества, заключенного в более круп-

ных частицах (около половины), не может быть надежно выявлено наличие так называемого «размерного эффекта».

В присутствии 5% кобальтового катализатора, как и никелевого, преимущественно протекает реакция декарбонилирования с образованием гептадеценов (табл. 1), что согласуется с анализами газообразных продуктов реакции, в которых преобладает СО с примесью менее 5% CO_2 , за исключением Fe-катализаторов, где соотношение CO к CO_2 составляет 1:1. Это объясняется протеканием в присутствии железа широко известной реакции паровой конверсии CO. Для других изученных катализаторов даже при высокой степени превращения количество выделившегося CO практически эквимолярно прореагировавшей стеариновой кислоте, что также подтверждает протекание де-

карбонилирования. Первично образующиеся ВО в относительно малой степени восстанавливаются водородом до парафинов.

Данные табл. 1 (строки 1 и 5) и результаты для аналогичного 3% никелевого катализатора [23] показывают, что с ростом концентрации активного компонента увеличивается конверсия стеариновой кислоты и вклад реакции декарбонилирования (образования олефинов и оксида углерода) в суммарную реакцию ДО, продуктами которой являются гептадекан и гептадецен. По данным РФА в катализаторах обнаружены МПР, обычные для сульфида Ni₃S₂ (карта – 73-0698). С большой степенью вероятности можно полагать, что сульфид никеля, в котором отношение S к Ni меньше 1, является ответственным за каталитическую активность в превращениях стеариновой кислоты в ВО. Более того, нельзя исключить, что Ni₃S₂ не является непосредственно активным в катализе веществом, а выступает в качестве прекурсора, из которого формируются нанокластерные частицы, ответственные за каталитические превращения стеариновой кислоты. Эти частицы могут формироваться при удалении из активного вещества катализатора серы за счет уноса в виде H₂S током водорода.

В кобальтовом катализаторе подобным образом обнаружены только МПР, близкие к сульфиду Со₉S₈.

Наибольшей активностью в декарбонилировании стеариновой кислоты характеризуются никелевые и кобальтовые катализаторы. Основным продуктом реакции в их присутствии является гептадецен. Медные катализаторы существенно менее эффективны, а эффективность железного катализатора весьма мала (табл. 1). Это сходно с результатами авторов [1]. Процесс гидродеоксигенации на исследованных катализаторах практически не протекает, даже несмотря на присутствие избытка водорода, и селективность по октадекану во всех экспериментах не превысила 0.4%.

При увеличении концентрации активного компонента в изученных катализаторах с 5 до 10% выход гептадецена увеличивается. При этом наибольший прирост выхода ВО наблюдается в присутствии катализатора на основе кобальта (на 17%, строки 2 и 6). Отметим, что селективность по гептадецену и для никелевого, и для кобальтового катализаторов при этом практически не изменяется.

НЕФТЕХИМИЯ том 62 № 3 2022



Рис. 1. Гистограмма распределения частиц активного вещества по размеру в 10%-м кобальтсульфидном катализаторе на γ -Al₂O₃. Доля частиц в интервале размеров 8–9 нм составляет менее 1%.

Гептадекан здесь образуется главным образом за счет реакции гидрирования гептадецена и в меньшей степени декарбоксилирования стеариновой кислоты, на что указывает относительно малое образование CO₂ в сравнении с CO (менее 20%). Интересно, что в случае медного катализатора селективность по гептадекану уменьшается одновременно с ростом селективности на олефины, причем за счет уменьшения вклада декарбоксилирования стеариновой кислоты, что подтверждается соответствующим уменьшением доли CO₂ в газообразных продуктах реакции.

Таким образом, медные катализаторы менее активны по сравнению с никелевыми и кобальтовыми в деоксигенации стеариновой кислоты. При схожих показателях селективности образования углеводородов конверсия кислоты на них не превысила 53.2%. Катализаторы на основе железа малоактивны в ДО, что согласуется с результатами [1]. По активности в деоксигенации стеариновой кислоты металл-сульфидные катализаторы, нанесенные на γ -Al₂O₃, располагаются в следующем ряду: Ni, Co > Cu > Fe.

