УТВЕРЖДЕНО СОДЕРЖАНИЕ

Том 62, номер 1, 2022

Превращения диоксида углерода в условиях гомогенного катализа (обзор) Д. Н. Горбунов, М. В. Ненашева, М. В. Теренина, Ю. С. Кардашева, С. В. Кардашев, Е. Р. Наранов, А. Л. Бугаев, А. В. Солдатов, А. Л. Максимов, Э. А. Караханов	3
Современные методы получения уксусной кислоты на основе метана: новые тенденции (обзор) <i>Н. Н. Ежова, Н. В. Колесниченко, А. Л. Максимов</i>	49
Преобразование органического вещества низкопроницаемой доманиковой породы в среде сверхкритической воды и пропанола-1 (обзор) 3. Р. Насырова, Г. П. Каюкова, А. В. Вахин, Э.И. Шмелева, А. Н. Мухамедьярова, Н. М. Хасанова, Д. К. Нургалиев	75
Сопоставительный анализ ванадилпорфиринов, выделенных из асфальтенов тяжелых нефтей с высоким и низким содержанием ванадия С. Г. Якубова, Г. Р. Абилова, Э. Г. Тазеева, Д. И. Тазеев, Н. А. Миронов, Д. В. Милордов, М. Р. Якубов	99
Окислительное обессеривание прямогонной бензиновой фракции с использованием гетерогенных катализаторов с двумя типами активных центров А. В. Акопян, Е. А. Есева, Н. В. Арзяева, М. Ю. Таланова, П. Д. Поликарпова	111
Влияние модуля цеолита ZSM-5 на активность и селективность бифункционального кобальтового катализатора синтеза низкозастывающего дизельного топлива из СО и H ₂ <i>Р. Е. Яковенко, И. Н. Зубков, В. Г. Бакун, О. П. Папета, А. П. Савостьянов</i>	119
Анализ остаточных углеводородов и метанола в <i>н</i> -бутане на пористослойной капиллярной колонке с поли(1-триметилсилил-1-пропином) <i>Е. Ю. Яковлева, Ю. В. Патрушев</i>	132
Торможение хлоридом кобальта(II) реакции окисления кислородом тройных систем эпоксид–CuCl ₂ –α-нафтол <i>Л. В. Петров, В. М. Соляников</i>	143

УДК 544.43:544.431:544.476:544.478

ПРЕВРАЩЕНИЯ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА В УСЛОВИЯХ ГОМОГЕННОГО КАТАЛИЗА (ОБЗОР)

© 2022 г. Д. Н. Горбунов^{1,*}, М. В. Ненашева¹, М. В. Теренина¹, Ю. С. Кардашева¹, С. В. Кардашев¹, Е. Р. Наранов², А. Л. Бугаев³, А. В. Солдатов³, А. Л. Максимов², Э. А. Караханов¹

 ¹ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, кафедра химии нефти и органического катализа, г. Москва, 119234 Россия
 ² Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, г. Москва, 119991 Россия ³ МИИ интеллектуальных материалов ЮФУ, г. Ростов-на-Дону, 344090 Россия *E-mail: gorbunovdn@petrol.chem.msu.ru

> Поступила в редакцию 30 ноября 2021 г. После доработки 14 декабря 2021 г. Принято к публикации 14 декабря 2021 г.

В связи с растущей обеспокоенностью общества проблемами экологии, а также ввиду необходимости вовлечения в химическую промышленность альтернативных источников сырья, множество научных исследований последних десятилетий посвящены реакциям диоксида углерода. В настоящем обзоре рассмотрены те из них, которые были направлены на получение промышленно-значимых соединений, таких как кислоты, спирты, органические карбонаты и поликарбонаты, в гомогенных каталитических системах, содержащих комплексы переходных металлов. К преимуществам таких систем традиционно относят высокую активность и селективность в сравнительно мягких условиях. Систематизированы сведения как о реакциях CO₂ с водородом, в которых образуются продукты C₁-химии – муравьиная кислота и метиловый спирт, так и о взаимодействиях CO₂ с органическими веществами – олефинами, спиртами, эфирами и эпоксидами, приводящих к образованию ценных химических соединений.

Ключевые слова: диоксид углерода, декарбонизация, гомогенный катализ, гидрирование, муравьиная кислота, метанол, монооксид углерода

DOI: 10.31857/S0028242122010014

ВВЕДЕНИЕ

Изменение климата в результате деятельности человека - одна из ключевых проблем современного мира. Одним из основных факторов, вызывающих процесс глобального потепления, считается значительное увеличение эмиссии диоксида углерода в атмосферу в результате активного использования углеродсодержащих энергоносителей, главным образом, для генерации тепла и энергии, работы транспорта и в тяжелой промышленности [1]. Согласно последней оценке Межправительственной группы экспертов по изменению климата, выбросы углекислого газа, которые достигают 33.5 тыс. мегатонн [2] (за 2018 год), уже влияют на погодные и климатические явления во всех регионах земного шара, способствуя увеличению количества тепловых волн, обильных осадков, интенсивных засух и тропических циклонов [3].

Мировое сообщество рассматривает два основных пути преодоления данного экологического кризиса. Они заключаются: 1) в использовании возобновляемых источников энергии и альтернативных энергоносителей [4]; 2) в уменьшении «углеродного следа», т.е. в стремлении к нулевому углеродного следа», т.е. в стремлении к нулевому углеродному балансу. Второе направление подразумевает откачку и хранение, а также вовлечение выбрасываемого CO₂ в переработку, причем количество утилизируемого CO₂ должно быть равным или превышать количество газа, выделяемого в результате деятельности человека. Считается, что эти



Схема 1. Концепция «энергия – в продукт»

меры в перспективе позволят остановить глобальный рост средней температуры на уровне безопасных значений в 1–1.5°С (до конца 21 в.) [1].

Диоксид углерода, в то же время, рассматривается как доступный и безопасный C_1 -реагент для ряда химических превращений. Некоторые процессы с участием диоксида углерода в настоящее время имеют промышленное значение. К *термическим* некаталитическим процессам относят получение мочевины по реакции взаимодействия CO_2 и NH₃ [5], а также салициловой кислоты через карбоксилирование фенола [6]. Каталитические способы переработки CO_2 используют для промышленного синтеза циклических карбонатов и полиэфир-поликарбонат полиолов [7].

Процессы переработки CO₂ можно представить в виде концепции «энергия – в продукт» (англ. «power-to-X», где X – нефтехимический продукт или топливо, схема 1) [8]. Превращения CO₂ могут протекать как без понижения формальной степени окисления углерода, например, при получении неорганических карбонатов, органических карбонатов и поликарбонатов, так и с понижением ее до значений от +2 до -4. Энергия (в данном случае – из возобновляемых источников) требуется для генерации молекулярного водорода и проведения реакции гидрирования CO₂, либо для проведения электрохимического восстановления. В результате на основе диоксида углерода может быть получен монооксид углерода и синтез-газ, и такие соединения как муравьиная кислота, формиаты, формальдегид, метанол, метан и другие углеводороды.

Получение топлив на основе CO₂ – наиболее перспективный и привлекательный процесс, поскольку топливный потребительский сегмент в 12–14 раз превышает нефтехимический, и именно процессы «CO₂ в топливо» обладают наибольшей значимостью в решении проблемы крупнотоннажной утилизации углекислого газа. В то же время, нефтехимические продукты, востребованные в

ПРЕВРАЩЕНИЯ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА

Соединение	Степень окисления углерода в соединении	Свободная энергия образования, G ^o _{oбp} , кДж/моль
СО ₂ (г)	+4	-394.4
$(NH)_2CO(TB)$	+4	-197.5
НСООН (ж)	+2	-361.4
СО (г)	+2	-137.2
$CH_2O(\Gamma)$	0	-109.9
СН ₃ ОН (ж)	-2	-166.4
СН ₄ (г)	4	-51.0

Таблица 1. Энергия образования СО₂ и некоторых продуктов его превращений

меньших объемах, имеют большую добавленную стоимость, и CO₂ может служить сырьем для получения широкого круга производных [7].

Молекула углекислого газа является термодинамически стабильной ($G_{oбp}^{\circ} = -396 \text{ кДж/моль}$) [9], и для ее активации и химических превращений требуется дополнительная энергия, количество которой повышается с увеличением степени окисления углерода в продукте (табл. 1).

Помимо энтальпийного фактора (даже несмотря на то, что для ряда реакций с $CO_2 \Delta H_0 < 0$), превращения молекул СО2 могут ограничиваться энтропийным фактором, в результате чего ΔG процесса становится положительной и термодинамика реакции ограничивает ее эффективное протекание. Процессы с низкими затратами энергии могут протекать при температурах 273 К и ниже, но в этом случае атом углерода, как правило, сохраняет степень окисления +4, и происходит формирование карбаматов, карбонатов, мочевины и ее производных, поликарбонатов и полиэфиров; в качестве реагентов, помимо СО2, используются электрон-насыщенные группы или соединения – ОН-, Н₂О, амины, карбанионы, олефины, алкины, диены. Достаточно термодинамически благоприятны и процессы с образованием карбоксилатов (кислот, эфиров и лактонов), где степень окисления углерода составляет +3. Высокоэнергетические процессы позволяют превращать СО2 в такие соединения, как метанол, монооксид углерода, формальдегид, метан и углеводороды.

На сегодняшний день накоплено колоссальное количество научно-технического материала по вопросам утилизации и переработки CO₂. Цель данного обзора – систематизировать и проанализировать способы осуществления гомогенных ка-

НЕФТЕХИМИЯ том 62 № 1 2022

талитических превращений CO₂, протекающих в присутствии металлокомплексов, в базовые нефтехимические продукты. Особое внимание уделено рассмотрению взаимосвязи «структура катализатора и условия реакции» – «каталитическая активность и стабильность», а также вопросам разделения компонентов каталитической системы и продуктов реакции, существующим ограничениям и перспективам промышленной реализации предлагаемых подходов.

ПРОЦЕССЫ ВОССТАНОВЛЕНИЯ СО2

В качестве вступления к данному разделу следует отметить, что как альтернатива каталитическому восстановлению CO₂ в последние годы активно разрабатываются способы электрокаталитического и фотокаталитического восстановления. Детально прогресс в данных областях описан в обзорах [10–12]. В настоящем обзоре внимание сосредоточено на рассмотрении предлагаемых новых гомогенных катализаторов и процессов для восстановления диоксида углерода за счет его взаимодействия с водородом.

Получение муравьиной кислоты и формиатов гидрированием CO₂ в гомогенных условиях

Муравьиная кислота является ценным химическим продуктом с мировым производством более 500 тыс. т/год. Ее используют в кожевенной и текстильной промышленности, в процессах гальванопокрытия различных изделий, в производстве смол, лаков, пластификаторов и стекла [13]. Наибольшее применение муравьиная кислота находит в качестве консервирующего и антибактериального препарата при заготовке кормов для животных. В последнее время муравьиная кислота предлагается в качестве потенциального жидкого органического носителя водорода (LOHC) для использования в водородной энергетике [14].

В промышленности муравьиная кислота производится четырьмя различными способами: 1) гидролизом метилформиата, который синтезируют из метанола и CO; 2) карбонилированием гидроксидов с последующим кислотным гидролизом; и, в меньшей степени – 3) окислением углеводородов и 4) гидролизом формамида [15]. Для большинства процессов требуется токсичный монооксид углерода или синтез-газ, производство которого путем парового риформинга представляет собой энергоемкий синтез.

Получение муравьиной кислоты из гораздо менее токсичного и гораздо более распространенного CO₂ является перспективным процессом с позиции экономики замкнутого цикла. При этом, с точки зрения атомной эффективности весьма привлекательно прямое гидрирование CO₂ до муравьиной кислоты – для ее образования требуется только один моль водорода и не происходит потери кислорода из молекулы диоксида углерода. Однако, эта реакция термодинамически неблагоприятна, и для преодоления энергетического барьера возникает необходимость использования стехиометричеких количеств оснований для стабилизации свободной кислоты в виде солей, эфиров и т.д. В органических средах применяются различные амины, тогда как в воде используются растворы щелочей или карбонатов. Впервые прямой синтез муравьиной кислоты из диоксида углерода и водорода в условиях гомогенного катализа был описан в 1976 г. [16] с использованием различных катализаторов на основе металлов VIII и IX групп, содержащих моно- или бисфосфиновые лиганды, включая катализатор Уилкинсона [(Ph₃P)₃RhCl]. При давлении 5.0 МПа $(CO_2:H_2 = 1:1 \text{ об.})$ за 20 ч в бензоле в присутствии NEt₃ максимальное значение числа оборотов реакции (TON), равное 87, достигалось при использовании гидридного комплекса H₂Ru(PPh₃)₄.

С тех пор проведено большое число исследований в этом направлении, их результаты суммированы во многих обзорах, например [17–28]. Большинство описанных катализаторов представляют собой комплексы благородных металлов (Ru, Rh, Ir) с полидентантными фосфор- и/или азотсодержащими лигандами.

Многие исследователи отмечали активирующее действие добавок небольшого количества воды при проведении реакции в неводных средах [17]. «Ускоряющий эффект» воды при гидрировании СО₂ в смеси ТГФ/вода, содержащей до 25% воды, был исследован в работе [29]. Гидрирование СО₂ проводили в присутствии комплекса $TpRu(PPh_3)(CH_3CN)H$ (Tp = гидротрис(пиразол)борат)) и NEt₃ при давлении $CO_2/H_2 = 2.5/2.5$ МПа и температуре 100°С. Показано, что добавление воды к ТГФ значительно ускоряет образование муравьиной кислоты. За 16 ч проведения реакции в чистом ТГФ число оборотов реакции (TON) составило 30 моль продукта на моль катализатора. В водном ТГФ, содержащем 5% воды число оборотов реакции возросло до 720. Увеличение содержания воды до 12.5% приводит к повышению каталитической активности, а при дальнейшем росте доли воды в реакционной смеси до 25% образование муравьиной кислоты происходит исключительно в водной фазе и лишь в следовых количествах в фазе ТГФ. Авторы объясняют повышение каталитической активности системы в присутствии воды снижением величины активационного барьера в смеси ТГФ/вода по сравнению с чистым ТГФ. В работах [30, 31] высказано мнение, что увеличение активности катализатора в присутствии воды может быть вызвано тем, что водородные связи между молекулами воды и кислородом СО2 увеличивают электрофильность углерода в молекуле СО2, что способствует присоединению СО2 к металлическому центру.

Весьма значимых показателей гидрирования СО₂ в водных растворах КОН удалось достичь при использовании комплексов иридия с N-донорными лигандами [32, 33]. Так, биядерный комплекс иридия [{IrCp*H₂O)}₂(thbpym)] с мостиковым бипиримидиновым лигандом (Ср* = пентаметилциклопентадиенил, thbpym = 4,4',6,6'-тетрагидрокси-2,2'-бипиримидин) 1 при давлении 4.0-5.0 МПа и 50-80°С демонстрирует высокие значения частоты оборотов реакции (TOF) – 53800 ч⁻¹ и TON 153000, а ТОР 64 ч⁻¹ и ТОМ 7200 могут быть достигнуты даже при атмосферном давлении и комнатной температуре [34]. Такую активность комплексов авторы объясняют образованием сильно электронодонорного оксианиона 2, который возникает в результате депротонирования гидроксиза-



Рис. 1. Кислотно-основное равновесие между гидроксильной (1) и оксианионной формами (2).



Рис. 2. Протон-чувствительные лиганды на основе тетразола **3**–7.

местителей в лиганде (рис. 1). Депротонирование лиганда также увеличивает растворимость катализатора в воде.

Еще одна разновидность протон-чувствительных лигандов – производных тетразола **3**–7 (рис. 2) использована авторами [35, 36] для синтеза комплексов иридия и палладия, проявивших активность в гидрировании диоксида углерода при 160°С и 4.0 МПа. Для комплексов иридия число оборотов реакции составило 1564 за 24 ч, в то время как на палладиевом катализаторе этот показатель был гораздо ниже – всего 561.

Наиболее активными катализаторами гидрирования СО₂ в водных растворах оснований на сегодняшний день признаны комплексы благородных металлов с лигандами пинцерного типа, впервые предложенные в 2009 г. [37]. При использовании комплекса [IrH₃(PNP)] (PNP = 2,6-(CH₂P*i*Pr₂)₂C₅H₃N), частота оборотов реакции составила 150000 ч⁻¹ при 200°С в водном растворе КОН. Максимальное значение TON 350000 было достигнуто через 48 ч при 120°С, что соответствует концентрации формиата около 0.7 моль/л. Сходный по строению комплекс рутения $[RuCl(H)(CO)(PNP)](PNP=2,6-(CH_2Pt-Bu_2)_2C_5H_3N),$ в растворе диметилформамида и в присутствии диазабициклоундецена (ДБУ) в качестве основания проявил еще более высокую активность – при 4.0 МПа и 120°С частота оборотов реакции достигала 1100000 ч⁻¹, в результате чего концентрация формиата составила 1.2 моль/л. В более мягких ус-

НЕФТЕХИМИЯ том 62 № 1 2022

ловиях – при общем давлении всего 0.5 МПа и температуре 90°С значение ТОF составило 60000 ч⁻¹, а при температуре 65°С оно было заметно ниже – 7900 ч⁻¹ [38–40]. Стабильный на воздухе водорастворимый формиатный комплекс [IrH₂(CO₂H)(PNP)] (где PNP = HN (*i*-Pr₂PC₂H₄)₂) также представляет собой высокоактивный катализатор гидрирования CO₂ в водном растворе КОН [41] – значение ТОN доходит до 348000 (0.7 моль/л формиата) и ТОF до 18780 ч⁻¹ при 185°С. Было показано, что донорное взаимодействие между лигандом PNP и формиатом способствует внедрению CO₂ в гидрид Ir(III).

В последнее время значительный прогресс достигнут в дизайне катализаторов на основе металлов не платиновой группы – более дешевых железа [42-44] и кобальта [45, 46]. Как и в случае платиновых металлов, наиболее активными оказываются комплексы с полидентатными лигандами комплекс [FeH₂(CO)(tBu-PNP)] [42] (аналог высокоактивного Ir-PNP комплекса Нозаки) позволяет проводить гидрирование СО2 до формиата натрия с частотой оборотов реакции 156 ч⁻¹ и числом оборотов реакции 788 в относительно мягких условиях (80°С, общее давление 1.0 МПа). В 2013 г. авторы [45] разработали высокоактивную каталитическую систему на основе кобальта для гидрирования СО2 до муравьиной кислоты в растворе ТГФ в присутствии аминов. Достаточно высокое значение TOF 74000 ч⁻¹ было достигнуто при комнатной температуре и давлении всего 2.0 МПа с использованием комплекса [Co(dmpe)₂H] (dmpe = 1,2-бис(диметилфосфино)этан). Однако этот результат был получен лишь в присутствии супероснования Веркаде. С помощью этой системы TOF 3400 ч⁻¹ и TON 2000 были получены даже при атмосферном давлении и комнатной температуре. При использовании ДБУ (диазабициклоундецен) в качестве основания частота оборотов реакции снижается до 220 ч⁻¹ при комнатной температуре и общем давлении 4.0 МПа [47], а в присутствии более слабого основания NEt₃ реакция не протекает. Авторы предположили, что высокая основность необходима для регенерации комплекса [Co(dmpe)₂H] который образуется путем депротонирования промежуточного соединения [Co(dmpe)₂(H)₂]⁺.

Одной из проблем, сопровождающих получение муравьиной кислоты прямым гидрированием СО₂ в присутствии оснований, является необходимость ее высвобождения из образующихся аддуктов и образование большого количества солевых отходов. В связи с этим постоянно проводится поиск каталитических систем, способных проводить процесс без использования основных агентов. Был предпринят ряд попыток гидрирования СО2 в кислотных условиях [48-50]. В качестве катализаторов использовались водорастворимые комплексы иридия и рутения с бипиридиновыми лигандами, однако их активность была значительно ниже, чем у катализаторов, используемых в основных условиях максимальное значение TON не превышало 50 за 70 ч, что соответствует концентрации муравьиной кислоты 0.06М (5.5 МПа H₂, 2.5 МПа CO₂, 40°C) [49].

Свободная муравьиная кислота концентрацией 0.13 М была получена при гидрировании диоксида углерода в водных растворах в присутствии комплекса [RhCl(TPPMS)₃] (TPPMS = натриевая соль моносульфированного трифенилфосфина) и небольших концентраций формиата натрия (0.05 М) (5.0 МПа H₂, 5.0 МПа CO₂, 50°C) [51]. В отсутствие добавки формиата натрия наблюдалось лишь незначительное образование муравьиной кислоты, что, по мнению авторов, указывает на то, что HCOONa, скорее всего, участвует в образовании активной формы катализатора.

Более впечатляющих результатов удалось добиться при использовании в качестве среды для проведения гидрирования CO₂ полярных растворителей, например, ДМСО, которые способны стабилизировать муравьиную кислоту за счет водородных связей, что также позволяет снять термодинамические ограничения процесса прямого гидрирования СО2 до НСООН. Так, в [52] сообщается, что в присутствии водорастворимого рутениевого комплекса с 1,3,5-триаза-7-фосфадамантаном можно получить 0.2 М НСООН (TON = 159) в воде при 20.0 МПа и 60°С, тогда как в ДМСО концентрация муравьиной кислоты достигает 1.9 М при 10.0 МПа и той же температуре (TON = 700 за 120 ч, TOF = 5.8 ч⁻¹). Кроме того, катализатор оказался очень стабильным и его можно было повторно использовать несколько раз без потери активности. В сходных условиях рутениевый комплекс с тридентатным фосфином Акрифос (Акрифос = 4,5-бис(дифенилфосфино)акридин) [53] оказался намного менее активным, и выход кислоты составил всего 0.33 М. Авторы полагают, что это объясняется ингибированием катализатора продуктом реакции. Добавление ацетатного буфера решает эту проблему, и концентрация получаемой кислоты в конечной смеси повышается до 1.27 M, а TOF достигает 1019 ч⁻¹. Аналогичный результат был получен при использовании иридиевых комплексов с дииминовыми лигандами [54] – активность катализатора значительно возрастала при добавлении к реакционной смеси карбонатных буферных растворов.

Весьма эффективным оказалось использование в качестве буферной среды для проведения гидрирования СО2 до муравьиной кислоты основных ионных жидкостей (ИЖ), в которых противоионами выступают ацетаты или формиаты. За счет сильного кулоновского взаимодействия муравьиной кислоты и ионной жидкости термодинамическое равновесие процесса сдвигается в сторону образования продукта [55]. В [56] сообщается о селективном и эффективном каталитическом гидрировании СО₂ до муравьиной кислоты с использованием синергетической комбинации ионной жидкости с основными анионами и относительно простых катализаторов, полученных из карбонильного прекурсора Ru₃(CO)₁₂. Были получены растворы муравьиной кислоты с весьма высокой концентрацией – до 1.2 M, а значение ТОN достигало 17000. В этой системе ИЖ на основе имидазолия, связанного с ацетат-анионом, действует как стабилизатор катализатора и как кислотный буфер, сдвигая равновесие в сторону образования свободной муравьиной кислоты. Более того, ИЖ действует как «энтропийный драйвер», структурируя окружение катализатора. Благоприятные термодинамические условия позволяют реакции эффективно протекать при 3.0 МПа CO₂, 4.0 МПа H₂ и 70°C. Авторы продолжили изыскания в этом направлении [57, 58] и разработали каталитическую систему, представляющую собой комбинацию ацетатной ионной жидкости (1,2-диметил-3-бутилимидазолий ацетат (ВММІОАс)), кислоты Льюиса (трифталат скандия (Sc(OTf)₃)) и рутениевого комплекса с N-героциклическим лигандом пинцерного типа (2,6-бис(1-бутилимидазолий)пиридиний хлорид). В оптимальных условиях были получены беспрецедентно высокие показатели для гидрирования диоксида углерода в муравьиную кислоту (TON > 8×10^5 и TOF > 2.1 × 10⁴ ч⁻¹), сравнимые с таковыми для наиболее эффективных систем, содержащих шелочные добавки.

Одним из наиболее распространенных способов улавливания СО₂, образующегося в качестве побочного продукта во многих промышленных процессах, является его поглощение растворами аминов. В связи с этим представляет интерес разработка каталитических систем, позволяющих использовать эти растворы для получения муравьиной кислоты по реакции прямого гидрирования СО₂. В работах [59, 60] был предложен подход, который сочетает улавливание СО₂ аминами в водной среде и его последующее превращение в формиат. С этой целью использовались родиевые комплексы HRh(PPh₃)₄ и RhCl(PPh₃)₃ в растворе триэтиламина. При комнатной температуре и давлении 6 МПа (CO₂/H₂ = 2) за 20 ч концентрация муравьиной кислоты достигала 0.96М. Отмечается [60], что добавление нитрата калия увеличивает стабильность и производительность каталитической системы. При проведении гидрирования СО₂ в водном растворе, как в присутствии аминов, так и с участием неорганических оснований, существенно повысить выход муравьиной кислоты позволяет использование поверхностно-активных веществ, в частности - полиэтиленгликоля (ПЭГ) [61, 62]. В оптимальных условиях (температура 50°С, давление 2.0 МПа) за 10 ч концентрация муравьиной кислоты достигала 10 М в присутствии каталитической системы RuCl₃/PPh₃/ ПЭГ. В [63] описано успешное применение с той же целью тетраметилгуанидина (TMG) или диаза-

НЕФТЕХИМИЯ том 62 № 1 2022

бицикло-[2.2.2]-октана (DABCO), которые служат двойной цели: поглощать CO_2 , с одной стороны, и стабилизировать формиат, с другой стороны. Высокие выходы, до 95% формиатного продукта, были получены в мягких условиях (5.0 МПа H₂, 55°C) в присутствии пинцерных комплексов на основе Ru и Fe в воде. Кроме того, возможность многократного использования катализатора была продемонстрирована в двухфазной системе, включающей воду и 2-метилтетрагидруфуран. Путем пятикратного повторного использования органического слоя с растворенным в нем катализатором было достигнуто суммарное значение TON > 7000 для формиата.

В 2017 г. было проведено исследование [64] двухфазных систем для получения аддуктов формиат-амин путем гидрирования СО₂ с использованием водных растворов аминов с подобной вышеописанным молекулярной структурой и в условиях, аналогичных тем, которые используются при очистке СО₂ в промышленных масштабах. Двухфазная система состояла из гидрофобных растворителей в качестве фазы иммобилизации катализатора и воды в качестве фазы для экстракции продукта (схема 2). Было показано, что амины распределялись между двумя фазами в зависимости от их структуры, тогда как все аддукты формиатамин почти количественно экстрагировались в водную фазу. Наиболее производительной оказалась система, состоящая из метилизобутилкарбиола и водных растворов этаноламина с использованием *цис*-[Ru(dppm)₂Cl₂] в качестве прекурсора – при избыточном давлении 0.5-1.0 МПа превращение насыщенных СО2 водных растворов моноэтаноламина в соответствующий формиатный аддукт проводилось в полунепрерывном процессе - общее значение TON составило 150000 за 11 циклов при среднем значении ТОГ 14×10³ ч⁻¹.

Совсем недавно был предложен интересный подход к получению муравьиной кислоты в водном растворе без применения оснований [65]. Процесс проводят в ячейке высокого давления, разделенной полупроницаемой мембраной (схема 3). В ячейку загружают водный раствор катализатора (смесь трихлорида рутения и TPPTS) и вводят в систему диоксид углерода и водород. Образующаяся кислота диффундирует через мембрану, а раствор катализатора задерживается ею. После отделения раствор кислоты подвергается концентрированию



Схема 2. Процесс гидрирования CO₂ до муравьиной кислоты в двухфазной системе, включающей моно- и диэтаноламины, используемые в процессах очистки CO₂ [64].



Схема 3. Процесс непрерывного получения НСООН путем гидрирования CO₂. (а) образование муравьиной кислоты и концентрирование в автономном режиме; (б) образование муравьиной кислоты и оперативное концентрирование [65].

с помощью электродиализа, что позволяет достичь достаточно высоких концентраций конечного продукта – до 2.5 М.

Несмотря на то, что описано большое количество эффективных каталитических систем для прямого гидрирования CO₂ в муравьиную кислоту или ее аддукты, для этого процесса было разработано лишь несколько технологических схем. Так, процесс прямого синтеза муравьиной кислоты из CO_2 был описан и запатентован компанией BASF в 2010/2011 гг. [66–68]. В этом процессе гидрирование CO_2 ведут в присутствии катали-



Схема 4. Концепция процесса синтеза муравьиной кислоты гидрированием СО₂. МК – муравьиная кислота [67].

затора $H_2Ru(PnBu_3)_4$, тригексиламина (NHex₃) и высококипящих диолов, что приводит к образованию соответствующего аминного аддукта. За 1–2 ч при 50°С и давлении около 10 МПа (CO₂/H₂ = 1/3) достигается концентрация муравьиной кислоты в диоле 8.7% (до выделения). Процесс, протестированый в пилотном масштабе, можно условно разделить на три шага: (1) гидрирование, (2) экстракция катализатора и (3) разделение продукта (схема 4).

Сначала CO₂ гидрируют в присутствии NHex₃ и высококипящих диолов, что приводит к образованию двухфазной системы. Образующиеся аддукты МК-NHex₃ растворимы в полярной фазе диолов, а катализатор предпочтительно растворяется в фазе неполярного амина. После реакции фазы разделяют, и аминную фазу, содержащую большую часть активного катализатора, возвращают на стадию гидрирования. Фазу продукта, которая содержит следовые количества катализатора, экстрагируют свободным амином. Амин от экстракции катализатора также рециркулируют обратно на стадию гидрирования. После экстракции фаза продукта не содержит катализатора. Затем муравьиная кислота может быть отделена от высококипящего диола и амина перегонкой. Растворитель возвращают непосредственно на стадию гидрирования, тогда как амин используется для экстракции катализатора, что приводит к замкнутым циклам использования

НЕФТЕХИМИЯ том 62 № 1 2022

для растворителя, катализатора и амина. Полное отделение катализатора перед перегонкой необходимо, поскольку в противном случае муравьиная кислота разлагается до CO_2 и H_2 . Кроме того, было показано, что добавление CO к смеси перед перегонкой дезактивирует катализатор, и предварительная экстракция не требуется. Катализатор можно реактивировать в условиях реакции в реакторе гидрирования. Дальнейшие исследования BASF [69] показали, что использование низкокипящих растворителей, таких как метанол, этанол и/или вода вместо диола, приводит к более высоким выходам аддукта муравьиная кислота/амин.

Недавно (2017 г.) компания Reactwell начала разработку процесса получения муравьиной кислоты, основанного на работах немецких ученых [70, 71]. В этой концепции CO_2 используется в сверхкритических условиях в качестве подвижной фазы и, в сочетании с ионной жидкостью, в качестве стационарной фазы, содержащей рутениевый катализатор и нелетучее основание (схема 5).

В этих условиях сверхкритическая фаза эффективно переносит оба реагента в фазу ИЖ, где CO₂ гидрируется до муравьиной кислоты, которая экстрагируется тут же и выводится из реактора. Термодинамически сольватация муравьиной кислоты в фазе CK-CO₂ может рассматриваться как движущая сила. В целом, эта реакционная система объе-



Схема 5. Процесса получения муравьиной кислоты с использованием сверхкритического CO₂ и ионной жидкости [70].

диняет реакцию и разделение в единой технологической установке. В лабораторных условиях общее число оборотов оставалось ограниченным из-за большой загрузки катализатора, наилучшие показатели были достигнуты в условиях непрерывного потока в течение более 200 ч (давление 20.0 МПа, 50°C, TON 485).

Получение метанола гидрированием CO₂ в гомогенных условиях

Непосредственное производство метанола из CO₂ признано передовой областью исследований в области энергетики и окружающей среды [72, 73].

Метанол – один из важнейших строительных блоков в С₁-химии, его применяют для производства различных химикатов (формальдегида, метил-*трет*-бутилового эфира, диметилового эфира, уксусной кислоты и др.), а также используют как альтернативное топливо, подходящее для двигателей внутреннего сгорания. На сегодняшний день разработано несколько промышленных процессов превращения диоксида углерода в метанол с ис-

пользованием гетерогенных катализаторов, но для работы большинства из них требуются достаточно высокие температуры (>200°С), что ограничивает выход метанола из-за экзотермической природы этого превращения [74-79]. В свою очередь комплексы переходных металлов могут способствовать протеканию реакции СО2 между водородом с высокой селективностью по метанолу, поскольку они имеют четко определенные активные центры и обладают настраиваемыми свойствами в связи с легко варьируемым координационным окружением. Кроме того, гомогенные системы часто работают при более низких температурах, что позволяет достичь более высоких выходов метанола. В последние десятилетия был достигнут значительный прогресс в использовании гомогенных комплексов для гидрирования диоксида углерода до метанола, а также высших спиртов [80-86]. Существует по крайней мере 3 возможных пути гомогенного гидрирования СО₂ в метанол [87]:

1) прямое гидрирование СО₂ в метанол;

непрямое гидрирование CO₂ с использованием производных диоксида углерода (карбоната, формиата, карбамата, муравьиной кислоты, сложного эфира, мочевины);

 гидрирование CO₂ до муравьиной кислоты и ее последующее диспропорционирование на метанол, воду и диоксид углерода.

Тотіпада и коллеги сообщили о первом гомогенном катализаторе гидрирования CO_2 до метанола в 1993 г. [88, 89]. Была использована каталитическая система $Ru_3(CO)_{12}$ -КІ в N-метил-2-пирролидоне при 240°С и давлениях 9–14 МПа, при этом диоксид углерода сначала восстанавливался до монооксида углерода, который затем гидрировался до метанола. Число оборотов реакции достигало лишь 32 за 3 ч. Селективность также была довольно низкой и наблюдалось образование значительного количества побочных продуктов, таких как CO, CH₄ и C₂H₆.

Большое число работ по гомогенному гидрированию диоксида углерода в метанол посвящено применению фосфиновых комплексов рутения, которые работают в достаточно мягких условиях (125-165°С) [90-92]. Так в работе [90] изучено прямое гидрирование СО₂ в метанол в присутствии комплекса (трифос)Ru(tmm) (где трифос -СН₃С(СН₂PPh₂)₃, tmm – триметиленметан). Каталитическая система в сочетании с выбранными кислотными добавками (HNTf2, метансульфоновая кислота) приводила к значениям TON 221 за 24 ч при 140°С при общем давлении СО₂ и H₂ 8.0 МПа. Авторы предположили путем моделирования реакции, что превращение СО2 в метанол проходит через образование промежуточного соединения либо муравьиной кислоты, либо метилформиата. Однако эта система работала в кислотных условиях и поэтому несовместима с основаниями, которые обычно используются для улавливания СО₂ [91].

Значительно повысить число оборотов реакции позволило использование каталитической системы (PPh₃)₄Ru(H)₂ и тридентатного лиганда tdppcy (*цис,цис*-1,3,5-трис(дифенилфосфино)циклогексан) (рис. 3, **10**) [93]. При проведении реакции в тетрагидрофуране TON достигало значений 1100, а в спиртовых растворах доходило до 2100 при температуре 120°С и общем давлении H₂ и CO₂ 12.0 МПа за 20 ч. Один из первых примеров каскад-

НЕФТЕХИМИЯ том 62 № 1 2022

ного катализа был продемонстрирован в работе [94]. Была исследована трехступенчатая последовательная система трех различных гомогенных катализаторов – а) (PMe₃)₄Ru(Cl)(OAc) – гидрирование CO₂ до муравьиной кислоты; б) Sc(OTf)₃ – этерификация HCOOH; в) (PNN)Ru(CO)(H) (где PNN – 2-ди-*трет*-бутилфосфинометил-6-диэтиламинометилпиридин) – гидрирование образовавшегося формиата до метанола. Но число оборотов реакции при этом было достаточно низким – 21. Попытка провести реакцию в одном реакторе приводила к дезактивации катализаторов и падению TON до 2.5.

Похожий подход с каскадной каталитической системой (Ru(H)₂[P(CH₂CH₂PPh₂)₃]/Sc(OTf)₃/ Ir(*t*BuPCP)(CO)) был исследован Голдбергом в работе [95] Число оборотов реакции достигало 428 через 40 ч при 155°С в этаноле.

Для преобразования диоксида углерода довольно часто используют различные добавки (спирты, амины или аминоспирты), получая промежуточные продукты, которые в дальнейшем можно восстановить до метанола [92, 96–101]. В 2015 г. Rezayee и сотрудники впервые сообщили о гидрировании CO_2 до метанола в присутствии рутениевого комплекса Ru-Macho-BH (рис. 3, 11), K₃PO₄ и диметиламина. Процесс протекал в основных условиях и через образование промежуточного диметилформамида [96].

Авторы предположили, что диметиламин играет в этой системе двойную роль. Он непосредственно реагирует с CO_2 с образованием диметилкарбамата диметиламмония, а также перехватывает промежуточно образующуюся муравьиную кислоту с образованием диметилформамида. При соответствующем выборе катализатора и условий реакции конверсия диоксида углерода превысила 95% с образованием смеси метанола (22%) и диметилформамида (73%) (5.0 МПа H₂, 155°C, 18 ч). Одним из недостатков этой каталитической системы было разложение катализатора при рабочей температуре реакции и летучесть диметиламина.

Похожий подход был изучен в работе [97], но в качестве добавки брали аминоэтанол. Сначала CO_2 захватывался аминоспиртом при низких давлениях (0.1–0.3 МПа) и температуре 150°С в присутствии Cs_2CO_3 в качестве катализатора, что приводило к



Рис. 3. Строение соединений 10-20.

образованию соответствующего оксазолидона, как промежуточного продукта. Образовавшийся раствор оксазолидона гидрировали при 135° С и 6.0 МПа H₂ с получением метанола и восстановлением аминоспирта после добавления комплекса Ru-PNN. Выход метанола составил 74% (TON = 30).

В [98] была разработана двухступенчатая процедура гидрирования CO_2 в метанол с промежуточным образованием формамида в присутствии комплекса рутения (рис. 3, **12**) и морфолина. Но выход метанола был весьма умеренным – всего 36% (TON = 3600).

Высокоэффективная каталитическая система (Ru-Macho-BH – пентаэтиленгексамин) была исследована в гидрировании диоксида углерода до метанола при 125–165°С в эфирных растворителях (ТГФ, 1,4-диоксан) [102, 103]. Метанол отделяли простой отгонкой из реакционной смеси. Каталитическая система не теряла активности в течение пяти циклов (TON > 2000). В реакции были использованы различные источники CO₂, включая воздух, несмотря на довольно низкую концентрацию диоксида углерода в нем. Было показано, что CO₂, захваченный из воздуха, может быть непосредственно преобразован в метанол с выходом 79%.

Те же авторы позднее сообщили о гидрировании формамида до метанола с использованием аналогичного рутениевого комплекса и более подробно изучили механизм реакции [101]. Комплекс оставался активным даже после 10 дней непрерывной работы, достигал максимального числа оборотов (TON) 9900. Среди различных аминов наиболее эффективными в этой системе показали себя ди- и полиамины.

Достаточно высокий выход по метанолу (>90%) был получен при использовании двухфазной систе-

мы 2-метилтетрагидрофуран-вода [100]. Двухфазная система позволила легко разделить и повторно использовать амин и катализатор в нескольких реакционных циклах, а полученный метанол легко удалялся в вакууме между циклами. Катализатор Ru-Macho-BH и полиамин (пентаэтиленгексамин) повторно использовали три раза с сохранением выхода метанола 87% в первом цикле и 95% активности катализатора после четырех циклов.

При использовании полиэтиленимина в качестве аминной добавки в системе Ru-Macho-BH– амин-ТГФ при давлении 2.0 МПа CO_2 , 6.0 МПа H_2 и температуре 150°С число оборотов реакции по метанолу достигало 689 [104]. При этом полиамин использовался не только в качестве растворителя, но и как сокатализатор. В отличие от обычных аминов, используемых для гидрирования CO_2 , полимеры на основе полиэтиленимина позволяют легко отделять метанол от аминов и промежуточных продуктов производных муравьиной кислоты путем фильтрации.

В работе [99] было исследовано влияние природы амина на выход и селективность реакции гидрирования CO_2 в метанол в присутствии рутениевого комплекса [RuCl₂(Ph₂PCH₂CH₂NHMe)₂]. Гидрирование проходило через образование промежуточного формамида. Выход и селективность реакции в значительной степени зависели от структуры амина. При использовании диизопропиламина число оборотов реакции составило 8900 за 2 ч при температуре 100°С.

В последние годы в качестве возможной альтернативы традиционным водно-аминовым растворам для тандемного улавливания CO₂ и превращения в метанол стали широко применяться амины, иммобилизованные на твердой подложке, полученные физической пропиткой или за счет ковалентного связывания амина с носителем. После гидрирования модифицированный носитель легко отфильтровывается и собирается для повторного использования, а катализатор и метанол затем выделяют из фильтрата. Так, в работе [105] реакцию гидрирования проводили в газовой смеси с отношением CO₂/H₂ 1:3 (8.0 МПа) с использованием комплекса Ru-Macho-BH в тетрагидрофуране при температуре реакции 145°С. В случае подложек, физически пропитанных амином, наблюдалось значительное вымывание амина при высокой температуре, в то

НЕФТЕХИМИЯ том 62 № 1 2022

время как для носителей с ковалентно связанными аминными функциональными группами в условиях реакции гидрирования полностью отсутствовало выщелачивание, и катализатор был успешно использован повторно в течение 3 циклов.