Как можно было ожидать, каталитическая эффективность 10%-х нанесенных на оксид алюминия металлических контактов, синтезированных из нитратов никеля и кобальта, в декарбонилировании стеариновой кислоты существенно ниже, чем у соответствующих сульфидов. Полученные

423

No	Катализаторы на основе	Время восстановления, ч	Конверсия стеариновой кислоты, %	Селективность по Σ углеводородов, %	Селективность по гептадекану, %	Селективность по гептадецену, %	Выход по гептадецену, %
1		1	93.1	83.1	23.9	59.0	54.9
2		3	87.5	82.3	24.7	57.6	50.4
3	$N_1/\gamma - A_2O_3$	5	80.1	79.06	24.5	55.1	44.1
4		15	73.5	79.7	24.9	54.8	40.3
5		1	53.0	67.4	16.8	50.6	26.8
6	α $($ λ 1 α	3	82.9	68.3	16.5	51.6	42.8
7	CO/γ -Al ₂ O ₃	5	69.8	69.9	17.0	52.9	36.9
8		15	59.5	68.0	17.8	50.2	29.9

Таблица 2. Показатели превращения стеариновой кислоты на 10%-х никель- и кобальтсульфидных катализаторах в зависимости от времени обработки водородом (температура предварительного восстановления катализатора 400°С, время каталитической реакции 2 ч при 350°С, носитель γ-Al₂O₃

результаты представлены в табл. 1 (строки 5 и 9, 6 и 10). Можно видеть, что на металлическом никелевом катализаторе значительно увеличивается по сравнению с сульфидным катализатором селективность по гептадекану (45.6%, это максимальный показатель для всех экспериментов). Вероятно, это вызвано возрастанием вклада побочной реакции гидрирования ВО, протекающей в присутствии металлических никелевых катализаторов, которые широко используются в процессах гидрирования [24].

Для обоих этих катализаторов зафиксировано также протекание реакции гидродеоксигенации: селективность по октадекану составила 0.4% и 1.2% для никеля и кобальта соответственно. Других продуктов реакции состава C_{10} — C_{20} обнаружено не было. При этом селективность никелевого катализатора (строка 9) по углеводородам высока (76.7%), что может быть объяснено наличием Ni-содержащих частиц, проявляющих активность в деоксигенации ЖК и полезных для получения парафинов топливного состава [25]. Для Со-катализатора (строка 10) соответствующие частицы мало эффективны в деоксигенации стеариновой кислоты: селективность по углеводородам составила 28.0% при конверсии 37.2%.

Для выяснения состава активных в ДО частиц определили каталитическую эффективность сульфидов никеля и кобальта (Ni₃S₂ и Co₉S₈) в механической смеси с носителем (табл. 1, строки 11 и 12). Видно, что эти катализаторы действительно проявляют активность в деоксигенации стеариновой кислоты, однако их эффективность ниже по сравнению с их 10%-ми аналогами на носителе (строки 5 и 11, 6 и 12). Это может быть связано с размерами частиц сульфидов на поверхности и в индивидуальном виде – проявление «размерного эффекта» [26]. Примечательно, что потеря в селективности по гептадекану и гептадецену значительно сильнее выражена в случае Ni, чем Co.

Как было отмечено выше, важным фактором, влияющим на активность катализаторов в декарбонилировании, является присутствие сульфидов металлов и доля серы в них. Общеизвестно, что при взаимодействии с водородом сульфиды металлов способны восстанавливаться с образованием сероводорода. Ранее нами было показано [8], что при обработке водородом 3%-го никель-сульфидного катализатора происходит постоянное выделение H₂S (качественная реакция сероводорода с раствором Pb(NO₃)₂). Это приводит к постепенному уменьшению содержания серы в активном компоненте. Для оптимизации времени обработки катализаторов водородом были проведены две серии экспериментов с изменением времени восстановления от 1 до 15 ч. Опыты проводили на самых активных катализаторах (10% Ni и Co, табл. 2).

Как видно из полученных данных (табл. 2), увеличение времени восстановления с 1 до 15 ч почти не влияет на селективность по гептадецену и гептадекану. Для никелевого катализатора она составляет около 58 и 25%, а для кобальтового немного ниже – 52 и 17%, соответственно (время восстановления обоих катализаторов 3 ч). Отклонения находятся в интервале погрешности эксперимента.

При этом время восстановления существенно влияет на величину конверсии, а, следовательно, и на выход продуктов. В случае никелевого катализатора с увеличением времени восстановления происходит снижение конверсии стеариновой кислоты, причем суммарное падение составляет ~20%. Отметим, что во всем интервале времен взаимодействия с водородом по данным РФА обнаруживаются только МПР, известные для сульфида Ni_3S_2 (карта – 73-0698).

Наибольший выход по гептадецену был получен при одночасовой обработке водородом и составил ~55%. Следовательно, можно полагать, что образование активной формы сульфида никеля протекает достаточно быстро. Дальнейшее взаимодействие активного вещества катализатора с водородом приводит к нежелательному изменению его состава. При этом уменьшается конверсия стеариновой кислоты и, соответственно, выход олефинов.

При исследовании кобальтовых катализаторов также обнаружена зависимость активности от времени восстановления. По-видимому, взаимодействие сульфата кобальта с водородом с образованием Co_9S_8 или иных форм низших сульфидов происходит медленнее по сравнению с никелевым катализатором. Поэтому максимум активности и выхода ВО наступает при трехчасовой обработке водородом.

Полученные данные хорошо согласуются с результатами исследования методом РФЭС образцов нанесенного никелевого катализатора (табл. 3). Видно, что атомное соотношение серы к никелю на поверхности частиц через один час обработки водородом ниже, чем в Ni_3S_2 , и постепенно понижается при увеличении продолжительности обработки водородом. Это вероятно связано с тем, что, как уже отмечалось, при обработке водородом сульфиды никеля восстанавливаются с выделением H_2S [7], в результате чего в катализаторе снижается отноше-

НЕФТЕХИМИЯ том 62 № 3 2022

Таблица 3. Атомное соотношение сульфидной S к Me на поверхности частиц активного вещества в зависимости от времени обработки водородом (содержание Me в катализаторе 10%)

Соотношение	Время обработки водородом, ч						
S:Me, моль/моль	1	3	5				
S:Ni	0.51	0.38	0.25				
S:Co	0.18	0.15	0.12				

ние S к Ni. В пользу этого предположения говорят следующие экспериментальные факты. Во время обработки катализатора водородом мы наблюдали выделение H_2S . По данным РФА, других МПР, кроме известных для Ni_3S_2 , не наблюдается. Это может быть связано с тем, что активное вещество, в том числе, возможно, и металлический никель, находится в крайне мелкодисперсном состоянии. Подобные процессы наблюдаются и при обработке водородом кобальтового катализатора (табл. 3). В любом случае следует принимать во внимание, что поверхность частиц активного вещества может заметно отличаться по составу и даже структуре от остального объема.

Интересно отметить, что данные квантово-химических расчетов [8] указывают на возможность существования кластерного соединения $Ni_{11}S_4$ с соотношением серы к никелю 0.36, которое, как видно из данных табл. 3, близко к этому соотношению в катализаторе.

Примеры деконволюции РФЭС с целью оценки доли сульфидной серы от соединений никеля в катализаторе приведены на рис. Д4 («Дополнительная информация»).

Повторим, что оптимальным временем восстановления никелевых катализаторов является 1 ч. Важно то, что в каталитических опытах по превращению стеариновой кислоты в ВО показатели работы катализатора остаются достаточно стабильными. Так, при повторном проведении опыта на использованной порции катализатора показатели эффективности воспроизводятся в пределах обычной погрешности $\pm 5\%$ [8]. Можно надеяться, что период между регенерациями, которые, конечно же, понадобятся при длительной работе, будет достаточно велик.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Наши исследования и литературные данные показывают, что природа активного компонента играет ключевую роль в исследуемой реакции селективного получения гептадеценов из стеариновой кислоты. Так, на металлических катализаторах, полученных восстановлением нитратов металлов водородом, селективность по олефинам около 31% и 18% для никелевого и кобальтового катализаторов, соответственно. По литературным данным, при использовании нанесенных оксидных катализаторов в осерненной форме образуются преимущественно парафины.