Комплекс рутения с тетрадентатным бипиридиновым лигандом (рис. 3, 13) показал себя как высокоэффективный катализатор превращения CO_2 в метанол [106]. Реакцию проводили при давлении 0.25 МПа CO_2 и 4.0 МПа H_2 , 120 ч (48 ч при 90°С и 72 ч при 170°С) в присутствии диметиламина. Число оборотов достигало 300000, 9800 и 2100 для гидрирования CO_2 до формамидов, формамидов до метанола и аминов и прямого гидрирования CO_2 до метанола, соответственно.

Применение линейных спиртов, в частности этанола в качестве источника водорода и растворителя при гидрировании CO_2 в метанол изучали авторы работы [107]. Комбинация комплекса рутения Ru(трифос)(tmm) и кислоты Льюиса Zn(NTf₂)₂ в чистом этаноле приводила к значениям TON равным 121 при умеренном давлении CO_2 (5.0 МПа).

В 2020 г. вышла работа об одновременном улавливании и гидрировании CO_2 до метанола в однореакторной системе с использованием гидроксида щелочного металла и этиленгликоля для улавливания CO_2 и комплекса Ru-Macho-BH для гидрирования при относительно умеренных температурах (100–140°C) [108]. За 20 ч при давлении водорода 7.0 МПа наблюдался количественный выход метанола (TON = 200).

Многоступенчатый непрямой путь синтеза метанола из CO₂ путем гидрирования стабильных промежуточных продуктов, полученных из CO₂ был предложен группой Milstein [109,110]. Пинцерный («Pincer»-type) комплекс Ru-PNN (рис. 3, **14**) эффективно гидрировал метилформиат, диметилкарбонат, метилкарбамат, производные мочевины и формамиды с получением метанола в качестве основного или побочного продукта.

Наибольшую активность данный рутениевый комплекс проявил при гидрировании метилформиата, за 14 ч при давлении H₂ 5.0 МПа конверсия достигала 94%, при этом значение TON было 4700.

Еще один пример непрямого гидрирования диоксида углерода в метанол с использованием диметилкарбоната был исследован в работе [111]. Авторами был подробно изучен механизм реакции и в качестве альтернативы рутениевым катализаторам был предложен комплекс на основе железа.

Ряд работ посвящен гидрированию диоксида углерода до муравьиной кислоты с дальнейшим диспропорционированием последней на метанол, воду и диоксид углерода [112-118]. Наилучшие результаты по диспропорционированию муравьиной кислоты были получены в работе [113]. Выход метанола составил 50% (TON = 83) при проведении реакции в тетрагидрофуране при 150°С за 1 ч в присутствии рутений-фосфинового катализатора ([Ru(COD)(метилаллил)₂] + $CH_3C(CH_2PPh_2)_3$ (трифос)) (COD = циклооктадиен) и добавки метансульфоновой кислоты. Laurenczy и соавторы также сообщили о получении метанола из СО₂ с использованием стратегии диспропорционирования муравьиной кислоты в присутствии гомогенного иридиевого комплекса $[(Cp)Ir(dhbp)(OH_2)][SO_4]$, где dhbp – 4,4'-дигидрокси-2,2'-бипиридин, Ср – пентаметилциклопентадиенил (рис. 3, 15), но в отличие от предыдущих работ реакцию проводили при комнатной температуре [115]. Выход муравьиной кислоты был максимальным при проведении реакции в воде без добавок, в то время как подкисление приводило к полному (98%) и селективному (96%) превращению муравьиной кислоты в метанол [116, 117]. В работе [112] был использован аналогичный иридиевый комплекс, но в оптимальных условиях за 20 ч при температуре 60°С селективность по метанолу составила лишь 12% при значении TON равном 70. Авторы, используя метод меченых изотопов, установили, что муравьиная кислота сначала превращается в формальдегид, который затем восстанавливается до метанола.

Серия иридиевых комплексов [Cp*Ir(R-bpy)Cl]Cl (R-bpy – 4,4'-ди-R-2,2'-бипиридин; где R – CF₃, H, CH₃, *t*-Bu, OCH₃) с различными заместителями в пиридиновом кольце также была исследована в диспропорционировании муравьиной кислоты[118]. Наибольшую селективность по метанолу (1.17 ± 0.30%) показал незамещенный комплекс, в котором R = H (условия реакции – 21 ч, 60°C).

Использование трехкомпонентной каталитической системы, состоящей из (а) комплекса RuPNP (рис. 3, **16**) для гидрирования CO₂ до муравьиной кислоты, (б) металлорганического каркаса UiO-66, для этерификация муравьиной кислоты с образованием формиата (с) комплекса RuPNN (рис. 3, 11) для гидрирования формиата до метанола приводило к значениям TON от 4300 до 6600 в зависимости от того какой из комплексов был инкапсулирован в металлорганический каркас, также были изучены различные комбинации с инкапсулированием комплексов и без [119]. Реакцию проводили при давлении водорода 0.3 МПа и давлении CO_2 3.7 МПа в присутствии добавки 2,2,2-трифторэтанола (ТФЭ) при температуре 70°С в течение 16 ч. Полученные системы успешно работали в течение 5 циклов, что привело к совокупному значению TON 17500–21000.

Все перечисленные выше гомогенные катализаторы основаны на благородных металлах, что ограничивает их крупномасштабное промышленное применение. Однако каталитические системы на основе неблагородных металлов, таких как Mn [120, 121], Fe [121-124], Co [125, 126] исследованы достаточно мало в качестве именно гомогенных катализаторов гидрирования СО2 до метанола. Так в работе [122] были изучены катализаторы на основе скорпионата железа [FeCl₂{ κ^3 -HC(pz)₃}] (pz = пиразол-1-ил) (рис. 3, 18). Исследование показало, что МеОН может быть получен с выходом до 44% (TON = 2283) путем восстановления CO₂ водородом при общем давлении в системе 7.5 МПа в мягких условиях без растворителей и аминов (80°С, 24 ч). Добавление в систему пентаэтиленгексамина (РЕНА) повысило выход метанола до 46% (TON = 2387 за 36 ч). Последовательное гидрирование диоксида углерода до метанола в присутствии комплекса железа(II) с пинцерным лигандом (рис. 3, 18) и различными добавками аминов (морфолин, формилморфолин и др.) исследовали авторы работы [124]. За 16 ч при температуре 100°С число оборотов реакции составило 590 с выходом метанола 84% в присутствии формилморфолина. Процесс восстановления СО2 происходил с образованием промежуточного формамида, который затем гидрировали до метанола с регенерацией амина. Одним из недостатков этого метода было отравление катализатора диоксидом углерода на стадии гидрирования формамида.

Гомогенный катализатор на основе кобальта был описан в работе [125]. Катализатор получали *in situ* из ацетилацетоната кобальта [Co(acac)₃], трифоса и HNTf₂ (бис(трифторметан)сульфонимид). Каталитическая система работала при 100°С и общем давлении 9.0 МПа ($p(H_2) = 7.0$ МПа, $p(CO_2) = 2.0$ МПа), максимальное значение ТОN было равным 50 через 24 ч. Несмотря на низкую каталитическую активность, кобальтовая система была достаточно стабильной. Использование модифицированных трифосных лигандов приводило к повышению ТОN до 125, а замена ацетилацетонатного комплекса кобальта на Co(NTf₂)₂ позволяла использовать каталитическую систему без добавок HNTf₂ и была активна при температуре ниже 100°С [126]. Однако значительного улучшения по сравнению с комплексом (Co/triphos) [125] с точки зрения про-изводительности и стабильности не наблюдалось.

Авторами работы [127] был изучен механизм гидрирования диоксида углерода до метанола и проведены исследования по расчетам каталитической активности, проведено сравнение относительных энергий образования промежуточных соединений, переходных состояний реакции. Согласно расчетам наиболее активным показал себя комплекс на основе кобальта, не содержащего фосфор $[Cp*Co(bpyMe)OH_2]^{2+}$ (рис. 3, **19**). Также при использовании расчетных методов для синтеза метанола из CO_2 были впервые исследованы комплексы на основе марганца [128, 129].

Ргакаsh и сотрудники [120] исследовали катализатор на основе марганца для гидрирования CO_2 в метанол в присутствии различных сокатализаторов (аминов). Гидрирование проходило в две стадии: N-формилирование амина с использованием CO_2 и H₂ и последующее восстановление формамида до метанола с регенерацией амина в процессе реакции. Устойчивый на воздухе комплекс Mn–PNP (рис. 3, **20**) оказался активным на обеих стадиях. При использовании бензиламина и морфолина выход метанола составил 84 и 71% (относительно амина) соответственно; число оборотов реакции при этом было достаточно низким (36), по сравнению с рутениевыми системами [96, 101].

В работе [121] была исследована каталитическая активность гомогенных комплексов Mn(I), Fe(II) и Ru(II) на основе пинцерных лигандов-PNP в гидрировании CO₂ до метанола. Гидрирование проводилось в присутствии морфолина с образованием промежуточного формамида. Авторами был предложен полученный путем микрокинетического моделирования полный механизм реакции, кото-

НЕФТЕХИМИЯ том 62 № 1 2022

рый представлял собой многоступенчатое преобразование диоксида углерода в метанол. Проведено сравнение каталитической активности всех трех катализаторов, и наиболее активным показал себя комплекс на основе рутения.

Непрямое гидрирование CO₂ с использованием органических карбонатов в присутствии различных гомогенных комплексов марганца изучали в работах [130–132]. Исследовался широкий спектр карбонатов, включая симметричные и несимметричные ациклические и циклические карбонаты. Реакцию гидрирования проводили в относительно мягких условиях 110–140°С при давлении водорода 3.0–5.0 МПа.

При гидрировании диоксида углерода помимо метанола получают также и высшие спирты, но для этого требуются более жесткие условия (высокая температура), и чаще всего реакцию проводят в присутствии гетерогенных катализаторов [133]. Один из первых примеров гомогенного гидрирования СО₂ до высших спиртов был показан в работе [134]. Биметаллическая система рутений-кобальт (Ru₃(CO)₁₂-Co₂(CO)₈-KI) работала при температуре 200°С, в результате реакции за 15 ч образовывалась смесь метанола (TON = 31), этанола (TON = 12), метана (TON = 13) и метилформиата (TON = 1). Получение смеси метанола и этанола в присутствии Ru₃(CO)₁₂ в расплавленных солях ([PBu₄]Br/[HPBu₃]Br) было заявлено в патенте компании Eastman Chemical в 2014 г. [135]. За 4 ч при 200°С ТОМ по метанолу было равным 7.0, по этанолу – 0.2. Одновременное получение метанола и этиленгликоля в достаточно мягких условиях из диоксида углерода и этиленоксида через образование промежуточного продукта – этиленкарбоната изучали авторы работы [136]. За 72 ч при давлении водорода 6.0 МПа при температуре 140°С в присутствии комплекса Ru-PNP в тетрагидрофуране выход метанола и этиленгликоля составил 84% и 87%, соответственно, при этом значения ТОМ достигали 84000 и 87000. В работе [137] было обнаружено, ЧТО каталитическая система Ru₃(CO)₁₂/Rh₂(CO)₄Cl₂-LiI эффективно катализирует реакцию гидрирования СО₂ в мягких условиях (160°С, 12 ч) в 1,3-диметил-2-имидазолидиноне. Была получена смесь спиртов: метанол, этанол, *н*-пропанол, 2-метилпропанол, *н*-бутанол и

2-метилбутанол. Селективность по спиртам достигала 96.4% в оптимальных условиях.

Более высокую каталитическую активность проявили системы, в которых комплекс родия $(Rh_2(CO)_4Cl_2)$ был заменен на $Co_4(CO)_{12}$ и в качестве промотора был использован бромид лития [138]. В результате реакции образовывались метанол, этанол, пропанол и изобутанол. Катализатор был повторно использован, по крайней мере, в течение пяти циклов. Авторы объясняли превосходные характеристики каталитической системы результатом совместного действия комплексов рутения и кобальта, а также присутствием в системе PPNCl (бис(трифенилфосфоранилиден)хлорид аммония) и LiBr.

Селективное получение этанола из диоксида углерода, водорода и параформальдегида с использованием похожей рутений-кобальтовой биметаллической системы ($Ru(acac)_3$ –CoBr₂) и LiI в 1,3-диметил-2-имидазолидиноне было исследовано в работе [139]. За 9 ч при 180°С выход этанола составил 37.8% в перерасчете на параформальдегид, а селективность по этанолу в общих продуктах достигала 50.9 мол. %. Каталитическая система успешно работала по крайней мере в течение 5 циклов, при этом суммарное значение TON по этанолу было равным 805.

Таким образом гомогенные катализаторы на основе Ru, Co, Ir, Mn, Fe показали достаточно хорошую каталитическую способность к получению метанола и высших спиртов из диоксида углерода. Однако до использования всех вышеперечисленных катализаторов в промышленности еще далеко. Прямое превращение CO_2 в метанол также может быть достигнуто за счет многостадийных превращений. Однако стабильность гомогенных катализаторов и извлечение аминов или других добавок после реакции по-прежнему остается серьезным препятствием.

РЕАКЦИИ ГИДРОФОРМИЛИРОВАНИЯ И КАРБОНИЛИРОВАНИЯ

Реакции карбонилирования и гидроформилирования являются важными промышленными способами получения кислородсорержащих соединений – спиртов, альдегидов, эфиров и карбоновых кислот, производимых в объемах, измеряющихся десятками миллионов тонн в год [140, 141]. Ключевым реагентом в этих процессах является монооксид углерода. Несмотря на то, что в ближайшей перспективе замена монооксида углерода на CO_2 в их промышленной реализации едва ли представляется возможной, исследования в данной области проводятся достаточно активно [142, 143]. Во многих из них первой стадией является восстановление CO_2 до CO посредством так называемой обратной реакции водяного газа (RWGSR):

$$CO_2 + H_2 \rightleftharpoons CO + H_2O$$

с последующим вступлением СО в реакцию карбонилирования или гидроформилирования.

Стоит отметить, что реакции карбонилирования и гидроформилирования до сих пор являются одной из немногочисленных сфер промышленных процессов, где, несмотря на все сложности, связанные с отделением и повторным использованием катализатора, по сей день используется исключительно гомогенный металлокомплексный катализ (для гидроформилирования пропилена применяется также двухфазный промышленный процесс [140, 144]). Катализаторами данных реакций служат карбонильные комплексы переходных металлов (как правило, образующиеся in situ), которые достаточно легко вымываются с поверхности твердых носителей, усложняя разработку стабильно функционирующих гетерогенных катализаторов. Анализ научной литературы показывает, что в этой области в последнее десятилетие достигнут значительный прогресс [145-147], однако промышленных процессов с использованием гетерогенных катализаторов карбонилирования и гидроформилирования до сих пор не существует. В связи с этим, и реакции с участием СО2 в гидроформилировании и карбонилировании наиболее интересно рассматривать именно с точки зрения гомогенного металлокомплексного катализа.

Гидроформилирование

В качестве альтернативных источников СО для гидроформилирования – взаимодействия олефинов с синтез-газом с образованием альдегидов – предлагаются различные соединения, такие как формальдегид, муравьиная кислота, метилформиат [148, 149]. Также интересные результаты получены при использовании обратной реакции водяного газа, при этом необходимый для восстановления CO_2 водород в таких системах требуется и на стадии, собственно, гидроформилирования [148, 150]. В серии работ группы Tominaga et al. [151–155] на комплексах рутения впервые была реализована следующая последовательность реакций:



Избыток водорода в присутствии комплексов рутения приводил к гидрированию образовавшихся альдегидов, что можно отнести к преимуществам процесса, т.к. значительная часть альдегидов, получаемых по реакции гидроформилирования, в последствии перерабатывается в спирты, и возможность одностадийного получения первичных спиртов из олефинов является перспективным способом снижения капитальных затрат для процессов оксосинтеза [156].

В работе 2000 г. [151] наиболее высокого выхода циклогексилметанола (88%, TOF = 0.4 y^{-1}) в реакции гидроформилирования-гидрирования циклогексена в системе СО₂/H₂ удалось добиться при использовании прекурсора H₄Ru₄(CO)₁₂ в присутствии хлорида лития в N-метилпирролидоне, реакция проводилась при давлении смеси CO2:H2 в соотношении 1:1 8.0 МПа при 140°С в течение 30 ч. Использование в аналогичных условиях синтез-газа привело К схожему результату (82% циклогексилметанола). Без добавления галогенидов происходило гидрирование двойных связей непредельного субстрата, а продукты гидроформилирования обнаружены не были. В 2003 г. Jääskeläinen и Haukka [157] сравнили действие каталитических систем данного типа с использованием различных рутениевых прекурсоров и добавок. Они показали, что катион соли-промотора также влияет на выход спиртов. Среди катионов щелочных металлов Li⁺ в наибольшей степени способствует преобладанию реакции гидроформи-

НЕФТЕХИМИЯ том 62 № 1 2022

лирования над реакцией гидрирования C=C связи. Наиболее эффективной оказалась комбинация $Ru_2(CO)_6Cl_2$ и Li_2CO_3 (выход спиртов 85%, TOF = 0.6 ч⁻¹ при 150°C и 6.0 МПа, $CO_2:H_2 = 1:1$), в которой присутствует как хлорид-анион, так и катион лития.

Использование карбонильных комплексов рутения с фосфиновым и пиридиновым лигандами [152] приводило к снижению выхода оксигенатов по сравнению с опытами с Ru₃(CO)₁₂, что, по всей видимости, связано с менее активным образованием СО в случае применения данных прекурсоров. Методом масс-спектрометрии установлено присутствие в растворе после реакции со смесью СО₂/H₂ иона $[H_3Ru_4(CO)_{12}]^-$, которого не было обнаружено после реакции с синтез-газом. Авторы работы [152] предполагают, что эта частица под воздействием хлорид-аниона дегидрируется с образованием комплекса [Ru₄(CO)₁₂]⁴⁻, который координирует молекулу СО2 и обеспечивает протекание обратной реакции водяного газа. Сравнение общего количества вырабатывающегося СО и количества спиртов и альдегидов на ранних этапах реакции (3 ч) позволило сделать вывод, что обратная реакция водяного газа проходит быстрее, чем гидроформилирование [158], следовательно, гидрирование CO₂ не является скорость-определяющей стадией данного процесса. Гидрирование альдегида также проходит достаточно быстро - при изучении зависимости состава реакционной смеси от времени (150°С, СО₂:H₂ = 1:1, 6.0 МПа, циклогексен:Ru = 11:1), максимальный выход альдегида наблюдали через час после начала реакции, он составлял около 20%, при этом образование спирта также начиналось в течение первого часа, и уже через три часа его количество превышало количество альдегида.

Данная система была успешно применена для гидроформилирования-гидрирования олефинов в ионных жидкостях [153–155], которые служат одновременно реакционной средой и источником галогенид-анионов. Использование ионных жидкостей позволяет проводить отделение продуктов реакции методом экстракции и использовать каталитическую систему многократно. Наиболее высоких выходов гептанола-1 при тандемном гидроформилировании-гидрировании гексена-1 (82% за 10 ч при 160°С и 8.0 МПа, $CO_2:H_2 = 1:1$) удалось достичь при использовании ионной жидкости



Рис. 4. Образование гидридно-карбениевых комплексов рутения в среде ионных жидкостей.

смешанного состава [BMI][Cl+NTf₂] [155] (BMI – катион 1-бутил-3-метилимидазолия). Данная система была активна как минимум в пяти последовательных реакциях, при этом выход спиртов снижался только при втором использовании (до 75%) и далее сохранялся на этом уровне. Позже [159] при помощи спектроскопии ЯМР было обнаружено, что при проведении данной реакции в ионных жидкостях, содержащих ион 3-бутил-1-метилимидазолия, происходит образование гидридно-карбениевых комплексов рутения, вероятно, образующихся посредством окислительного присоединения имидазольного фрагмента к Ru⁰ по С–Н-связи (рис. 4). Кроме того, обнаружено промотирующее действие ортофосфорной кислоты на реакции гидроформилирования и гидрирования альдегида.

В 2019 г. [160] показано, что добавление фосфорной и других слабых кислот – уксусной, бензойной, муравьиной – повышает активность системы [Ru(CO)₃Cl₂]₂/ [BMI]Cl в обратной реакции водяного газа, проводимой в N-метилпирролидоне. Сильные кислоты, напротив, снижают выход монооксида углерода. Также в реакции гидроформилирования-гидрирования в условиях реакции обратного водяного газа были испытаны биметаллические каталитические системы, содержащие карбонильные комплексы рутения и кобальта:



Для ряда непредельных субстратов достигнуты выходы >80%, что соответствует значениям TOF $8-9 \, \mathrm{v}^{-1}$ (относительно атомов рутения).

Эффективными прекурсорами для реакции как в присутствии галогенидов металлов, так и в среде ионных жидкостей, являются полимерные комплексы рутения состава $[Ru(CO)_4]_n$ [161]. Спирты C_7 образуются из гексена-1 с выходами 40–65%. Данные ИК-спектрометрии свидетельствуют о том, что полимерная структура $[Ru(CO)_4]_n$ в процессе реакции разрушается и частично восстанавливается впоследствии.

В работе [162] подробно изучалось влияние фосфорсодежащих лигандов на активность системы Ru₃(CO)₁₂/LiCl/NMP. Добавление фосфиновых лигандов приводило к небольшому увеличению выходов оксигенатов, при этом гораздо более эффективными оказались системы, содержащие фосфитные лиганды – некоторые из них увеличивали выход спиртов более чем в 2 раза. Использование фосфитного лиганда также позволило получить значительный выход спиртов (55%) при более мягких условиях реакции (115°С). Исследования отдельных стадий процесса показали, что присутствие фосфита не увеличивает активность системы в обратной реакции водяного газа, при этом наличие хлорида лития принципиально для протекания данной стадии. Продемонстрировано положительное влияние как фосфитного лиганда, так и хлорида лития на протекание стадий гидроформилирования олефина и гидрирования альдегида с образованием спирта.

Описанный подход был применен для решения интересной комплексной задачи – получения аль-

дегидов и спиртов из алканов и диоксида углерода [163]. На первой стадии процесса предполагалось производить фотокаталитическое дегидрирование алканов с образованием олефинов, а на второй – гидроформилирование смесью СО₂ и водорода. Таким образом, в производстве спиртов и альдегидов можно избежать как стадии пиролиза, для реализации которой требуется большое количество теплоты, и, как следствие, сжигание ископаемого топлива, так и применения монооксида углерода. Стадию гидроформилирования бутена-1 проводили в реакторе непрерывного действия на SILP-катализаторе: ионные жидкости, содержащие комплексы рутения и фосфиновый или фосфитный лиганды, были нанесены на высокопористый оксид кремния. Данная система показала очень низкую эффективность в гидроформилировании бутена-1: выход оксопродуктов C_5 составил менее 0.02%, при этом преобладающими процессами являлись гидрирование и изомеризация бутена-1 (реакция проводилась при температуре 125°С и давлении 2.1 МПа). Селективность по альдегидам несколько возросла при использовании двух пространственно разделенных катализаторов – рутениевого для RWGSR и родиевого для гидроформилирования, однако выход пентаналя (в этом случае образования спиртов не наблюдалось) оставался очень низким. Тем не менее, сама возможность проведения такого процесса была убедительно продемонстрирована.

Также показана возможность применения системы Ru₃(CO)₁₂/LiCl в реакции гидроаминометилирования олефинов [164]:



В присутствии вторичного амина взаимодействие альдегида с амином оказывается предпочтительнее, чем гидрирование с образованием спирта, поэтому реакция гидроаминометилирования шла с высокой селективностью (выходы аминов до 98% в присутствии бензилтриэтиламмоний хлорида, 160°С, 8.0 МПа, 5 дней). Возможно и проведение данной тандемной реакции с использованием в качестве реакционной среды ионных жидкостей [165], которое приводило к аналогичным выходам аминов в несколько более мягких условиях с добавлением фосфитов или ортофосфорной кислоты (120°С, 6.0 МПа, 36 ч). Кроме того, установлено, что присутствие аминов в данной системе подавляет основную побочную реакцию - гидрирование С=С связи.

НЕФТЕХИМИЯ том 62 № 1 2022

До недавнего времени исследования гидроформилирования смесью CO₂/H₂ фокусировались на рутениевых каталитических системах, при этом известно, что наиболее активными в гидроформилировании являются комплексы родия [140]. В работе, опубликованной в 2021 г., [166] родий-фосфиновые каталитические системы были применены для проведения последовательности восстановление СО₂ – гидроформилирование. Для успешного проведения реакции требовался также уксусный ангидрид. Он участвует в образовании монооксида углерода: первоначально СО₂ восстанавливается до муравьиной кислоты, которая, взаимодействуя с уксусным ангидридом, образует смешанный ангидрид НСООАс, в свою очередь разлагающийся в условиях реакции до монооксида углерода и ук-



Рис. 5. Возможный механизм гидроформилирования смесью СО₂/Н₂ на родиевом катализаторе.

сусной кислоты. В сравнительно мягких условиях различные непредельные субстраты были превращены в альдегиды с выходами 47–97% за 12 ч (*н:изо* до 9:1):

$$R^{1} \xrightarrow{R^{2}} R^{2} \xrightarrow{2.0 \text{ MIIa}} 0.5 \text{ MIIa} \xrightarrow{0.5 \text{ MIIa}} \frac{Rh(acac)(CO)_{2} (2 \text{ MOJ. }\%)}{Rh/PTA = 1/6} \xrightarrow{R^{1}} R^{1} \xrightarrow{R^{2}} + \frac{CHO}{R^{1}} R^{2} \xrightarrow{R^{2}} R^{1} \xrightarrow{R^{2}} R^{2} \xrightarrow{R^{2}} R^{1} \xrightarrow{R^{2}} R^{2} \xrightarrow{R^{2}}$$

Лиганд РТА (1,3,5-триаза-7-фосфоадамантан), оказавшийся наиболее эффективным из использованных в работе, показан на рис. 5.

Основываясь на анализе спектров ЯМР, полученных в ходе эксперимента с 13 CO₂, авторы пришли к выводу, что реакция идет по двум различным механизмам, один из которых предполагает взаимодействие олефина с СО и водородом, а другой – прямое участие ангидрида НСООАс в каталитическом цикле (рис. 5).

Завершая обсуждение гидроформилирования, стоит упомянуть также, что в ряде работ для него были успешно использованы системы, где вместо водорода диоксид углерода восстанавливался гидросиланами [167–170]. Такие работы выходят за рамки настоящего обзора, т.к. данные соединения не относятся к продуктам или сырью крупнотоннажной химии.

Карбонилирование олефинов

Гидрокарбоксилирование и алкоксикарбонилирование – синтез карбоновых кислот и сложных эфиров из ненасыщенных субстратов и монооксида углерода – также имеют промышленное значение, в частности, они используются в производстве пропионовой кислоты и метилпропионата [171].

$$RCH=CH_2 + H_2O + CO \rightarrow RCH_2CH_2CO_2H,$$

$$C_2H_4 + CO + CH_3OH \rightarrow CH_3CH_2CO_2CH_3.$$

Если бы соответствующие эффективные условия и катализаторы были найдены, использование диоксида углерода вместо СО в данных процессах могло бы сделать их производство более экологичным и экономичным:

Прямое взаимодействие этилена и CO₂ в жестких условиях (180°С и 70.0 МПа) с образованием

пропионовой кислоты было описано еще в 1972 г. [172]. Реакция проходила в присутствии комплекса (Ph₃P)₃RhCl, а также бромоводородной кислоты в качестве промотора. За 12 ч конверсия этилена составила 91%, при этом помимо пропионовой кислоты (выход 38%) наблюдалось образование этанола (24%) и этилпропионата (11%).

Интерес к данной реакции возобновился в последнее десятилетие в связи с растущей обеспокоенностью проблемами экологии и поисками альтернативных источников сырья для химической промышленности. Так, в работе 2013 года [173] карбоновые кислоты были получены из СО2 и соответствующих олефинов с использованием водорода в качестве восстановителя на родиевом катализаторе в присутствии трифенилфосфина и метилиодида. Реакции проводились в уксусной кислоте в менее жестких условиях (180°С, 7.0 МПа). Выходы кислот повышались при добавлении п-толуолсульфокислоты. Из циклогексена соответствующая кислота была получена с выходом 92% за 16 ч, соотношение субстрат: родий составляло около 20:1. На начальных этапах реакции зафиксировано образование циклогексилиодида и циклогексилацетата (последний, по-видимому, образуется из циклогексилиодида и уксусной кислоты, которая служит в системе растворителем). Наличие этих соединений позволило авторам предположить, что в качестве субстратов возможно использовать не только олефины, но и спирты. Данное предположение было экспериментально подтверждено. Хроматографический анализ газовой смеси и эксперименты с изотопно-меченными соединениями показали, что реакция идет через образование СО по обратной реакции водяного газа.

Вскоре была опубликована работа [174], в которой продемонстрировано, что каталитическая система, содержащая карбонильные комплексы рутения и хлорид-анионы, ранее успешно использованная в гидроформилировании, способна катализировать метоксикарбонилирование олефинов, при этом добавления водорода для восстановления CO₂ не требовалось. Реакция проходила как в присутствии хлорида лития, так и в среде ионных жидкостей:

$$n-C_{6}H_{13} + CO_{2} + MeOH \xrightarrow{Ru_{3}(CO)_{12} (1 \text{ MOT. \%})}_{160^{\circ}C, 20 \text{ y}} + CO_{6}H_{13} + n-C_{8}H_{18} + n-C_{8$$

Впоследствии система была исследована в условиях проточного реактора [175], при этом CO_2 находился в сверхкритическом состоянии, что облегчало его взаимодействие с растворенным в ионной жидкости катализатором. В метоксикарбонилировании циклогексена в проточном режиме выход кислоты 77% был достигнут за 90 мин. В стационарных условиях использование сверхкритического CO_2 также существенно повышало выход целевого продукта по сравнению с субкритическими условиями, исследованными в предыдущей работе.

В дальнейшем [176] было показано, что биметаллические рутений-кобальтовые системы могут быть эффективны в метоксикарбонилировании олефинов при меньших затратах благородного ме-

НЕФТЕХИМИЯ том 62 № 1 2022

талла. Наиболее высокий выход в метоксикарбонилировании циклогексена был достигнут при использовании комбинации [Ru(CO)₃Cl₂]₂/Co₂(CO)₈. Содержащая эти комплексы фаза на основе ионной жидкости ([BMI]Cl) (1-*н*-бутил-3-метилимидазолий хлорид) была активна как минимум в шести последовательных реакциях, при этом выход сложного эфира постепенно снижался с 91 до 73% (условия: 4.0 МПа, 160°С, 20 ч, субстрат:Со = 1:50, субстрат:Ru = 1:100). При этом интересно, что при отсутствии соединений рутения в системе Со₂(СО)₈ не катализирует метоксикарбонилирование не только в реакции с СО₂, но и в реакции с СО, однако наиболее существенное влияние карбонил кобальта оказывает именно на стадию метоксикарбонилирования: восстановление водорода на ру-



Рис. 6. Карбонилирование олефинов с использованием CO₂ и N-формилсахарина.

тениевом комплексе идет практически одинаково в монометаллической рутениевой и биметаллической системах.

Описан ряд примеров проведения карбонилирования непредельных соединений с участием СО₂, где используют такие сильные восстановители как Et₂Zn [177, 178], реактивы Гриньяра [179], металлический марганец [180] или силаны [181], которые трудно было бы задействовать в крупнотоннажном химическом производстве. Интересная система создана в работе [182], где в качестве альтернативного источника карбонильной группы выступал N-формилсахарин, который образовывался путем связывания СО₂, при этом связывающее вещество могло быть использовано многократно (рис. 6). Карбонилирование на палладиевом комплексе проходило с хорошими выходами при комнатной температуре, однако в процессе образования N-формилсахарина также приходилось использовать водородное соединение кремния для восстановления CO₂.

Завершая обсуждение взаимодействия олефинов с диоксидом углерода, нельзя не упомянуть еще одну реакцию – получение акрилатов из этилена и CO₂. Акрилаты являются мономерами для полиакрилатов, востребованных материалов, использующихся, в частности, в качестве суперабсорбентов [183]. В настоящее время их получают из акриловой кислоты, производимой двухстадийным окислением из пропилена [184]. Реакцию между CO₂ и этиленом с образованием акриловой кислоты в литературе иногда называют «реакцией мечты», подразумевая ее атомную эффективность и высокую ценность продукта при доступности реагентов, однако она термодинамически не выгодна, в отличие от реакции образования акрилата [185]. Долгое время исследователям не удавалось создать систему, в которой происходило бы не просто взаимодействие этилена и диоксида углерода на металлоцентре с образованием металлолактонов, а превращение их в акрилаты с восстановлением активного центра, который мог бы работать в следующем каталитическом цикле [184]. Впервые эта задача была решена в 2012 г. [186] с использованием прекурсора Ni(COD)₂, бидентатного фосфинового лиганда и трет-бутилата натрия в качестве основания (рис. 7), однако процесс переработки СО₂ и этилена в акрилат натрия не мог быть осуществлен в обычном каталитическом режиме: цикл пришлось разделить на две части, первая из которых образование никелелактона - происходит под давлением СО₂ 0.6 МПа, а две другие – в отсутствие СО₂, поскольку диоксид углерода реагирует с алкоголятами натрия и таким образом препятствует отделению продукта от никелевого центра. Применение такой «двухчастной» каталитической системы позволило добиться значения TON > 10, что на тот момент было значительным достижением.

Вскоре было обнаружено, что использование в качестве оснований фенолятов позволяет проводить данную реакцию в одну стадию [187]. Особенно эффективным оказался орто-фторфенолят натрия: при давлении 0.3 МПа и 100°С значение ТОМ в случае его применения составило 107. Активность никелевых катализаторов возрастает с увеличением «bite angle» (геометрический параметр, характеризующий угол между двумя связями металл-лиганд в комплексах металла с бидентатным лигандом) фосфинового лиганда, при этом большой избыток лиганда замедляет реакцию [188]. В 2015 г. была продемонстрирована каталитическая активность комплексов Pd⁰ в данной реакции [189]. В реакционную среду добавляли металлический цинк с целью восстановления палладия из комплекса Pd(COD)Cl₂, при этом прекурсор $(\eta^{5}-Cp)Pd(\eta^{3}-allyl)$ можно было использовать и без дополнительного восстановителя. Кроме этилена, в соответствующие кислоты на комплексах палладия были преобразованы 1,3-бутадиен и 1,3-пентадиен:



Фосфиновый комплекс $Pd^0 Pd(PPh_3)_4$ был успешно использован в работах [190, 191] без добавления цинка, при этом в качестве основания снова действовал третбутилат натрия. В N-циклогексилпирролидоне за 20 ч при давлении 5.0 МПа (этилен: $CO_2 = 1:4$) и 145°C было достигнуто значение TON около 500 [190].

Прогресс в данной области продолжается: исследователи синтезируют новые фосфиновые лиганды [192], уточняют понимание механизма реакции при помощи расчетных методов [193, 194], разрабатывают системы разделения продуктов и каталитической смеси для многократного использования [185, 195–198]. Недавно [199] продемонстрирована возможность использования комплексов рутения для получения акрилата натрия с отношением продукт:рутений, превышающим стехиометрическое.

НЕФТЕХИМИЯ том 62 № 1 2022



Рис. 7. Процесс переработки CO₂ и этилена в акрилат натрия на никелевом катализаторе.

Изучение каталитической реакции образования производных акриловой кислоты из этилена и диоксида углерода, впервые проведенной менее десяти лет назад, находится на начальной стадии и может принести множество интересных результатов в будущем.

Карбонилирование спиртов и простых эфиров

Еще одна важнейшая реакция, относящаяся к процессам карбонилирования – карбонилирование метанола – на данный момент является основным способом получения уксусной кислоты. В качестве промышленных катализаторов используются комплексы кобальта, родия и иридия [171, 200]. Данная реакция идет через промежуточное образование метилиодида, который далее взаимодействует с монооксидом углерода на металлоцентре, что в конечном итоге приводит к образованию уксусной кислоты.

Карбонилирование метилиодида под воздействием CO_2 и водорода описано группой японских ученых в 1995 г. [201]. При давлении 8.0 МПа и температуре 240°С монометаллические системы, содержащие карбонил кобальта и карбонил рутения, оказались неактивны в реакции получения



Рис. 8. Предполагаемый механизм карбонилирования метанола с использованием биметаллической каталитической системы.

уксусной кислоты, однако при использовании обоих карбонилов одновременно желаемый продукт был получен (TON = 11, расчет на атом рутения). Кроме того, в карбонилировании метилиодида оказалась активна система, содержащая $Co_2(CO)_8$ и Ni(COD)₂. Т.к. добавление монооксида углерода не оказывало существенного влияния на ход реакции, авторы предположили, что образование уксусной кислоты протекает через непосредственное внедрение молекулы CO_2 по связи углерод-металл, а не через промежуточное образование CO по обратной реакции водяного газа.

Следующий шаг предполагал поиск условий, в которых метилиодид образовывался бы in situ из метанола, как это происходит в промышленных процессах производства уксусной кислоты, и он был сделан в работе Qian et al. [202], где использовались биметаллические родий-рутениевые каталитические системы и LiI в качестве иодсодержащего промотора. Выяснилось, что эффективному протеканию реакции способствует добавление имидазола - в его присутствии в системе $Ru_3(CO)_{12}/Rh_2(OAc)_4$ значение TOF (рассчитано на родиевый комплекс) увеличивается почти в шесть раз, с 5.5 до 30.8 ч⁻¹ (200°С, 8.0 МПа). Каталитическую систему использовали в пяти последовательных реакциях, при этом ее активность практически не уменьшалась (уксусную кислоту удаляли после каждого цикла отгонкой в вакууме), суммарное значение TON составило более 1000. Предполагается, что рутениевый комплекс способствует гидрированию интермедиата CH₃COORhI (рис. 8). Ранее уже упоминалось, что в работе [173], посвященной главным образом карбонилированию двойных связей на родий-фосфиновом комплексе, зафиксирована возможность получения высших карбоновых кислот при взаимодействии спиртов с CO₂ в присутствии иодидов, однако ее авторы предполагали, что в изучаемой ими системе реакция идет через промежуточное образование монооксида углерода. Тем не менее, исходя из собственных наблюдений и в соответствии с представлениями о карбонилировании метилиодида [201], авторы [202] придерживаются точки зрения, что CO₂ внедряется в связь R-металл напрямую. В частности, они обнаружили, что присутствие имидазола ингибирует восстановление CO₂ до CO, при этом увеличивая эффективность системы в целевой реакции.

Впоследствии, той же группой авторов было опубликовано продолжение данного исследования [203]. Они сконцентрировались на монометаллических родиевых каталитических системах с различными азотсодержащими лигандами. Более эффективным лигандом по сравнению с имидазолом оказался 4-метилимидазол, кроме того, было обнаружено, что хлорид лития является хорошим сокатализатором: в случае использования прекурсора $Rh_2(CO)_4Cl_2$ он предотвращает образование родиевой черни и позволяет достичь значения TOF 26.2 ч⁻¹ (10.0 МПа, CO₂:H₂ = 1:1, 180°C, 15 ч). Эксперименты с изотопно-меченым метанолом показали, что ни один из атомов кислорода в уксусной кислоте - продукте не содержится в исходном метаноле, что подтверждает ранее изложенные представления авторов о механизме реакции.

В качестве субстрата для карбонилирования смесью CO₂ и водорода были использованы простые эфиры [204], в том числе циклические, такие как ТГФ и тетрагидропиран:

$$R' + CO_2 + H_2 \xrightarrow{IrI_4, Lil} R/R'-COOH.$$

Реакции проводили в присутствии тетраиодида иридия, а также иодида лития. Хлориды кобальта, родия и рутения оказались неэффективны в данной каталитической системе. При 170°С и давлении 7.0 МПа (CO₂:H₂ = 5:2) за 16 ч реакции были достигнуты выходы кислот до 70% (субстрат:иридий = 122:1). В тех случаях, где это



Рис. 9. Механизм карбонилирования простых эфиров смесью СО2 и водорода.



Рис. 10. Возможные пути гомологизации метанола с использованием диоксида углерода, М = металл.

позволяло строение субстрата, образовывались смеси кислот нормального и разветвленного строения, поскольку, как было показано при изучении зависимости состава смеси продуктов от времени, реакция идет с промежуточным образованием двойной связи C=C (рис. 9), к которой впоследствии присоединяется HI с образованием *н*- и изоиодпроизводных. Интересно, что в случае эфиров с длиной алкильных радикалов C₂–C₃ наблюдалось также образование кислот с n+2 атомами углерода (например, двух бутановых кислот из диэтилового эфира, суммарный выход 20%).

Гомологизация метанола

Гомологизация метанола – взаимодействие метанола с СО и водородом с образованием этанола –

НЕФТЕХИМИЯ том 62 № 1 2022

рассматривается как стадия получения этилена из C₁-сырья. В этой реакции также возможна замена CO на диоксид углерода:

$$MeOH + CO_2 + 3H_2 = EtOH + 2H_2O.$$

Группе Tominaga [205] удалось получить этанол по этой реакции с выходами около 30% в биметаллической рутений-кобальтовой каталитической системе в присутствии иодидов щелочных металлов (180°С, 12.0 МПа, $CO_2:H_2 = 1:5$, 15 ч). Кроме того, наблюдалось образование СО и метана. Авторы предлагают два возможных пути протекания данной реакции – с участием и без участия СО, образованного по обратной реакции водяного газа (рис. 10). Т.к. при изучении изменения состава реакционной смеси во времени не было обнаружено



Рис. 11. Лиганд triphos.

уксусной кислоты или ее производных, предполагается, что основной вклад в данном случае вносит путь с промежуточным образованием СО.

Дальнейшее развитие эта тема получила только в 2019 г. [206], когда путем последовательного перебора каталитических комплексов, растворителей и других условий процесса удалось получить более эффективную систему, функционирующую в более мягких условиях (TOF до 11 ч⁻¹ на атом рутения, [RuCl₂(CO)₃]₂, Co₄(CO)₁₂, 160°С, 8.0 МПа, CO₂:H₂ = 3:1). Авторы предполагают, что реакция идет посредством каталитического взаимодействия CO и водорода с формирующимся *in situ* метилиодидом, которое приводит к образованию уксусного альдегида, впоследствии восстанавливающегося до этанола. Система была использована пять раз без существенной потери активности, этанол после каждого цикла удалялся вакуумной отгонкой.

Впоследствии той же исследовательской группе [207] удалось получить этанол из диоксида углерода, водорода и метанола при достаточно низкой температуре 120°С в присутствии монометаллического катализатора Ru₃(CO)₁₂, промоторов (LiCl и LiI) в ионной жидкости (хлорид 1-бутил-3-метилимидазолия ([BMI]Cl)). Это первый пример использования ионной жидкости в качестве растворителя в данном процессе. За 15 ч при 160°С ТОМ по этанолу составило 36.8, при селективности – 51.5 мол. %. Кроме того, катализатор был использован повторно, и суммарное число оборотов реакции по этанолу достигало 180 после пяти циклов. Использование ионной жидкости способствовало регенерации катализатора, позволяя удалять из реакционной среды воду (в вакууме при 80°С), которая, как предполагали авторы, отравляла катализатор.

Кроме того, в качестве субстрата в биметаллических системах данного типа может выступать диметиловый эфир [208] и метилариловые эфиры, а также содержащий аналогичные фрагменты лигнин [209]. Интересно, что в случае диметилового эфира не наблюдается промежуточного образования метилиодида, и авторы предполагают прямое взаимодействие простого эфира с кобальтовым центром [208], тогда как при разложении анизола в условиях реакции метилиодид был обнаружен [209]. Таким образом, для метилметилового и метилфениловых эфиров предполагаются несколько различные механизмы реакции. Для анизола также установлено положительное влияние добавления фосфинового лиганда (наиболее значительное в случае triphos 21, рис. 11) на выход этанола.

ПОЛУЧЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ КАРБОНАТОВ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА

В этом разделе описаны способы проведения химических реакций с участием CO_2 , протекающие без понижения степени окисления атомов углерода. Продуктами таких реакций являются линейные, предельные циклические и полимерные органические карбонаты и сополимеры. Важно отметить, что процессы синтеза органических карбонатов на основе CO_2 в настоящее время имеют промышленное значение [210], что является наглядным примером того, как освоение новых технологий с применением катализа позволяет отказываться от использования токсичных реагентов (например, фосгена) при синтезе органических поликарбонатов в пользу CO_2 , вместе с тем частично решая проблему вовлечения углекислого газа в переработку.

Линейные карбонаты

Линейные карбонаты имеют общую формулу (RO)₂CO, и к наиболее распространенным и имеющим практическое применение можно отнести диметил-, диэтил- и дифенилкарбонаты. Они применяются в органическом синтезе в качестве электрофильных реагентов для введения карбоксиалкильных групп при получении функциональных материалов [211, 212], и самостоятельно в качестве лубрикантов и растворителей [213, 214], а также для синтеза полимерных соединений [215]. Клас-

сический способ получения линейных насыщенных карбонатов заключается в проведении реакции между фосгеном и метанолом; более современный способ, направленный на получение диметилкарбоната – оксикарбонилирование метанола монооксидом углерода в присутствии кислорода [216, 217]. Альтернативный подход, обеспечивающий косвенное вовлечение CO₂ в процесс, заключается в проведении трансэтерификации между циклическим карбонатом и моноспиртом, например [218]:

$$2ROH + 0 \longrightarrow (RO)_2CO + HOCH_2CH_2OH.$$

В более поздних исследованиях сообщается о возможности проведения тандемного превращения с участием этиленоксида, CO₂ и метанола, где сперва образуется этиленкарбонат, и затем он подвергается трансэтерификации со спиртом [219]. В работе [214] приведены основные недостатки перечисленных выше и некоторых других способов синтеза линейных карбонатов.

Исследование прямого взаимодействия между спиртами и CO₂ представляет особый интерес:

$$2ROH + CO_2 + NCy=C=NCy$$

$$\rightarrow (RO)_2CO + HNCy-C(O)-NHCy.$$

Реакция обладает высоким потенциалом с точки зрения возможности создания экономичных и экологичных процессов, поскольку использование этиленоксида и формирование полиолов в этом случае исключено. Было показано, что реакцию способны катализировать алкоксилаты ниобия [Nb(OCH₃)₅]₂ [220, 221], олова [222–224], титана [225, 226] и других металлов [220, 227], причем в довольно мягких условиях (до 150°С и 1.0 МПа СО₂). Исследование механизма на примере реакции, катализируемой [Nb(OCH₃)₅]₂, позволило установить, что ключевой стадией реакции является образование полукарбонатов: сперва димерный комплекс ниобия диссоциирует, и формирующийся мономерный фрагмент взаимодействует с СО₂ с получением полукарбоната 22, который, в свою очередь, при нагревании в присутствии спирта разлагается с выделением исходного алкокси-ком-

НЕФТЕХИМИЯ том 62 № 1 2022



Рис. 12. Образование полукарбоната **22** и его взаимодействие со спиртом.

плекса и основного продукта – диалкилкарбоната (рис. 12).

Однако, отмечается, что при достижении равновесия реакция прекращается из-за разложения катализатора выделяющейся водой. В качестве органического промотора – «поглотителя» воды – предложено использовать дициклогексилкарбодиимид [228]:

$$2ROH + CO_2 + NCy = C = NCy$$

$$\rightarrow (RO)_2CO + HCy - C(O) - NHCy.$$

Данная реакция осуществима в мягких условиях (ниже 70°С), и селективность по диалкилкарбонату достигала 99% при высокой конверсиях спирта. Промотор при этом количественно переходит в гидратированную форму; из реакционной среды он может быть выделен фильтрацией и затем регенерирован. В статье [214] описано использование других обезвоживающих агентов: ортоэфиров, молекулярных сит, ацеталей и реагента Мицунобу (компоненты – трифенилфосфин и диэтиловый эфир азодикарбоновой кислоты $(C_2H_5O_2CN=NCO_2C_2H_5))$. В целом, процедура синтеза и регенерации гомогенных катализаторов трудоемка, также они обладают высокой чувствительностью к воде, что на данный момент ограничивает коммерциализацию подхода. Альтернативные способы получения линейных карбонатов на основе CO2, включающие трансэтерификацию метанола с этиленкарбонатом (коммерциализован [214]) или использование мочевины в качестве активной формы СО₂ [229]) на данный момент принято считать более предпочтительными.

Циклические карбонаты

Распространенные циклические карбонаты – этиленкарбонат, пропиленкарбонат, бутиленкар-



Рис. 13. Механизм раскрытия эпоксидного цикла при синтезе циклических карбонатов с использование CO₂; М – Льюисовский или Бренстедовский кислотный центр.

бонат, циклогексенкарбонат и стиролкарбонат в настоящее время производятся промышленностью и применяются в качестве апротонных растворителей, заменяющих ДМФА, ДМСО, N-метилпироллидон и гексаметилфосфортриамид [230], электролитов для литий-ионных батарей [231], пестицидов, косметики и красок [232], прекурсоров для получения полимеров и ациклических карбонатов [233].

Самый распространенный способ прямого получения циклических карбонатов из CO₂ основан на взаимодействии углекислого газа с эпоксидами (реакция циклоприсоединения):



В общем виде механизм раскрытия цикла может быть представлен следующим образом (рис. 13).

Примерами промышленно используемых катализаторов процесса синтеза циклических карбонатов являются такие соли как Et_4NBr и KI, при этом продукт реакции используется и в качестве растворителя. При рециркуляции эти соли, благодаря высокой растворимости в циклических карбонатах, не склонны образовывать осадки при концентрировании растворов. Так, Dow Chemical и Shell запатентовали KI как катализатор получения этиленкарбоната в жестких условиях – при 190°С и 1.3 МПа CO_2 [234]. В процессе получения пропиленкарбоната с использованием KI достигается 99% конверсия оскида пропилена при 120°С и 3.0 МПа за 5 ч.

В обзоре [235] сообщается, что различные соли Fe, Sn, Ni, Na, Ca, Zn, Cu, Ru, Pd, Co и Re в комбинации с аминами, фосфинами и гетерополикислотами также способны катализировать циклоприсоединение CO₂ к эпоксидам; пиридин-2-карбоксилат цинка и [(heptyl)₄N]₆[α -SiW₁₁O₃₉M], (heptyl = гептил, M = атом металла) – редкие примеры гомогенных каталитических систем, не имеющих в составе галоген-анионов [236].

Фталоцианиновые комплексы и комплексы с «salen»-лигандами (salen = N,N'-этиленбис(салицилимин) и его структурные аналоги), например,



Рис. 14. Строение комплекса 23.

цинковый комплекс 23, изображенный на рис. 14, в совокупности с галогенидсодержащими сокатализаторами зарекомендовали себя как высокоактивные в циклоприсоединении CO_2 системы. Значения TON составляют от 24.8 до 2360, TOF – от 0.98 до 5250 ч⁻¹. Наиболее активны комплексы алюминия и хрома, несколько менее активны соединения на основе цинка, никеля, кобальта, рутения, железа и других металлов.

В недавних обзорах [235, 237–239] систематизированы сведения о разработанных и исследованных в реакции циклоприсоединения CO₂ к эпоксидам каталитических системах. Среди наиболее эффективных лигандов для каталитических систем на основе Al, Zn, Co и Fe выделены порфирины, «salen»-лиганды и фенолятные лиганды. Мультиатомные цинковые и алюминиевые комплексы с «salen»-лигандами, по мнению авторов обзора [235], обладают наибольшей каталитической активностью. Система на основе алюминия **24** (рис. 15) с добавкой (*n*Bu)₄NBr 1:1 позволяет проводить реакцию даже при комнатной температуре и при давлении CO₂ в 1 атм, с TON 99 и TOF 4.1 ч⁻¹, что стало одним из лучших показателей среди систем такого типа [240]. Авторами был сделал вывод, что наличие пиридиновых заместителей способствует захвату молекул CO₂ и повышению его локальной концентрации в окружении атомов алюминия, что и позволяет проводить реакцию при атмосферном давлении.

В более жестких условиях и при повышенных концентрациях реагентов комплекс Al[аминотрис(фенолят)] проявил очень высокую активность в реакции циклоприсоединения CO_2 к циклогексеноксиду, TOF равен 24000 ч⁻¹ при 90°С и 1.0 МПа CO_2 . С применением катализатора **25** (рис. 16) достигнута частота оборотов реакции в 36000 ч⁻¹ в аналогичных условиях [241]. Однако, как отмечалось выше, успешный катализ системами такого типа также возможен лишь при использовании полярных агентов (сокатализаторов), таких как NBu₄Br.

Авторы работы [242] синтезировали гомогенные катализаторы 26 и 27 на основе комплексов Ni и Zn с тетрафенилпорфиринами, модифицированными триметиламмонийбромидными фрагментами по атому азота (рис. 17). Металлоцентр выполнял роль Льюсовского кислотного центра, а бромидная группа – роль нуклефильного активатора, что облегчало активацию эпоксида. В от-



Рис. 15. Взаимодействие комплекса 24 с эпоксидом.

НЕФТЕХИМИЯ том 62 № 1 2022



Рис. 16. Строение комплекса 25.

сутствие сокатализатора реакции превращения активированных эпоксидов (глицидол, эпихлоргидрин, 1,2-эпокси-3-феноксипропан) ТОN достигал 70000, а добавка тетрабутиламмонийбромида повышала показатель ТОN до 1.3×10^6 с TOF 370000 ч⁻¹. Никелевый комплекс после реакции был выделен и успешно использован в 4 рециклах в реакции фиксации CO₂ глицидолом.

Помимо реакций циклоприсоединения CO₂ к эпоксидам и трансэтерификации между диолами и диметилкарбонатом [243–245], существуют другие способы получения циклических карбонатов с участием диоксида углерода. Разница заключается в типе исходного реагента. Например, циклические карбонаты могут быть получены на основе галогидринов [246, 247], карбоксилированием пропаргиловых спиртов [248–250], и по реакции между циклическими кеталями с сверхкритическим CO₂ [251]. Прямая реакция между полиолами и CO₂ рассматривается как еще один перспективный путь к прямому получению циклических карбонатов на основе доступных и возобновляемых реагентов, что подробно рассмотрено в обзоре [238]. Однако, для реакции характерны термодинамические и кинетические ограничения из-за образования воды в качестве одного из продуктов [252]:



Для преодоления проблем было предложено использование дегидратирующих добавок, и в целом подходы к проведению реакции аналогичны тем, что используют для реакций между моноспиртами и СО₂ при синтезе линейных карбонатов. Несмотря на то, что предложено достаточно много каталитических систем на основе щелочных металлов, аммонийных солей, ионных жидкостей, оксидов и комплексов металлов [253-255], успешное проведение процесса и его переход к коммерческой реализации на текущий момент невозможен из-за ряда ограничений: низкая активность катализаторов или низкая селективность реакции, потребность в наличии сорастворителя и эквимолярного количества дегидратирующего агента, высокие температуры и давления. В качестве одного из возможных решений предложен процесс на основе взаимодействия СО2 с мочевиной, которую рассматривают



Рис. 17. Структура катализаторов на основе тетрафенилпорфирина.



Рис. 18. Предполагаемый механизм образования циклических карбонатов из алкена и CO₂ в присутствии марганцевого катализатора [263].

как активированную форму диоксида углерода [210, 256–258]. Образующийся в реакции аммиак можно вновь превратить в мочевину для использования в следующем реакционном цикле.

Тандемное превращение олефинов в циклические карбонаты также представляет определенный интерес, поскольку оно позволяет избежать одной из технологических стадий, направленных на выделение интермедиата [259]. Интермедиаты в тандемных процессах такого типа это, как правило, эпоксиды либо галогидрины. Для проведения превращения требуется использование окислителей, таких как кислород, пероксид водорода, третбутилгидропероксид. Недавние обзоры [260-262] посвящены систематизации тандемных процессов и применяемых для их реализации каталитических систем. Приведены сведения об использовании одно- и мультикомпонентных каталитических систем, которые могут как содержать переходные металлы (Ti, Mn, Re, Cr, Mo, Co, благородные металлы Au, Ru, Pd, Pt, а также лантаниды) так и не содержать их (четвертичные аммонийные соли, галогенсодержащие ионные жидкости). Компоненты каталитических систем отвечают за протекание последовательных стадий, как было, например, по-

НЕФТЕХИМИЯ том 62 № 1 2022

казано для системы на основе комплекса марганца(III) с амидо-аминными лигандами и тетрабутиламмонийбромида в работе [263] (рис. 18).

В качестве окислителя был использован *трет*бутилгидропероксид (ТБГП), в качестве сокатализатора – тетрабутиламмония бромид (ТБАБ). При соотношении катализатор/ТБАБ/алкен = 1:2:500, при давлении CO₂ в 1.7 МПа, 1.5-кратном избытке окислителя к субстрату и температуре 80°C в сухом ацетонитриле за 6 ч выход стиролкарбоната составил 34%, TON = 170.

Как отмечается авторами [262], особую актуальность имеет вопрос создания не бикомпонентных, а однокомпонентных мультифункциональных каталитических систем для фотокаталитических и электрокаталитических процессов one-pot взаимодействия олефинов с CO₂.

Поликарбонаты

Полимерные материалы, включающие карбонатные фрагменты, обладают рядом полезных свойств, таких как прочность, бесцветность и прозрачность, износостойкость, хорошие электроизолирующие свойства, к тому же, их легко фор-



Рис. 19. Типы поликарбонатов.



побочный продукт

Рис. 20. Схема получения ароматических поликарбонатов.

мовать и окрашивать. Благодаря этим качествам, они широко применяются в электронике, для получения оптических материалов, для остекления и покрытия, в производстве автозапчастей, товаров для здоровья и медицины [264, 265]. Традиционно ключевая стадия получения поликарбонатов – сополимеризация бисфенола A с фосгеном [266].

Алкилполикарбонаты, получаемые на основе СО₂, также обладают рядом функциональных свойств и биоразлагаемостью [267]. Реакция сополимеризации CO_2 с эпоксидом известна уже более 60 лет, с того момента, как было впервые описано взаимодействие СО₂ с пропиленоксидом, катализируемое диэтилцинком в воде [268]. Ранние исследования процесса полимеризации СО₂ с эпоксидами представлены в обзоре [269]. В последние десятилетия были созданы и исследованы многочисленные гомогенные каталитические системы, среди которых наиболее активными и селективными являются системы на основе комплексов кобальта, хрома, железа и алюминия с salen-лигандами, и макромолекулярными порфириновыми и фталоцианиновыми лигандами [270, 271]. Часто для повышения активности требуются сокатализаторы – например, 4-диметиламинопиридин, N-метилимидазол (нейтральные), бис(трифенилфосфин)иминий хлорид и бис(трифенилфосфин)иминий азид (ионные). Разрабатываются бифункциональные системы с использованием лиганда с ковалентно закрепленной функциональной группой, выполняющей роль нуклеофильного сокатализатора.

В результате сополимеризации CO₂ с эпоксидами возможно получение продуктов как со статистическим чередованием звеньев (поли-(эфиркарбонат), так и продуктов с исключительно карбонатными фрагментами (поликарбонаты) (рис. 19).

Получение ароматических поликарбонатов – класса наиболее востребованных и распространенных термопластиков – с использованием CO₂ возможно по непрямому пути с вовлечением диметилкарбоната (рис. 20, ДМК = диметилкарбонат, ДФК = дифенилкарбонат) [272].

Олигомерные эфиркарбонаты (< 20000 г/моль), имеющие терминальные гидроксильные группы,



Рис. 21. Примеры модификации поликарбонатов.

находят применение в качестве «блоков» при получении полиуретанов [273, 274]. В процесс сополимеризации CO₂ с эпоксидами могут быть вовлечены различные сополимеры, в результате чего получаемые материалы обладают набором дополнительных функциональных свойств, что открывает возможность их дальнейшей модификации [267], как, например, показано на рис. 21, где полимерному материалу были заданы гидрофильные свойства.

Для получения поликарбонатов предпринимаются попытки использовать и возобновляемые материалы в качестве строительных блоков. Например, в работе [275] был получен циклический карбонат на основе d-ксилозы и проведена его полимеризация в присутствии Cr(salen)Cl-катализатора и каталитических добавок бис(трифенилфосфин)иминий хлорида и тетраалкиламмониевых солей.

О способах получения широкого круга функционализированных циклических карбонатов и полимеров на их основе, их свойствах и потенциальном применении подробно сообщается в обзоре [233].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключение, следует отметить повышенный интерес исследователей к переработке CO_2 в условиях гомогенного катализа, который закономерно приводит к инновационным и перспективным результатам. Некоторые такие процессы уже коммерциализованы: это получение карбонатов и поликарбонатов из CO_2 и эпоксидов. В других исследователями были достигнуты высокие показатели активности, которые в будущем могут послужить основанием для промышленного внедрения данных процессов. В первую очередь, это гидриро-

НЕФТЕХИМИЯ том 62 № 1 2022

вание CO_2 до муравьиной кислоты. Изучение третьих, таких как получение спиртов и акрилатов, до настоящего времени давало более скромные результаты, тем не менее, в этих сферах также отмечается прогресс, который, вероятно, приведет к созданию новых более эффективных каталитических систем.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Минобрнауки России (Соглашение N_{2} 075-15-2021-1363) / The authors acknowledge the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation for financial support (Agreement N_{2} 075-15-2021-1363).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Максимов А.Л. является главным редактором, Караханов Э.А. – членом редакционной коллегии журнала «Нефтехимия»; в остальном авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Горбунов Дмитрий Николаевич, к.х.н., с.н.с., ORCID: https://orcid.org/0000-0002-1603-8957

Ненашева Мария Владимировна, аспирант, ORCID: https://orcid.org/0000-0002-0770-8277

Теренина Мария Владимировна, к.х.н., с.н.с., ORCID: https://orcid.org/0000-0002-4336-9786

Кардашева Юлия Сергеевна, к.х.н., в.н.с., ORCID: https://orcid.org/0000-0002-6580-1082

Кардашев Сергей Викторович, к.х.н., в.н.с., ORCID: https://orcid.org/0000-0003-1818-7697

Наранов Евгений Русланович, к.х.н., н.с., ORCID: https://orcid.org/0000-0002-3815-9565

Бугаев Арам Лусегенович, к.х.н., с.н.с, ORCID: https://orcid.org/0000-0001-8273-2560

Солдатов Александр Владимирович, д.х.н., проф., ORCID: https://orcid.org/0000-0001-8411-0546

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

Караханов Эдуард Аветисович, д.х.н., проф., ORCID: https://orcid.org/0000-0003-4727-954X

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Hope A.P., Canty T.P., Salawitch R.J., Tribett W.R., Bennett B.F. Forecasting global warming, in paris climate agreement: beacon of hope // Cham: Springer. 2017. P. 51–113. https://doi.org/10.1007/978-3-319-46939-3 2
- International Energy Agency. CO₂ emissions. https:// www.iea.org/reports/global-energy-review-2021/ co2-emissions (accessed November 23, 2021).
- 3. The Intergovernmental Panel on Climate Change. AR6 Climate Change 2021: The physical science basis. URL: https://www.ipcc.ch/report/ar6/wg1/ (accessed November 23, 2021).
- Arent D.J., Wise A., Gelman R. The status and prospects of renewable energy for combating global warming // Energy Economics. 2011. V. 33. P. 584–593. https://doi. org/10.1016/j.eneco.2010.11.003
- Pérez-Fortes M., Bocin-Dumitriu A., Tzimas E. CO₂ utilization pathways: techno-economic assessment and market opportunities // Energy Procedia. 2014.
 V. 63. P. 7968–7975. https://doi.org/10.1016/J.EGY-PRO.2014.11.834
- Kolbe H. Ueber Synthese der Salicylsäure // Annal. Chem. Und Pharm. 1860. V. 113. P. 125–127. https:// doi.org/10.1002/jlac.18601130120
- Liu Q., Wu L., Jackstell R., Beller M. Using carbon dioxide as a building block in organic synthesis // Nat. Commun. 2015. V. 6. P. 5933. https://doi.org/10.1038/ ncomms6933
- Leitner W., Schmitz M. Concluding remarks: carbon dioxide utilization: where are we now?... and where are we going? // Faraday Discuss. 2021. V. 230. P. 413–426. https://doi.org/10.1039/D1FD00038A
- Aresta M., Dibenedetto A., Angelini A. Catalysis for the valorization of exhaust carbon: from CO₂ to chemicals, materials, and fuels. Technological Use of CO₂ // Chem. Rev. 2014. V. 114. P. 1709–1742. https://doi.org/10.1021/ cr4002758
- Kovačič Ž., Likozar B., Huš M. Photocatalytic CO₂ reduction: a review of ab initio mechanism, kinetics, and

multiscale modeling simulations // ACS Catal. 2020. V. 10. P. 14984–15007. https://doi.org/10.1021/acscatal.0c02557

- Nahar S., Zain M., Kadhum A., Hasan H., Hasan Md. Advances in photocatalytic CO₂ reduction with water: a review // Materials. 2017. V. 10. P. 629. https://doi. org/10.3390/ma10060629
- Li K., An X., Park K.H., Khraisheh M., Tang J. A critical review of CO₂ photoconversion: Catalysts and reactors // Catal. Today. 2014. V. 224. P. 3–12. https://doi. org/10.1016/j.cattod.2013.12.006
- Reutemann W., Kieczka H. Formic acid // Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011. P. 14–33. https://doi.org/10.1002/14356007.a12 013.pub2
- Eppinger J., Huang K.-W. Formic acid as a hydrogen energy carrier // ACS Energy Letters. 2017. V. 2. P. 188–195. https://doi.org/10.1021/acsenergylett.6b00574
- Aresta M., Dibenedetto A. Carbon dioxide fixation into organic compounds // Carbon dioxide recovery and utilization. Dordrecht: Springer Netherlands, 2003. P. 211–260. https://doi.org/10.1007/978-94-017-0245-4
- Inoue Y, Izumida H., Sasaki Y, Hashimoto H. Catalytic fixation of carbon dioxide to formic acid by transition-metal complexes under mild conditions // Chem. Lett. 1976. V. 5. P. 863–864. https://doi.org/10.1246/ cl.1976.863
- Jessop P.G., Joó F., Tai C.-C. Recent advances in the homogeneous hydrogenation of carbon dioxide // Coord. Chem. Rev. 2004. V. 248. P. 2425–2442. https://doi. org/10.1016/j.ccr.2004.05.019
- Drees M., Cokoja M., Kühn F.E. Recycling CO₂? computational considerations of the activation of CO₂ with homogeneous transition metal catalysts // ChemCatChem. 2012. V. 4. P. 1703–1712. https://doi.org/10.1002/cctc.201200145
- Cokoja M., Bruckmeier C., Rieger B., Herrmann W.A., Kühn F.E. Transformation of carbon dioxide with homogeneous transition-metal catalysts: a molecular solution to a global challenge? // Angew. Chem. Int. Ed. 2011. V. 50. P. 8510–8537. https://doi.org/10.1002/ anie.201102010
- Piccirilli L., Lobo Justo Pinheiro D., Nielsen M. Recent progress with pincer transition metal catalysts for sustainability // Catalysts. 2020. V. 10. P. 773. https://doi. org/10.3390/catal10070773
- Klankermayer J., Wesselbaum S., Beydoun K., Leitner W. Selective catalytic synthesis using the combination of carbon dioxide and hydrogen: catalytic chess at the interface of energy and chemistry // Angew. Chem. Int. Ed. 2016. V. 55. P. 7296–7343. https://doi.org/10.1002/ anie.201507458
- Federsel C., Jackstell R., Beller M. State-of-the-art catalysts for hydrogenation of carbon dioxide // Angew. Chem. Int. Ed. 2010. V. 49. P. 6254–6257. https://doi. org/10.1002/anie.201000533
- Zhang X., Cao Y., Chen Q., Shen C., He L. Recent progress in homogeneous reductive carbonylation of carbon dioxide with hydrogen // Acta Physico Chimica Sinica. 2020. V. 37. 2007052. https://doi.org/10.3866/PKU. WHXB202007052
- Puerta-Oteo R., Hölscher M., Jiménez M.V., Leitner W., Passarelli V., Pérez-Torrente J.J. Experimental and theoretical mechanistic investigation on the catalytic CO₂ hydrogenation to formate by a carboxylate-functionalized bis(N-heterocyclic carbene) zwitterionic iridium(I) compound // Organometallics. 2018. V. 37. P. 684–696. https://doi.org/10.1021/acs.organomet.7b00509
- Wang W.-H., Hime Y. Recent advances in transition metalcatalysed homogeneous hydrogenation of carbon dioxide in aqueous media // Hydrogenation, InTechOpen. 2012. P. 249-268. https://doi.org/10.5772/48658
- Wang W.-H., Feng X., Bao M. Transformation of CO₂ to formic acid or formate with homogeneous catalysts, in Transformation of carbon dioxide to formic acid and methanol. Singapore: Springer. 2018. P. 7–42. https://doi. org/10.1007/978-981-10-3250-9_2
- Kumar A., Gao C. Homogeneous (de)hydrogenative catalysis for circular chemistry – using waste as a resource // ChemCatChem. 2021. V. 13. P. 1105–1134. https://doi. org/10.1002/cctc.202001404
- Fujita E., Muckerman J.T., Himeda Y. Interconversion of CO₂ and formic acid by bio-inspired Ir complexes with pendent bases // Biochim. Biophys. Acta, Bioenerg. 2013. V. 1827. P. 1031–1038. https://doi.org/10.1016/j. bbabio.2012.11.004
- Lindner E., Keppeler B., Wegner P. Catalytic hydrogenation of carbon dioxide with the cationic bis(chelate) rhodium complex [Rh(P–O)₂][BPh₄] // Inorg. Chim. Acta. 1997. V. 258. P. 97–100. https://doi.org/10.1016/ S0020-1693(96)05497-7
- Yin C., Xu Z., Yang S.-Y., Ng S.M., Wong K.Y., Lin Z., Lau C.P. Promoting effect of water in ruthenium-catalyzed hydrogenation of carbon dioxide to formic acid // Organometallics. 2001. V. 20. P. 1216–1222. https://doi. org/10.1021/om000944x
- Lau C.P., Chen Y.Z. Hydrogenation of carbon dioxide to formic acid using a 6,6'-dichloro-2,2'-bipyridine complex of ruthenium,cis-[Ru(6,6'-Cl₂bpy)₂(H₂O)(CF₃SO₃)₂ // J. Mol. Catal. A: Chem. 1995. V. 101. P. 33–36. https:// doi.org/10.1016/1381-1169(95)00068-2
- Himeda Y., Onozawa-Komatsuzaki N., Sugihara H., Arakawa H., Kasuga K. Half-sandwich complexes with 4,7-dihydroxy-1,10-phenanthroline: water-soluble, highly efficient catalysts for hydrogenation of bicar-

bonate attributable to the generation of an oxyanion on the catalyst ligand // Organometallics. 2004. V. 23. P. 1480–1483. https://doi.org/10.1021/om030382s

- Himeda Y., Onozawa-Komatsuzaki N., Sugihara H., Kasuga K. Simultaneous tuning of activity and water solubility of complex catalysts by acid–base equilibrium of ligands for conversion of carbon dioxide // Organometallics. 2007. V. 26. P. 702–712. https://doi.org/10.1021/ om060899e
- Hull J.F., Himeda Y., Wang W.-H., Hashiguchi B., Periana R., Szalda D.J., Muckerman J.T., Fujita E. Reversible hydrogen storage using CO₂ and a proton-switchable iridium catalyst in aqueous media under mild temperatures and pressures // Nat. Chem. 2012. V. 4. P. 383–388. https://doi.org/10.1038/nchem.1295
- Ocansey E., Darkwa J., Makhubela B.C.E. Chiralat-metal: iridium(III) tetrazole complexes with proton-responsive P-OH groups for CO₂ hydrogenation // Front. Chem. 2020. V. 8. P. 591353. https://doi.org/10.3389/ fchem.2020.591353
- Ocansey E., Darkwa J., Makhubela B.C.E. Pd-phosphite and Pd-Pd tetrazolyl paddlewheel complexes as catalysts for CO₂ hydrogenation // Inorg. Chim. Acta. 2021. V. 523. P. 120389. https://doi.org/10.1016/j. ica.2021.120389
- Tanaka R., Yamashita M., Nozaki K. Catalytic hydrogenation of carbon dioxide using Ir(III)–pincer complexes // J. Am. Chem. Soc. 2009. V. 131. P. 14168–14169. https:// doi.org/10.1021/ja903574e
- Filonenko G.A., Conley M.P., Copéret C., Lutz M., Hensen E.J.M., Pidko E.A. The impact of metal–ligand cooperation in hydrogenation of carbon dioxide catalyzed by ruthenium PNP pincer // ACS Catal. 2013. V. 3. P. 2522–2526. https://doi.org/10.1021/cs4006869
- Filonenko G.A., Hensen E.J.M., Pidko E.A. Mechanism of CO₂ hydrogenation to formates by homogeneous Ru-PNP pincer catalyst: from a theoretical description to performance optimization // Catal. Sci. Technol. 2014. V. 4. P. 3474–3485. https://doi.org/10.1039/C4CY00568F
- 40. Filonenko G.A., van Putten R., Schulpen E.N., Hensen E.J.M., Pidko E.A. Highly efficient reversible hydrogenation of carbon dioxide to formates using a ruthenium PNP-pincer catalyst // ChemCatChem. 2014. V. 6. P. 1526–1530. https://doi.org/10.1002/cctc.201402119
- Schmeier T.J., Dobereiner G.E., Crabtree R.H., Hazari N. Secondary coordination sphere interactions facilitate the insertion step in an iridium (III) CO₂ reduction catalyst // J. Am. Chem. Soc. 2011. V. 133. P. 9274–9277. https:// doi.org/10.1021/ja2035514
- 42. Langer R., Diskin-Posner Y., Leitus G., Shimon L.J.W., Ben-David Y., Milstein D. Low-Pressure Hydrogenation of carbon dioxide catalyzed by an iron pincer complex exhibiting noble metal activity // Angew. Chem. Int.

Ed. 2011. V. 50. P. 9948–9952. https://doi.org/10.1002/ anie.201104542

- Ziebart C., Federsel C., Anbarasan P., Jackstell R., Baumann W., Spannenberg A., Beller M. Well-defined iron catalyst for improved hydrogenation of carbon dioxide and bicarbonate // J. Am. Chem. Soc. 2012. V. 134. P. 20701–20704. https://doi.org/10.1021/ja307924a
- 44. Coufourier S., Gaignard Gaillard Q., Lohier J.-F., Poater A., Gaillard S., Renaud J.-L. Hydrogenation of CO₂, hydrogenocarbonate, and carbonate to formate in water using phosphine free bifunctional iron complexes // ACS Catal. 2020. V. 10. P. 2108–2116. https://doi. org/10.1021/acscatal.9b04340
- Jeletic M.S., Mock M.T., Appel A.M., Linehan J.C. A cobalt-based catalyst for the hydrogenation of CO₂ under ambient conditions // J. Am. Chem. Soc. 2013. V. 135. P. 11533–11536. https://doi.org/10.1021/ja406601v
- Federsel C., Ziebart C., Jackstell R., Baumann W., Beller M. Catalytic hydrogenation of carbon dioxide and bicarbonates with a well-defined cobalt dihydrogen complex // Chem.-Eur. J. 2012. V. 18. P. 72–75. https:// doi.org/10.1002/chem.201101343
- Jeletic M.S., Helm M.L., Hulley E.B., Mock M.T., Appel A.M., Linehan J.C. A Cobalt Hydride Catalyst for the Hydrogenation of CO₂: pathways for catalysis and deactivation // ACS Catal. 2014. V. 4. P. 3755–3762. https://doi.org/10.1021/cs5009927
- Tsai J.C., Nicholas K.M. Rhodium-catalyzed hydrogenation of carbon dioxide to formic acid // J. Am. Chem. Soc. 1992. V. 114. P. 5117–5124. https://doi.org/10.1021/ ja00039a024
- 49. *Hayashi H., Ogo S., Fukuzumi S.* Aqueous hydrogenation of carbon dioxide catalysed by water-soluble ruthenium aqua complexes under acidic conditions // Chem. Commun. 2004. № 23. P. 2714. https://doi.org/10.1039/ b411633j
- 50. Ogo S., Kabe R., Hayashi H., Harada R., Fukuzumi S. Mechanistic investigation of CO₂ hydrogenation by Ru(II) and Ir(III) aqua complexes under acidic conditions: two catalytic systems differing in the nature of the rate determining step // Dalton Trans. 2006. № 39. P. 4657. https://doi.org/10.1039/b607993h
- *Zhao G., Joó F.* Free formic acid by hydrogenation of carbon dioxide in sodium formate solutions // Catal. Commun. 2011. V. 14. P. 74–76. https://doi.org/10.1016/j.catcom.2011.07.017
- 52. *Moret S., Dyson P.J., Laurenczy G.* Direct synthesis of formic acid from carbon dioxide by hydrogenation in acidic media // Nat. Commun. 2014. V. 5. P. 4017. https://doi.org/10.1038/ncomms5017
- Rohmann K., Kothe J., Haenel M.W., Englert U., Hölscher M., Leitner W. Hydrogenation of CO₂ to formic acid with a highly active ruthenium acriphos com-

plex in DMSO and DMSO/water // Angew. Chem. Int. Ed. 2016. V. 55. P. 8966–8969. https://doi.org/10.1002/ anie.201603878

- Lu S.-M., Wang Z., Li J., Xiao J., Li C. Base-free hydrogenation of CO₂ to formic acid in water with an iridium complex bearing a N,N'-diimine ligand // Green Chem. 2016. V. 18. P. 4553–4558. https://doi.org/10.1039/C6G-C00856A
- Yasaka Y., Wakai C., Matubayasi N., Nakahara M. Controlling the equilibrium of formic acid with hydrogen and carbon dioxide using ionic liquid // J. Phys. Chem. A. 2010. V. 114. P. 3510–3515. https://doi.org/10.1021/ jp908174s
- Weilhard A., Qadir M.I., Sans V., Dupont J. Selective CO₂ hydrogenation to formic acid with multifunctional ionic liquids // ACS Catal. 2018. V. 8. P. 1628–1634. https://doi.org/10.1021/acscatal.7b03931
- Weilhard A., Argent S.P., Sans V. Efficient carbon dioxide hydrogenation to formic acid with buffering ionic liquids // Nat. Commun. 2021. V. 12. P. 231. https://doi. org/10.1038/s41467-020-20291-0
- Weilhard A., Salzmann K., Navarro M., Dupont J., Albrecht M., Sans V. Catalyst design for highly efficient carbon dioxide hydrogenation to formic acid under buffering conditions // J. Catal. 2020. V. 385. P. 1–9. https:// doi.org/10.1016/j.jcat.2020.02.027
- 59. Ежова Н.Н., Колесниченко Н.В., Булыгин А.В., Сливинский Е.В., Хан С. Гидрирование СО₂ до муравьиной кислоты в присутствии комплекса Уилкинсона // Изв. АН Сер. Хим. 2002. №. 12. С. 2008–2012 [Ezhova N.N., Kolesnichenko N.V., Bulygin A.V., Slivinskii E.V., Han S. Hydrogenation of CO₂ to formic acid in the presence of the Wilkinson complex // Russ. Chem. Bull. 2002. V. 51. № 12. P. 2165–216].
- 60. Ежова Н.Н., Колесниченко Н.В., Булыгин А.В., Кремлева Е.В., Филатова М.П., Сливинский Е.В. Особенности гидрирования СО₂ в муравьиную кислоту в присутствии трифенилфосфиновых комплексов родия // Нефтехимия. 2004. Т. 44. № 1. С. 27. [Ezhova N.N., Kolesnichenko N.V., Bulygin A.V., Kremleva E.V., Filatova M.P., Slivinskiĭ E.V. The Specifics of Carbon Dioxide Hydrogenation to Formic Acid in the Presence of Triphenylphosphine Rhodium Complexes // Petrol. Chemistry 2004. V. 44. № 1. Р. 24–2].
- 61. Егазарьянц С.В., Караханов Э.А., Кардашев С.В., Максимов А.Л., Миносьянц С.С. Гидрирование диоксида углерода в муравьиную кислоту на макрокомплексах рутения // Нефтехимия. 2002. Т. 42. № 4. С. 451–454. [Karakhanov E.A., Egazar'yants S.V., Kardashev S.V., Maksimov A.L., Minos'yants S.S., Sedykh A.D. Hydrogenation of carbon dioxide to formic acid in aqueous solutions of polyethylene oxide // Petrol. Chemistry 2001. V. 41. № 4. Р. 268–27].