Однако традиционный метод осернения нанесенных металлических катализаторов различными сернистыми соединениями приводит, как правило, к получению сульфидов, у которых атомное соотношение серы к металлу приближается к единице. Такие катализаторы не эффективны в практически важной реакции получения высших олефинов из жирных кислот растительного или животного происхождения – возобновляемого сырья на базе непищевых жиров и масел.

Нами был разработан новый метод получения нанесенных сульфидных катализаторов, в которых вышеуказанное соотношение существенно меньше 1. Исследования показали, что этот метод (прекурсоры – нанесенные на носитель сульфаты металлов, восстанавливаемые водородом) позволяет получать нанесенные сульфиды, у которых по данным РФЭС атомное соотношение S к Ni существенно меньше 1. Такие катализаторы весьма эффективны в исследуемой реакции превращения стеариновой кислоты в высшие олефины. В ряду металлов (никель, кобальт, медь и железо) наиболее эффективными являются 10%-ные сульфидные катализаторы, в которых по данным РФА обнаруживаются МПР, известные для сульфидов Ni₃S₂ или Co₉S₈. В их присутствии при конверсии Ст около 90% обеспечивается селективность по олефинам около 60% (реактор периодического действия). При исследовании зависимости эффективности никелевых и кобальтовых катализаторов от времени предварительной обработки водородом было установлено, что оптимальным является время 1 и 3 ч соответственно. По данным РФЭС при дальнейшем увеличении времени восстановления постепенно падает соотношение серы к никелю. Вероятно, активность падает из-за снижения количества активного компонента и образования металла. При этом время обработки водородом практически не влияет на селективность процесса, что может свидетельствовать об уменьшении количества активных центров, но не их природы.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность сотруднику Института органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН (ИОХ РАН) И.В. Мишину за помощь в проведении РФА образцов и интерпретации полученных данных.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках государственного задания Российской Федерации (проект № 10.8454.2017/БЧ).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Беренблюм Анатолий Семенович, ORCID: https://orcid.org/0000-0001-7374-0083

Кузнецов Петр Сергеевич, ORCID: https://orcid. org/0000-0002-3140-3035

Данюшевский Владимир Яковлевич, ORCID: https://orcid.org/0000-0001-8767-1250

Лазов Михаил Александрович, ORCID: https:// orcid.org/0000-0001-8578-1683

Кацман Евгений Александрович, ORCID: https:// orcid.org/0000-0002-3730-058X

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Stern R., Hillion G. Process for manufacturing a Linear olefin from a saturated Fatty acid or fatty acid ester // Patent US No 4,554,397. Nov. 19. 1985.
- Беренблюм А.С., Данюшевский В.Я., Кузнецов П.С., Кацман Е.А., Шамсиев Р.С.Каталитические методы получения крупнотоннажных продуктов из растительных масел и жиров (обзор) // Нефтехимия. 2016. Т. 56. № 5. С. 433–442. https://doi.org/10.7868/ S0028242116050026 [Berenblyum A.S., Danyushev-

НЕФТЕХИМИЯ том 62 № 3 2022

sky V.Ya, Kuznetsov P.S., Katsman E.A., Shamsiev R.S. Catalytic methods for the manufacturing of highproduction volume chemicals from vegetable oils and fats (Review). // Petrol. Chemistry. 2016. V. 56. № 8. P. 663–671. https://doi.org/10.1134/S0965544116080028].