- 62. Караханов Э.А., Егазарьянц С.В., Кардашев С.В., Максимов А.Л., Миносьянц С.С., Седых А.Д. Каталитическое гидрирование диоксида углерода в муравьиную кислоту в водных растворах полиэтиленоксида // Нефтехимия. 2001. Т. 41. С. 293–297. [Egazar'yants S.V., Karakhanov E.A., Kardashev S.V., Maksimov A.L., Minos'yants S.S. Hydrogenation of carbon dioxide into formic acid on ruthenium macrocomplexes // Petrol. Chemistry 2002. V. 42. № 6. P. 414–417].
- Kothandaraman J., Goeppert A., Czaun M., Olah G.A., Surya Prakash G.K. CO₂ capture by amines in aqueous media and its subsequent conversion to formate with reusable ruthenium and iron catalysts // Green Chem. 2016. V. 18. P. 5831–5838. https://doi.org/10.1039/C6G-C01165A
- 64. Scott M., Blas Molinos B., Westhues C., Franciò G., Leitner W. aqueous biphasic systems for the synthesis of formates by catalytic CO₂ hydrogenation: integrated reaction and catalyst separation for CO₂ -scrubbing solutions // ChemSusChem. 2017. V. 10. P. 1085–1093. https://doi.org/10.1002/cssc.201601814
- *Zhang Z., Liu S., Hou M., Yang G., Han B.* Continuous-flow formic acid production from the hydrogenation of CO₂ without any base // Green Chem. 2021. V. 23. P. 1978–1982. https://doi.org/10.1039/D0GC04233A
- 66. Пат. WO2010149507А2. 2010.
- Schaub T., Paciello R.A. A process for the synthesis of formic acid by CO₂ hydrogenation: thermodynamic aspects and the role of CO // Angew. Chem. Int. Ed. 2011. V. 50. P. 7278–7282. https://doi.org/10.1002/anie.201101292
- Kreimeyer A. New Directions in industrial chemical research as reflected in *Angewandte Chemie* // Angew. Chem. Int. Ed. 2013. V. 52. P. 147–154. https://doi. org/10.1002/anie.201208912
- 69. Пат. WO2013050367А2. 2013.
- Wesselbaum S., Hintermair U., Leitner W. Continuous-Flow hydrogenation of carbon dioxide to pure formic acid using an integrated scCO₂ process with immobilized catalyst and base // Angew. Chem. Int. Ed. 2012. V. 51. P. 8585–8588. https://doi.org/10.1002/ anie.201203185
- 71. Пат. WO2012095345A1. 2012.
- Song Q.-W., Zhou Z.-H., He L.-N. Efficient, selective and sustainable catalysis of carbon dioxide // Green Chem. 2017. V. 19. P. 3707–3728. https://doi.org/10.1039/C7G-C00199A
- Roode-Gutzmer Q.I., Kaiser D., Bertau M. Renewable methanol synthesis // ChemBioEng Rev. 2019. V. 6. P. 209–236. https://doi.org/10.1002/cben.201900012
- 74. Wang W., Wang S., Ma X., Gong J. Recent advances in catalytic hydrogenation of carbon dioxide // Chem.

Soc. Rev. 2011. V. 40. P. 3703. https://doi.org/10.1039/ c1cs15008a

- Goeppert A., Czaun M., Jones J.-P., Surya Prakash G.K., Olah G.A. Recycling of carbon dioxide to methanol and derived products – closing the loop // Chem. Soc. Rev. 2014. V. 43. P. 7995–8048. https://doi.org/10.1039/ C4CS00122B
- Klankermayer J., Wesselbaum S., Beydoun K., Leitner W. Selective catalytic synthesis using the combination of carbon dioxide and hydrogen: catalytic chess at the interface of energy and chemistry // Angew. Chem. Int. Ed. 2016. V. 55. P. 7296–7343. https://doi.org/10.1002/ anie.201507458
- 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 // Chem. Soc. Rev. 2020. V. 49. P. 1385–1413. https://doi.org/10.1039/ C9CS00614A
- Bowker M. Methanol Synthesis from CO₂ Hydrogenation // ChemCatChem. 2019. V. 11. P. 4238–4246. https://doi. org/10.1002/cctc.201900401
- 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. P. 3902. https:// doi.org/10.3390/ma12233902
- Li Y.-N., Ma R., He L.-N., Diao Z.-F. Homogeneous hydrogenation of carbon dioxide to methanol // Catal. Sci. Technol. 2014. V. 4. P. 1498–1512. https://doi. org/10.1039/C3CY00564J
- Wang W.-H., Himeda Y., Muckerman J.T., Manbeck G.F., Fujita E. CO₂ hydrogenation to formate and methanol as an alternative to photo- and electrochemical CO₂ reduction // Chem. Rev. 2015. V. 115. P. 12936–12973. https:// doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00197
- Kar S., Kothandaraman J., Goeppert A., Prakash G.K.S. Advances in catalytic homogeneous hydrogenation of carbon dioxide to methanol // J. CO₂ Util. 2018. V. 23. P. 212–218. https://doi.org/10.1016/j.jcou.2017.10.023
- Wang W.-H., Feng X., Bao M. Transformation of CO₂ to methanol with homogeneous catalysts in Transformation of carbon dioxide to formic acid and methanol. Singapore: Springer. 2018. P. 53–87. https://doi. org/10.1007/978-981-10-3250-9_4
- 84. Schmitz M., Erken C., Ohligschläger A., Schnoor J.-K., Westhues N.F., Klankermayer J., Leitner W., Liauw M.A. Homogeneously catalyzed synthesis of (higher) alcohols (C₁-C₄) from the combination of CO₂/CO/H₂ // Chem. Ing. Tech. 2018. V. 90. P. 1476–1488. https://doi. org/10.1002/cite.201800053
- 85. Xie S., Zhang W., Lan X., Lin H. CO₂ Reduction to methanol in the liquid phase: a review // ChemSusChem.

2020. V. 13. P. 6141-6159. https://doi.org/10.1002/ cssc.202002087

- Kumar A., Gao C. Homogeneous (de)hydrogenative catalysis for circular chemistry – using waste as a resource // ChemCatChem. 2021. V. 13. P. 1105–1134. https://doi. org/10.1002/cctc.202001404
- Sordakis K., Tang C., Vogt L.K., Junge H., Dyson P.J., Beller M., Laurenczy G. Homogeneous catalysis for sustainable hydrogen storage in formic acid and alcohols // Chem. Rev. 2018. V. 118. P. 372–433. https://doi. org/10.1021/acs.chemrev.7b00182
- Tominaga K., Sasaki Y., Kawai M., Watanabe T., Saito M. Ruthenium complex catalysed hydrogenation of carbon dioxide to carbon monoxide, methanol and methane // Journal of the Chemical Society, Chem. Commun. 1993. № 7. P. 629–631. https://doi.org/10.1039/c39930000629
- Tominaga K., Sasaki Y., Watanabe T., Saito M. Homogeneous hydrogenation of carbon dioxide to methanol catalyzed by ruthenium cluster anions in the presence of halide anions // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1995. V. 68. P. 2837–2842. https://doi.org/10.1246/bcsj.68.2837
- Wesselbaum S., vom Stein T., Klankermayer J., Leitner W. Hydrogenation of carbon dioxide to methanol by using a homogeneous ruthenium-phosphine catalyst // Angew. Chem. Int. Ed. 2012. V. 51. P. 7499–7502. https://doi. org/10.1002/anie.201202320
- Wesselbaum S., Moha V., Meuresch M., Brosinski S., Thenert K.M., Kothe J., Stein T. vom, Englert U., Hölscher M., Klankermayer J., Leitner W. Hydrogenation of carbon dioxide to methanol using a homogeneous ruthenium–Triphos catalyst: from mechanistic investigations to multiphase catalysis // Chem. Sci. 2015. V. 6. P. 693–704. https://doi.org/10.1039/C4SC02087A
- 92. Bai S.-T., de Smet G., Liao Y., Sun R., Zhou C., Beller M., Maes B.U.W., Sels B.F. Homogeneous and heterogeneous catalysts for hydrogenation of CO₂ to methanol under mild conditions // Chem. Soc. Rev. 2021. V. 50. P. 4259–4298. https://doi.org/10.1039/D0CS01331E
- Schieweck B.G., Jürling-Will P., Klankermayer J. Structurally versatile ligand system for the ruthenium catalyzed one-pot hydrogenation of CO₂ to methanol // ACS Catal. 2020. V. 10. P. 3890–3894. https://doi.org/10.1021/acscatal.9b04977
- Huff C.A., Sanford M.S. Cascade catalysis for the homogeneous hydrogenation of CO₂ to methanol // J. Am. Chem. Soc. 2011. V. 133. P. 18122–18125 https://doi. org/10.1021/ja208760j
- Chu W.-Y., Culakova Z., Wang B.T., Goldberg K.I. Acid-assisted hydrogenation of co₂ to methanol in a homogeneous catalytic cascade system // ACS Catal. 2019. V. 9. P. 9317–9326. https://doi.org/10.1021/acscatal.9b02280
- 96. Rezayee N.M., Huff C.A., Sanford M.S. Tandem amine

and ruthenium-catalyzed hydrogenation of CO₂ to methanol // J. Am. Chem. Soc. 2015. V. 137. P. 1028–1031 https://doi.org/10.1021/ja511329m

- Khusnutdinova J.R., Garg J.A., Milstein D. Combining low-pressure CO₂ capture and hydrogenation to form methanol // ACS Catal. 2015. V. 5. P. 2416–2422. https://doi.org/10.1021/acscatal.5b00194
- Zhang L., Han Z., Zhao X., Wang Z., Ding K. Highly efficient ruthenium-catalyzed N-formylation of amines with H₂ and CO₂ // Angew. Chem. Int. Ed. 2015. V. 54. P. 6186–6189. https://doi.org/10.1002/anie.201500939
- 99. Everett M., Wass D.F. Highly productive CO₂ hydrogenation to methanol a tandem catalytic approach via amide intermediates // Chem. Commun. 2017. V. 53. № 68. P. 9502–9504. https://doi.org/10.1039/C7CC04613H
- 100. Kar S., Sen R., Goeppert A., Prakash G.K.S. Integrative CO₂ capture and hydrogenation to methanol with reusable catalyst and amine: toward a carbon neutral methanol economy // J. Am. Chem. Soc. 2018. V. 140. P. 1580–1583. https://doi.org/10.1021/jacs.7b12183
- 101. Kar S., Sen R., Kothandaraman J., Goeppert A., Chowdhury R., Munoz S.B., Haiges R., Prakash G.K.S. Mechanistic insights into ruthenium-pincer-catalyzed amine-assisted homogeneous hydrogenation of CO₂ to methanol // J. Am. Chem. Soc. 2019. V. 141. P. 3160– 3170. https://doi.org/10.1021/jacs.8b12763
- 102. Kothandaraman J., Goeppert A., Czaun M., Olah G.A., Prakash G.K.S. Conversion of CO₂ from air into methanol using a polyamine and a homogeneous ruthenium catalyst // J. Am. Chem. Soc. 2016. V. 138. P. 778–781. https://doi.org/10.1021/jacs.5b12354
- Kothandaraman J., Goeppert A., Czaun M., Olah G.A., Surya Prakash G.K. CO₂ capture by amines in aqueous media and its subsequent conversion to formate with reusable ruthenium and iron catalysts // Green Chem. 2016. V. 18. P. 5831–5838. https://doi.org/10.1039/ C6GC01165A
- 104. Yoshimura A., Watari R., Kuwata S., Kayaki Y. Poly(ethyleneimine)-mediated consecutive hydrogenation of carbon dioxide to methanol with Ru catalysts // Eur. J. Inorg. Chem. 2019. V. 2019. P. 2375–2380. https://doi. org/10.1002/ejic.201900322
- 105. Kar S., Goeppert A., Prakash G.K.S. Combined CO₂ capture and hydrogenation to methanol: amine immobilization enables easy recycling of active elements // ChemSusChem. 2019. V. 12. P. 3172–3177. https://doi. org/10.1002/cssc.201900324
- 106. Zhang F.-H., Liu C., Li W., Tian G.-L., Xie J.-H., Zhou Q.-L. An efficient ruthenium catalyst bearing tetradentate ligand for hydrogenations of carbon dioxide //

40

Chin. J. Chem. 2018. V. 36. P. 1000–1002. https://doi. org/10.1002/cjoc.201800278

- Westhues N., Klankermayer J. Transfer hydrogenation of carbon dioxide to methanol using a molecular ruthenium-Phosphine Catalyst // ChemCatChem. 2019. V. 11. P. 3371–3375. https://doi.org/10.1002/ cctc.201900932
- 108. Sen R., Goeppert A., Kar S., Prakash G.K.S. Hydroxide based integrated CO₂ capture from air and conversion to methanol // J. Am. Chem. Soc. 2020. V. 142. P. 4544–4549. https://doi.org/10.1021/jacs.9b12711
- 109. Balaraman E., Gunanathan C., Zhang J., Shimon L.J.W., Milstein D. Efficient hydrogenation of organic carbonates, carbamates and formates indicates alternative routes to methanol based on CO₂ and CO // Nat. Chem. 2011. V. 3. P. 609–614. https://doi. org/10.1038/nchem.1089
- Balaraman E., Ben-David Y., Milstein D. Unprecedented catalytic hydrogenation of urea derivatives to amines and methanol // Angew. Chem. Int. Ed. 2011. V. 50. P. 11702–11705. https://doi.org/10.1002/anie.201106612
- 111. Yang X. Metal hydride and ligand proton transfer mechanism for the hydrogenation of dimethyl carbonate to methanol catalyzed by a pincer ruthenium complex // ACS Catal. 2012. V. 2. P. 964–970. https://doi.org/10.1021/cs3000683
- 112. Miller A.J.M., Heinekey D.M., Mayer J.M., Goldberg K.I. Catalytic Disproportionation of formic acid to generate methanol // Angew. Chem. Int. Ed. 2013. V. 52. P. 3981–3984. https://doi.org/10.1002/ anie.201208470
- Savourey S., Lefèvre G., Berthet J.-C., Thuéry P., Genre C., Cantat T. Efficient disproportionation of formic acid to methanol using molecular ruthenium catalysts // Angew. Chem. Int. Ed. 2014. V. 53. P. 10466–10470. https://doi.org/10.1002/anie.201405457
- 114. Neary M.C., Parkin G. Dehydrogenation, disproportionation and transfer hydrogenation reactions of formic acid catalyzed by molybdenum hydride compounds // Chem. Sci. 2015. V. 6. P. 1859–1865. https://doi. org/10.1039/C4SC03128H
- 115. Sordakis K., Tsurusaki A., Iguchi M., Kawanami H., Himeda Y., Laurenczy G. Carbon dioxide to methanol: the aqueous catalytic way at room temperature // Chem. - Eur. J. 2016. V. 22. P. 15605–15608. https:// doi.org/10.1002/chem.201603407
- 116. Tsurusaki A., Murata K., Onishi N., Sordakis K., Laurenczy G., Himeda Y. Investigation of hydrogenation of formic acid to methanol using H₂ or formic acid as a hydrogen source // ACS Catal. 2017. V. 7. P. 1123– 1131. https://doi.org/10.1021/acscatal.6b03194
- 117. Sordakis K., Tsurusaki A., Iguchi M., Kawanami H., Himeda Y., Laurenczy G. Aqueous phase homoge-

НЕФТЕХИМИЯ том 62 № 1 2022

neous formic acid disproportionation into methanol // Green Chem. 2017. V. 19. P. 2371–2378. https://doi. org/10.1039/C6GC03359H

- 118. Sasayama A.F., Moore C.E., Kubiak C.P. Electronic effects on the catalytic disproportionation of formic acid to methanol by [Cp*Ir^{III}(R-bpy)Cl]Cl complexes // Dalton Trans. 2016. V. 45. № 6. P. 2436–2439. https:// doi.org/10.1039/C5DT04606H
- 119. Rayder T.M., Adillon E.H., Byers J.A., Tsung C.-K. A Bioinspired multicomponent catalytic system for converting carbon dioxide into methanol autocatalytically // Chem. 2020. V. 6. P. 1742–1754. https://doi. org/10.1016/j.chempr.2020.04.008
- 120. Kar S., Goeppert A., Kothandaraman J., Prakash G.K.S. Manganese-catalyzed sequential hydrogenation of CO₂ to methanol via formamide // ACS Catal. 2017. V. 7. P. 6347–6351. https://doi.org/10.1021/acscatal.7b02066
- 121. Mandal S.C., Rawat K.S., Nandi S., Pathak B. Theoretical insights into CO₂ hydrogenation to methanol by a Mn–PNP complex // Catal. Sci. Technol. 2019. V. 9. P. 1867–1878. https://doi.org/10.1039/C9CY00114J
- 122. Ribeiro A.P.C., Martins L.M.D.R.S., Pombeiro A.J.L. Carbon dioxide-to-methanol single-pot conversion using a C-scorpionate iron(II) catalyst // Green Chem. 2017. V. 19. P. 4811–4815. https://doi.org/10.1039/ C7GC01993A
- Liu X., de Vries J.G., Werner T. Transfer hydrogenation of cyclic carbonates and polycarbonate to methanol and diols by iron pincer catalysts // Green Chem. 2019. V. 21. P. 5248–5255. https://doi.org/10.1039/ C9GC02052G
- 124. Lane E.M., Zhang Y., Hazari N., Bernskoetter W.H. Sequential hydrogenation of CO₂ to methanol using a pincer iron catalyst // Organometallics. 2019. V. 38. P. 3084–3091. https://doi.org/10.1021/acs.organomet.9b00413
- 125. Schneidewind J., Adam R., Baumann W., Jackstell R., Beller M. Low-Temperature hydrogenation of carbon dioxide to methanol with a homogeneous cobalt catalyst // Angew. Chem. Int. Ed. 2017. V. 56. P. 1890– 1893. https://doi.org/10.1002/anie.201609077
- 126. Scharnagl F.K., Hertrich M.F., Neitzel G., Jackstell R., Beller M. Homogeneous catalytic hydrogenation of CO₂ to methanol – improvements with tailored ligands // Adv. Syn. Catal. 2018. № 2. P. 374–379. https://doi. org/10.1002/adsc.201801314
- 127. Yan X., Ge H., Yang X. Hydrogenation of CO₂ to methanol catalyzed by Cp*Co complexes: mechanistic insights and ligand design // Inorg. Chem. 2019. V. 58. P. 5494–5502. https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b03214

- 128. Chen X., Ge H., Yang X. Newly designed manganese and cobalt complexes with pendant amines for the hydrogenation of CO₂ to methanol: a DFT study // Catal. Sci. Technol. 2017. V. 7. P. 348–355. https://doi. org/10.1039/C6CY01551D
- 129. Ge H., Chen X., Yang X. Hydrogenation of carbon dioxide to methanol catalyzed by iron, cobalt, and manganese cyclopentadienone complexes: mechanistic insights and computational design // Chem.–Eur. J. 2017. V. 23. P. 8850–8856. https://doi.org/10.1002/ chem.201701200
- Kaithal A., Hölscher M., Leitner W. Catalytic Hydrogenation of cyclic carbonates using manganese complexes // Angew. Chem. Int. Ed. 2018. V. 57. P. 13449– 13453. https://doi.org/10.1002/anie.201808676
- 131. Kumar A., Janes T., Espinosa-Jalapa N.A., Milstein D. Manganese catalyzed hydrogenation of organic carbonates to methanol and alcohols // Angew. Chem. Int. Ed. 2018. V. 57. P. 12076–12080. https://doi.org/10.1002/ anie.201806289
- 132. Zubar V., Lebedev Y., Azofra L.M., Cavallo L., El-Sepelgy O., Rueping M. Hydrogenation of CO₂-derived carbonates and polycarbonates to methanol and diols by metal-ligand cooperative manganese catalysis // Angew. Chem. Int. Ed. 2018. V. 57. P. 13439–13443. https://doi.org/10.1002/anie.201805630
- 133. Ye R.-P., Ding J., Gong W., Argyle M.D., Zhong Q., Wang Y., Russell C.K., Xu Z., Russell A.G., Li Q., Fan M., Yao Y.-G. CO₂ hydrogenation to high-value products via heterogeneous catalysis // Nat. Commun. 2019. V. 10. P. 5698. https://doi.org/10.1038/s41467-019-13638-9
- 134. Tominaga K.-I., Sasaki Y., Saito M., Hagihara K., Watanabe T. Homogeneous Ru–Co bimetallic catalysis in CO₂ hydrogenation: the formation of ethanol // J. Mol. Catal. 1994. V. 89. P. 51–55. https://doi. org/10.1016/0304-5102(93)E0287-Q
- 135. Пат. US2014243435А1. 2014.
- 136. Han Z., Rong L., Wu J., Zhang L., Wang Z., Ding K. Catalytic Hydrogenation of Cyclic Carbonates: A practical approach from CO₂ and epoxides to methanol and diols // Angew. Chem. Int. Ed. 2012. V. 51. P. 13041– 13045. https://doi.org/10.1002/anie.201207781
- 137. Qian Q., Cui M., He Z., Wu C., Zhu Q., Zhang Z., Ma J., Yang G., Zhang J., Han B. Highly selective hydrogenation of CO₂ into C₂₊ alcohols by homogeneous catalysis // Chem. Sci. 2015. V. 6. P. 5685–5689. https:// doi.org/10.1039/C5SC02000J
- 138. Cui M., Qian Q., He Z., Zhang Z., Ma J., Wu T., Yang G., Han B. Bromide promoted hydrogenation of CO₂ to higher alcohols using Ru–Co homogeneous catalyst // Chem. Sci. 2016. V. 7. P. 5200–5205. https:// doi.org/10.1039/C6SC01314G

- 139. Zhang J., Qian Q., Cui M., Chen C., Liu S., Han B. Synthesis of ethanol from paraformaldehyde, CO₂ and H₂ // Green Chem. 2017. V. 19. P. 4396–4401. https:// doi.org/10.1039/C7GC01887H
- 140. Franke R., Selent D., Börner A. Applied hydroformylation // Chem. Rev. 2012. V. 112. P. 5675–5732. https:// doi.org/10.1021/cr3001803
- 141. Feng S., Song X., Ren Z., Ding Y. La-stabilized, single-atom Ir/AC catalyst for heterogeneous methanol carbonylation to methyl acetate // Ind. Eng. Chem. Res. 2019. V. 58. P. 4755–4763. https://doi.org/10.1021/acs. iecr.8b05402
- 142. Wu X.-F., Zheng F. Synthesis of Carboxylic acids and esters from CO₂ // Top. Curr. Chem. 2017. V. 375. P. 4. https://doi.org/10.1007/s41061-016-0091-6
- 143. Wang L., Sun W., Liu C. Recent Advances in Homogeneous Carbonylation Using CO₂ as CO Surrogate // Chin. J. Chem. 2018. V. 36. P. 353–362. https://doi. org/10.1002/cjoc.201700746
- 144. Горбунов Д.Н., Волков А.В., Кардашева Ю.С., Максимов А.Л., Караханов Э.А. Гидроформилирование в нефтехимии и органическом синтезе: реализация процесса и решение проблемы рециркуляции гомогенных катализаторов (обзор). // Нефтехимия. 2015. Т. 55, № 6. С. 443–460. [Gorbunov D.N., Volkov A.V., Kardasheva Yu.S., Maksimov A.L., Karakhanov E.A. Hydroformylation in petroleum chemistry and organic synthesis: Implementation of the process and solving the problem of recycling homogeneous catalysts (Review) // Petrol. Chemistry 2015. V. 55. № 8. Р. 587–603. https://doi. org/10.1134/S096554411508004]
- 145. Жучков Д.П., Ненашева М.В., Теренина М.В., Кардашева Ю.С., Горбунов Д.Н., Караханов Э.А. Полимерные гетерогенные катализаторы в гидроформилировании непредельных соединений (обзор) // Нефтехимия. 2021. Т. 61, № 1. С. 5–20. [Zhuchkov D.P., Nenasheva M.V., Terenina M.V., Kardasheva Yu.S., Gorbunov D.N., Karakhanov E.A. Polymeric Heterogeneous Catalysts in the Hydroformylation of Unsaturated Compounds // Petrol. Chemistry 2021. V. 61. P. 1–14. https://doi.org/10.1134/ S096554412101001]
- 146. Gorbunov D., Nenasheva M., Naranov E., Maximov A., Rosenberg E., Karakhanov E. Tandem hydroformylation/hydrogenation over novel immobilized Rh-containing catalysts based on tertiary amine-functionalized hybrid inorganic-organic materials // Appl. Catal. A: Gen. 2021. V. 623. P. 118266. https://doi.org/10.1016/j. apcata.2021.118266
- 147. Gorbunov D., Safronova D., Kardasheva Y., Maximov A., Rosenberg E., Karakhanov E. New Heterogeneous Rh-Containing Catalysts Immobilized on a Hybrid

organic–inorganic surface for hydroformylation of unsaturated compounds // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2018. V. 10. P. 26566–26575. https://doi.org/10.1021/ acsami.8b02797

- 148. Горбунов Д.Н., Ненашева М.В., Кардашева Ю.С., Караханов Э.А. Альтернативные источники синтезгаза в гидроформилировании непредельных соединений // Изв. АН. Сер. хим. 2020. № 4. С. 625–634. [Gorbunov D.N., Nenasheva M.V., Kardasheva Yu.S., Karakhanov E.A. Alternative sources of syngas for hydroformylation of unsaturated compounds // Russ. Chem. Bull. 2020. V. 69. № 4. Р. 625– 634. https://doi.org/10.1007/s11172-020-2810-y]
- 149. Gorbunov D., Nenasheva M., Terenina M., Kardasheva Y., Maksimov A., Karakhanov E. Methyl formate: how it can be used as formyl group source for synthesis of aldehydes via hydroformylation? // ChemistrySelect. 2020. V. 5. P. 6407–6414. https://doi.org/10.1002/ slct.202001327
- Wang X., Ping W., Ebadi A.G., Majedi S., Hossaini Z., Toughani M. Hydroxymethylation of unsaturated hydrocarbons with CO₂: An overview // J. CO₂ Util. 2021. V. 50. P. 101592. https://doi.org/10.1016/j. jcou.2021.101592
- 151. Tominaga K., Sasaki Y. Ruthenium complex-catalyzed hydroformylation of alkenes with carbon dioxide // Catal. Commun. 2000. V. 1. P. 1–3. https:// doi.org/10.1016/S1566-7367(00)00006-6
- Tominaga K., Sasaki Y. Ruthenium-catalyzed one-pot hydroformylation of alkenes using carbon dioxide as a reactant // J. Mol. Catal. A: Chem. 2004. V. 220. P. 159– 165. https://doi.org/10.1016/j.molcata.2004.06.009
- Tominaga K., Sasaki Y. Biphasic hydroformylation of 1-hexene with carbon dioxide catalyzed by ruthenium complex in ionic liquids // Chem. Lett. 2004. V. 33. P. 14–15. https://doi.org/10.1246/cl.2004.14
- 154. Tominaga K., Sasaki Y. Hydroformylation with carbon dioxide using ionic liquid media // Studies in surface science and catalysis. V. 153. Carbon dioxide utilization for global sustainability. 2004. P. 227–232. https://doi. org/10.1016/S0167-2991(04)80253-2
- 155. Tominaga K. An environmentally friendly hydroformylation using carbon dioxide as a reactant catalyzed by immobilized Ru-complex in ionic liquids // Catal. Today. 2006. V. 115. P. 70–72. https://doi.org/10.1016/j. cattod.2006.02.019
- 156. Torres G.M., Frauenlob R., Franke R., Börner A. Production of alcohols via hydroformylation // Catal. Sci. Technol. 2015. V. 5. P. 34–54. https://doi.org/10.1039/ C4CY01131G
- 157. *Jääskeläinen S., Haukka M.* The use of carbon dioxide in ruthenium carbonyl catalyzed 1-hexene hydroformylation promoted by alkali metal and alkaline earth salts //

НЕФТЕХИМИЯ том 62 № 1 2022

Appl. Catal. A: Gen. 2003. V. 247. P. 95–100. https:// doi.org/10.1016/S0926-860X(03)00063-2

- 158. Fujita S., Okamura S., Akiyama Y., Arai M. Hydroformylation of cyclohexene with carbon dioxide and hydrogen using ruthenium carbonyl catalyst: influence of pressures of gaseous components // Int. J. Mol. Sci. 2007. V. 8. P. 749–759. https://doi.org/10.3390/ i8080749
- 159. Ali M., Gual A., Ebeling G., Dupont J. Ruthenium-catalyzed hydroformylation of alkenes by using carbon dioxide as the carbon monoxide source in the presence of ionic liquids // ChemCatChem. 2014. V. 6. P. 2224–2228. https://doi.org/10.1002/cctc.201402226
- 160. Zhang X., Tian X., Shen C., Xia C., He L. Acid-Promoted hydroformylative synthesis of alcohol with carbon dioxide by heterobimetallic ruthenium-cobalt catalytic system // ChemCatChem. 2019. V. 11. P. 1986–1992. https://doi.org/10.1002/cctc.201802091
- 161. Kontkanen M.-L., Oresmaa L., Moreno M.A., Jänis J., Laurila E., Haukka M. One-dimensional metal atom chain [Ru(CO)_n] as a catalyst precursor–Hydroformylation of 1-hexene using carbon dioxide as a reactant // Appl. Catal. A: Gen. 2009. V. 365. P. 130–134. https:// doi.org/10.1016/j.apcata.2009.06.006
- 162. Liu Q., Wu L., Fleischer I., Selent D., Franke R., Jackstell R., Beller M. Development of a ruthenium/phosphite catalyst system for domino hydroformylation-reduction of olefins with carbon dioxide // Chem.–Eur. J. 2014. V. 20. P. 6888–6894. https://doi.org/10.1002/ chem.201400358
- 163. Fritschi S., Korth W., Julis J., Kruse D., Hahn H., Franke R., Fleischer I., Chowdhury A.D., Weding N., Jackstell R., Beller M., Jess A. Synthese von aliphatischen Aldehyden aus Alkanen und Kohlendioxid: Valeraldehyd aus Butan und CO₂—Machbarkeit und Grenzen // Chem. Ing. Tech. 2015. V. 87. P. 1313–1326. https:// doi.org/10.1002/cite.201400158
- 164. Srivastava V.K., Eilbracht P. Ruthenium carbonyl-complex catalyzed hydroaminomethylation of olefins with carbon dioxide and amines // Catal. Commun. 2009. V. 10. P. 1791–1795. https://doi.org/10.1016/j.catcom.2009.05.019
- 165. Ali M., Gual A., Ebeling G., Dupont J. Carbon dioxide transformation in imidazolium salts: hydroaminomethylation catalyzed by Ru-complexes // ChemSusChem. 2016. V. 9. P. 2129–2134. https://doi.org/10.1002/ cssc.201600385
- 166. Hua K., Liu X., Wei B., Shao Z., Deng Y., Zhong L., Wang H., Sun Y. Chemo- and regioselective hydroformylation of alkenes with CO₂ /H₂ over a bifunctional catalyst // Green Chem. 2021. V. 23. P. 8040–8046. https://doi.org/10.1039/D0GC03913F

- 167. Gui Y.-Y., Hu N., Chen X.-W., Liao L., Ju T., Ye J.-H., Zhang Z., Li J., Yu D.-G. Highly regio- and enantioselective copper-catalyzed reductive hydroxymethylation of styrenes and 1,3-dienes with CO₂ // J. Am. Chem. Soc. 2017. V. 139. P. 17011–17014. https://doi. org/10.1021/jacs.7b10149
- 168. Li W., Chen L., Lin Z., Man S., Qin X., Lyu Y., Li C., Leng G. Theoretical characterization of catalytically active species in reductive hydroxymethylation of styrene with CO₂ over a bisphosphine-ligated copper complex // Inorg. Chem. 2020. V. 59. P. 9667–9682. https://doi. org/10.1021/acs.inorgchem.0c00861
- 169. Tani Y., Kuga K., Fujihara T., Terao J., Tsuji Y. Copper-catalyzed C–C bond-forming transformation of CO₂ to alcohol oxidation level: selective synthesis of homoallylic alcohols from allenes, CO₂, and hydrosilanes // Chem. Commun. 2015. V. 51. № 65. P. 13020–13023. https://doi.org/10.1039/C5CC03932K
- 170. Ren X., Zheng Z., Zhang L., Wang Z., Xia C., Ding K. Rhodium-complex-catalyzed hydroformylation of olefins with CO₂ and hydrosilane // Angew. Chem. Int. Ed. 2017. V. 56. P. 310–313. https://doi.org/10.1002/ anie.201608628
- 171. Bertleff W., Roeper M., Sava X. Carbonylation, in: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. 2007. P. 73–98. https://doi.org/10.1002/14356007.a05_217. pub2
- 172. Лапидус А.Л., Пирожков С.Д., Корякин А.А. Каталитический синтез пропионовой кислоты карбоксилированием этилена диоксидом углерода // Изв. АН СССР. Сер. Хим. 1978. №12. С. 2814–2816. [Lapidus A.L., Pirozhkov S.D., Koryakin A.A. Catalytic synthesis of propionic acid by carboxylation of ethylene with carbon dioxide // Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci. 1978. V. 27. P. 2513–2515. https://doi. org/10.1007/BF0094111]
- 173. Ostapowicz T.G., Schmitz M., Krystof M., Klankermayer J., Leitner W. Carbon dioxide as a C₁ building block for the formation of carboxylic acids by formal catalytic hydrocarboxylation // Angew. Chem. Int. Ed. 2013. V. 52. P. 12119–12123. https://doi.org/10.1002/ anie.201304529
- 174. *Wu L., Liu Q., Fleischer I., Jackstell R., Beller M.* Ruthenium-catalysed alkoxycarbonylation of alkenes with carbon dioxide // Nat. Commun. 2014. V. 5. P. 3091. https://doi.org/10.1038/ncomms4091
- 175. Stouten S.C., Noël T., Wang Q., Beller M., Hessel V. Continuous ruthenium-catalyzed methoxycarbonylation with supercritical carbon dioxide // Catal. Sci. Technol. 2016. V. 6. P. 4712–4717. https://doi. org/10.1039/C5CY01883H

- 176. Zhang X., Shen C., Xia C., Tian X., He L. Alkoxycarbonylation of olefins with carbon dioxide by a reusable heterobimetallic ruthenium–cobalt catalytic system // Green Chem. 2018. V. 20. P. 5533–5539. https://doi. org/10.1039/C8GC02289E
- 177. Williams C.M., Johnson J.B., Rovis T. Nickel-catalyzed reductive carboxylation of styrenes using CO ₂ // J. Am. Chem. Soc. 2008. V. 130. P. 14936–14937. https://doi. org/10.1021/ja8062925
- 178. *Li S., Yuan W., Ma S.* Highly regio- and stereoselective three-component nickel-catalyzed syn-hydrocarboxylation of alkynes with diethyl zinc and carbon dioxide // Angew. Chem. Int. Ed. 2011. V. 50. P. 2578–2582. https://doi.org/10.1002/anie.201007128
- 179. Greenhalgh M.D., Thomas S.P. Iron-catalyzed, highly regioselective synthesis of α-aryl carboxylic acids from styrene derivatives and CO₂ // J. Am. Chem. Soc. 2012. V. 134. P. 11900–11903. https://doi.org/10.1021/ ja3045053
- 180. Gaydou M., Moragas T., Juliá-Hernández F., Martin R. Site-selective catalytic carboxylation of unsaturated hydrocarbons with CO₂ and water // J. Am. Chem. Soc. 2017. V. 139. P. 12161–12164. https://doi.org/10.1021/ jacs.7b07637
- 181. Fujihara T., Xu T., Semba K., Terao J., Tsuji Y. Copper-Catalyzed Hydrocarboxylation of alkynes using carbon dioxide and hydrosilanes // Angew. Chem. Int. Ed. 2011. V. 50. P. 523–527. https://doi.org/10.1002/ anie.201006292
- 182. Gehrtz P.H., Hirschbeck V., Fleischer I. A recyclable CO surrogate in regioselective alkoxycarbonylation of alkenes: indirect use of carbon dioxide // Chem. Commun. 2015. V. 51. № 63. P. 12574–12577. https:// doi.org/10.1039/C5CC05012J
- 183. Frank M. Superabsorbents, in: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. 2003. P. 213–232. https://doi. org/10.1002/14356007.f25_f01
- 184. Wang X., Wang H., Sun Y. synthesis of acrylic acid derivatives from CO₂ and ethylene // Chem. 2017. V. 3. P. 211–228. https://doi.org/10.1016/j.chempr.2017.07.006
- 185. *Schaub T*. Sodium acrylate from ethylene and CO₂: the path from basic research to a system appropriate for a continuous process, in organometallics in process chemistry // Cham: Springer. 2018. P. 253–270. https:// doi.org/10.1007/3418_2018_21
- 186. Lejkowski M.L., Lindner R., Kageyama T., Bódizs G.É., Plessow P.N., Müller I.B., Schäfer A., Rominger F., Hofmann P., Futter C., Schunk S.A., Limbach M. The first catalytic synthesis of an acrylate from CO₂ and an alkene-a rational approach // Chem.–Eur. J. 2012. V. 18. P. 14017–14025. https://doi.org/10.1002/ chem.201201757

- 187. Huguet N., Jevtovikj I., Gordillo A., Lejkowski M.L., Lindner R., Bru M., Khalimon A.Y., Rominger F., Schunk S.A., Hofmann P., Limbach M. Nickel-catalyzed direct carboxylation of olefins with CO₂: one-pot synthesis of α,β-unsaturated carboxylic acid salts // Chem. - Eur. J. 2014. V. 20. P. 16858–16862. https:// doi.org/10.1002/chem.201405528
- 188. Vavasori A., Calgaro L., Pietrobon L., Ronchin L. The coupling of carbon dioxide with ethene to produce acrylic acid sodium salt in one pot by using Ni(II) and Pd(II)-phosphine complexes as precatalysts // Pure Appl. Chem. 2018. V. 90. P. 315–326. https://doi. org/10.1515/pac-2017-0706
- 189. Stieber S.C.E., Huguet N., Kageyama T., Jevtovikj I., Ariyananda P., Gordillo A., Schunk S.A., Rominger F., Hofmann P., Limbach M. Acrylate formation from CO₂ and ethylene: catalysis with palladium and mechanistic insight // Chem. Commun. 2015. V. 51. № 54. P. 10907–10909. https://doi.org/10.1039/C5CC01932J
- 190. Manzini S., Cadu A., Schmidt A.-C., Huguet N., Trapp O., Paciello R., Schaub T. Enhanced activity and recyclability of palladium complexes in the catalytic synthesis of sodium acrylate from carbon dioxide and ethylene // ChemCatChem. 2017. V. 9. P. 2269–2274. https://doi.org/10.1002/cctc.201601150
- Manzini S., Huguet N., Trapp O., Paciello R.A., Schaub T. Synthesis of acrylates from olefins and CO₂ using sodium alkoxides as bases // Catal. Today. 2017. V. 281. P. 379–386. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.03.025
- 192. Knopf I., Tofan D., Beetstra D., Al-Nezari A., Al-Bahily K., Cummins C.C. A family of cis-macrocyclic diphosphines: modular, stereoselective synthesis and application in catalytic CO₂ /ethylene coupling // Chem. Sci. 2017. V. 8. P. 1463–1468. https://doi.org/10.1039/ C6SC03614G
- 193. Li Y., Liu Z., Zhang J., Cheng R., Liu B. Insights into the base-assisted acrylate formation from CO₂/C₂H₄ coupling by Pd- and Ni-catalyst: A DFT mechanistic study // ChemCatChem. 2018. V. 10. P. 5669–5678. https://doi.org/10.1002/cctc.201801305
- 194. Li Y., Liu Z., Cheng R., Liu B. Mechanistic aspects of acrylic acid formation from CO₂ -ethylene coupling over palladium- and nickel-based catalysts // ChemCatChem. 2018. V. 10. P. 1420–1430. https://doi. org/10.1002/cctc.201701763
- 195. Пат. WO 2015173276. 2015.
- 196. Пат. WO 2015173277. 2015.
- 197. Пат. WO 2016180775. 2016.
- 198. Пат. WO 2017178282. 2017.
- 199. Takahashi K., Hirataka Y., Ito T., Iwasawa N. Mechanistic investigations of the ruthenium-catalyzed synthesis of acrylate salt from ethylene and CO₂ //

Organometallics. 2020. V. 39. P. 1561–1572. https://doi. org/10.1021/acs.organomet.9b00659

- Sunley G.J., Watson D.J. High productivity methanol carbonylation catalysis using iridium // Catal. Today.
 2000. V. 58. P. 293–307. https://doi.org/10.1016/S0920-5861(00)00263-7
- 201. Fukuoka A., Gotoh N., Kobayashi N., Hirano M., Komiya S. Homogeneous bimetallic catalysts for production of carboxylic acids from carbon dioxide, hydrogen, and organic iodides // Chem. Lett. 1995. V. 24. P. 567–568. https://doi.org/10.1246/cl.1995.567
- 202. Qian Q., Zhang J., Cui M., Han B. Synthesis of acetic acid via methanol hydrocarboxylation with CO₂ and H₂ // Nat. Commun. 2016. V. 7. P. 11481. https://doi. org/10.1038/ncomms11481
- 203. Cui M., Qian Q., Zhang J., Chen C., Han B. Efficient synthesis of acetic acid via Rh catalyzed methanol hydrocarboxylation with CO₂ and H₂ under milder conditions // Green Chem. 2017. V. 19. P. 3558–3565. https://doi.org/10.1039/C7GC01391D
- 204. Wang Y., Qian Q., Zhang J., Bediako B.B.A., Wang Z., Liu H., Han B. Synthesis of higher carboxylic acids from ethers, CO₂ and H₂. // Nat. Commun. 2019. V. 10. P. 5395. https://doi.org/10.1038/s41467-019-13463-0
- 205. Tominaga K., Sasaki Y., Watanabe T., Saito M. Methanol homologation using carbon dioxide catalyzed by ruthenium-cobalt bimetallic complex system // Studies in Surface Science and Catalysis, V. 114. Advances in Chemical Conversions for Mitigating Carbon Dioxide. 1998. P. 495–498. https://doi.org/10.1016/S0167-2991(98)80804-5
- 206. Wang Y., Zhang J., Qian Q., Asare Bediako B.B., Cui M., Yang G., Yan J., Han B. Efficient synthesis of ethanol by methanol homologation using CO₂ at lower temperature // Green Chem. 2019. V. 21. P. 589–596. https://doi.org/10.1039/C8GC03320J
- 207. Bediako B.B.A., Qian Q., Zhang J., Wang Y., Shen X., Shi J., Cui M., Yang G., Wang Z., Tong S., Han B. Ru-Catalyzed methanol homologation with CO₂ and H₂ in an ionic liquid // Green Chem. 2019. V. 21. P. 4152–4158. https://doi.org/10.1039/C9GC01185D
- 208. *Qian Q., Cui M., Zhang J., Xiang J., Song J., Yang G., Han B.* Synthesis of ethanol *via* a reaction of dimethyl ether with CO₂ and H₂ // Green Chem. 2018. V. 20. P. 206–213. https://doi.org/10.1039/C7GC02807E
- 209. Zhang J., Qian Q., Wang Y., Asare Bediako B.B., Yan J., Han B. Synthesis of ethanol from aryl methyl ether/ lignin, CO₂ and H₂ // Chem. Sci. 2019. V. 10. P. 10640– 10646. https://doi.org/10.1039/C9SC03386F
- Dibenedetto A., Angelini A. Synthesis of organic carbonates // Advances in Inorg. Chemistry. 2014. V. 66. P. 25–81. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-420221-4.00002-0

- 211. Aresta M., Dibenedetto A., Angelini A., Pápai I. Reaction mechanisms in the direct carboxylation of alcohols for the synthesis of acyclic carbonates // Top. Catal. 2015. V. 58. P. 2–14. https://doi.org/10.1007/s11244-014-0342-0
- 212. Su X., Lin W., Cheng H., Zhang C., Wang Y., Yu X., Wu Z., Zhao F. Metal-free catalytic conversion of CO₂ and glycerol to glycerol carbonate // Green Chem. 2017. V. 19. P. 1775–1781. https://doi.org/10.1039/C7G-C00260B
- Ballivet-Tkatchenko D., Sorokina S. Linear organic carbonates, in: carbon dioxide recovery and utilization. Dordrecht: Springer Netherlands, 2003. P. 261–277. https://doi.org/10.1007/978-94-017-0245-4 10
- 214. Sakakura T., Kohno K. The synthesis of organic carbonates from carbon dioxide // Chem. Commun. 2009. № 11. P. 1312. https://doi.org/10.1039/b819997c
- 215. Park J.H., Jeon J.Y., Lee J.J., Jang Y., Varghese J.K., Lee B.Y. Preparation of high-molecular-weight aliphatic polycarbonates by condensation polymerization of diols and dimethyl carbonate // Macromolecules. 2013. V. 46. P. 3301–3308. https://doi.org/10.1021/ma400360w
- 216. Delledonne D., Rivetti F., Romano U. Developments in the production and application of dimethylcarbonate // Appl. Catal. A: Gen. 2001. V. 221. P. 241–251. https:// doi.org/10.1016/S0926-860X(01)00796-7
- 217. *Romano U., Tesel R., Mauri M.M., Rebora P.* Synthesis of dimethyl carbonate from methanol, carbon monoxide, and oxygen catalyzed by copper compounds // Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 1980. V. 19. P. 396–403. https://doi.org/10.1021/i360075a021
- 218. Fukuoka S., Kawamura M., Komiya K., Tojo M., Hachiya H., Hasegawa K., Aminaka M., Okamoto H., Fukawa I., Konno S. A novel non-phosgene polycarbonate production process using by-product CO₂ as starting material // Green Chem. 2003. V. 5. P. 497–507. https://doi.org/10.1039/B304963A
- 219. He Y., Lu H., Li X., Wu J., Pu T., Du W., Li H., Ding J., Wan H., Guan G. Insight into the reversible behavior of Lewis–Brønsted basic poly(ionic liquid)s in one-pot two-step chemical fixation of CO₂ to linear carbonates // Green Chem. 2021. V. 23. P. 8571–8580. https://doi. org/10.1039/D1GC02539B
- 220. Aresta M., Dibenedetto A., Pastore C. Synthesis and characterization of Nb(OR)₄[OC(O)OR] (R = Me, Et, Allyl) and their reaction with the parent alcohol to afford organic carbonates // Inorg. Chem. 2003. V. 42. P. 3256–3261. https://doi.org/10.1021/ic020536g
- 221. Aresta M., Dibenedetto A., Pastore C., Pápai I., Schubert G. Reaction mechanism of the direct carboxylation of methanol to dimethylcarbonate: experimental and theoretical studies // Top. Catal. 2006. V. 40. P. 71–81. https://doi.org/10.1007/s11244-006-0109-3

- 222. Ballivet-Tkatchenko D., Jerphagnon T., Ligabue R., Plasseraud L., Poinsot D. The role of distannoxanes in the synthesis of dimethyl carbonate from carbon dioxide // Appl. Catal. A: Gen. 2003. V. 255. P. 93–99. https://doi.org/10.1016/S0926-860X(03)00647-1
- 223. Ballivet-Tkatchenko D., Chambrey S., Keiski R., Ligabue R., Plasseraud L., Richard P., Turunen H. Direct synthesis of dimethyl carbonate with supercritical carbon dioxide: Characterization of a key organotin oxide intermediate // Catal. Today. 2006. V. 115. P. 80–87. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2006.02.025
- 224. Kohno K., Choi J.-C., Ohshima Y., Yili A., Yasuda H., Sakakura T. Reaction of dibutyltin oxide with methanol under CO₂ pressure relevant to catalytic dimethyl carbonate synthesis // J. of Organometallic Chemistry. 2008. V. 693. P. 1389–1392. https://doi.org/10.1016/j. jorganchem.2008.01.028
- 225. Kizlink J., Pastucha I. Preparation of dimethyl carbonate from methanol and carbon dioxide in the presence of Sn(IV) and Ti(IV) alkoxides and metal acetates // Coll. Czechoslovak Chem. Commun. 1995. V. 60. P. 687–692. https://doi.org/10.1135/cccc19950687
- 226. Kohno K., Choi J.-C., Ohshima Y., Yasuda H., Sakakura T. Synthesis of dimethyl carbonate from carbon dioxide catalyzed by titanium alkoxides with polyether-type ligands // ChemSusChem. 2008. V. 1. P. 186–188. https://doi.org/10.1002/cssc.200700113
- 227. Dibenedetto A., Pastore C., Aresta M. Direct carboxylation of alcohols to organic carbonates: Comparison of the Group 5 element alkoxides catalytic activity // Catal. Today. 2006. V. 115. P. 88–94. https://doi. org/10.1016/j.cattod.2006.02.026
- 228. Aresta M., Dibenedetto A., Fracchiolla E., Giannoccaro P., Pastore C., Pápai I., Schubert G. Mechanism of formation of organic carbonates from aliphatic alcohols and carbon dioxide under mild conditions promoted by carbodiimides. DFT calculation and experimental study // J. Org. Chem. 2005. V. 70. P. 6177–6186. https://doi.org/10.1021/jo050392y
- 229. Aresta M., Dibenedetto A., Devita C., Bourova O.A., Chupakhin O.N. New catalysts for the conversion of urea into carbamates and carbonates with C1 and C2 alcohols // Studies in Surface Science and Catalysis, Carbon Dioxide Utilization for Global Sustainability. 2004. V. 153. P. 213–220. https://doi.org/10.1016/ S0167-2991(04)80251-9
- 230. Beattie C., North M., Villuendas P. Proline-catalysed amination reactions in cyclic carbonate solvents // Molecules. 2011. V. 16. P. 3420–3432. https://doi. org/10.3390/molecules16043420
- 231. Etacheri V., Marom R., Elazari R., Salitra G., Aurbach D. Challenges in the development of advanced Li-ion batteries: a review // Energy Environ. Sci. 2011. V. 4. P. 3243–3262. https://doi.org/10.1039/c1ee01598b

- 232. Пат. US6169061. 2001.
- 233. Yu W., Maynard E., Chiaradia V., Arno M.C., Dove A.P. Aliphatic Polycarbonates from cyclic carbonate monomers and their application as biomaterials // Chem. Rev. 2021. V. 121. P. 10865–10907. https://doi.org/10.1021/ acs.chemrev.0c00883
- 234. North M. Synthesis of cyclic carbonates from carbon dioxide and epoxides // New and future developments in catalysis. 2013. P. 379–413. https://doi.org/10.1016/ B978-0-444-53882-6.00014-0
- 235. Jin X., Ding J., Xia Q., Zhang G., Yang C., Shen J., Subramaniam B., Chaudhari R. v. Catalytic conversion of CO₂ and shale gas-derived substrates into saturated carbonates and derivatives: Catalyst design, performances and reaction mechanism // J. CO₂ Util. 2019. V. 34. P. 115–148. https://doi.org/10.1016/j. jcou.2019.05.024
- 236. Yasuda H., He L., Sakakura T., Hu C. Efficient synthesis of cyclic carbonate from carbon dioxide catalyzed by polyoxometalate: the remarkable effects of metal substitution // J. Catal. 2005. V. 233. P. 119–122. https://doi.org/10.1016/j.jcat.2005.04.030
- 237. Kiatkittipong K., Mohamad Shukri M.A.A., Kiatkittipong W., Lim J.W., Show P.L., Lam M.K., Assabumrungrat S. Green Pathway in utilizing CO₂ via cycloaddition reaction with epoxide—a mini review // Processes. 2020. V. 8. P. 548. https://doi.org/10.3390/pr8050548
- 238. Lopes E., Ribeiro A., Martins L. New trends in the conversion of CO₂ to cyclic carbonates // Catalysts. 2020.
 V. 10. P. 479. https://doi.org/10.3390/catal10050479
- Guo L., Lamb K.J., North M. Recent developments in organocatalysed transformations of epoxides and carbon dioxide into cyclic carbonates // Green Chem. 2021. V. 23. P. 77–118. https://doi.org/10.1039/D0G-C03465G.
- 240. Kim Y., Hyun K., Ahn D., Kim R., Park M.H., Kim Y. Efficient Aluminum catalysts for the chemical conversion of CO₂ into cyclic carbonates at room temperature and atmospheric CO₂ pressure // ChemSusChem. 2019. V. 12. P. 4211–4220. https://doi.org/10.1002/ cssc.201901661
- 241. Whiteoak C.J., Kielland N., Laserna V., Escudero-Adán E.C., Martin E., Kleij A.W. A powerful aluminum catalyst for the synthesis of highly functional organic carbonates // J. Am. Chem. Soc. 2013. V. 135. P. 1228–1231. https://doi.org/10.1021/ja311053h
- 242. dela Cruz J.B., Hung C.-H. Ni and Zn N-confused porphyrin complexes as recyclable catalysts for high efficiency solvent-free CO₂ fixation into cyclic carbonates // Catal. Sci. Technol. 2021. V. 11. P. 2144–2154. https://doi.org/10.1039/D0CY02182B
- 243. *Takagaki A., Iwatani K., Nishimura S., Ebitani K.* Synthesis of glycerol carbonate from glycerol and dialkyl

carbonates using hydrotalcite as a reusable heterogeneous base catalyst // Green Chem. 2010. V. 12. P. 578–581. https://doi.org/10.1039/b925404h

- 244. Hong M., Gao L., Xiao G. An efficient and green transesterification of glycols into cyclic carbonates catalysed by KF/Ca–Mg–Al hydrotalcite // Chem. Res. 2014. V. 38. P. 679–681
- 245. Zhao T., Hu X., Wu D., Li R., Yang G., Wu Y. Direct synthesis of dimethyl carbonate from carbon dioxide and methanol at room temperature using imidazolium hydrogen carbonate ionic liquid as a recyclable catalyst and dehydrant // ChemSusChem. 2017. V. 10. P. 2046–2052. https://doi.org/10.1002/cssc.201700128
- 246. Khokarale S.G., Mikkola J.-P. Metal free synthesis of ethylene and propylene carbonate from alkylene halohydrin and CO₂ at room temperature // RSC Adv. 2019. V. 9. P. 34023–34031. https://doi.org/10.1039/ C9RA06765E
- 247. Reithofer M.R., Sum Y.N., Zhang Y. Synthesis of cyclic carbonates with carbon dioxide and cesium carbonate // Green Chem. 2013. V. 15. P. 2086–2090. https://doi. org/10.1039/c3gc40790j
- 248. Hu J., Ma J., Zhu Q., Qian Q., Han H., Mei Q., Han B. Zinc (II)-catalyzed reactions of carbon dioxide and propargylic alcohols to carbonates at room temperature // Green Chem. 2016. V. 18. P. 382–385. https://doi. org/10.1039/C5GC01870F
- 249. Chen K., Shi G., Dao R., Mei K., Zhou X., Li H., Wang C. Tuning the basicity of ionic liquids for efficient synthesis of alkylidene carbonates from CO₂ at atmospheric pressure // Chem. Commun. 2016. V. 52. № 50. P. 7830–7833. https://doi.org/10.1039/C6CC02853E
- 250. Dabral S., Bayarmagnai B., Hermsen M., Schießl J., Mormul V., Hashmi A.S.K., Schaub T. Silver-catalyzed carboxylative cyclization of primary propargyl alcohols with CO₂ // Org. Lett. 2019. V. 21. P. 1422–1425. https://doi.org/10.1021/acs.orglett.9b00156
- Aresta M., Dibenedetto A., Dileo C., Tommasi I., Amodio E. The first synthesis of a cyclic carbonate from a ketal in SC-CO₂ // J. Supercrit. Fluids. 2003. V. 25. P. 177–182. https://doi.org/10.1016/S0896-8446(02)00095-5
- 252. Müller K., Mokrushina L., Arlt W. Thermodynamic constraints for the utilization of CO₂ // Chem. Ing. Tech. 2014. V. 86. P. 497–503. https://doi.org/10.1002/ cite.201300152
- 253. Tamura M., Honda M., Nakagawa Y., Tomishige K. Direct conversion of CO₂ with diols, aminoalcohols and diamines to cyclic carbonates, cyclic carbamates and cyclic ureas using heterogeneous catalysts // J. Chem. Tech. Biotech. 2014. V. 89. P. 19–33. https://doi. org/10.1002/jctb.4209

- 254. Büttner H., Longwitz L., Steinbauer J., Wulf C., Werner T. Recent Developments in the synthesis of cyclic carbonates from epoxides and CO₂ // Top. Curr. Chem. 2017. V. 375. P. 50. https://doi.org/10.1007/ s41061-017-0136-5
- 255. Comerford J.W., Ingram I.D. v., North M., Wu X. Sustainable metal-based catalysts for the synthesis of cyclic carbonates containing five-membered rings // Green Chem. 2015. V. 17. P. 1966–1987. https://doi. org/10.1039/C4GC01719F
- 256. Zhang L., Zhang Z., Wu C., Qian Q., Ma J., Jiang L., Han B. Microwave assisted synthesis of glycerol carbonate from glycerol and urea // Pure Appl. Chem. 2018. V. 90. P. 1–6. https://doi.org/10.1515/pac-2017-0303
- 257. Deng L., Sun W., Shi Z., Qian W., Su Q., Dong L., He H., Li Z., Cheng W. Highly synergistic effect of ionic liquids and Zn-based catalysts for synthesis of cyclic carbonates from urea and diols // J. Mol. Liq. 2020. V. 316. P. 113883. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113883
- 258. Zhang T., Zhang B., Li L., Zhao N., Xiao F. Zn–Mg mixed oxide as high-efficiency catalyst for the synthesis of propylene carbonate by urea alcoholysis // Catal. Commun. 2015. V. 66. P. 38–41. https://doi. org/10.1016/j.catcom.2015.03.014
- 259. Schmitz M., Solmi M.V., Leitner W. Catalytic processes combining CO₂ and alkenes into value-add-ed chemicals, in organometallics for green catalysis // Cham: Springer. 2018. P. 17–38. https://doi.org/10.1007/3418_2018_24
- Calmanti R., Selva M., Perosa A. Tandem catalysis: one-pot synthesis of cyclic organic carbonates from olefins and carbon dioxide // Green Chem. 2021. V. 23. P. 1921–1941. https://doi.org/10.1039/D0GC04168H
- 261. Wang L., Que S., Ding Z., Vessally E. Oxidative carboxylation of olefins with CO₂: environmentally benign access to five-membered cyclic carbonates // RSC Adv. 2020. V. 10. P. 9103–9115. https://doi.org/10.1039/C9RA10755J
- 262. Han F., Li H., Zhuang H., Hou Q., Yang Q., Zhang B., Miao C. Direct synthesis of cyclic carbonates from olefins and CO₂: Single- or multi-component catalytic systems via epoxide or halohydrin intermediate // J. CO₂ Util. 2021. V. 53. P. 101742. https://doi.org/10.1016/j. jcou.2021.101742
- 263. Ramidi P., Felton C.M., Subedi B.P., Zhou H., Tian Z.R., Gartia Y., Pierce B.S., Ghosh A. Synthesis and characterization of manganese(III) and high-valent manganese-oxo complexes and their roles in conversion of alkenes to cyclic carbonates // J. CO₂ Util. 2015. V. 9. P. 48–57. https://doi.org/10.1016/j.jcou.2014.12.004

- 264. *Taherimehr M., Pescarmona P.P.* Green polycarbonates prepared by the copolymerization of CO₂ with epoxides // J. Appl. Polym. Sci. 2014. V. 131. P. 41141. https://doi.org/10.1002/app.41141
- 265. Luinstra G. Poly(Propylene Carbonate), Old copolymers of propylene oxide and carbon dioxide with new interests: catalysis and material properties // Polym. Rev. 2008. V. 48. P. 192–219. https://doi.org/10.1080/15583720701834240
- 266. Serini V. Polycarbonates, in: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. 2000. P. 603–611. https://doi. org/10.1002/14356007.a21 207
- 267. Ye S., Wang S., Lin L., Xiao M., Meng Y. CO₂ derived biodegradable polycarbonates: synthesis, modification and applications // Adv. Ind. Eng. Polym. Res. 2019. V. 2. P. 143–160. https://doi.org/10.1016/j. aiepr.2019.09.004
- 268. Inoue S., Koinuma H., Tsuruta T. Copolymerization of carbon dioxide and epoxide // J. Polym. Sci. B: Polym. Lett. 1969. V. 7. P. 287–292. https://doi.org/10.1002/ pol.1969.110070408
- 269. *Coates G.W., Moore D.R.* Discrete metal-based catalysts for the copolymerization of CO₂ and epoxides: discovery, reactivity, optimization, and mechanism // Angew. Chem. Int. Ed. 2004. V. 43. P. 6618–6639. https://doi.org/10.1002/anie.200460442
- 270. Darensbourg D.J. Making Plastics from Carbon Dioxide: Salen metal complexes as catalysts for the production of polycarbonates from epoxides and CO₂ // Chem. Rev. 2007. V. 107. P. 2388–2410. https://doi. org/10.1021/cr068363q
- 271. Kozak C.M., Ambrose K., Anderson T.S. Copolymerization of carbon dioxide and epoxides by metal coordination complexes // Coord. Chem. Rev. 2018. V. 376. P. 565–587. https://doi.org/10.1016/j.ccr.2018.08.019
- 272. Thayer A. Greener routes to polymers. Chem. Eng. News. 2015. № 4. URL: https://cen.acs.org/articles/93/ i4/Greener-Routes-Polymers.html?ref=search_results (accessed November 23, 2021)
- 273. Langanke J., Wolf A., Hofmann J., Böhm K., Subhani M.A., Müller T.E., Leitner W., Gürtler C. Carbon dioxide (CO₂) as sustainable feedstock for polyurethane production // Green Chem. 2014. V. 16. P. 1865–1870. https://doi.org/10.1039/C3GC41788C
- 274. Subhani M.A., Gürtler C., Leitner W., Müller T.E. Nanoparticulate TiO₂ -supported double metal cyanide catalyst for the copolymerization of CO₂ with propylene oxide // Eur. J. Inorg. Chem. 2016. V. 2016. P. 1944–1949. https://doi.org/10.1002/ejic.201501187
- 275. Tran D.K., Rashad A.Z., Darensbourg D.J., Wooley K.L. Sustainable synthesis of CO₂ -derived polycarbonates from D-xylose // Polym. Chem. 2021. V. 12. P. 5271– 5278. https://doi.org/10.1039/D1PY00784J

УДК 661.741.1+54.057

СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ НА ОСНОВЕ МЕТАНА: НОВЫЕ ТЕНДЕНЦИИ (ОБЗОР)

© 2022 г. Н. Н. Ежова^{1,*}, Н. В. Колесниченко^{1,**}, А. Л. Максимов¹

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

> Поступила в редакцию 15 сентября 2021 г. После доработки 26 ноября 2021 г. Принята к публикации 14 декабря 2021 г.

Обобщены и систематизированы последние достижения в области разработки новых методов получения уксусной кислоты (УК) на основе метана с использованием гетерогенных катализаторов. Рассмотрены современные гетерогенно-каталитические процессы переработки метана в УК через синтез-газ, а также альтернативные одно- и двухстадийные способы получения УК, реализуемые через «низкотемпературную» окислительную конверсию метана (через его окислительную конденсацию, оксигалогенирование, окисление в метанол или через окислительные превращения CH₄ в присутствии оксидов углерода). Основное внимание уделено одностадийному синтезу УК по реакции окисления метана диоксидом углерода (реакция карбоксилирования). Обсуждаются особенности гетерогенных катализаторов, недавно разработанных для этой реакции.

Ключевые слова: синтез уксусной кислоты из метана на гетерогенных катализаторах, синтез уксусной кислоты через синтез-газ, «низкотемпературная» окислительная конверсия метана, одно- и двухстадийные методы превращения метана в уксусную кислоту, прямой синтез уксусной кислоты из метана и диоксида углерода

DOI: 10.31857/S0028242122010026

С начала 20 в. в химической отрасли происходит постепенная диверсификация сырьевой базы, с заменой традиционно используемой нефти на более доступный и дешевый углеводородный ресурс – на природный газ [1–3]. В связи с этим, в последние годы учеными многих стран (Китая, США, Южной Кореи, Японии, России и др.) активно разрабатываются и постепенно начинают внедряться в промышленность разнообразные одно- и многостадийные способы переработки газового сырья в крупнотоннажные продукты основного органического и нефтехимического синтеза (моторное топливо, оксигенаты и др.) [4-7]. Наибольшее внимание уделяется превращениям основного компонента природного газа – метана, а именно: получению из его одноуглеродной молекулы (CH₄) ценных органических соединений с С2+-углеродным скелетом (углеводородов бензиновой [8, 9] и дизельной [10, 11] фракций, низших олефинов [12–15], ароматических углеводородов [16–21], спиртов [22, 23], органических кислот и сложных эфиров [24–26]).

Особое место в ряду C_{2+} -соединений занимает уксусная кислота (УК) – важный многотоннажный химический продукт, который начали производить на основе газового сырья еще в середине прошлого века [27, 28], и сразу оценили преимущество газохимического метода, позволяющего получать уксусную кислоту высокой чистоты по более низкой себестоимости, чем другими промышленными способами (бактериальной ферментацией биомассы [29], окислением углеводородов [28, 30, 31] или ацетилена [29]). К началу 21 в. доля заводов, выпускающих этот химический продукт на «метановой» основе, достигла 60% всех мировых производственных мощностей (~4.5–5 млн т УК/год) [32], сегодня она составляет уже 85% (~16– 17 млн т УК/год) [33].

В настоящее время, как в России, так и за рубежом, подавляющее большинство производственных мощностей, выпускающих синтетическую уксусную кислоту, эксплуатируют трехступенчатую схему переработки природного газа в товарный продукт, включающую паровой риформинг метана с получением синтез-газа (смесь СО и Н₂ с примесью CO_2), синтез из него метанола и последующее карбонилирование метилового спирта монооксидом углерода в уксусную кислоту на гомогенных катализаторах – комплексах родия или иридия, промотируемых иодсодержащими соединениями, по технологиям «Monsanto Company» [34], «Celanese Corporation» [35], «BP Chemicals Ltd.» [35-39]. Однако применяемые технологии не просты в эксплуатации - как вследствие многостадийности, так и из-за сложностей, с которыми сталкиваются производители на стадии синтеза целевого продукта (гомогенный характер процесса, применение дорогостоящих иодсодержащих соединений и благородных металлов, необходимость использования коррозионностойкого оборудования, необходимость сепарации катализатора и воды). Кроме того, капиталоемкой и энергозатратной является первая стадия технологической цепочки (риформинг метана) [9, 14]. Все это усложняет процесс и негативно сказывается на себестоимости товарного продукта [40], поэтому производственную технологическую схему непрерывно совершенствуют, стараясь преодолеть эти и другие недостатки действующих процессов, пытаются повысить их экономическую эффективность и экологическую безопасность. В последние годы активно разрабатываются многочисленные альтернативные методы производства уксусной кислоты из природного газа, с сокращением числа промышленных стадий переработки газового сырья, а также предлагаются новые гетерогенно-каталитические процессы синтеза уксусной кислоты карбонилированием метанола или его эфира.

Цель настоящей обзорной статьи – систематизировать последние достижения и охарактеризовать современные тенденции в области разработки новых способов получения уксусной кислоты на основе метана, преимущественно с использованием гетерогенных катализаторов, и оценить их перспективность. В настоящем обзоре известные методы превращения метана в уксусную кислоту условно разделены на три большие группы, исходя из используемого в них способа активации и последующей конверсии молекулы CH₄:

 через «высокотемпературное» превращение метана, с первичным получением синтез-газа (смеси водорода и монооксида углерода);

 через «низкотемпературное» окисление метана (кислородом воздуха, галогенами др.);

 процессы с участием диоксида углерода (карбоксилирование метана).

Получение уксусной кислоты на основе метана через синтез-газ

На сегодняшний день конверсия метана в синтез-газ является основным промышленным способом активации термодинамически стабильной молекулы СН₄. При этом возможно применение как традиционной паровой конверсии, так и окислительных процессов (автотермический риформинг, парциальное окисление). Эта стадия в переработке метана наиболее затратна и капиталоемка и является ключевой в современных промышленных технологиях переработки метана. На таких процессах основано все современное производство водорода [41], а также промышленное получение из природного газа метанола [42, 43], жидких углеводородов [10, 44], низших олефинов [12, 45] и др.

Большинство современных методов получения синтетической уксусной кислоты связано с первичной переработкой метана в синтез-газ, который через метанол или через диметиловый эфир (ДМЭ) можно превращать в УК [46–61]. Наряду с уксусной кислотой в таких процессах возможно и получение ее метилового эфира (метилацетата). Данные по соответствующим процессам обобщены в табл. 1.

Практически все современное промышленное производство синтетической уксусной кислоты сопряжено с крупными установками по выпуску метанола, одного из наиболее крупнотоннажных продуктов основного органического синтеза, производимого из СО/H₂ (ежегодный объем производства более 85 млн т/год [62]). Конверсия синтез-газа в метанол осуществляется с использованием хорошо отработанной техноло-

	Cram	ия синтеза уксусно	й кислоты (УК)/метилацетал	Ta (MA)			x	
Способ синтеза УК/МА	Разработчик (процесс, год разработки)	Катализатор/ промотор	Реакционные условия	TOF ^a ,	Bыход, % УК/MA	Основные побочные продукты	Установок, млн т УК/год установок, млн т УК/год	Ссылка
			Через синтез-газ и метанол					
Карбонилирование метанола	Monsanto (1973)	RhCl ₃ / CH ₃ I	ж/ф (гомоген.), 14–15% Н.О. 150–200°С. 3–6 МПа	~1450	95-99/-(5.4) [#]	CO ₂ , H ₂	>16	[28, 34]
	Celanese/Daicel (AO Plus, 1985)	RhČl ₃ / LiI + CH ₃ I + me-	ж/ф (гомоген.), 1–4% Н.О. 190–195°С. 3 МПа	I	-/66	СО ₂ , Н ₂ , пропионовая		[28, 35, 46]
		тилацетат				кислота		7
	BP Chemicals (Cativa TM , 1996)	$H_2IrCl_6/$ Ru(CO) ₄ I ₂ +CH ₃ I +	ж/ф (гомоген.), 4–6.5% Н ₂ О, 190°С, 2–3 МПа	>1500	>99/- (19.8) ^д	CO ₂ , CH ₄ , пропионовая		[28, 37, 47–49]
	Chiyoda/UOP ⁶	Rh-PVP ^B /CH ₃ I	ж/ф (гетероген.), 3–7 Н,О,	1700	99/~1	кислота, этилацстат ДМЭ, вода (3–8%)	>0.2	[28, 50,
	(Acetica, 1997)	(Lil)	160–200°C, 3–6 MIIa					51]
	DICP ⁶ (2019)	Rh-PIP-I ^r	г/ф (гетероген.), без H ₂ O, 195°С. 3.5–4 МШа	3500	-/-	1	нет	$[5\overline{2}]$
		Hepea cr	интез-газ и диметиловый эфи	<u>EML) qи</u>				
Карбонилирование	BP Chemicals	HMOR,	Γ/ϕ , 6e3 H ₂ O, 260–300°C,		5-8/90-96	Метанол, метил-	0.1 + 1	[53-57]
диметилового 1	(BP-SaaBre, 2015)	Cu/HMOR,	1–7 MITa,		$(6-10)^{II}$	формиат,	(crpo-	
эфира		H(Ua,AI)MUK	состав сырья, мол. %: 18-60H_/30-72CO/10ЛМЭ			углеводороды С.—С.	итель- ство)	
	DICP ⁶ (2017)	HMOR, HEEP MOP	r/ϕ , 6e3 H ₂ O, 210°C, 1		I	۲. T	0.1	[58, 59]
			рямой синтез УК из синтез-г	ra3a				
Взаимодействие	Northwestern	Rh/NaY	r/φ, без H ₂ O, 250°C,	6	0.75/0.05	Ацетальдегид,	нет	[09]
СО и Н ₂	University (1998)		1 MIIa, $CO:H_2 = 1-3$			ЭТАНОЛ,		
	Xiamen University, Nanjing University (2018)	CuZnAl/HZSM-5+ HMOR	г/ф, без H ₂ O, 220°C, 3 МПа, CO:H ₂ = 1	I	1.2/8.5	уллеводороды Ацетальдегид, ДМЭ, метанол, углеводороды	нет	[61]
^a TOF (turn over freque ⁶ UOP – Universal Oil F	ncy) – частота оборота і roducts, DICP– Dalian I.	катализатора (число о nstitute of Chemical Pl	оборотов активного центра в еди hysics (Chinese Academy of Sciei	иницу врє inces);	мени);			

Таблица 1. Современные способы получения уксусной кислоты (УК) и метилацетата (МА) на основе метана через синтез-газ

НЕФТЕХИМИЯ том 62 № 1 2022

51

^в РVР – поливинилпиридин; ^г РІР – пористый ионный полимер (с одновременной иммобилизацией в полимерную матрицу родиевого комплекса и иодсодержащего промотора); ^д Производительность УК+МА, моль · л⁻¹ · ч⁻¹.

гии – на гетерогенном каталитическом контакте $Cu-ZnO/Al_2O_3$ под давлением 5–10 МПа при температуре 200–300°С [62, 63]. Карбонилирование метилового спирта монооксидом углерода в уксусную кислоту осуществляется в присутствии комплексов благородных металлов VIII группы (родия, иридия, рутения) и иодсодержащих промоторов (CH₃I, LiI, HI), с добавлением воды (1– 15 мас. %), при температуре 150–200°С под давлением 2–6 МПа [34, 35, 37, 46–52].

Подробное описание промышленных процессов карбонилирования метанола можно найти в обзорах [27-29]. Характеристики наиболее известных из них приведены в табл. 1, исходя из данных которой, можно в хронологическом порядке проследить последние тенденции в развитии данного направления получения уксусной кислоты. Технологии, коммерциализованные в 1970–1990-х гг. (Monsanto [34], AO Plus [35, 46], CativaTM [37, 47–49]), являются исключительно гомогенно-каталитическими, и совершенствование их шло по пути повышения селективности по СО и росту эффективности катализаторов. Так, переход к процессу Cativa и комплексам иридия позволил существенно снизить количество воды в реакционной среде и увеличить активность и селективность образования уксусной кислоты.

К кон. 20 в. появляется первый гетерогенно-каталитический процесс карбонилирования метанола (AceticaTM), совместно разработанный сотрудниками японской корпорации Chivoda и американской компании UOP (Universal Oil Products, сегодня в составе холдинга Honeywell). В этом новом процессе в качестве катализатора применяют гетерогенизированный родиевый комплекс, закрепленный на поверхности термостабильного полимера на основе поливинилпиридина [50, 51]. Этот подход позволяет исключить часть проблем гомогенно-каталитических процессов, в частности, делает непрерывным технологический режим, снижает потери благородного металла, упрощает отделение продукта от катализатора. Вместе с тем, процесс AceticaTM, подобно гомогенно-каталитическим предшественникам, является жидкофазным. Конверсию метанола проводят в сларри-реакторе (в колонне барботажного типа). Гетерогенный катализатор диспергирован в уксусной кислоте, к нему добавлены иодистый метил (промотор) и вода (34 мас. %), вследствие чего реакционная среда является коррозионно-агрессивной и требует применения дорогостоящего коррозионностойкого оборудования. Данное обстоятельство служит серьезным препятствием на пути к широкой коммерциализации Chiyoda/UOP-технологии, несмотря на всю ее привлекательность.

Недавно китайскими химиками из Dalian Institute of Chemical Physics (DICP, Chinese Academy of Sciences) предложен новый гетерогенно-каталитический процесс карбонилирования метилового спирта, лишенный ряда недостатков жидкофазных технологий [52]. Превращение метанола в ацильные продукты (уксусную кислоту и метилацетат) проводят при температуре 195°С и давлении 3.5 МПа в непрерывном газофазном режиме, в реакторе с неподвижным слоем родиевого катализатора, в безводной среде, без добавления иодсодержащего промотора в реакционную зону. Иодистый метил используется только на стадии приготовления катализатора, его добавляют при синтезе пористого ионного полимера, получаемого на основе иодида метил-трис(4-винилфенил)фосфония и служащего подложкой для гетерогенизированного родиевого комплекса [52, 64]. В матрицу такого полимера, с четвертичными фосфониевыми группами, одновременно иммобилизуют анионный родиевый комплекс [Rh(CO)I₃]²⁻ и иодид-ионы. Полученный гетерогенизированный катализатор сохраняет структуру в процессе карбонилирования метанола, а его активность в 2-2.5 раза выше, чем у каталитических систем, применяемых в жидкофазных процессах AceticaTM и Monsanto.

Таким образом, в настоящее время существует широкий спектр технологий карбонилирования метанола в УК, причем дальнейшие исследования нацелены на замену гомогенно-каталитических процессов на гетерогенно-каталитические методы. Эти процессы позволяют получать УК с селективностью 99.5%, с высоким выходом (95–99%) и производительностью (5.4–19.8 моль · л⁻¹· ч⁻¹).

В последние годы ведется поиск и других способов получения уксусной кислоты на основе природного газа, в частности, предлагается превращать метан в целевой продукт через синтез-газ и диметиловый эфир (ДМЭ). Такой способ производства уксусной кислоты разрабатывают английская корпорация BP Chemicals [53–57] и китайские исследователи из DICP [58, 59]. Метод предполагает прямую конверсию синтез-газа, полученного риформингом метана, в ДМЭ. На следующей стадии диметиловый эфир карбонилируют на цеолитах типа морденит, в газофазном гетерогенно-каталитическом процессе (при 210-300°С, 1-7 МПа. СО/ДМЭ = 7-10). Образующийся метилацетат (MA) затем гидролизуют в уксусную кислоту и метиловый спирт. Карбонилирование ДМЭ, по методам BP Chemicals и DICP, имеет целый ряд преимуществ, по сравнению с процессами карбонилирования метанола, не уступая последним по показателям селективности и производительности. Во-первых, процесс ведут в непрерывном газофазном гетерогенно-каталитическом режиме; во-вторых – применяют катализаторы, не содержащие благородных металлов; в -третьих, отсутствие иодных промоторов и образование метилацетата в качестве основного первичного продукта позволяет уменьшить проблемы с коррозией. Все это делает технологии BP Chemicals и DICP весьма привлекательными для коммерциализации несмотря на высокую температуру процесса. В настоящее время компания BP Chemicals отрабатывает свою технологию (процесс BP-SaaBre) на опытно-промышленной установке, запланировано строительство крупного завода по производству уксусной кислоты на основе природного газа, мощностью 1 млн т УК/год [65]. Технология DICP ориентирована на целевое производство метилацетата. Его предполагается не только гидролизовать в уксусную кислоту, но и гидрировать в этанол, а также применять в качестве экологически чистого растворителя [66, 67]. С 2017 г. в Китае, в провинции Shaanxi, действует демонстрационная установка карбонилирования ДМЭ в метилацетат, с производительностью 100 тыс. т/год [58].

Сократить число стадий в многоступенчатой технологии переработки метана через синтез-газ и ДМЭ можно посредством объединения стадий синтеза диметилового эфира и его карбонилирования в «тандемную» реакцию, таким образом, реализовав прямое превращение синтез-газа в ацильные продукты [61]. Такое совмещение двух последовательных реакций успешно осуществлено с применением двухслойной загрузки гетерогенного каталитического контакта, состоящего из слоя CuZnAl/H–ZSM-5 (катализатора синтеза

НЕФТЕХИМИЯ том 62 № 1 2022

диметилового эфира из CO/H₂) и слоя H-MOR (катализатора карбонилирования ДМЭ). На такой гибридной системе уксусная кислота и метилацетат получены напрямую из синтез-газа (при температуре 200-220°С и давлении 3 МПа) с выходом, более чем в десять раз превосходящем этот показатель, достигнутый на других известных каталитических системах, исследованных ранее в одностадийном синтезе уксусной кислоты из СО/Н2 (Rh/NaY, RuO₂-CoBr₂ + Bu₄PBr) [60, 68]. Общая селективность по ацильным продуктам составляет 97% (доля метилацетата – 85%). Глубина переработки исходного газового сырья ~10%, что аналогично наиболее распространенному современному многостадийному промышленному производству уксусной кислоты (по технологии Monsanto).

В последние годы активно ведется поиск новых гетерогенных катализаторов для карбонилирования метанола [27, 69–78] или ДМЭ [24, 79–97], для прямого превращении CO/H_2 в уксусную кислоту [61, 98, 99]. При создании новых эффективных каталитических систем используются современные подходы в области гетерогенного катализа («одноатомный» катализ [69, 74–78], тандемные каталитические системы [61, 98–101]). Это позволяет надеяться на разработку новых эффективных гетерогенно-каталитических процессов производства уксусной кислоты.

Вместе с тем, параллельно с созданием новых технологий производства УК через синтез-газ разрабатываются одно- и двухстадийные способы получения уксусной кислоты, реализуемые через альтернативную «низкотемпературную» окислительную конверсию метана на гетерогенных катализаторах, без участия синтез-газа.

Одно- и двухстадийные способы «низкотемпературного» окислительного превращения метана в уксусную кислоту

В большинстве разрабатываемых процессов в качестве окислителя CH_4 используют кислород воздуха и процесс проводят в присутствии монооксида углерода [102–122]. Также разрабатывается двухстадийный способ получения УК окислением природного газа кислородом воздуха [123–131]. Этот процесс реализуется через окислительную конденсацию метана (ОКМ) в смесь этана с этиленом (по реакциям (1) и (2)) с последующим их окислением в УК (по реакциям (3) и (4)):

$$2CH_4 + 1/2O_2 \rightarrow C_2H_6 + H_2O,$$
 (1)

$$C_2H_6 + 1/2O_2 \rightarrow C_2H_4 + H_2O,$$
 (2)

$$2C_2H_6 + 3O_2 \rightarrow 2 CH_3COOH + 2H_2O, \qquad (3)$$

$$C_2H_4 + O_2 \rightarrow CH_3COOH.$$
 (4)

Такой двухстадийный процесс, предполагающий интегрирование реактора окислительной конденсации метана с реактором окисления С2-углеводородов, в 2014 г. запатентован американской компанией Celanese International Corporation [123]. Фирмой Siluria Technologies и химиками из Аргентины и США недавно разработаны оригинальные наноструктурированные гетерогенные контакты на основе оксида лантана, активные в ОКМ-реакции при температурах 550-650°С [124-126]. А зарубежными компаниями Saudi Basic Industries Corporation (Саудовская Аравия), Celanese Chemicals (CIIIA), Showa Denko K. K. (Япония) для реакций парциального окисления этана/этилена в уксусную кислоту запатентованы эффективные гетерогенные катализаторы на основе металлозамещенных гетерополикислот (например, Pd-W-V-Te-Au)/SiO2, где W - гетерополикислота состава H₄SiW₁₂O₄₀ [127]) или оксидов ванадия, молибдена, неодима, вольфрама, легированных палладием, селективность которых может достигать 60-95% [30, 31, 127-130]. Технология окисления этана до этилена и УК предлагается к промышленной реализации компанией Linde (Linde EDHOX™) [131]. Во избежание глубокого окисления метана и этана/этилена до СО₂, эти процессы проводят при недостатке кислорода и, соответственно, при низких конверсиях С1-С2углеводородов (10-30%), вследствие чего степень превращения метана в УК за один двухстадийный каталитический цикл не превышает 4-5%.