- 3. Порсин А.А., Власова Е.Н., Бухтиярова Г.А., Нуждин А.Л., Бухтияров В.И. Сульфидные катализаторы в процессах получения моторных топлив из триглицеридов жирных кислот (обзор) // Журнал прикладной химии. 2018. Т. 91. № 12. С. 1675– 1682. https://doi.org/10.1134/S0044461818120010 [Porsin A.A., Vlasova E.N., Bukhtiyarova G.A., Nuzhdin A.L., Bukhtiyarov V.I. Sulfide catalysts for production of motor fuels from fatty acid triglycerides. // Russian J. of Applied Chemistry. 2018. V. 91. № 12. P. 1905–1911. https://doi.org/10.1134/ S1070427218120017].
- Brillouet S., Baltag E., Brunet S., Richard F. Deoxygenation of decanoic acid and its main intermediates over unpromoted and promoted sulfided catalysts // Applied Catalysis B: Environmental. 2014.
 V. 148–149. P. 20–211. https://doi.org/10.1016/j. apcatb.2013.10.059.
- 5. Плаксунов Т.К., Белов Г.П., Потапов С.С. Высшие линейные α-олефины и сополимеры этилена на их основе. Производство и применение. Черноголовка (Московская обл.): ИПХФ РАН, 2008. 293 с.
- Беренблюм А.С., Данюшевский В.Я., Кацман.Е.А. От палладиевых кластеров в растворах к нанокатализаторам на носителях для получения углеводородов // Кинетика и катализ. 2019. Т. 60. № 4. С. 411–417. https://doi.org/10.1134/S0453881119040014 [Berenblyum A.S., Danyushevsky V.Ya., Katsman E.A. From palladium clusters in solutions to supported nanocatalysts for hydrocarbon synthesis // Kinetics and Catalysis. 2019. V. 60. № 4. Р. 381–387. https://doi. org/10.1134/S0023158419040013].
- Kirkpatrick W.J. Nickel Sulfide Catalysts // Advances in Catalysis. 1951. V. 3. P. 329–339. https://doi. org/10.1016/S0360-0564(08)60110-8.
- Кацман Е.А., Данюшевский В.Я., Кузнецов П.С., Шамсиев Р.С., Беренблюм А.С. Кинетика и механизм получения высших олефинов из стеариновой кислоты в присутствии никель-сульфидного катализатора на оксиде алюминия // Кинетика и катализ. 2017. Т. 58. № 2. С. 159–169. https://doi.org/10.7868/ S045388111702006X [Katsman E.A., Danyushevsky V.Ya., Kuznetsov P.S., Shamsiev R.S., Berenblyum A.S. Kinetics and mechanism of the production of higher olefins from stearic acid in the presence of an alumina-supported nickel sulfide catalyst // Kinetics and Catalysis. 2017. V. 58. № 2. P. 147–155. https://doi. org/10.1134/S0023158417020069].
 - НЕФТЕХИМИЯ том 62 № 3 2022

- Fedushchak T.A., Uimin M.A., Maikov V.V., Akimov A.S., Zhuravkov S.P., Vosmerikov A.V., Prosvirin I.P., Velichkina L.M., Stepanov A.A., Kogan V.M. Novel molybdenite-based Nanopowder catalysts for hydrodesulfurization // Petrol. Chemistry. 2021.
 V. 61. № 7. P. 794-805. https://doi.org/10.1134/ S0965544121070033
- Чистяков А.В., Жарова П.А., Цодиков М.В., Шаповалов С.С., Пасынский А.А., Мурзин В.Ю., Гехман А.Е., Моисеев И.И. Высокоселективная переработка растительного масла в углеводороды // Доклады Академии Наук. 2015. Т. 460. № 1. С. 57–59. https://doi.org/10.7868/80869565215010132
- 11. Чистяков А.В., Кривенцов В.В., Наумкин А.В., Переяславцев А.Ю., Жарова П.А., Цодиков М.В. Эволюция активных компонентов и каталитические свойства Pt-Sn/Al₂O₃-катализаторов в реакции селективной деоксигенации растительных масел // Нефтехимия. 2016. Т. 56. № 4. С. 375–383. https:// doi.org/10.7868/S0028242116040043 [Chistyakov A.V., Zharova P.A., Tsodikov M.V., Kriventsov V.V., Naumkin A.V., Pereyaslavtsev A.Y. Evolution of active ingredients and catalytic properties of Pt-Sn/Al₂O₃ catalysts in the selective deoxygenation reaction of vegetable oils // Petrol. Chemistry. 2016. V. 56. № 4. P. 607–615. https://doi.org/10.1134/S0965544116070045].
- Katsman E.A., Danyushevsky V.Ya., Karpov V.M., Kuznetsov P.S., Shishilov O.N., Berenblyum A.S. The effect of the active component content on the catalytic activity of nickel sulfide catalysts in olefin synthesis from stearic acid // Petrol. Chemistry. 2019. V. 59. № 6. P. 622–628 https://doi.org/10.1134/S0965544119060112
- Ploynisa Phichitsurathaworn, Kittisak Choojun, *Yingyot Poo-arporn, Tawan Sooknoi.* Deoxygenation of heptanoic acid to hexene over cobalt-based catalysts: A model study for α-olefin production from renewable fatty acid // Applied Catalysis A: General. 2020. V. 602. 117644. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2020.117644
- 14. База данных JCPDS. 1999. V. 2.02.
- 15. *Habashi F., Mikhail S.A., Vo Van K.* Reduction of sulfates by hydrogen // Can. J. Chem. 1976. V. 54. P. 3646–3650.
- Wagner C.D., Riggs W.M., Davis L.E., Moulder J.F., Muilenberg G.E. Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy. Perkin-Elmer Corp., 1979. 199 p.
- 17. База данных Национального института стандартов и технологий США. https://srdata.nist.gov/xps/.
- 18. Базы данных программы CASA XPS. http://www. casaxps.com/.
- Scofield J.H. Theoretical photoionization cross sections from 1 to 1500 keV. Lawrence Livermore National Laboratory Rep. UCRL-51326. 1973.
- 20. *Cumpson P.J.* The Thickogram: a method for easy film thickness measurement in XPS // Surf. Interface Anal.