Более глубокой переработки природного газа (на уровне 60–70% за один проход катализатора) можно достичь при двухстадийном превращении метана в УК через метилгалогениды CH_3Hal (Hal = Cl, Br). Их получают из CH_4 по реакциям оксигалогенирования, а затем карбонилируют в ацетилгалогениды при комнатной температуре в присутствии гомогенной каталитической системы RhCl₃/PPh₃,

промотируемой КІ, в водной среде или в растворе пропионовой кислоты [102, 103]. Ацетилгалогениды гидролизуют до CH₃COOH, а выделяющийся при этом галогеноводород возвращают на стадию оксигалогенирования, и, таким образом, он играет роль промотора в окислительной конверсии метана до уксусной кислоты. Процесс проводят при температурах ниже 480°C и атмосферном давлении на галогенидах металлов [104–106]. Основной проблемой в этом случае является обеспечение селективности галогенирования с получением моногалогенидов.

Авторы статьи [103] предлагают использовать в качестве катализатора сложную гетерогенную систему 2.5% Ва–2.5% La–0.5% Ni–0.1% Ru/SiO₂, на которой при температуре 660°С при конверсии метана (на уровне 70%), наряду с метилгалогенидом, образуется СО (в соотношении 1:1), являющийся карбонилирующим агентом для CH₃Hal.

С точки зрения экологии, более привлекательным выглядит интегрированный процесс производства УК из природного газа через совмещение парциального окисления метана до метанола (DMTM direct-methane-to-methanol [132]) с получением СО, запатентованный в 1997 г. компанией Natural Resources Canada [107]. В первом реакторе окисляют CH₄ в отсутствие катализатора при температуре 425°С и давлении 6.8 МПа при мольном соотношении CH₄:O₂ = 13. Этот радикальноцепной процесс ведут при 100%-ной конверсии кислорода, с конверсией метана 6%. Полученную реакционную смесь, содержащую СН₃ОН и СО, направляют во второй реактор, где проводят карбонилирование метилового спирта на гетерогенном контакте 1%Rh/C, в присутствии промотора CH₃I (при температуре 185°С и давлении 6.8 МПа). В результате получают уксусную кислоту в смеси с метилацетатом с общим выходом 69%. Однако степень переработки метана в ацильные продукты в таком двухстадийном процессе не высока (~4%): из-за проблем с селективностью окисления СН₄, процесс проводят при большом недостатке кислорода и, соответственно, при низких конверсиях метана.

Между тем, в последние годы появился ряд сообщений о селективном проведении парциального окисления метана, с селективностью по метанолу 80–98%, при невысоких температурах (100–250°C)

цеолитах (Fe/ZSM-5. на металлозамещенных Cu/ZSM-5, Cu/MOR, Zn/ZSM-5 и др.) [5, 108–111]. Высокую активность цеолитов в реакции с метаном и их высокую избирательность в образовании СН₂ОН связывают с ограничивающим эффектом каналов молекулярного сита, в которых присутствуют бренстедовские кислотные центры [5, 133]. В микропорах цеолита энергия диссоциации связи С-Н молекулы СН₄ снижается, а переходные состояния стабилизируются преимущественно через ван-дер-ваальсовое взаимодействие с каркасом (за счет электростатического взаимодействия с анионными тетраэдрическими Т-центрами в узлах кристаллической решетки) [108, 109, 133]. Присутствие кислотных центров Бренстеда в решетке цеолита увеличивает также стабильность полученного метанола, предотвращая его окисление до моноксида и диоксида углерода [110]. При пространственной близости кислотных протонов Бренстеда и ионов металла в каркасе цеолита может возникать их синергия [134], благодаря которой энергетический барьер активации метана может снижаться более чем на 50% [5, 108].

Согласно результатам серии спектральных исследований [134–137], активация метана на металлозамещенных цеолитах (Zn/ZSM-5, Fe/ZSM-5 и др.) может происходить при комнатной температуре. Активированный метан в присутствии кислорода окисляется в метанол (при температуре 250°С) [136, 137], а в присутствии оксидов углерода он при температуре 300°С превращается в УК (при взаимодействии с CO_2) [136] или в поверхностный ацильный интермедиат (в реакции с CO) [135, 138].

Результаты этих исследований, наряду с известными фактами активности цеолитных катализаторов в реакциях карбонилирования метанола и ДМЭ при температурах 200–300°С [40, 79–94, 139–147], послужили стимулом к разработке одностадийных методов «низкотемпературной» окислительной конверсии метана в присутствии оксидов углерода на цеолитных катализаторах в CH₃COOH [112–122]. Благодаря этому недавно возникло новое направление окислительного карбонилирования/ карбоксилирования метана в УК /метилацетат – на гетерогенных каталитических контактах на основе цеолитных материалов (табл. 2).

УК (или ее метиловый эфир) получают из метана в одну стадию по реакциям (5)–(7), окисляя CH₄

НЕФТЕХИМИЯ том 62 № 1 2022

кислородом воздуха (1) или оксидом азота в присутствии монооксида углерода (карбонилирующего агента) [112–119], либо используя диоксид углерода – карбоксилирующий агент [120–122, 136]:

СH₄ + CO + 1/2 O₂
$$\rightarrow$$
 CH₃COOH,
 $\Delta G_{298 \text{ K}}^{\circ} = -212.2 \text{ кДж/моль},$ (5)
2CH₄ + CO + 2N₂O \rightarrow CH₃COOCH₃ + 2N₂ + H₂O,
 $\Delta G_{298 \text{ K}}^{\circ} = -480.1 \text{ кДж/моль},$ (6)

$$CH_4 + CO_2 \rightarrow CH_3COOH. \Delta G_{298 \text{ K}}^\circ = +58.1 \text{ кДж/моль.} (7)$$

Окислительное карбонилирование метана с использованием кислорода воздуха в качестве окислителя (реакция (5)) проводят в присутствии металлозамещенных цеолитов либо как ступенчатый процесс, с постадийным дозированием реагентов (сначала вводят CH₄ и O₂, а затем – CO) [112, 115, 135, 138], либо как каталитическое превращение [113, 116] (табл. 2, п. 1-8). Американскими исследователями [112] организован циклический реакционный процесс на медьсодержащих цеолитах (Cu/H-MOR, Cu/H-ZSM-5) в режиме «chemical looping», но производительность такого реакционного цикла очень низкая (менее 0.05 моль УК·кг_{кат}⁻¹·ч⁻¹). Рядом исследователей [113-116] предпринята попытка осуществить каталитический процесс, при одновременной подаче всех реагентов (CH₄, O₂ и CO) на гетерогенный цеолитсодержащий катализатор. Японскими химиками исследована активность в реакции (5) металлозамещенных цеолитов типа ZSM-5, модифицированных переходными или благородными металлами (Cu, Fe, Co, Ni, Ir, Ru, Rh, Pt, Pd) [113]. Эффективной оказалась только родийсодержащая каталитическая система -Rh/H-ZSM-5 (табл. 2, п. 8). Ее необычная активность установлена также авторами ряда других публикаций [114-116].

Все исследователи проводят окислительное карбонилирование метана на цеолите Rh/H–ZSM-5 как жидкофазную гетерогенно-каталитическую реакцию, с диспергированным в воде катализатором. Процесс ведут в периодическом режиме, при температуре 150°С под давлением 2.7–6.8 МПа, получая уксусную кислоту с удельной производительностью до 7 моль УК кг_{кат}⁻¹.ч⁻¹.

Сообщается также о получении УК (или ее метилового эфира) в непрерывном гетерогенно-ка-

держ	ащих каталитических си	cremax							
				Селективн	ость окси	генатов, %	-л -ит	%	
No	Катализатор	Реакционные условия	TOF ^a , ₄ -1	СН ₃ СООН	CH ₃ OH	НСООН	Удельная производ тельность, р. ¹⁻ тя·ЛУ апом	^{е, д} НЭ виэдэвноЯ	Ссылка
	Окислител	пьное карбонилирование метана в уксусную к	кислоту (по	стадийная по	одача реаг	ентов, окис	литель- O ₂)		
	Cu/H-MOR	$ \Gamma/\Phi, O_2 (550^{\circ}C); + CH_4 (200^{\circ}C, 0.5 \text{ H});$	~ 1.00	49	51	0	0.046	I	[112]
0	Cu/H-ZSM-5	+ CO (1 МПа, 0.5 ч); +H ₂ O (25–30°С)	~ 0.17	33	67	0	0.008		[112]
б	Zn/H-ZSM-5	r/ϕ , CH ₄ +CO (2 MIIa, CO:CH ₄ = 8:1); 300–350°C; +H ₂ O (25–30°C)	~1.00	100	I	I	I	I	[135, 138]
	Окислитель	ное карбонилирование метана в уксусную ки	ислоту (одно	овременная г	тодача ре:	агентов, оки	ислитель- О ₂		
4	Cu/H-ZSM-5	ж/ф (среда– H ₂ O), 150°С, 2.7 МПа, 3 ч	0.03	5	63	32	I	I	[113]
5	Fe/H-ZSM-5	$(2CH_4: 0.5CO: 0.2O_2)$	0.20	38	16	46	I	I	[113]
9	Ir/H-ZSM-5		1.05	12	5	83	I		[113]
Г	Ru/H-ZSM-5		1.00	18	20	62			[113]
8	Rh/H-ZSM-5	ж/ф (среда–H ₂ O), 150°С, 2.7–6.8 МПа,	40-257	25-70	6-40	23-35	1.90-7.10	~4-10	[113–116]
6	H-ZSM-5	3-12 ч, (2-5СН ₄ : 0.2-1СО : 0.2-0.8О ₂) г/ф (+H ₂ O), 450°С, 6.5 МПа, 40000 ч ⁻¹	Ι	44	56	0	0.80	I	[117]
		$ (4CH_4: 0.7CO: 0.2O_2) $							
	Окислите	льное карбонилирование метана в метилацет	гат (одновре	еменная пода	ача реаген	нтов, окисли	итель N_2O)		
10	Rh-FePO ₄ /MCM-41 ⁶	г/ф, 450°С, 0.1 МПа, 53.4 см ³ .мин ⁻¹	67 ^в	54 ^в	46	0~	0.70 ^в	I	[118, 119]
11	$Rh-FePO_4$	(52CH ₄ : 31CU: 1/N ₂ U)	6 ^в	11 ^B	89	0~	0.07 ^в	I	[118]
	Kapó	оксилирование метана в уксусную кислоту (о	одновремен	ная подача р	сагентов,	окислитель	5-CO ₂)		
12	Zn/H-ZSM-5	г/ф (периодический режим),	0.57	18	0	82	0.20	15	[120]
13		300°С, 0.2 МПа, СН ₄ :СО ₂ = 1:1, 2 ч	(3.23^{A})	100	C	0	0 60 0 88	۲ در	[100
14	CuK-ZSM-5	г/ф. 500°С. СН.:СО,= 1:1. 9 мин.	4.09	85	11	04	12.42	10-1	[121, 122]
			0.13	~ 100	0	0~	0.40	2.5	- -
^a TOF ⁶ MCI S _{BEI}	- число моль CH ₃ COOH/($rM-41 (Mobil Composition of= 802 \text{ m}^2 \cdot r^{-1});$	-атом активного металла) в час; Matter № 41)– мезопористый силикатный материа.	ал с иерархич	tеской структу	/рой и разв	итой поверхн	ностью (разме	р мезоп	ор 2-6.5 нм,
^B A IIIA	пеный продукт- метипанет;	ат.							

56

ЕЖОВА и др.

II PUA YNI

^т ММТ- монтмориллонит (природный наноразмерный слоистый алюмо-силикатный материал с развитой площадью поверхности, S_{BET} = 600—800 м²/г); ^д ТОF- число молей всех оксигенатов/(г-атом активного металла) в час.

талитическом процессе при температуре 450° С [117–119]. Его проводят либо по реакции 5, на немодифицированном цеолите H–ZSM-5 в присутствии водяного пара [126], либо с использованием N₂O в качестве окислителя метана (по реакции (6)) на Rh–Fe-биметаллической системе, нанесенной на цеолит MCM-41 [118, 119]. В обоих случаях выход ацильных продуктов почти на порядок ниже, чем регистрируемый в жидкофазных условиях на Rh/H–ZSM-5 (табл. 2, п. 8–10).

Синтез УК (или ее метилового эфира) окислительным карбонилированием метана, независимо от примененного цеолитсодержащего катализатора и от выбранного окислителя (O2 или N2O), сопровождается образованием С1-продуктов окисления (метанола, муравьиной кислоты, диоксида углерода). Чтобы избежать нежелательного «избыточного» окисления метана и получить УК с приемлемой селективностью, реакции (5) и (6) проводят при многократном избытке углеводорода по отношению к окислителю. Это ограничивает конверсию СН₄ на уровне 4–10%, но даже такой прием не позволяет исключить образование диоксида углерода вследствие окисления СО в СО₂, что является «больным местом» процессов окислительного карбонилирования метана [113].

Окисление метана диоксидом углерода в уксусную кислоту

Прямое превращение метана в УК при его окислении диоксидом углерода кажется привлекательным как потенциальная возможность производительного использования двух основных «парниковых» газов (CO_2 и CH_4), имеющих как природное, так и антропогенное происхождение. Способы их извлечения из технологических газовых потоков с целью последующего аккумулирования в различных химических превращениях в последние годы активно разрабатываются [148–152].

Реакцию карбоксилирования метана (реакция (7)) можно рассматривать как рациональный способ функционализации молекулы CH₄ с вовлечением диоксида углерода в замкнутый «углеродный» цикл, причем со 100%-ной атомной эффективностью [153, 154]. CH₄ поставляет водород для восстановления диоксида углерода, а CO₂ служит источником кислорода для окисления CH₄

НЕФТЕХИМИЯ том 62 № 1 2022

[153]. Принципиальным препятствием для осуществления такого процесса является термодинамика реакции: даже в жестких условиях (725°С, 10 МПа, 95% СО₂ и 5% СН₄) равновесная конверсия метана составляет всего 1.6×10⁻⁶ [155], что естественно для реакции с одновременным участием двух термостабильных молекул - CH₄ и CO₂ (с *E*_{акт} = 435 кДж/моль для СН₄ [156] и *E*_{акт} = 532 кДж/моль для СО₂ [157]). К тому же имеются и кинетические ограничения: принципы активации метана и диоксида углерода в корне различны [120, 136, 157]. Использование катализаторов может увеличить скорость процесса карбоксилирования метана, но смещение равновесия требует специальных подходов [158, 159]. Что же касается ускорения отдельных стадий реакции, то здесь возможно использование цеолитов, модифицированных медью и цинком [120-122]. На таких гетерогенных контактах в газофазном гетерогенно-каталитическом режиме, при температурах 300-500°С, под давлением не более 0.2 МПа, при эквимолярном соотношении СН₄:СО₂ селективность по УК составляет 85-100%, однако выход УК во времени быстро падает [121, 122].

Первый способ получения УК из метана и диоксида углерода запатентован еще в 1923 г. компанией «Henry Dreyfuss Accociates» [160]. Ее сотрудниками реакция (7) проведена при температуре 120–300°С и давлении 1.2–5.0 МПа на карбонатах переходных металлов (никеля, железа), и уксусная кислота получена, в смеси с ацетальдегидом и ацетоном, с низкой селективностью и низким выходом.

На рубеже 20–21 вв. начинается систематическое изучение карбоксилирования метана и целенаправленная разработка катализаторов для этой реакции [161–165].

В начальный период исследована эффективность в этой реакции гомогенно-каталитических систем на основе комплексов металлов (Pd/Cu или VO(acac)₂), используемых в сочетании с $K_2S_2O_8$ и CF₃COOH при температуре 80–85°С под давлением 1.4–6 МПа [164, 165]. На таких катализаторах выход УК, в расчете на превращенный метан, составлял 7–16%, однако впоследствии оказалось, что активация метана происходит, но CO₂ не принимает участие в реакции, а источником карбоксильной группы в продукте (CH₃COOH) является CF₃COOH.

В качестве катализаторов реакции (7) были также изучены гетерополикислоты, нанесенные на поверхность кремнезема (H₄SiW₁₂O₄₀, H₃PW₁₂O₄₀, H₄SiMo₁₂O₄₀, H₃PMo₁₂O₄₀) [120, 166]. Авторы [120, 166] наблюдали стехиометрическое образование УК с удельной производительностью 35.5 мкмоль г_{кат}⁻¹ ч⁻¹ и селективностью 54–100% в мягких условиях (при температуре 25-300°С и давлении 0.1-0.2 МПа). Но, согласно данным экспериментов с мечеными атомами (с ${}^{13}CH_4$) и результатам спектрального исследования каталитической поверхности методом твердотельного ЯМР, диоксид углерода не вовлекается в образование уксусной кислоты: оба атома углерода в состав молекулы СН₃СООН поступают из молекулы метана, а источником кислорода являются гетерополикислота и подложка (SiO₂) [166]. В статье [167] сообщается, что СО₂ вступает в реакцию с метаном после модифицирования гетерополикислоты цинком, но на такой каталитической системе пока проведена только стехиометрическая реакция.

В начале 21 в. появляется серия патентов и сообщений о проведении карбоксилирования метана в условиях гетерогенного катализа на контактах, содержащих благородные металлы (Rh/Al₂O₃, Rh/SiO₂, Pd/SiO₂ [162, 168], Pd/C [163, 169], Pt/Al₂O₃ [169]). Как известно [170–172], благородные металлы (Rh, Pt, Pd и др.) могут активировать молекулы и CH₄ и CO₂, причем возможна даже одновременная активация этих химических соединений на едином металлическом центре [172]. Однако при подаче смеси метана с диоксидом углерода на такие катализаторы не происходит образование уксусной кислоты из-за неблагоприятной термодинамики реакции карбоксилирования метана. Предлагается организация постадийной подачи реагентов на каталитический контакт: сначала подают метан, а затем- диоксид углерода (первой стадией такого процесса является дегидрирование молекулы СН₄, не имеющее термодинамических ограничений). Такой двухступенчатый процесс проводят в изотермическом режиме при температурах 170-400°С при атмосферном давлении. УК получают с высокой селективностью, но ее выход остается очень низким (8–38 мкмоль г_{кат}⁻¹ ч⁻¹) (табл. 3, п. 1–2).

Возможность использования различных катализаторов подтверждалась расчетными методами. Так, с использованием теории функционала плотности (DFT), китайскими химиками [173] установлено, что такая двухстадийная реакция не может быть эффективно проведена при атмосферном давлении и изотермических условиях на контакте, содержащем только один металл. Однако реакция потенциально может быть реализована на бинарных системах, когда разделены центры активации метана и диоксида углерода. Например, ее можно провести на биметаллических катализаторах, обычно применяемых для гидрирования СО₂, а именно: на системах, содержащих кобальт в сочетании с палладием или медью (системы Co/Pd, Со/Си [173-176]). Авторы статей [173-175] полагают, что кобальт активирует СН₄, приводя к образованию интермедиата $CH_rCo (x = 0, 1)$. Фрагмент СН_к, затем, мигрирует от кобальтового центра к палладию (или к меди) с образованием интермедиата CH_vM (M = Pd, Cu) (y = 1-3), и происходит внедрение CO₂ в CH_vM, в результате чего образуется адсорбированная УК. Эти две реакции объединяются: при температурах выше 162°С образуют изотермический цикл. Результаты этих расчетов согласуются с экспериментальными кинетическими и спектральными данными [174–176].

Сотрудниками Taiyuan University of Technology экспериментально исследовано образование УК из CH₄ и CO₂ на биметаллических системах разного состава (Co/Cu, Co/Pd, Pd/V₂O₅) на оксидных носителях (TiO₂, Al₂O₃, ZrO₂, SiO₂) [173–177]. Авторами [168] определено, что выход УК на биметаллическом катализаторе Co–Cu/ZrO₂ в 1.2–3.7 раза выше, чем на контактах Rh/SiO₂ и Pd/SiO₂ (при прочих равных условиях) (табл. 3, п. 3). Однако целевая реакция сопровождается образованием муравьиной кислоты, метанола и других кислородсодержащих соединений, что снижает селективность процесса.

Китайскими химиками [176] также установлено, что в случае проведения реакции на биметаллическом контакте Pd–Co/TiO₂ селективность образования УК и ее выход увеличиваются (~в 1.5–2 раза) при добавлении водорода в состав исходной реакционной смеси (CH₄+CO₂) (табл. 3, п. 4). При этом УК частично гидрируется в этанол (реакция (8)), собственно протекает процесс с одновременным образованием CH₃COOH и C₂H₅OH (примерно, в эквимолярном соотношении), равновесие которого сдвигается в сторону продуктов за счет расходования их в другой реакции: Таблица 3. Каталитические системы превращения метана и диоксида углерода в уксусную кислоту при разных вариантах подачи реагентов в реак-

НЕФТЕХИМИЯ том 62 № 1 2022

Top (5	испериментальные данные)								
			Выход у	уксусной кис-					
$\mathcal{N}_{\bar{0}}$	Каталитическая система	Реакционные условия	MKM0.	JIOTЫ, JIb·F _{Kar} -l·y ^{-l}	Селективно	сть образоі	зания оксі	игенатов, %	Ссылка
			9 мин	2-10 ч	CH ₃ COOH	НСООН	CH ₃ OH	C ₂ H ₅ OH	
	Ποι	стадийная подача метана и С	О2 при ис	спользовании ка	тализаторов	пидрирова	ния CO ₂		
1	1-2%Rh/SiO ₂	г/ф, 250–400°С, 0.1–20 МПа	I	8–12	70–95	5-25	0	0	[162, 168]
0	1-2%Pd/SiO ₂	г/ф, 170–300°С, 0.1 МПа	I	21–38	90	10	0	0	[168]
3	Co-Cu/ZrO ₂	r/φ, 250–300°C, 0.1 MΠa	Ι	30-45	28	36	21	(15^{a})	[174, 175]
	I	Тостадийная подача метана	и СО ₂ при	г добавлении H ₂	и Н ₂ О в реа	кционную	смесь		
4	Pd-Co/TiO ₂	+H ₂ , r/φ, 150°C, 0.1 ΜΠa		70 (576)	55	I	1	45	[176]
5	Pd-Co/TiO ₂	+H ₂ , +H ₂ O, r/φ, 150°C, 2		$1333 (1413^6)$	49	I	I	51	[176]
		MIIa							
		Одновременная подача мет	гана и СО2	ири добавлени	и О ₂ в реакі	ционную сл	tecb		
9	V ₂ O ₅ -PdCl ₂ /Al ₂ O ₃	+O ₂ , r/φ, 250–450°C, 2	I	0.06-0.13		I		I	[177]
		MITa							
Г	V_2O_5 -PdCl ₂ /Al ₂ O ₃	+O ₂ , +H ₂ O, r/φ, 250-450°C, 2 ΜΠa	I	0.57–3.00	I	Ι	I	I	[177]
	Одновременная подача ме	тана и СО ₂ при использован	ии катали	заторов окислен	ия метана (на основе п	еолитсоде	ержащих мат	ериалов)
6	20%Cu-0.16%K/ZSM-5	$ \Gamma/\Phi, 500^{\circ}C, CH_4:CO_2 = 1:1,$	12424	395	85-100	0-4	0-11	I	[122]
10	15.6%Cu-0.14%Na/ZSM-5	360 мл СН ₄ /ч	25500	~ 50	92	0	7	I	[122]
11	16.1%Cu-0.25%Ca/ZSM-5		4000	0~	95	2.5	2.5	Ι	[122]
12	22%Cu-0.06%Li/ZSM-5		3000	~ 40	80	4	16	I	[122]
13	20%Cu/H–ZSM-5		006	~5	98-100	0-0.5	0-1.5	I	[122]
14	1.3%Cu/H–ZSM-5	г/ф, 300°С, 0.2 МПа,	Ι	32.5	100	0	0	0	[120]
15	8.7%Cu/H-MOR ^B	$CH_4:CO_2 = 1:1, 2 H$	I	$27.5(306^{\mu})$	6	18	73	0	[120]
16	2%Zn/H–ZSM-5		I	197.5 (1098 ^д)	18	82	0	I	[120]
17	3.3%Zn/H-MOR ^B		Ι	$177.5 (306^{ m A})$	58	42	0	I	[120]
18	3%ZnO/MMT ^r		I	~ 140	I	I	I	I	[120]
19	CeO ₂ /MMT ^r		Ι	37.5	I	Ι	Ι	I	[120]
20	0.4%CeO ₂ -2.2%ZnO/MMT ^r		I	~ 875	100	0	0	0	[120]
21	MnO ₂ -ZnO/MMT ^r		I	~53	I	I	I	0	[120]
22	CeO ₂ -MnO ₂ /MMT ^r		I	~8~	I	I	1	0	[120]
^a Бута ⁶ Вых(нон, метилфуран, производные 1)д этанола.	циклопентана.							

СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

59

г ММТ – монтмориллонит. ^дОбщий выход оксигенатов.

в МОК – морденит.

2CH₄+2CO₂ + 2H₂ → CH₃COOH + C₂H₅OH + H₂O,

$$\Delta G_{298 \text{ K}}^{\circ} = -453.3 \text{ кДж/моль.}$$
 (8)

Производительность катализатора в такой реакции более чем на порядок возрастает при добавлении водяного пара в состав реакционной смеси (табл. 3, сравните п. 4 и 5), что связывают с интенсификацией десорбционных процессов, способствующих отводу продуктов из зоны реакции. При наличии водорода и водяного пара в составе сырья УК и этанол образуются из метана и диоксида углерода при температуре 150°С под давлением 2 МПа, с суммарным выходом 2746 мкмоль $\Gamma_{\text{кат}}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$, что является абсолютным рекордом среди известных процессов с постадийным дозированием реагентов (СН₄ и СО₂) в реакционную зону.

В работах [174, 177] сообщается о первых попытках синтеза УК из смеси CH_4 и CO_2 при одновременной подаче этих реагентов на гетерогенные биметаллические контакты состава V_2O_5 -PdCl₂/Al₂O₃ и Co-Cu/ZrO₂. Авторы [177] добавляют для смещения равновесия в состав реакционной смеси кислород, пытаясь реализовать на катализаторе V_2O_5 -PdCl₂/Al₂O₃ превращение (9), протекающее с благоприятной термодинамикой:

4CH₄ + 2CO₂ + 2O₂
$$\rightarrow$$
 3CH₃COOH + 2H₂O,
 $\Delta G^{\circ}_{298 \text{ K}} = -146.9 \text{ кДж/моль.}$ (9)

УК образуется из смеси CH_4 и CO_2 на ванадий-палладиевом контакте (по реакции (9)), но с очень низкой скоростью: даже при добавлении водяного пара, при относительно высоких температурах (до 450°С) и под высоким давлением (2 МПа), удельная производительность этого катализатора не превышает 3 мкмоль $\Gamma_{kar}^{-1} \cdot q^{-1}$ (табл. 3, п. 6, 7).

При использовании биметаллического катализатора другого состава синтез УК из смеси метана и диоксида углерода возможен даже в отсутствие добавок кислорода и водяного пара, причем в более мягких условиях [174]. Например, на катализаторе Co–Cu/ZrO₂ (отличающимся от ванадий-палладиевой системы более выраженным потенциальным разделением центров активации CH₄ и CO₂) образование УК из смеси CH₄ и CO₂ наблюдается при атмосферном давлении и температуре 350°C, причем при одновременной подаче реагентов на каталитическую поверхность и без введения какихлибо добавок в состав исходного сырья. Однако выход продукта на таких каталитических системах низкий (менее 1 мкмоль $\cdot \Gamma_{\text{кат}}^{-1} \cdot q^{-1}$), а селективность образования УК не превышает 12% (основные продукты – формальдегид (68%) и производные циклопентана (21%)).

Недавно появились сообщения об образовании УК из смеси СН₄ и СО₂ на моно- и биметаллических гетерогенных контактах на основе цеолитов (табл. 3, п. 9-22) или глин [120]. В основном, используют медь- и цинксодержащие системы (Cu/ZSM-5, Cu/MOR, Zn/ZSM-5, Zn/MOR и др.) [120–122, 136], уже зарекомендовавшие себя в качестве эффективных катализаторов для реакции окисления метана в метанол [5, 109], для повышения активности авторы дополнительно модифицируют их другими металлами (Се, Mn [120], щелочными и щелочноземельными металлами [130, 131] и пр.). Металлосодержащие цеолиты обладают несколькими активными центрами (металлическими, кислотными), способными раздельно адсорбировать и активировать молекулы метана и диоксида углерода [122, 136, 178]. Согласно данным работ [109, 136, 137, 178], на центре переходного металла (M = Cu, Zn) происходит диссоциация С-Н-связи молекулы CH₄, с образованием метильного интермедиата (-М-СН₃) и поверхностного протона. А диоксид углерода преобразуется в активированную форму поверхностного карбоната на Льюисовских кислотных центрах цеолитного каркаса или на центрах с основными свойствами [121]; взаимодействие СО2 с такими центрами снижает энергию активации молекулы не менее, чем на 63-126 кДж/моль, и облегчает координацию диоксида углерода с центром переходного металла [179]. То есть на таких катализаторах практически отсутствует конкуренция между реагентами (CH₄ и CO₂) за адсорбционные места, что делает возможным их одновременное дозирование на каталитическую поверхность. Более того, металлозамещенные цеолиты обладают большой сорбционной емкостью и адсорбируют реакционный продукт (УК), связывая ее в устойчивый аддукт, что сдвигает равновесие реакции взаимодействия CH₄ и CO₂ на поверхности катализатора [136, 178]. Смещение термодинамического равновесия потребует отдельной стадии десорбции и регенерации поверхности катализатора.

В то же время работы [120–122] показывают, что скорость образования УК при использовании

металлозамещенных цеолитов или глин в реакции карбоксилирования метана (7) в 10–100 раз выше, чем у катализаторов на основе благородных металлов на оксидных носителях или на биметаллических катализаторах гидрирования (табл. 3, сравните п. 2–4 и п. 9–19). Такие скорости наблюдаются авторами при одновременной подаче метана и диоксида углерода в реакционную зону, причем без введения в состав исходной реакционной смеси каких-либо дополнительных реагентов (O₂, H₂, H₂O).

Согласно приведенным авторами [121, 122] данным, наиболее высокая активность в реакции карбоксилирования метана диоксидом углерода зарегистрирована у биметаллических систем, содержащих медь и щелочной металл на поверхности цеолита типа ZSM-5 (табл. 3, п. 9, 10). По мнению авторов [121, 122], при поступлении эквимолярной смеси метана и диоксида углерода на поверхность такого гетерогенного контакта, молекула CH₄ активируется на высокодисперсной восстановленной меди (Cu⁰), а молекула CO₂ – на катионах щелочного металла (К⁺, Na⁺). Максимальную скорость реакции отмечают при температурах ~500°С. В начальный период УК образуется с удельной производительностью 12-25.5 моль УК·кг_{кат}⁻¹·ч⁻¹ при селективности 85-92%. Со временем высокая селективность сохраняется, но катализатор быстро теряет активность. Как полагают [121], это происходит вследствие агрегации наночастиц меди при высокой реакционной температуре. Однако заметно снизить температуру процесса на медьсодержащих цеолитах, модифицированных щелочными металлами, не представляется возможным, так как образование уксусной кислоты на таких системах протекает с заметными скоростями только при температурах выше 425°С.

Согласно результатам, полученным корейскими химиками [120], медьсодержащие цеолиты, не модифицированные щелочными металлами (Cu/H–ZSM-5, Cu/H–MOR), ведут карбоксилирование метана при более низких температурах (~300°С), но с низкой скоростью (табл. 3, п. 14, 15). При таких температурах (250–350°С) более активны цинксодержащие системы (Zn/H–ZSM-5, Zn/H–MOR, ZnO/MMT, CeO₂–ZnO/MMT) (табл. 3, п. 16–18, 20). Однако монометаллические Znсодержащие катализаторы не отличаются высокой селективностью по целевому продукту (в их при-

НЕФТЕХИМИЯ том 62 № 1 2022

сутствии из СН₄ и СО₂, наряду с УК, образуется муравьиная кислота). Селективность каталитической системы поднимается до 100% при введении в ее состав оксида церия – соединения с выраженными основными свойствами (табл. 3, п. 20). Более того, при таком модифицировании скачкообразно увеличивается активность катализатора. Введение в состав катализатора оксида другого металла, а именно: оксида марганца, не дает такого эффекта: биметаллические системы MnO-ZnO/MMT и CeO₂-MnO₂/MMT малоактивны (табл. 3, п. 21, 22). На сегодняшний день биметаллическая система CeO₂-ZnO/MMT является наиболее эффективным «низкотемпературным» гетерогенным контактом, ведущим образование уксусной кислоты из CH₄ и СО₂ при температуре 300°С под давлением 0.2 МПа производительностью удельной более с 0.8 моль УК кг_{кат}⁻¹ ч⁻¹. Но к сожалению, этот катализатор эффективен только в очень узком температурном интервале. При снижении или повышении температуры реакции всего лишь на 50°С его активность падает в 3-5 раз, так что он вряд ли пригоден для коммерческого процесса. Кроме того, выход уксусной кислоты остается очень малым изза термодинамических ограничений.

Поиск оптимального состава катализатора окисления метана диоксидом углерода методами компьютерного моделирования

В последние годы реакцию карбоксилирования метана (7) активно исследуют методами компьютерного моделирования (с использованием теории функционала плотности (DFT), гибридного метода ONIOM (Our own *n*-layered Integrated molecular Orbital and Molecular mechanics), микрокинетического анализа и др.) [120, 178, 180-187]. Для этой реакции составляют кластерные модели потенциальных моно- и биметаллических катализаторов и, пытаясь определить вероятный оптимальный состав каталитической системы, рассчитывают энергетические профили переходных состояний для каждой из стадий прогнозируемого реакционного механизма и оценивают возможное значение энергии активации. При составлении механизма процесса используют, в основном, две известные кинетические модели для бимолекулярных реак-



Рис. 1. Механизм окисления метана диоксидом углерода в уксусную кислоту на цеолитах, модифицированных медью [181].

ций – Элея–Райдела и Лэнгмюра–Хиншельвуда. При этом, выделяют пять основных реакционных стадий: 1) адсорбцию реагентов на гетерогенной поверхности; 2) диссоциацию С-Н-связи молекулы метана (с образованием метильного интермедиата СН₃-Металл) и протона, фиксируемого кислородными атомами оксидного кластера или цеолитного носителя); 3) формирование С-С-связи через внедрение СО₂ в структуру СН₃-М с образованием ацетатного интермедиата; 4) последующее протонирование последнего; 5) десорбцию УК. На рис. 1 представлен пример такого реакционного механизма - по модели Элея-Райдела, с превращением CH₄ и CO₂ на модифицированных медью цеолитах [181]. В ряде работ [136, 178, 187] прогнозируемые стадии реакционного механизма подтверждены данными параллельных спектральных исследований (in situ MAS NMR, DRIFTS).

Результаты теоретических исследований реакции карбоксилирования метана подробно обсуждаются в обзоре [188], в настоящей же статье кратко обобщены и проанализированы их основные моменты.

В табл. 4 суммированы каталитические системы, изученные в этой реакции методами компьютерного моделирования. В основном, это – металлозамещенные цеолиты, а также бинарные системы разного состава (без цеолитной подложки). Для каталитической системы, выбранной авторами каждой отдельной статьи в качестве оптимальной, приведены соответствующие расчетные значения энергетических барьеров ключевых реакционных стадий (диссоциации С–Н-связи молекулы метана и образования С-С-связи), а также прогнозируемая энергия активации для всего процесса превращения метана и диоксида углерода в УК (Еакт). Сравнивая расчетные данные, полученные разными группами исследователей, можно увидеть, что нанесение металла (Cu) на цеолитный носитель приводит к снижению Еакт процесса (табл. 4, п. 1 и 2). Но получаемый при этом эффект зависит от комплекса факторов - модифицирующего металла, топологии молекулярно-ситового носителя (MOR, MFI, BEA, TON), формы, в которой металл находится в составе цеолитной матрицы, и даже от локализации активных металлических центров в микропорах цеолита [178, 181–184] (табл. 4, п. 2–5). Например, в случае катализатора Zn/H-ZSM-5 активными являются только центры Zn²⁺, находящиеся в синусоидальных и прямых каналах кристаллической решетки цеолита, причем в первом случае процесс лимитирует образование С-С-связи, а во втором десорбция УК [178]. В статье [183] расчетами показано, что энергия десорбции уксусной кислоты может быть уменьшена ~ в 2 раза при содесорбции УК с водой.

Согласно данным, приведенным авторами [183], модифицирование цеолита (H–ZSM-5) разными металлами по-разному сказывается на электроотрицательности (X) активного центра, причем энергетический барьер диссоциации связи С–H (молекулы метана) обратно пропорционален этой характеристике. В исследованном ряду металлов (Zn, Cu, Mn, Co, Be, Mg) наиболее высокое значение X имеет цинксодержащая система Zn/H–ZSM-5, и на таком катализаторе наиболее легко происхо-

низма превращения метана и диоксида углерода в уксусную кислоту на каталитических	ютерного моделирования (DFT, микрокинетики)
ащения ме	делирован
зма превр	ерного ма
ій механи	3 KOMIIIbHOT
следовани	одотэм ме
ических ис	ользовани
и теорети	ава с испо
результати	HOFO COCT
4.1	pa3
Габлица	системах]

	4					-	(
	Каталитичес	ские системы	Центр акт	ивации	Диссоциация	Oбраз	ование С-С-связи	Лимитирую-	$E_{\rm arr}$	C
	исследованные	оптимальная	CH_4	$(E_{auc}^{CO_2} eV)$	C -H-связи E_{C-H}^{a}, eV	$E_{\rm c-C}^{\rm a},$	модель механизма	щая стадия	eV	CCBUIKa
-	Cu (111)	I	Cu ⁰	Из газовой фазы	I	0.88	Элея-Райдела (S ₅ 2)	образование С-С-связи	0.88	[180]
5	Cu/MOR	$[Cu_{3}(\mu-O)_{3}]^{2+}-MOR$	Cu ²⁺	$ \frac{1}{0^{2-}}(Cu-0) $ (-0.40)	0.37	1.65	Элея-Райдела (S _E 2)	образование С-С-связи	0.59	[181]
	Cu/MFI (Cu/ZSM-5), Cu/BEA, Cu/TON	[CuOCu] ²⁺ –MFI		(-0.89)	0.65	1.46	2			
r R	Au/ZSM-5	I	Au^+	H–ZSM-5 (–0.33)	0.45	2.29	Бифункц. концертный	образование С-С-связи	2.29	[182]
4	M/ZSM-5 (M = Cu, Zn, Mn, Co, Be, Mg)	Cu/ZSM-5	Cu ⁰	Из газовой фазы	1.63	0.68	Элея-Райдела	диссоциация С-Н-связи	0.50	[183]
)	Zn/ZSM-5	Zn^{2+}		1.35	0.94	(СО ₂ -нуклеофил)	десорбция СН ₃ СООН	1.37 - 1.81	
S	Zn/H–ZSM-5	${ m Zn^{2+}}_{ m cинусоид}$ б	Zn^{2+}	O ²⁻ (Zn–O)	0.64–0.88	1.99-2.28	Элея– Райдела(S _E 2)	образование С-С-связи	I	[178]
		$Zn^{2+}_{ m npsm}$			0.86	1.52 - 2.38		десорбция СН ₃ СООН	I	
9	Zn-CeO ₂ , ZnO-CeO ₂	Zn-CeO ₂	Zn ²⁺ -0	CeO ₂ (-0.65)	0.36	0.51 - 1.22	Элея-Райдела (СО ₂ -нуклеофил) или Лэнгмюра- Хиншельвуда	протонирова- ние ацетата	0.85	$\begin{bmatrix} 120, \\ 184, \\ 185 \end{bmatrix}$
	CeO ₂ Cu-CeO ₂ In-CeO ₂ , Cd-CeO ₂ , Ga-CeO ₂ , Ni-CeO,					2.83			1.45 1.23	
	(ZnO) ₃ –In ₂ O ₃	(ZnO) ₃ -In ₂ O ₃	Zn-O/In ₃ -O ₃	О-дефекты In ₂ O ₃	0.76	1.45	Лэнгмюра– Хиншельвуда	образование С-С-связи	1.45	[186]
<u> </u>	$Ga_2O_3-In_2O_3$				0.48	2.04		десорбция СН ₃ СООН	2.04	
<u> </u>	$(ZrO_2)_3$ -In $_2O_3$		C L		0.89	0.74	F		0	
~ ``	Fe-ZnO	Fe-ZnU	Fe-U	0-7u-0	0.30	-c/.0 0.84	лтэнгмюра– Хиншельвуда	десороция СН ₃ СООН	60.1	[18/]
	Cu-ZnO ZnO				0.93					
^а Энеј 6 В си ^в В пр	ргия переходного состо) нусоидальных каналах иямых каналах кристалл	яния. кристаллической решеткі іической решетки MFI.	и MFI.							

СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

63

дит активация молекулы метана (что согласуется с экспериментальными данными [120, 136]). Однако из-за относительно высоких энергетических барьеров других стадий, в частности, образования С–С-связи, Zn/H–ZSM-5 несколько проигрывает в активности Cu/H–ZSM-5 (см. *E*_{акт}, табл. 4, п. 4, 5).

Между тем, эффективно использование цинка (или его оксида) в составе бинарных каталитических систем (Zn-CeO₂, ZnO-CeO₂ [184, 185], (ZnO)₃-In₂O₃ [186], Fe-ZnO [187]). Согласно расчетным данным [184-187], при использовании таких катализаторов в реакции взаимодействия СН₄ и СО₂ энергия образования С-С-связи заметно снижается. Более того, при этом в несколько раз уменьшается энергия диссоциации С-Н-связи молекулы метана (табл. 4, п. 5-8). Благодаря разделению центров активации CH₄ и CO₂ на поверхности биметаллических катализаторов, наблюдается синергия действия реагентов: адсорбция молекулы диоксида углерода (на основных центрах CeO₂ или на дефектах In₂O₃) повышает эффективность активации С-Н-связи молекулы метана на цинковом центре [120, 186]. Селективность таких цинксодержащих биметаллических систем может достигать 100% (Fe–ZnO [187], Zn–CeO₂ [120]).

В отличие от цинка, с медью сложнее получить эффективные биметаллические катализаторы. Энергия активации реакции на Cu–CeO₂ в 1.5 раза выше, чем на Zn–CeO₂ [184] (табл. 4, п. 6). А при сочетании медного компонента с цинковым (Cu–ZnO) вообще формируется неселективный контакт: согласно прогнозам [187], на такой системе доминирующим продуктом будет муравьиная кислота.

Китайскими химиками [185] DFT-методом исследованы бинарные системы на основе оксида церия(IV), легированного разными металлами (M = Al, Zn, Cd, In, Ga, Ni). Установлена прямая корреляция между электроотрицательностью (X) легирующего металла и энергетическим барьером образования C–C-связи при внедрении CO₂ в метильный интермедиат CH₃–M–CeO₂. В качестве оптимального катализатора окисления метана диоксидом углерода в УК выбрана система Zn–CeO₂ с атомом цинка, имеющим наиболее низкое значение X. Исходя из выявленной корреляции, авторы прогнозируют бесперспективность создания катализаторов для этой реакции путем сочетания оксида церия с благородными и некоторыми переходными металлами (Pd, Ir, Rh, Cu, Ni), имеющими, по сравнению с Zn, более высокие значения электроотрицательности.

Этой же группой химиков (из Tianjin University) недавно исследованы альтернативные бинарные системы - на основе оксида индия в сочетании с оксидами цинка, циркония и галлия ((ZnO)₃-In₂O₃, Ga₂O₃-In₂O₃, (ZrO₂)₃-In₂O₃) [186]. Как известно [189, 190], оксид индия входит в состав наиболее эффективных катализаторов гидрирования диоксида углерода, с адсорбцией и активацией молекулы СО₂ на дефектных атомах кислорода решетки In₂O₃. По мнению авторов [186], формирование на основе оксида индия биметаллических контактов, позволит наиболее полно разделить центры активации молекул CH₄ и CO₂ и получить эффективные катализаторы синтеза УК. В качестве оптимальной системы, по совокупности энергетических показателей (табл. 4, п. 7), авторы выбирают (ZnO)₃-In₂O₃. Однако минимальный энергетический барьер в образовании С-С-связи соответствует композиции $(ZrO_2)_3$ -In₂O₃.

Если в качестве критерия потенциальной эффективности катализаторов в синтезе УК из CH₄ и CO₂ использовать величины энергетических барьеров двух ключевых реакционных стадий (образования С-С-связи и диссоциации С-Н-связи молекулы метана), то, среди всех катализаторов, исследованных расчетными методами (табл. 4), в качестве наиболее перспективных для экспериментального тестирования можно выбрать бинарные композиции Zn-CeO₂, Fe-ZnO и (ZrO₂)₃-In₂O₃. Правда, поскольку в случае двух последних композиций процесс лимитируется энергетически неблагоприятной десорбцией УК, то их эффективного применения можно ожидать только в условиях интенсификации десорбционных процессов, например, путем добавления водяного пара в состав исходной реакционной смеси.

Итак, результаты теоретических исследований в области разработки катализаторов для прямого синтеза УК из CH_4 и CO_2 свидетельствуют о более высокой эффективности биметаллических систем в этой реакции (прежде всего, цинксодержащих бинарных композиций). Это согласуется с результатами немногочисленных экспериментальных работ, но, в целом, требует дальнейшего экспериментального подтверждения (как минимум, каталитического тестирования).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В последние годы в области разработки новых методов производства уксусной кислоты на основе метана наблюдается «прорыв», связанный с созданием новых, гетерогенно-каталитических, процессов. Для большинства известных многостадийных и одностадийных методов получения УК разработаны эффективные гетерогенные катализаторы и достигнуты многообещающие результаты. Между тем, наиболее интересен прямой синтез уксусной кислоты из метана и диоксида углерода на металлозамещенных цеолитах. Такой способ является самым экологичным- с вовлечением в химический процесс сразу двух «парниковых» газов (СН₄ и СО₂). На сегодняшний день это единственный одностадийный «низкотемпературный» метод превращения метана в УК без использования компонентов синтез-газа (в частности, без токсичного СО), к тому же, в нем не применяются агрессивные реагенты и катализаторы, содержащие благородные металлы. Результаты уже первых экспериментальных исследований свидетельствуют о том, что синтез УК из CH₄ и CO₂ на биметаллических металлозамещенных цеолитах может быть проведен со 100%-ной селективностью при конверсии метана 10-12%, что соответствует уровню переработки углеродсодержащего сырья, достигаемому в действующих промышленных многостадийных процессах («Monsanto», «Cativa^{TM»}, «AceticaTM» и др.). Такой метод, несомненно, перспективен с точки зрения экономики, но пока находится на начальной стадии лабораторных исследований. Чтобы довести его до стадии коммерциализации, необходимо проведение многочисленных каталитических и кинетических экспериментов и, прежде всего, необходимо интенсифицировать работы по созданию эффективных биметаллических цеолитсодержащих катализаторов, стабильных в условиях реакции.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

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

НЕФТЕХИМИЯ том 62 № 1 2022

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Максимов А.Л. является главным редактором журнала «Нефтехимия», поэтому авторы указывают на косвенный конфликт интересов.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Ежова Наталия Николаевна, к.х.н., в.н.с., ORCID: https://orcid.org/0000-0001-5993-7277

Колесниченко Наталия Васильевна, д.х.н., проф., ORCID: https://orcid.org/0000-0003-2534-2624

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Amghizar I., Vandewalle L.A., van Geem K.M., Marin G.B. New trends in olefin production // Engineering. 2017. V. 3. P. 171–178. https://doi. org/10.1016/J.ENG.2017.02.006
- Статистический обзор мировой энергетики-2019 (опубликован компанией British Petroleum). http:// globalfinances.ru/mirovyie-zapasyi-gaza/ (Дата обращения: 25.11.2021).
- Алдошин С.М., Арутюнов В.С., Савченко В.И., Седов И.В. Наследие Н.Н. Семенова и новое поколение газохимических процессов // Нефтегазохимия. 2015. № 3. С. 60–68.
- Meng X., Cui X., Rajan N.P., Yu L., Deng D., Bao X. Direct methane conversion under mild condition by thermo-, electro-, or photocatalysis // Chem. 2019.
 V. 5. № 9. P. 2296–2325. https://doi.org/10.1016/j. chempr.2019.05.008
- Raynes S., Shah M.A., Taylor R.A. Direct conversion of methane to methanol with zeolites: towards understanding the role of extra-framework d-block metal and zeolite framework type // Dalton Trans. 2019. V. 48. P. 10364–10384. https://doi.org/10.1039/c9dt00922a
- Park M. B., Park E.D., Ahn W.S. Recent Progress in direct conversion of methane to methanol over copperexchanged zeolites // Front. Chem. 2019. V. 7. P. 514– 521. https://doi.org/10.3389/fchem.2019.00514
- Arutyunov V.S., Strekova L.N., Nikitin A.V., Kryuchkov M.V., Savchenko V.I., Sedov I.V., Eliseev O.L., Lapidus A.L. Prospects of conversion of hydrocarbon gases to liquid products based on nitrogen-rich synthesis gas (Review) // Petrol. Chem. 2019. V. 59. № 4. P. 370–379. https://doi.org/10.1134/S0965544119040029 [Нефтехимия. 2019. Т. 59. № 3. С. 246–255. https://doi. org/10.1134/S002824211903002X].

- Matieva Z.M., Kolesnichenko N.V., Snatenkova Y.M., Khadzhiev S.N. Features of zinc modification of a zeolite catalyst for dimethyl ether conversion to synthetic liquid hydrocarbons // Petrol. Chem. 2019. V. 59. № 7. P. 745–750. https://doi.org/10.1134/S0965544119070107 [Нефтехимия. 2019. Т. 59. № 4. С. 466–471. https://doi. org/10.1134/S0028242119040105].
- Golubev K.B., Magomedova M.V. Gasoline manufacture from products of partial oxidation of methane on MFItype zeolite catalysts // Petrol. Chem. 2017. V. 57. № 10. P. 885–890. https://doi.org/10.1134/S0965544117100073 [Нефтехимия. 2017. Т. 57. № 5. С. 562–568. https://doi. org/10.7868/S0028242117050070].
- Asalieva E.Y., Kul'chakovskaya E.V., Sineva L.V., Mordkovich V.Z. Effect of zeolite on Fischer–Tropsch synthesis in the presence of a catalyst based on skeletal cobalt // Petrol. Chem. 2020. V. 60. № 1. Р. 69–74. https://doi. org/10.1134/S0965544120010028 [Нефтехимия. 2020. Т. 60. № 1. С. 76–82. https://doi.org/10.31857/ S0028242120010025].
- Kulchakovskaya E.V., Asalieva E.Y., Gryaznov K.O., Sineva L.V., Mordkovich V.Z. Effect of the mode of introduction of cobalt into a composite zeolite catalyst on the product composition of Fischer-Tropsch synthesis // Petrol. Chem. 2015. V. 55. № 1. Р. 45–50. https://doi. org/10.1134/S0965544115010089 [Нефтехимия. 2015. Т. 55. № 1. С. 48–53. https://doi.org/10.7868/ S0028242115010086].
- Kolesnichenko N.V., Ezhova N.N., Snatenkova Yu.M. Lower olefins on the methane base: recent achievements // Russ. Chem. Rev. 2020. V. 89. № 2. Р. 191–224. https:// doi.org/10.1070/RCR4900 [Успехи химии. 2020. Т. 89. № 2. С. 191–224. https://doi.org/10.1070/RCR4900].
- 13. *Ezhova N.N., Kolesnichenko N.V., Batova T.I.* Zeolite catalysts for the synthesis of lower olefins from dimethyl ether (Review) // Petrol. Chem. 2020. V. 60. № 4. P. 459–470. https://doi.org/10.1134/S0965544120040064 [Современные молекулярные сита. 2020. Т. 2. № 1. С. 74–86. https://10.53392/27130304_2020_2_1_74].
- Golubev K.B., Batova T.I., Kolesnichenko N.V., Maximov A.L. Synthesis of C₂–C₄ olefins from methanol as a product of methane partial oxidation over zeolite catalyst // Catal. Commun. 2019. V. 129. Article number 105744. https://doi.org/10.1016/j.catcom.2019.105744
- Dedov A.G., Loktev A.S., Golikov S.D., Spesivtsev N.A., Moiseev I.I., Nipan G.D., Dorokhov S.N. Oxidative coupling of methane to form ethylene: effect of the preparation method on the phase composition and catalytic properties of Li–W–Mn–O–SiO₂ composite materials // Petrol. Chemistry. 2015. V. 55. № 2. P. 163–168. https://doi.org/10.1134/S0965544115020061 [Нефтехимия. 2015. Т. 55. № 2. С. 171–176. https://doi. org/10.7868/S0028242115020069].

- Stepanov A.A., Korobitsyna L.L., Vosmerikov A.V., Zaikovskii V.I. Nonoxidative conversion of methane to aromatic hydrocarbons in the presence of ZSM-5 zeolites modified with molybdenum and rhenium // Petrol. Chem. 2019. V. 59. № 1. Р. 91–98. https://doi.org/10.1134/ S0965544119010146 [Нефтехимия. 2019. Т. 59. № 1. C. 83–90. https://doi.org/10.1134/S0028242119010143].
- Julian I., Roedern M.B., Hueso J.L., Irusta S., Baden A.K., Mallada R., Davis Z., Santamaria J. Supercritical solvothermal synthesis under reducing conditions to increase stability and durability of Mo/ZSM-5 catalysts in methane dehydroaromatization // Appl. Catal. B: Env. 2020. V. 263. Article number 118360. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.118360
- Razdan N.K., Kumar A., Foley B.L., Bhan A. Influence of ethylene and acetylene on the rate and reversibility of methane dehydroaromatization on Mo/H–ZSM-5 catalysts // J. Catal. 2020. V. 381. P. 261–270. https://doi. org/10.1016/j.jcat.2019.11.004
- Zhang T., Yang X., Ge Q. CH₄ dissociation and C–C coupling on Mo-terminated MoC surfaces: A DFT study // Catal. Today. 2020. V. 339. P. 54–61. https://doi. org/10.1016/j.cattod.2019.03.020
- Golubev K. B., Kolesnichenko N. V., Wei W., Su X., Zhang K. Dimethyl ether aromatization over nanosized zeolites: Effect of preparation method and zinc modification on catalyst performance // Catal. Commun. 2021. V. 149. Article number 106176. https://doi.org/10.1016/j. catcom.2020.106176
- Golubev K.B., Bedenko S.P., Budnyak A.D., Ilolov A.M., Tret'yakov V.F., Talyshinskii R.M., Maksimov A.L., Khadzhiev S.N. Conversion of oxygenates to aromatic hydrocarbons on a commercial zeolite catalyst: Comparison of ethanol and dimethyl ether // Russ. J. Appl. Chem. 2019. V. 92. № 7. P. 918–923. https://doi.org/10.1134/ S1070427219070061 [Журн. прикладной химии. 2019. Т. 92. № 7. С. 854–859. https://doi.org/10.1134/ S0044461819070053].
- Kulikova M.V., Dement'eva O.S., Norko S.I. Effect of promoters of ultrafine catalysts on the formation of carbon dioxide under conditions of Fischer–Tropsch synthesis in a three-phase system // Petrol. Chem. 2020. V. 60. № 1. Р. 75–80. https://doi.org/10.1134/ S0965544120010090 [Нефтехимия. 2020. Т. 60. № 1. C. 83–88. https://doi.org/10.31857/S0028242120010098].
- Gorlov E.A., Shumovskii A.V., Yas'yan Y.P., Niskovskaya M.Y., Kotelev M.S., Smirnova E.M., Ol'gin A.A. Catalytic conversion of synthesis gas to olefins and alcohols in the presence of Fe/C catalysts // Petrol. Chem. 2019. V. 59. № 11. Р. 1249–1255. https://doi. org/10.1134/S0965544119110057 [Нефтехимия. 2019. Т. 59. № 6. С. 701–709. https://doi.org/10.1134/ S0028242119060054].

66

- Maksimov A.L., Losev D.V., Kardasheva Y.S., Karakhanov E.A. Carbonylation of methanol and dimethyl ether in ionic liquids // Petrol. Chemistry. 2014. V. 54. № 4. P. 283–287. https://doi.org/10.1134/S0965544114040070 [Нефтехимия. 2014. Т. 54. № 4. С. 282–286. https://doi. org/10.7868/S0028242114040078].
- Chepaikin E.G., Menchikova G.N., Pomogailo S.I. Homogeneous catalytic systems for the oxidative functionalization of alkanes: design, oxidants, and mechanisms // Russ. Chem. Bull., Int. Ed. 2019. V. 68. № 8. P. 1465–1477. https://doi.org/10.1007/S11172-019-2581-5 [Изв. Акад. наук. Сер. хим. 2019. № 8. С. 1465–1477].
- Gunsalus N.J., Koppaka A., Park S.H., Bischof S.M., Hashiguchi B.G., Periana R.A. Homogeneous functionalization of methane // Chem. Rev. 2017. V. 117. P. 8521–8573. https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00739
- Kalck Ph., Berre C.L., Serp Ph. Recent advances in the methanol carbonylation reaction into acetic acid // Coord. Chem. Rev. 2020. V. 402. Article number 213078. https://doi.org/10.1016/j.ccr.2019.213078
- Budiman A.W., Nam J.S., Park J.H., Mukti R.I., Chang T.S., Bae J.W., Choi M.J. Review of acetic acid synthesis from various feedstocks through different catalytic processes // Catal. Surv. Asia. 2016. V. 20. P. 173–193. https://doi.org/10.1007/s10563-016-9215-9
- Llamas M., Tomás-Pejó E., González-Fernández C. Volatile fatty acids from organic wastes as novel low-cost carbon source for Yarrowia lipolytica // New Biotechnol. 2020. V. 56. P. 123–129. https://doi.org/10.1016/j. nbt.2020.01.002
- 30. Karim Kh., Mamedov E., Al-Hazmi M.H., Fakeeha A.H., Soliman M.A., Al-Zeghayer Y.S., Al-Fatish A.S., Al-Arify A.A. Catalysts for producing acetic acid from ethane oxidation, processes of making the same and methods of using same // Patent US 6383977. 2002.
- 31. *Borchert H., Dingerdissen U.* Method for selectively producing acetic acid through the catalytic oxidation of ethane // Patent US 6399816. 2002.
- Yoneda N., Kusano S., Yasui M., Pujado P., Wilcher S. Recent advances in processes and catalysts for the production of acetic acid // Appl. Catal. A: Gen. 2001. V. 221. P. 253–265. https://doi.org/10.1016/S0926-860X(01)00800-6
- Ren Z., Lyu Y., Song X., Ding Y. Review of heterogeneous methanol carbonylation to acetyl species // Appl. Catal. A: Gen. 2020. V. 595. Article number 117488. https:// doi.org/10.1016/j.apcata.2020.117488
- Paulik F.E., Hershman A., Coeur C., Knox W.R., Roth J.F. Production of carboxylic acids and esters // Patent US 3769329. 1973.
- Smith B.L., Torrence G.P., Agullo A., Alder J.S. Methanol carbonylation process // Patent US 5001259.1991.

- Williams B.L. Iridium-catalyzed carbonylation process for the production of acetic acid // Patent US 6140535. 2000.
- 37. *Key L.A., Law D.J.* Process for the production of acetic acid // Patent US 6472558. 2002.
- Hennigan S.A. Process for the production of acetic acid // Patent US 10550059. 2020.
- 39. *Bristow T.C., Williams P.D.* Method and apparatus for treating offgases in a acetic acid production unit // Patent US 10537847. 2020.
- 40. Ni Y., Shi L., Liu H., Zhang W., Liu Y., Zhu W., Liu Z. A green route for methanol carbonylation // Catal. Sci. Technol. 2017. № 7. P. 4818–4822. https://doi. org/10.1039/C7CY01621B
- Seeburg D., Liu D., Dragomirova R., Atia H., Pohl M.M., Amani H., Georgi G., Kreft S., Wohlrab S. Low-temperature steam reforming of natural gas after LPG-enrichment with MFI membranes // Processes. 2018. V. 6. № 12. Article number 263. https://doi. org/10.3390/pr6120263
- Khadzhiev S.N., Kolesnichenko N.V., Ezhova N.N. Slurry technology in methanol synthesis (Review) // Petrol. Chem. 2016. V. 56. № 2. Р. 77–95. https://doi. org/10.1134/S0965544116020079 [Нефтехимия. 2016. Т. 56. № 2. С. 95–113. https://doi.org/10.7868/ S0028242116020076].
- Luk H.T., Mondelli C., Ferre D.C., Stewart J.A., Perez-Ramirez J. Status and prospects in higher alcohols synthesis from syngas // Chem. Soc. Rev. 2017. V. 46. P. 1358–1426. https://doi.org/10.1039/C6CS00324A
- Khodakov A.Y., Chu W., Fongarland P. Advances in the development of novel cobalt Fischer–Tropsch catalysts for synthesis of long-chain hydrocarbons and clean fuels // Chem. Rev. 2007. V. 107. P. 1692–1744. https://doi. org/10.1021/cr050972v
- 45. Kasnerik V.I., Dobryakova I.V., Knyazeva E.E., Ivanova I.I., Konnov S.V., Ivanov A.O. Methanol to olefins conversion over silicoaluminophosphates with AEI structure: effect of the active site type // Petrol. Chem. 2016. V. 56. № 3. P. 217–223. https://doi.org/10.1134/S0965544116030051 [Нефтехимия. 2016. Т. 56. № 3. С. 234–239. https://doi.org/10.7868/S0028242116030059].
- 46. *Smith B.L., Torrence G.P., Agullo A., Alder J.S.* Catalyst for preparing carboxylic acids // European Patent 01618774. 1985.
- 47. *Garland C.S., Giles M.F., Poole A.D., Sunley J.G.* Process for the production of a carboxylic acid // European Patent 0728726.1996.
- Backer M.J., Giles M.F., Garland C.S., Muskett M.J., Rafeletos G., Smith S.J., Sunley J.G., Watt R.J., Williams B.L. Process for the production of acetic acid by carbonylation // European Patent 0752406.1997.

- 49. Baker M.J., Giles M.F., Garland C.S., Rafeletos G.C. A process for the production of acetic acid by carbonvlating // European Patent 0749948.2000.
- Takeshi Minami, Kenji Shimokawa, Kazuhiko Hamato, Yoshimi Shiroto, Noriyuki Yoneda. Supported rhodium catalyst, method of preparing same and process of producing acetic acid by methanol carbonylation using same // Patent US 5364963.1994.
- Takeshi Minami, Kazuhiko Hamato, Kenji Shimokawa, Yoshimi Shiroto. Process for preparing organic carboxylic acid // Patent US 5576458.1996.
- Ren Zh., Lyu Y., Song X., Liu Y., Jiang Zh., Lin R., Ding Y. Dual-ionically bound single-site rhodium on porous ionic polymer rivals commercial methanol carbonylation catalysts // Adv. Mater. 2019. Article number 1904976. https://doi.org/10.1002/adma.201904976
- Bristow T.C. Carbonylation process for the production of methyl acetate // Korean Patent Application 10-2015-0096792. 2015.
- 54. Cheung P., Iglesia E., Sunley J.G., Law D.J., Bhan A. Process for carbonylation of alkyl ethers // Patent US 7465822. 2008.
- 55. Armitage G.G., Ditzel E.J., Law D.J., Sunley J.G. Carbonylation process for the production of methyl acetate // Patent US 8431732. 2013.
- 56. *Hazel N.J.* Carbonylation process using a pretreated zeolite catalyst // Patent US 10512902. 2019.
- 57. *Sunley J.G.* Carbonylation catalyst and process // Patent US 10583426. 2020.
- Cao K., Fan D., Li L., Fan B., Wang L., Zhu D., Wang Q., Tian P., Liu Zh. Insights into the pyridine-modified MOR zeolite catalysts for DME carbonylation // ACS Catal. 2020. V. 10. № 5. P. 3372–3380. https://doi.org/10.1021/ acscatal.9b04890
- Li X., Chen X., Yang Zh., Zhu X., Xu Sh., Xie S., Liu Sh., Liu X., Xu L. Seed-assisted synthesis of FER/MOR composite zeolite and its specific catalytic application in carbonylation reaction // Micropor. Mesopor. Mater. 2018. V. 257. P. 79–84. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.07.058
- Xu B.Q., Sachtler W.M.H. Rh/NaY: A selective catalyst for direct synthesis of acetic acid from syngas // J. Catal. 1998. V. 180. № 2. P. 194–206. https://doi.org/10.1006/ jcat.1998.2287
- Zhou W., Kang J., Cheng K., He S., Shi J., Zhou Ch., Zhang Q., Chen J., Peng L., Chen M., Wang Y. Direct conversion of syngas into methyl acetate, ethanol and ethylene by relay catalysis via dimethyl ether intermediate // Angew. Chem. Int. Ed. 2018. V. 57. № 37. P. 12012–12016. https://doi.org/10.1002/anie.201807113
- Sheldon D. Methanol production a technical history // Johnson Matthey Technol. Rev. 2017. V. 61. № 3. P. 172–182. https://doi.org/10.1595/205651317x695622

- Bozzano G., Manenti F. Efficient methanol synthesis: Perspectives, technologies and optimization strategies // Prog. Energy Combust. Sci. 2016. V. 56. P. 71–105. https://doi.org/10.1016/j.pecs.2016.06.001
- 64. Zhuchkov D.P., Nenasheva M.V., Terenina M.V., Kardasheva Yu.S., Gorbunov D.N., Karakhanov E.A. Polymeric heterogeneous catalysts in the hydroformylation of unsaturated compounds // Petrol. Chem. 2021. V. 61. № 1. Р. 1–14. https://doi.org/10.1134/ S0965544121010011 [Нефтехимия. 2021. Т. 61. № 1. C. 5–20. https://doi.org/10.31857/S0028242121010019].
- 65. Pavlechko P.D., Asaro M., Naqvi S. Process economics program. Review 2014-10. Acetic acid from syngas via the BP-SaaBre process. 2014; https://ihsmarkit.com/ pdf/RW2014-10-toc_214358110917062932.pdf (Дата обращения: 25.11.2021).
- Zhan E., Xiong Z., Shen W. Dimethyl ether carbonylation over zeolites // J. Energy Chem. 2019. V. 36. P. 51–63. https://doi.org/10.1016/j.jechem.2019.04.015
- 67. Gao X., Xu B., Yang G., Feng X., Yoneyama Y., Taka U., Tsubaki N. Designing a novel dual bed reactor to realize efficient ethanol synthesis from dimethyl ether and syngas // Catal. Sci. Technol. 2018. № 8. P. 2087–2097. https:// doi.org/10.1039/C8CY00010G
- 68. *Knifton J.F.* Syngas reactions: IX. Acetic acid from synthesis gas // J. Catal. 1985. V. 96. № 2. P. 439–453. https://doi.org/10.1016/0021-9517(85)90313-6
- 69. Ren Zh., Lyu Y., Feng S., Song X., Ding Y. Acid-promoted Ir–La–S/AC-catalyzed methanol carbonylation on single atomic active sites // Chin. J. Catal. 2018. V. 39. № 6. P. 1060–1069. https://doi.org/10.1016/S1872-2067(18)63019-0
- Saikia P.K., Sarmah P.P., Borah B.J., Saikia L., Dutta D.K. Functionalized montmorillonite supported rhodium complexes: efficient catalysts for carbonylation of methanol // J. Mol. Catal. A: Chem. 2016. V. 412. P. 27–33. https://doi.org/10.1016/j.molcata.2015.11.015
- Ren Zh., Lyu Y., Feng S., Song X., Ding Y. A highly efficient single site Rh–POL–PPh₃ catalyst for heterogeneous methanol carbonylation // Mol. Catal. 2017. V. 442. P. 83–88. https://doi.org/10.1016/j.mcat.2017.09.007
- 72. Ren Z., Liu Y, Lyu Y, Song X, Zheng C., Feng S., Jiang Z., Ding Y. Single-atom Rh based bipyridine framework porous organic polymer: a high active and superb stable catalyst for heterogeneous methanol carbonylation // J. Catal. 2019. V. 369. P. 249–256. https://doi. org/10.1016/j.jcat.2018.11.015
- 73. Park K., Lim S., Baik J.H., Kim H., Jung K.D., Yoon S. Exceptionally stable Rh based molecular catalyst heterogenized on a cationically charged covalent triazine framework support for efficient methanol carbonylation // Catal. Sci. Technol. 2018. V. 8. P. 2894–2900. https://doi. org/10.1039/C8CY00294K

68

- 74. Kwak J.H., Dagle R., Tustin G.C., Zoeller J.R., Allard L.F., Wang Y. Molecular active sites in heterogeneous Ir–La/C-catalyzed carbonylation of methanol to acetates // J. Phys. Chem. Lett. 2014. № 5. P. 566–572. https://doi.org/10.1021/jz402728e
- Hensley A.J.R., Zhang J., Vinçon I., Hernandez X.P., Tranca D., Seifert G., McEwen J.S., Wang Y. Mechanistic understanding of methanol carbonylation: interfacing homogeneous and heterogeneous catalysis via carbon supported Ir-La // J. Catal. 2018. V. 361. P. 414–422. https://doi.org/10.1016/j.jcat.2018.02.022
- 76. Feng S., Song X., Ren Zh., Ding Y. La-stabilized, single-atom Ir/AC catalyst for heterogeneous methanol carbonylation to methyl acetate // Ind. Eng. Chem. Res. 2019. V. 58. № 12. P. 4755–4763. https://doi. org/10.1021/acs.iecr.8b05402
- 77. Qi J., Christopher P. Atomically dispersed Rh active sites on oxide supports with controlled acidity for gasphase halide-free methanol carbonylation to acetic acid // Ind. Eng. Chem. Res. 2019. V. 58. P. 12632–12641. https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b02289
- Qi J., Finzel J., Robatjazi H., Xu M., Hoffman A.S., Bare S.R., Pan X., Christopher Ph. Selective methanol carbonylation to acetic acid on heterogeneous atomically dispersed ReO₄/SiO₂ catalysts // J. Am. Chem. Soc. 2020. V. 142. № 33. P. 14178–14189. https://doi.org/10.1021/ jacs.0c05026
- Wang X., Li R., Yu Ch., Liu Y., Liu L., Xu Ch., Zhou H., Lu Ch. Influence of acid site distribution on dimethyl ether carbonylation over mordenite // Ind. Eng. Chem. Res. 2019. V. 58. № 39. P. 18065–18072. https://doi. org/10.1021/acs.iecr.9b02610
- Li Y, Yu M., Cai K., Wang M., Lv J., Howe R.F., Huang Sh., Ma X. Template-induced Al distribution in MOR and enhanced activity in dimethyl ether carbonylation // Phys. Chem. Chem. Phys. 2020. V. 22. № 20. P. 11374–11381. https://doi.org/10.1039/D0CP00850H
- 81. Liu Sh., Cheng Z., Li Y., Sun J., Cai K., Huang Sh., Lv J., Wang Sh., Ma X. Improved catalytic performance in dimethyl ether carbonylation over hierarchical mordenite by enhancing mass transfer // Ind. Eng. Chem. Res. 2020. V. 59. № 31. P. 13861–13869. https://doi. org/10.1021/acs.iecr.0c01156
- Wang X.S., Li R.J., Yu C.-C., Xu C.M., Liu Y.X., Xu Ch. M., Lu C.X. Enhanced activity and stability over hierarchical porous mordenite (MOR) for carbonylation of dimethyl ether: Influence of mesopores // J. Fuel Chem. Technol. 2020. V. 48. № 8. P. 960–969. https://doi.org/10.1016/ S1872-5813(20)30067-0
- He P., Li Y., Cai K., X. Xiong, J. Lv, Y. Wang, Huang S., Ma X. Nano-assembled mordenite zeolite with tunable morphology for carbonylation of dimethyl ether // ACS

Appl. Nano Mater. 2020. V. 3. № 7. P. 6460–6468. https://doi.org/10.1021/acsanm.0c00929

- 84. Zhou H., Zhu W., Shi L., Liu H., Liu Sh., Xu Sh., Ni Y., Liu Y., Li L., Liu Zh. Promotion effect of Fe in mordenite zeolite on carbonylation of dimethyl ether to methyl acetate // Catal. Sci. Technol. 2015. V. 5. № 3. P. 1961–1968. https://doi.org/10.1039/C4CY01580K
- *Zhao P., Qian W., Ma H., Zhang H., Ying W.* Effect of Zr incorporation on mordenite catalyzed dimethyl ether carbonylation // Catal. Lett. 2021. V. 151, P. 940–954. https://doi.org/10.1007/s10562-020-03359-w
- 86. Li L., Wang Q., Liu H., Sun T., Fan D., Yang M., Tian P., Liu Zh. Preparation of spherical mordenite zeolite assemblies with excellent catalytic performance for dimethyl ether carbonylation // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2018. V. 10. № 38. P. 32239–32246. https://doi.org/10.1021/ acsami.8b1182
- Li Y., Huang Sh., Cheng Z., Cai K., Li L., Milan E., Lv J., Wang Y., Sun Q., Ma X. Promoting the activity of Ce-incorporated MOR in dimethyl ether carbonylation through tailoring the distribution of Brønsted acids // Appl. Catal. B: Environmental. 2019. V. 256, article no. 117777. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.117777
- Reule A.A.C., Prasad V., Semagina N. Effect of Cu and Zn ion-exchange locations on mordenite performance in dimethyl ether carbonylation // Micropor. Mesopor. Mater. 2018. V. 263. P. 220–230. https://doi. org/10.1016/j.micromeso.2017.12.026
- Wang Sh., Guo W., Zhu L., Wang H., Qiu K., Cen K. Methyl acetate synthesis from dimethyl ether carbonylation over mordenite modified by cation exchange // J. Phys. Chem. C. 2015. V. 119. № 1. P. 524–533. https://doi.org/10.1021/jp511543x
- Cheng Z., Huang Sh., Li Y., Cai K., Yao D., Lv J., Wang Sh., Ma X. Carbonylation of dimethyl ether over MOR and Cu/H-MOR catalysts: Comparative investigation of deactivation behavior // Appl. Catal. A: Gen. 2019. V. 576. P. 1–10. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2019.02.032
- 91. Reule A.A.C., Semagina N. Zinc hinders deactivation of copper-mordenite: dimethyl ether carbonylation // ACS Catal. 2016. V. 6. № 8. P. 4972–4975. https://doi. org/10.1021/acscatal.6b01464
- 92. Sheng H., Ma H., Qian W., Fei N., Zhang H., Ying W. Platinum-copper bimetallic-modified nanoprism mordenite for carbonylation of dimethyl ether // Energy & Fuels. 2019. V. 33. № 10. P. 10159–10166. https://doi. org/10.1021/acs.energyfuels.9b02335
- 93. Li Sh., Cai K., Li Y., Liu Sh., Yu M., Wang Y., Ma X., Huang Sh. Identifying the active silver species in carbonylation of dimethyl ether over Ag-HMOR // Chem-CatChem. 2020. V. 12. № 12. P. 3290–3297. https://doi. org/10.1002/cctc.202000533

- 94. Lu Q., Qian W., Ma H., Zhang H., Ying W. Silver-modified nano mordenite for carbonylation of dimethyl ether // Catalysts. 2021. V. 11. № 2. Article number 197. https:// doi.org/10.3390/catal11020197
- Xue H.F., Huang X.M., Zhan E.S., Ma M., Shen W.J. Selective dealumination of mordenite for enhancing its stability in dimethyl ether carbonylation // Catal. Commun. 2013. V. 37. P. 75–79. https://doi.org/10.1016/j. catcom.2013.03.033
- 96. Zhao N., Tian Y., Zhang L., Cheng Q., Lyu Sh., Ding T., Hu Zh., Ma X., Li X. Spacial hindrance induced recovery of over-poisoned active acid sites in pyridine-modified H-mordenite for dimethyl ether carbonylation // Chin. J. Catal. 2019. V. 40. № 6. P. 895–904. https:// doi.org/10.1016/S1872-2067(19)63335-8
- 97. Li Y., Sun Q., Huang Sh., Cheng Z., Cai K., Lv J., Ma X. Dimethyl ether carbonylation over pyridine-modified MOR: Enhanced stability influenced by acidity // Catal. Today. 2018. V. 311. P. 81–88. https:// doi.org/10.1016/j.cattod.2017.08.050
- Kang J., He S., Zhou W., Shen Z., Li Y., Chen M., Zhang Q., Wang Y. Single-pass transformation of syngas into ethanol with high selectivity by triple tandem catalysis // Nat. Commun. 2020. V. 11. Article number 827. https:// doi.org/10.1038/s41467-020-14672-8
- Cao Zh., Hu T., Guo J., Xie J., Zhang N., Zheng J., Che L., Chen B.H. Stable and facile ethanol synthesis from syngas in one reactor by tandem combination CuZnAl-HZSM-5, modified-H-Mordenite with CuZnAl catalyst // Fuel. 2019. V. 254. Article number 115542. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.05.125
- 100. Tong Ch., Zhang J., Chen W., Liu X., Ye L., Yuan Y. Combined halide-free Cu-based catalysts with triple functions for heterogeneous conversion of methanol into methyl acetate // Catal. Sci. Technol. 2019.
 V. 9. № 21. P. 6136–6144. https://doi.org/10.1039/ C9CY01321K
- 101. Zhang Y., Ding Ch., Wang J., Jia Y., Xue Y., Gao Zh., Yu B., Gao B., Zhang K., Liu P. Intermediate product regulation over tandem catalysts for one-pass conversion of syngas to ethanol // Catal. Sci. Technol. 2019. V. 9. P. 1581–1594. https://doi.org/10.1039/C8CY02593B
- 102. Fan Y., Ma D., Bao X. Acetic acid from the carbonylation of chloride methane over rhodium based catalysts // Catal. Lett. 2009. V. 130. P. 286–290. https://doi. org/10.1007/s10562-009-0017-9
- 103. Wang K.X., Xu H.F., Li W.S., Au C.T., Zhou X.P. The synthesis of acetic acid from methane via oxidative bromination, carbonylation, and hydrolysis // Appl.

Catal. A: Gen. 2006. V. 304. № 1. P. 168–177. https:// doi.org/10.1016/j.apcata.2006.02.035

- 104. Lin R., Amrute A.P., Pérez-Ramírez J. Halogen-mediated conversion of hydrocarbons to commodities // Chem. Rev. 2017. V. 117. P. 4182–4247. https://doi. org/10.1021/acs.chemrev.6b00551
- 105. Bao J., Yang G., Yoneyama Y., Tsubaki N. Significant advances in C₁ catalysis: highly efficient catalysts and catalytic reactions // ACS Catal. 2019. V. 9. № 4. P. 3026–3053. https://doi.org/10.1021/acscatal.8b03924
- 106. Paunovic V., Zichittella G., Moser M., Amrute A.P., Perez-Ramirez J. Catalyst design for natural-gas upgrading through oxybromination chemistry // Nat. Chem. 2016. № 8. P. 803–809. https://doi.org/10.1038/ nchem.2522
- 107. *McFarlan A.J.* Production of acetic acid from methane // Patent US 5659077. 1997.
- 108. HaGöltl F., Michel C., Andrikopoulos P.C., Love A.M., Hafner J., Hermans I., Sautet P. Computationally exploring confinement effects in the methane-to-methanol conversion over iron-oxo centers in zeolites // ACS Catal. 2016. V. 6. № 12. P. 8404–8409. https://doi. org/10.1021/acscatal.6b02640
- 109. *Mahyuddin M.H., Staykov A., Shiota Y., Yoshizawa K.* Direct conversion of methane to methanol by metalexchanged ZSM-5 zeolite (Metal = Fe, Co, Ni, Cu) // ACS Catal. 2016. V. 6. № 12. P. 8321–8331. https://doi. org/10.1021/acscatal.6b01721
- 110. Sushkevich V.L., van Bokhoven J.A. Effect of Brønsted acid sites on the direct conversion of methane into methanol over copper-exchanged mordenite // Catal. Sci. Technol. 2018. V. 8. P. 4141–4150. https://doi. org/10.1039/C8CY01055B
- 111. Bunting R.J., Thompson J., Hu P. The mechanism and ligand effects of single atom rhodium supported on ZSM-5 for the selective oxidation of methane to methanol // Phys. Chem. Chem. Phys. 2020. V. 22. P. 11686–11694. https://doi.org/10.1039/D0CP01284J
- 112. Narsimhan K., Michaelis V.K., Mathies G., Gunther W.R., Griffin R.G., Roman-Leshkov Y. Methane to acetic acid over cu-exchanged zeolites: mechanistic insights from a site-specific carbonylation reaction // J. Am. Chem. Soc. 2015. V. 137. № 5. P. 1825–1832. https://doi. org/10.1021/ja5106927
- Moteki T., Tominaga N., Ogura M. CO-assisted direct methane conversion into C₁ and C₂ oxygenates over ZSM-5 supported transition and platinum group metal catalysts using oxygen as an oxidant // ChemCatChem. 2020. V. 12. № 11. P. 2957–961. https://doi.org/0.1002/ cctc.202000168
- 114. *Golubev K.B., Yashina O.V., Batova T.I., Kolesnichenko N.V., Ezhova N.N.* Direct low-temperature oxidative conversion of methane to acetic acid on rhodium-mod-

ified zeolites // Petrol. Chem. 2021. V. 61. № 6. Р. 663– 669. https://doi.org/10.1134/S0965544121040058 [Наногетерогенный катализ. 2021. Т. 6. № 1. С. 17–23. https://doi.org/10.1134/S2414215821010020].