2000. V. 29. P. 403–406. https://doi.org/10.1002/1096-9918(200006)29:6<403::AID-SIA884>3.0.CO;2-8

- Tanuma S., Powell C.J., Penn D.R. Calculations of electron inelastic mean free paths. V. Data for 14 organic compounds over the 50–2000 eV range // Surf. Interface Anal. 1994. V. 21. P. 165–176 https://doi.org/10.1002/ sia.740210302
- 22. Modi K.B., Bhalodia J.A., Pathak T.K., Raval P.Y., Pansara P.R., Vasoya N.H., Kathad C.R., Shah S.J. Bimodal to unimodal particle size distribution transformation in nanocrystalline cobalt-ferri-chromites // Int. J. Sci. Res. in Physics and Applied Sciences. Feb 2018. V. 6(1). P. 29–33. https://doi.org/10.26438/ijsrpas/ v6i1.3236
- Данюшевский В.Я., Мурзин В.Ю., Кузнецов П.С., Шамсиев Р.С., Кацман Е.А., Храмов Е.В., Зубавичус Я.В., Беренблюм А.С. Природа влияния серебра в катализаторах Ni–Ag на селективность синтеза высших олефинов из стеариновой кислоты // Журн. физ. химии. 2018. Т. 92. № 1. С. 66–75. https://doi.

org/10.7868/S0044453717120068 [Danyushevsky V.Ya., Murzin V.Yu., Kuznetsov P.S., Shamsiev R.S., Katsman E.A., Khramov E.V., Zubavichus Y.V., Berenblyum A.S. Revealing the influence of silver in Ni–Ag catalysts on the selectivity of higher olefin synthesis from stearic acid // Russian J. of Physical Chemistry A. 2018. V. 92. № 1. P. 57–65. 10.1134/S0036024417120068].

- 24. *Крылов О.В.* Гетерогенный катализ. М.:ИКЦ «Академкнига». 2004. 679 с.
- Kumar P., Yenumala S.R., Maity S.K., Shee D. Kinetics of hydrodeoxygenation of stearic acid using supported nickel catalysts: effects of supports // Applied Catalysis A: General. 2014. V. 471. P. 28–38. https://doi. org/10.1016/j.apcata.2013.11.021
- 26. Бухтияров В.И., Слинько М.Г. Металлические наносистемы в катализе // Успехи химии. 2001. Т. 70. № 2. С. 167–181 [Bukhtiyarov V.I., Slin'ko M.G. Metallic nanosystems in catalysis. Russ Chem Rev. 2001. 70. № 2. Р. 147–159. https://doi.org/10.1070/ RC2001v070n02ABEH000637