- 115. Tang Y., Li Y., Fung V., Jiang D., Huang W., Zhang Sh., Iwasawa Y., Sakata T., Nguyen L., Zhang X., Frenkel A.I., Tao F. Single rhodium atoms anchored in micropores for efficient transformation of methane under mild conditions // Nat. Commun. 2018. № 9. Article number 1231. https://doi.org/10.1038/s41467-018-03235-7
- 116. Shan J., Li M., Allard L.F., Lee S., Flytzani-Stephanopoulos M. Mild oxidation of methane to methanol or acetic acid on supported isolated rhodium catalysts // Nature. 2017. V. 551. Article number 7682. P. 605–608. https://doi.org/10.1038/nature24640
- 117. Golubev K.B., Yashina O.V., Ezhova N.N., Kolesnichenko N.V. Gas-phase oxidative carbonylation of methane to acetic acid over zeolites // Mend. Commun. 2021. V. 31. P. 712–714. https://doi.org/10.1016/j.mencom.2021.09.040
- Yuan Q., Zhang Q.H., Wang Y. Direct conversion of methane to methyl acetate with nitrous oxide and carbon monoxide over heterogeneous catalysts containing both rhodium and iron phosphate // J. Catal. 2005. V. 233. № 1. P. 221–233. https://doi.org/10.1016/j. jcat.2005.04.025
- 119. Wang Y., Yuan Q., Zhang Q.H., Deng W.P. Characterizations of unsupported and supported rhodium-iron phosphate catalysts effective for oxidative carbonylation of methane // J. Phys. Chem. C. 2007. V. 111. № 5. P. 2044–2053. https://doi.org/10.1021/jp066651k
- 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 // Appl. Catal. B: Env. 2018. V. 229. P. 237–248. https://doi.org/10.1016/j. apcatb.2018.01.058
- 121. Pan J. One step acetic acid formation through simultaneous activation of methane and CO₂ over Cu exchanged ZSM-5 catalysts // Chem. Technol. Ind. J. 2016. V. 11. № 6. P. 108–122.
- 122. 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 // Appl. Catal. B: Env. 2017. V. 215. P. 50–59. https://doi. org/10.1016/j.apcatb.2017.05.053
- 123. *Chen W., Proulx G.* Process for producing acetic acid and/or ethanol by methane oxidation // Patent US 2014/0275619. 2014.
- 124. Zurcher F.R., Cizeron J.M., Schammel W.P., Tkachenko A., Gamoras J., Karshtedt D., Nyce G., Rumplecker A., McCormick J., Merzlyak A., Alcid M., Rosen-

НЕФТЕХИМИЯ том 62 № 1 2022

berg D., Ras E.J. Nanowire catalysts and methods for their use and preparation // Patent US 8962517. 2015.

- 125. Sollier B.M., Gómez L.E., Boix A.V., Miró E.E. Oxidative coupling of methane on cordierite monoliths coated with Sr/La₂O₃ catalysts. Influence of honeycomb structure and catalyst-cordierite chemical interactions on the catalytic behavior // Appl. Catal. A Gen. 2018. V. 550. P. 113–121. https://doi.org/10.1016/j. apcata.2017.10.023
- 126. Aseem A., Jeba G.G., Conato M.T., Rimer J.D., Harold M.P. Oxidative coupling of methane over mixed metal oxide catalysts: Steady state multiplicity and catalyst durability // Chem. Eng. J. 2018. V. 331. P. 132–143. https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.08.093
- 127. Obana Y., Abe K., Oguchi W., Yamada K., Uchida H. Catalyst for use in producing acetic acid, process for producing the catalyst, and process for producing acetic acid using the catalyst // Patent US 6706919. 2004.
- 128. Wang L.X., Xu S.L., Chu W.L., Yang W.S. Influence of noble metals on the direct oxidation of ethylene to acetic acid over NM/WO₃–ZrO₂ (NM = Ru, Rh, and Pd) Catalysts // Chin. J. Catal. 2009. V. 30. № 12. P. 1281– 1286. https://doi.org/10.1016/S1872-2067(08)60144-8
- 129. Sano K., Uchida H., Wakabayashi S. A new process for acetic acid production by direct oxidation of ethylene // Catal. Surv. Asia. 1999. V. 3. P. 55–60. https://doi. org/10.1023/A:1019003230537
- 130. Sun M., Zhang J., Putaj P., Caps V, Lefebvre F., Pelletier J., Basset M. Catalytic oxidation of light alkanes (C₁-C₄) by heteropoly compounds // Chem. Rev. 2014. V. 114. № 2. P. 981–1019. https://doi.org/10.1021/cr300302b
- 131. EDHOX[™] Technology. Introducing an alternative, low-carbon path to ethylene and acetic acid // https:// www.linde-engineering.ru/ru/process-plants/petrochemical-plants/edhox-technology/index.html (Дата обращения: 25.11.2021).
- 132. Arutyunov V. Direct methane to methanol. foundations and prospects of the process // Imprint: Elsevier. 2014. 320 p. https://www.sciencedirect.com/ book/9780444632531/direct-methane-to-methanol (Дата обращения: 25.11.2021).
- Gounder R., Iglesia E. The catalytic diversity of zeolites: confinement and solvation effects within voids of molecular dimensions // Chem. Commun. 2013. V. 49. P. 3491–3509. https://doi.org/10.1039/C3CC40731D
- 134. Qi G., Wang Q., Xu J., Trébosc J., Lafon O., Wang Ch., Amoureux J.P., Deng F. Synergic effect of active sites in zinc-modified ZSM-5 zeolites as revealed by highfield solid-state nmr spectroscopy // Angew. Chem. Int. Ed. 2016. V. 128. № 51. P. 16058–16062. https://doi. org/10.1002/ange.201608322

- 135. Wang X., Qi G., Xu J., Li B., Wang C., Deng F. NMR-spectroscopic evidence of intermediate-dependent pathways for acetic acid formation from methane and carbon monoxide over a ZnZSM-5 zeolite catalyst // Angew. Chem. Int. Ed. 2012. V. 51. P. 3850–3853. https://doi.org/10.1002/anie.201108634
- 136. Wu J.F., Yu S.M., Wang W.D., Fan Y.X., Bai S., Zhang C.W., Gao Q., Huang J., Wang W. Mechanistic Insight into the formation of acetic acid from the direct conversion of methane and carbon dioxide on zinc-modified H–ZSM-5 zeolite // J. Am. Chem. Soc. 2013. V. 135. № 36. P. 13567–13573. https://doi. org/10.1021/ja406978q
- Gabrienko A.A., Arzumanov S.S., Luzgin M.V., Stepanov A.G., Parmon V.N. Methane activation on Zn²⁺-exchanged ZSM-5 zeolites. The effect of molecular oxygen addition // J. Phys. Chem. C. 2015. V. 119. № 44. P. 24910–24918. https://doi.org/10.1021/acs. jpcc.5b08759
- 138. Wen F., Zhang J., Chen Zh., Zhou Z., Liu H., Zhu W., Liu Zh. Coupling conversion of methane with carbon monoxide via carbonylation over Zn/HZSM-5 catalysts // Catal. Sci. Technol. 2021. V. 11. P. 1358–1364. https://doi. org/10.1039/D0CY01983F
- Corma A., Law D., Boronat M., Martínez-Sánchez C. Enzyme-like specificity in zeolites: a unique site position in mordenite for selective carbonylation of methanol and dimethyl ether with CO // J. Am. Chem. Soc. 2008. V. 130. № 48. P. 16316–16323. https://doi. org/10.1021/ja805607m
- 140. Ham H., Jung H.S., Kim H.S., Kim J., Cho S.J., Lee W.B., Park M.J. Bae J.W. Gas-phase carbonylation of dimethyl ether on the stable seed-derived ferrierite // ACS Catal. 2020. V. 10. № 9. P. 5135–5146. https://doi. org/10.1021/acscatal.9b05144
- 141. Jung H.S., Xuan N.T., Bae J.W. Carbonylation of dimethyl ether on ferrierite zeolite: effects of crystallinity to coke distribution and deactivation // Micropor. Mesopor. Mater. 2021. V. 310. Article number 110669. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110669
- 142. Ham H., Kim J., Lim J.H., Sung W.Ch., Lee D.H., Bae J.W. Selective ethanol synthesis via multi-step reactions from syngas: ferrierite-based catalysts and fluidized-bed reactor application // Catal. Today. 2018. V. 303. P. 93–99. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.08.011
- 143. Li X., Liu X., Liu Sh., Xie S., Zhu X., Chen F., Xu L. Activity enhancement of ZSM-35 in dimethyl ether carbonylation reaction through alkaline modifications // RSC Adv. 2013. V. 3. № 37. Article number 16549. https://doi.org/10.1039/c3ra42197j

- 144. Xiong Zh., Zhan E., Li M., Shen W. DME carbonylation over a HSUZ-4 zeolite // Chem. Commun. 2020. V. 56. P. 3401–3404. https://doi.org/10.1039/D0CC00886A
- 145. Wei Q., Yang G., Gao X., Tan L., Ai P., Zhang P., Lu P., Yoneyama Y., Tsubaki N. A Facile ethanol fuel synthesis from dimethyl ether and syngas over tandem combination of Cu-doped HZSM-35 with Cu-Zn-Al catalyst // Chem. Eng. J. 2017. V. 316. P. 832–841. https://doi. org/10.1016/j.cej.2017.02.019
- 146. *Feng X., Yao J., Li H., Fang Y., Yoneyama Y., Yang G., Tsubaki N.* A brand new zeolite catalyst for carbonylation reaction // Chem. Commun. 2019. V. 55. P. 1048–1051. https://doi.org/10.1039/C8CC08411D.
- 147. Lusardi M., Chen T.T., Kale M., Kang J.H., Neurock M., Davis M.E. Carbonylation of dimethyl ether to methyl acetate over SSZ-13 // ACS Catal. 2020. V. 10. № 1. P. 842-851. https://doi.org/10.1021/acscatal.9b04307
- 148. Research and innovation, carbon capture and storage (CCS) // https://www.exxonmobil.ru/ru-RU/Research-and-innovation/Carbon-capture-and-storage (Дата обращения: 25.11.2021).
- 149. Qian Zhu. Developments on CO₂-utilization technologies // Clean Energy. 2019. V. 3. № 2. P. 85–100. https://doi.org/10.1093/ce/zkz008
- 150. Men'shchikov I., Shkolin A., Khozina E., Fomkin A. Thermodynamics of adsorbed methane storage systems based on peat-derived activated carbons // Nanomaterials. 2020. V. 10. № 7. Article Number 1379. https:// doi.org/10.3390/nano10071379
- 151. Tsivadze A.Y., Aksyutin O.E., Ishkov A.G., Men'shchikov I.E., Fomkin A.A., Shkolin A.V., Khozina E.V., Grachev V.A. Porous carbon-based adsorption systems for natural gas methane storage // Russ. Chem. Rev. 2018. V. 87. № 10. P. 950–983. https://doi.org/10.1070/ RCR4807
- 152. *Moreno-Pirajan J.C., Bastidas-Barranco M.J., Giraldo L.* Preparation of activated carbons for storage of methane and its study by adsorption calorimetry // J. Therm. Anal. Calorimetry. 2018. V. 131. № 1. P. 259–271. https://doi.org/10.1007/s10973-017-6132-8
- 153. Li J., Wang L., Cao Y., Zhang Ch., He P., Li H. Recent advances on the reduction of CO₂ to important C₂₊-oxygenated chemicals and fuels // Chin. J. Chem. Eng. 2018. V. 26. № 11. P. 2266–2279. https://doi. org/10.1016/j.cjche.2018.07.008
- 154. *Hong J.T., Li M., Zhang J.N., Sun B.Q., Mo F.Y.* C-H Bond carboxylation with carbon dioxide // Chem-SusChem. 2019. V. 12. № 1. P. 6–39. https://doi. org/10.1002/cssc.201802012
- 155. Labinger J.A., Bercaw J.E. Understanding and exploiting C–H bond activation // Nature. 2002. V. 417. P. 507–514. https://doi.org/10.1038/417507a
- 156. Schwach P., Pan X., Bao X. Direct conversion of methane to value-added chemicals over heterogeneous catalysts: challenges and prospects // Chem. Rev. 2017. V. 117. № 13. P. 8497–8520. https://doi.org/10.1021/ acs.chemrev.6b00715
- 157. *Havran V., Duduković M.P, Lo C.S.* Conversion of methane and carbon dioxide to higher value products // Ind. Eng. Chem. Res. 2011. V. 50. № 12. P. 7089–7100. https://doi.org/10.1021/IE2000192
- 158. Liu Sh., Winter L.R., Chen J.G. Review of plasma-assisted catalysis for selective generation of oxygenates from CO₂ and CH₄ // ACS Catal. 2020. V. 10. P. 2855– 2871. https://doi.org/10.1021/acscatal.9b04811
- 159. Wang L., Yi Y., Wu Ch., Guo H., Tu X. One-step reforming of CO₂ and CH₄ into high-value liquid chemicals and fuels at room temperature by plasma-driven catalysis // Angew. Chem. Int. Ed. 2017. V. 56. № 44. P. 13679–13683. https://doi.org/10.1002/anie.201707131
- 160. *Dreyfuss H.* Improvements relating to the manufacture of acetic acid, acetaldehyde or acetone or mixtures containing the same // Patent GB 226248A. 1923.
- 161. Fujiwara Y., Kitamura F., Taniguchi H. Production of carboxylic acid // Patent JPH 10226665A. 1998.
- Freund H.J., Wambach J., Seiferth O., Dillmann B. Method of manufacturing acetic acid // Patent WO-9605163-A1.1996.
- Spivey J.J. Method of preparing alkyl carboxylic acids by carboxylation of lower alkanes methane // Patent WO-9959952-A1. 1999.
- 164. Kurioka M., Nakata K., Jintoku T., Taniguchi Y., Takaki K., Fujiwara Y. Palladium-catalyzed acetic-acid synthesis from methane and carbon-monoxide or dioxide // Chem. Lett. 1995. № 3. P. 613–615. https:// doi.org/10.1246/cl.1995.244
- 165. Bell A.T., Mukhopadhyay S., Zerella M., Sunley J.G., Gaemers S., Muskett M.J. Process for production of acetyl anhydrides and optionally acetic acid from methane and carbon dioxide // Patent US 6960682B2. 2005.
- 166. Sun M., Abou-Hamad E., Rossini A.J., Zhang J., Lesage A., Zhu H., Pelletier J., Emsley L., Caps V., Basset J.M. Methane reacts with heteropolyacids chemisorbed on silica to produce acetic acid under soft conditions // J. Am. Chem. Soc. 2013. V. 135. P. 804–810. https://doi.org/10.1021/ja309966j
- 167. Patil U., Saih Y., Abou-Hamad E., Hamieh A., Pelletier J.D.A., Basset J.M. Low temperature activation of methane over a zinc-exchanged heteropolyacid as an entry to its selective oxidation to methanol and acetic acid // Chem. Commun. 2014. V. 50. P. 12348–12351. https:// doi.org/10.1039/C4CC04950K
- 168. Ding Y.H., Huang W., Wang Y.G. Direct synthesis of acetic acid from CH₄ and CO₂ by a step-wise route over Pd/SiO₂ and Rh/SiO₂ catalysts // Fuel Proc. Technol.

НЕФТЕХИМИЯ том 62 № 1 2022

2007. V. 88. № 4. P. 319–324. https://doi.org/10.1016/j. fuproc.2004.09.003

- 169. Wilcox E.M., Roberts G.W., Spivey J.J. Direct catalytic formation of acetic acid from CO₂ and methane // Catal. Today. 2003. V. 88. P. 83–90. https://doi.org/10.1016/j. cattod.2003.08.007
- 170. Kim J., Ha H., Doh W.H., Ueda K., Mase K., Kondoh H., Mun B.S., Kim H.Y. How Rh surface breaks CO₂ molecules under ambient pressure // Nat. Commun. 2020. № 11. Article number 5649. https://doi. org/10.1038/s41467-020-19398-1
- 171. Kwon Y, Kim T.Y, Kwon G., Yi J., Lee H. Selective activation of methane on single-atom catalyst of rhodium dispersed on zirconia for direct conversion // J. Am. Chem. Soc. 2017. V. 139. № 48. P. 17694–17699. https://doi.org/10.1021/jacs.7b11010
- 172. Liu G., Ariyarathna I.R., Ciborowski S.M., Zhu Zh., Miliordos E., Miliordos E., Bowen K.H. Simultaneous functionalization of methane and carbon dioxide mediated by single platinum atomic anions // J. Am. Chem. Soc. 2020. V. 142. № 51. P. 21556–21561. https://doi.org/10.1021/jacs.0c11112
- 173. *Zhang R.G., Huang W., Wang B.J.* Thermodynamics of direct synthesis of acetic acid from CH₄ and CO₂ by a two-step isothermal reaction sequence on Co/Pd catalysts // Chin. J. Catal. 2008. V. 29. № 9. P. 913–920. http://www.cjcatal.com/EN/Y2008/V29/I9/913
- 174. Huang W., Xie K.C., Wang J.P., Gao Z.H., Yin L.H., Zhu Q.M. Possibility of direct conversion of CH₄ and CO₂ to high-value products // J. Catal. 2001. V. 201. P. 100–104. https://doi.org/10.1006/jcat.2001.3223
- 175. *Liu Y., Cui N., Jia P., Huang W.* In-situ FT-IR spectroscopy investigation of CH₄ and CO₂ reaction // Catalysts. 2020. V. 10. № 1. Article number 131. https://doi. org/10.3390/catal10010131
- 176. Huang W., Sun W.Z., Li F. Efficient synthesis of ethanol and acetic acid from methane and carbon dioxide with a continuous, stepwise reactor // AICHE J. 2010. V. 56. № 5. P. 1279–1284. https://doi.org/10.1002/aic.12073
- 177. 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. Nat. Gas Chem. 2004. V. 13. № 2. P. 113–115. https://doi. org/10.1137/1.9780898718683.ch4
- 178. Zhang P., Yang X., Hou X., Mi J., Yuan Zh., Huang J., Stampfl C. Active sites and mechanism of the direct conversion of methane and carbon dioxide to acetic acid over the zinc-modified H–ZSM-5 zeolite // Catal. Sci. Technol. 2019. V. 9. № 2. P. 6297–6307. https:// doi.org/10.1039/C9CY01749F
- 179. *Bhaskararao B., Kim D.Y., Madridejos J.M.L., Park C.M., Kim K.S.* Rational design of metal-ligands for the conversion of CH₄ and CO₂ to acetates: role of

acids and Lewis acids // J. Mater. Chem. A. 2020. № 8. P. 14671-14679. https://doi.org/10.1039/D0TA04002A

- 180. Zhang R.G., Song L.Z., Liu H.Y., Wang B.J. The interaction mechanism of CO_2 with CH_3 and H on $Cu(1 \ 1 \ 1)$ surface in synthesis of acetic acid from CH₄/CO₂: A DFT study // Appl. Catal. A: Gen. 2012. V. 443-444. P. 50-58. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.07.024
- 181. Wang S., Guo Sh., Luo Y., Oin Zh., Chen Y., Dong M., Li J., Fan W., Wang J. Direct synthesis of acetic acid from carbon dioxide and methane over Cu-modulated BEA, MFI, MOR and TON zeolites: a density functional theory study // Catal. Sci. Technol. 2019. V. 9. P. 6613-6626. https://doi.org/10.1039/C9CY01803D
- 182. Panjan W., Sirijaraensre J., Warakulwit C., Pantu P., Limtrakul J. The conversion of CO₂ and CH₄ to acetic acid over the Au-exchanged ZSM-5 catalyst: a density functional theory study // J. Phys. Chem. C. 2012. V. 12. № 48. P. 16588–16594. https://doi.org/10.1039/ c2cp42066j
- 183. Montejo-Valencia B.D., Pagán-Torres Y.J., Martínez-Iñesta M.M., Curet-Arana M.C. Density functional theory (DFT) study to unravel the catalytic properties of M-Exchanged MFI, (M = Be, Co, Cu, Mg, Mn, Zn) for the conversion of methane and carbon dioxide to acetic acid // ACS Catal. 2017. V. 7. № 10. P. 6719-6728. https://doi.org/10.1021/acscatal.7b00844
- 184. Carey J.J., Nolan M. Dissociative adsorption of methane on the Cu and Zn doped (111) surface of CeO_2 // Appl. Catal. B: Env. 2016. V. 196. P. 324-336. https:// doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.04.004

- 185. Zhao Y., Cui Ch., Han J., Wang H., Zhu X., Ge Q. Direct C-C coupling of CO₂ and the methyl group from CH₄ activation through facile insertion of CO₂ into Zn-CH₃ σ-bond // J. Am. Chem. Soc. 2016. V. 138. № 32. P. 10191-10198. https://doi.org/10.1021/jacs.6b04446
- 186. Zhao Y., Wang H., Han J., Zhu X., Mei D., Ge Q. Simultaneous activation of CH₄ and CO₂ for concerted C-C coupling at oxide-oxide interfaces // ACS Catal. 2019. V. 9. № 4. P. 3187-3197. https://doi.org/10.1021/ acscatal.9b00291
- 187. Nie X., Ren X., Tu Ch., Song Ch., Guo X., Chen J.G. Computational and experimental identification of strong synergy of the Fe/ZnO catalyst in promoting acetic acid synthesis from CH₄ and CO₂ // Chem. Commun. 2020. V. 56. № 28. P. 3983-3986. https://doi. org/10.1039/C9CC10055E
- 188. Tu Ch., Nie X., Chen J.G. Insight into acetic acid synthesis from the reaction of CH_4 and CO_2 // ACS Catal. 2021. V. 11. № 6. P. 3384-3401. https://doi. org/10.1021/acscatal.0c05492
- 189. 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 // J. Catal. 2014. V. 317. P. 44–53. https://doi.org/10.1016/j.jcat.20
- 190. Martin O., Martin A.J., Mondelli C., Mitchell S., Segawa T.F., Hauert R., Drouilly C., Curulla-Ferre D., Perez-Ramirez J. Indium oxide as a superior catalyst for methanol synthesis by CO₂ hydrogenation // Angew. Chem., Int. Ed. 2016. V. 55. № 21. P. 6261-6265. https://doi.org/10.1002/anie.201600943

74

УДК 665.6.033

ПРЕОБРАЗОВАНИЕ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА НИЗКОПРОНИЦАЕМОЙ ДОМАНИКОВОЙ ПОРОДЫ В СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ВОДЫ И ПРОПАНОЛА-1 (ОБЗОР)

© 2022 г. З. Р. Насырова^{1,*}, Г. П. Каюкова^{1,2}, А. В. Вахин¹, Э.И. Шмелева¹, А. Н. Мухамедьярова¹, Н. М. Хасанова¹, Д. К. Нургалиев¹

¹Институт геологии и нефтегазовых технологий Казанского Федерального Университета, г. Казань, 420008 Татарстан, Россия ² Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН, г. Казань, 420088 Татарстан, Россия *E-mail: nzr95@yandex.ru

> Поступила в редакцию 24 мая 2021 г. После доработки 5 августа 2021 г. Принята к публикации 14 декабря 2021 г.

В работе исследован эффект влияния пропанола-1 на превращение органического вещества (OB) доманиковой породы Ромашкинского месторождения с содержанием Соор 7.26% в сверхкритической воде (СКВ) при температуре 374°С. Показано, что ОВ в условиях проведенных экспериментов подвергается существенным изменениям. По данным Rock-Eval добавление пропанола-1 в реакционную среду СКВ увеличивает индекс продуктивности породы PI почти в два раза с 0.48 до 0.76 за счет высокой степени деструкции нерастворимого керогена с 22.17 до 0.30 мг/г породы (параметр S₂). Часть фрагментов разложения керогена преобразуется в смолы и ароматические соединения, содержание которых в составе экстракта увеличивается более чем в два раза при значительном снижении содержания насыщенных углеводородов. При этом нерастворимые высокоуглеродистые вещества типа карбенов/карбоидов отсутствуют, по сравнению с экспериментом в среде СКВ. В составе газовой фазы 78.8 отн. % приходится на CO₂, способствующего извлечению высокомолекулярных компонентов нефти из низкопроницаемой доманиковой породы. Образование углеводородных газов указывают на протекание интенсивных процессов деградации, связанных с гомолитическим разрывом связей С-С по радикально-цепному механизму. В составе преобразованной сланцевой нефти установлено увеличение содержания высокомолекулярных *н*-алканов состава C_{17} - C_{27} , фенантренов и дибензотиофенов. Структура ароматических углеводородов, смол и асфальтенов в СКВ с добавлением пропанола-1 становится более конденсированной, уменьшается содержание в них алифатических фрагментов и сульфоксидных S=O-групп, что указывает на протекание реакций дегидрирования с отрывом длинных алкильных заместителей по гетероатомным связям. Установлено, что пропанол-1 проявляет себя не только как растворитель, но и предотвращает рекомбинацию радикалов, образующихся в процессе разложения и деструкции керогена, подтверждаемая снижением концентрации свободных радикалов в смолах и асфальтенах. Структурирование смол и асфальтенов приводит к удалению металлов из структуры порфириновых молекул и снижению их парамагнитных свойств. В структуре смол как после опытов в СКВ, так и с добавлением пропанола-1 выявлено расщепление на линии ванадильного комплекса суперсверхтонкого спектра от ядер азота ¹⁴N, что свидетельствует о вероятных преобразованиях алкилпорфиринов в моноциклоалкилпорфирины в процессах деалкилирования, деметаллизации и гидрогенизации. В минеральном составе доманиковой породы после проведенных автоклавных экспериментов, зафиксированы превращения в структуре слюды вследствие выделения из нее отдельной фазы монтмориллонита.

Ключевые слова: доманиковая порода, сланцевая нефть, кероген, углеводороды, состав, преобразование, сверхкритическая вода, пропанол-1

DOI: 10.31857/S0028242122010038

В настоящее время структура мировой нефтедобычи характеризуется значительным увеличением доли трудноизвлекаемых углеводородных ресурсов, приуроченных к нетрадиционным объектам [1-3]. К числу таких объектов относятся слабопроницаемые и сильнотрещиноватые пласты сланцевых отложений, широко развитые на территории России, США, Китая и др. стран [4, 5]. По приведеной информации Управления энергетической безопасности США [5], мировой ресурс технически извлекаемых запасов сланцевой нефти составляет 345 млрд барр., что в несколько раз превышает мировые извлекаемые запасы сырой нефти [6, 7]. Самые большие запасы сланцевой нефти сосредоточены на территории России – 75 млрд барр. или 22% мировых запасов. На втором и третьем местах в списке стран с крупнейшими запасами сланцевой нефти находятся США и Китай с запасами 52 и 32 млрд баррелей, соответственно. Вовлечение огромных запасов углеводородов из слабопроницаемых нефтеносных сланцевых отложений России в топливно-энергетическую промышленность является важной и актуальной задачей.

Сланцевые породы доманиковых нефтематеринских толщ на территории Волго-Урала являются объектом исследований и научных дискуссий на протяжении многих лет [8–14]. Несмотря на то, что в продуктивных пластах доманиковых отложений углеводороды (УВ) присутствуют в нескольких формах – легкая нефть, битуминозная нефть, кероген (твердое ОВ), в настоящее время в промышленных масштабах можно извлечь исключительно легкую нефть методом многостадийного гидравлического разрыва пласта. Кероген, а также малоподвижная битуминозная нефть в активную разработку не вовлекаются, поскольку для извлечения из них нефти и газа необходимы новые технологии их освоения.

Зарубежные и отечественные нефтяные компании и научно-исследовательские центры активно изучают возможность внутрипластового преобразования битуминозной нефти и керогена сланцевых пород и извлечения из них молекулярно-модифицированных углеводородов. Наиболее перспективными показали себя термические методы с использованием сверхкритических водных флюидов. Вода выше критических параметров (374°С и 22.1 МПа) обеспечивает благоприятную реакционную среду для преобразования керогена сланцевых пород и высокоуглеродистых компонентов извлекаемой нефти в легкие УВ [15–20]. При этом вода становится донором протона водорода, обеспечивает дополнительное количество молекул водорода для реакций гидрирования и гидродесульфурации [21]. Однако из-за образования большого количества свободных радикалов в процессах разложения керогена и высокоуглеродистых соединений нефти, в реакционной среде СКВ начинают протекать реакции полимеризации и конденсации. Снижение степени протекания реакций уплотнения достигается в результате введения дополнительных молекул водорода [22–24].

Важным шагом в направлении интенсификации процессов преобразования керогена и извлечения УВ из сланцевых пород с помощью суб- и СКВ стало использование в реакционной смеси растворителей, обладающих разжижающими свойствами и выступающими в роли доноров протона водорода [25-28]. Донор протона водорода служит не только растворителем для разбавления макромолекулярных радикалов, но смягчает столкновение свободных радикалов и конденсацию тяжелых компонентов, положительно влияет на уменьшение вязкости извлекаемой нефти [29-32]. Кроме того, добавление в реакционную среду низкокипящего растворителя позволяет снизить диапазон рабочих параметров высококипящего экстрагента-воды. Таким образом, при добавлении к воде какого-либо растворителя наблюдается синергетический эффект: выход экстрагированных углеводородов заметно увеличивается по сравнению с экспериментами с использованием только растворителя или только воды.

Наиболее изученными донорами протона водорода являются: циклогексан, метилциклогексан и тетралин. Эти реагенты обеспечивают наличие активных ионов водорода в реакционной смеси, которые способствуют протеканию реакции гидрирования и десульфурации, а также стабилизации промежуточных соединений во время гидротермального воздействия на тяжелое нефтяное сырье [33, 34]. В литературе встречаются работы по исследованию влияния доноров протона водорода в реакционной среды суб- и СКВ на сланцевые объекты [35, 36]. Результаты экспериментов по конверсии сланцевых пород из месторождения Кукерсит в среде суб- и СКВ в присутствии бензола показали, что в зависимости от состава и структуры сланца этот эффект может наблюдаться только в пределах определенного диапазона соотношения углеводород-растворитель [35]. Синергетический эффект также зависит от температуры и времени воздействия. В той же работе было показано, что использование растворителей этанола и пропанола-2 в смеси с субкритической водой привело к высоким выходам из породы сланцевой нефти. Результаты преобразования сланцевой породы Грин-Ривер в среде СКВ с метанолом и их смесями при 473 К показали, что часть метанола влияла на образование продуктов этерификации, но помимо них образовывались жидкие OB [36].

Важным аспектом применения низших спиртов и апротонных растворителей с высокой растворяющей способностью в сверхкритических технологиях является их термическая стабильность [26]. В этом плане наиболее предпочтительным деполимеризующим агентом выступает пропанол, обладающий высокой растворяющей способностью по отношению к ОВ [37] и наибольшей среди низших спиртов устойчивостью в сверхкритических условиях (СК-условиях) [38, 39]. Помимо доступности и низкой стоимости, существенным преимуществом пропанола является его способность в СК-условиях выступать донором протонов водорода для реализации восстановительной гидрогенизационной деполимеризации ОВ [39] с получением множества ценных продуктов. Считается [40], что высокая полярность пропанола способствует снижению вязкости нефти за счет разрушения ассоциативных структур полярных групп смол и асфальтенов. В работах [41, 42] показано, что пропанол способен составить конкуренцию таким известным и более дорогим донорам протона водорода, как муравьиная кислота и тетралин.

Исследования, проведенные нами ранее по преобразованию ОВ высокоуглеродистой породы из доманиковых отложений Ромашкинского месторождения в СКВ при 374°С выявили неполную деструкцию керогена и образование большого количества нерастворимых карбонизированных веществ (14.49 мас. %) [43–45]. В связи с этим целью данной работы стало проведение эксперимента с добавлением донора протонов водорода, а именно пропанола-1, в реакционную среду СКВ для изу-

НЕФТЕХИМИЯ том 62 № 1 2022

чения его влияния на характер преобразования OB низкопроницаемой доманиковой породы и состав извлекаемой из породы сланцевой нефти.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследования

В качестве объекта исследования бы взят образец кремнисто-глинистой карбонатной породы из глубины 1720 м из отложений семилукско-мендымского (доманикового) горизонта Чишминской площади Ромашкинкого месторождения [45].

Автоклавные эксперименты. Лабораторные автоклавные эксперименты с образцами пород проведены в автоклавном реакторе Parr Instruments объемом 500 мл, выдерживающим давление 35.0 МПа и температуру 500°С. Контрольный эксперимент проведен в СКВ при температуре 374°С и давлении 24.6 МПа в течение 1 ч в нейтральной среде азота. Эксперимент с добавлением в реакционную водную среду пропанола-1 проведен в аналогичных температурных условиях 374°С и давлении 18.3 МПа. Регулирование температуры процесса осуществляли с помощью нагревательной рубашки. Скорость нагрева составляла 11°С/мин до заданной температуры опытов. Термодинамические кривые автоклавных экспериментов представлены на рис. 1.

Для достижения состояния СКВ при температуре 374°С был проведен подбор начального давления азота и объема необходимой воды в соответствии с справочными данными базы NIST [https://webbook.nist.gov/chemistry/]. Согласно проведенному подбору, как для контрольного, так и для эксперимента с пропанолом-1 начальное давление азота составило 1 МПа, а количество загружаемой породы – 100 г. В контрольном эксперименте было добавлено 130 мл воды, а в эксперименте с пропанолом-1 – 100 мл воды и 20 мл пропанола-1.

Методы исследования образцов до и после автоклавных экспериментов. С применением таких современных методов инструментального анализа как рентгеноструктурный анализ, газовая хроматография, Rock-Eval, CHNS-анализ, SARAанализ, газовая хроматография-масс-спектрометрия (ГХ/МС), ИК-спектроскопия и ЭПР проведено комплексное исследование полученных газообраз-



Рис. 1. Термодинамические кривые автоклавных экспериментов преобразования ОВ низкопроницаемой доманиковой породы в среде СКВ и СКВ с пропанолом-1 при температуре 374°С.

ных, жидких и твердых продуктов исходных и преобразованных в автоклавных экспериментах.

Минеральный состав пород до и после экспериментов был определен методом рентгеноструктурного анализа (PCA) с использованием порошкового дифрактометра Shimadzu XRD7000S.

Состав образующихся углеводородных и неорганических газов в ходе автоклавных экспериментов был исследован методом ГХ на приборе Хроматэк-Кристалл 5000.2 с использованием компьютерной обработки данных.

Содержание общего органического углерода (C_{opr}), водорода и серы в породе до и после автоклавных экспериментов определяли на CHNSанализаторе после предварительного удаления карбонатов из исследуемого образца соляной кислотой. Пиролитическим методом Rock-Eval в системе Пиро-ГХ/МС (Frontier Lab EGA/PY-3030D, Agilent 7890B, Agilent 5977B) были определены следующие параметры: общее содержание органического углерода – ТОС; количество свободных УВ в породе – S₁ (мг УВ/г породы); количество УВ, образующихся в результате деструкции керогена – S₂ (мг УВ/г породы); температура максимального выхода УВ при деструкции керогена – T_{max} .

Экстракция сланцевой нефти из пород была проведена в аппарате Сокслета с использованием смеси органических растворителей, состоящей из хлороформа, толуола и изопропанола, взятых в равных пропорциях в течении 72 ч. Полученные образцы сланцевой нефти были разделены в соответствии с SARA-анализом на четыре фракции: насыщенные УВ, ароматические УВ, смолы и асфальтены. Осаждение асфальтенов было проведено 40-кратным количеством алифатического растворителя *н*-гексана. Оставшиеся мальтены были разделены методом жидкостной колоночной хроматографии с использованием оксида алюминия (Al₂O₃), предварительно прокаленного при 425°C. В результате из мальтенов были получены насыщенные УВ, элюированные гексаном, ароматические соединения, элюированные толуолом, и смолы, вытесненные из адсорбента смесью бензола и изопропилового спирта в равных пропорциях.

Анализ группового и индивидуального состава насыщенных и ароматических УВ осуществляли методом ГХ/МС на приборе «Thermo Fisher Scientific» с масс-селективным детектором ISQ LT Single Quadrupole на базе хроматографа «Хроматек-Кристалл 5000» с программным обеспечением Xcalibur. Образец анализировали в режиме ступенчатого повышения температуры от 100 до 300°С со скоростью 3°С/мин с последующей изотермой до конца анализа в течение 10 мин. Использовали кварцевую капиллярную колонку CR-5ms длиной 30 м и внутренним диаметром 0.25 мм с нанесенной фазой полидиметилсилоксана (0.25 мкм). Газ-носитель - гелий. Пробу исследуемого образца перед вводом разбавляли хлороформом до концентрации ~1 мг/мкл. Масс-спектры продуктов сканировали в диапазоне массовых чисел *m/z* до 500 а.е.м. После регистрации хроматограммы по полному ионному току (TIC) проводили реконструкцию молекулярно-массового распределения (ММР) различных типов соединений с использованием следующего набора характеристических ионов: *н*-алканы, изопреноиды и алкены по *m/z* 57+113, алкилтриметилбензолы по m/z 133 + 134, тритерпаны по *m/z* 191, стераны по *m/z* 217 + 259, моноароматические стероиды по *m/z* 253 в насыщенных УВ и нафталины по *m/z* 128 + 142 + 156 + 170, фенантрены по m/z 178 + 192 + 206, бензотиофены по m/z 147 + 161 + 175, дибензотиофены по m/z184 + 198 + 212 в ароматических УВ. Идентификацию соединений проводили с использованием электронной библиотеки масс-спектров NIST 02, а также литературных данных [46-48]. Относитель-

		Состав газа, отн. %													
Объект	Выход, мас. %	H_2	H_2S	CO	O_2	CO_2	CH_4	C_2H_4	C_2H_6	C_3H_8	C_3H_{10}	<i>u30</i> -C ₄ H ₁₀	$C_{4}H_{8}$ -1	$^{_{\mathcal{H}}}\text{-}\text{C}_4\text{H}_{10}$	C_4H_8-2
СКВ СКВ и пропанол-1	2.65 2.74	0.01 0.01	0.01 0.01	0.10 0.33	8.17 1.92	72.70 78.88	4.78 3.48	0.08 0.08	4.58 5.75	0.00 1.18	4.43 5.73	0.52 0.35	0.51 0.33	3.89 1.82	0.22 0.13

Таблица 1. Состав и выход газов, образовавшихся в ходе автоклавных экспериментов

ное содержание различных типов соединений в общем ионном токе проводили путем сопоставления площади пиков в их масс-хроматограммах (S_i) и суммарной площади пиков в масс-хроматограммах всех идентифицированных типов соединений (ΣS_i).

Структурно-групповой состав ароматических УВ, смол, асфальтенов и карбенов/карбоидов определяли методом ИК-Фурье спектроскопии на ИК-спектрометре Perkin Elmer Spectrum two FT-IR с приставкой UATR (Single Reflection Diamond). Образцы наносили на поверхность алмазной приставки: твердые образцы прижимали прессом для достижения максимального поглощения, жидкие образцы регистрировали без предварительной обработки. Регистрацию спектров осуществляли в диапазоне 4000–450 см⁻¹ с разрешением 4 см⁻¹. ИК-спектры поглощения сравнивались по оптической плотности в максимумах соответствующих полос поглощения, характерных для колебаний алифатических CH₃-, CH₂- и CH-структур при 1380-1465 и 2857-3957 см⁻¹; ароматических С=С-структур при 1600 см⁻¹; карбонильных групп (C=O) при 1700–1730 см⁻¹; С_{*sp*}3–О-структур в простых, сложных эфирах и спиртах в области 1050-1150 см⁻¹; сульфоксидных групп (S=O) при 1030 см⁻¹.

По полученным значениям интенсивности полос поглощения были рассчитаны спектральные параметры: А-Фактор – параметр, определяющий соотношение алифатических структур CH₂ и CH₃ к ароматическим связям C=C [49–51]; С-Фактор – показатель, представляющий собой соотношение кислородсодержащих функциональных групп к ароматическим кольцам в УВ [49]; CH₃/CH₂ – параметр длины алифатической цепи и степени разветвления алифатических фрагментов [52, 53]; ароматичность – показатель, определяющий соот-

НЕФТЕХИМИЯ том 62 № 1 2022

ношение ароматического С–Н-растяжения по сравнению с алифатическим С–Н-растяжением [54]; степень конденсации – параметр, отражающий степень ароматического замещения по сравнению с кольцевой конденсацией [55, 56] (определяется как отношение ароматического растяжения С–Н к ароматическому растяжению С=С).

Изменение парамагнитных свойств асфальтенов и карбенов/карбоидов доманиковой породы определяли методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) на спектрометре CMS8400 (АДА-НИ, 9.4 МГц) в условиях комнатной температуры.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Характеристика газовой фазы

Образование сланцевой нефти в доманиковой породе под воздействием СКВ сопровождается образованием большого количества углеводородных газов СН₄, C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_8 и неорганических газов H₂, O₂, N₂, CO и CO₂. Состав газов, образующихся при автоклавных экспериментах, представлен в табл. 1.

Выход газа в среде СКВ и пропанола-1 составляет 2.74 против 2.65% по сравнению со средой СКВ. Наибольшая доля (78.88%) приходится на диоксид углерода (CO₂). Его образование может быть следствием разложения высокомолекулярных битуминозных компонентов и керогена и разрушения минералов. В условиях автоклава генерируемый CO₂ находится в СК-состоянии. Известно [57], что СК-СО₂ при взаимодействии с горной породой, с одной стороны, растворяется в нефти, уменьшая ее вязкость и плотность, с другой – способствует увеличению порового объема керо-

Название образиа	Элементный анализ				Пиролитический анализ Rock-Eval					
пазвание образца	C _{org}	H/C _{org}	N	S	T _{max}	S ₁	S ₂	GP	PI	HI
Исходный	7.07	2.87	0.79	2.50	429	1.52	22.17	23.69	0.06	313.58
б	4.06	4.85	0.76	1.84	432	0.57	17.84	18.41	0.03	439.41
СКВ	4.08	5.44	0.77	1.95	435	1.79	1.95	3.74	0.48	47.79
б	3.12	5.50	0.74	1.46	433	0.39	2.42	2.81	0.14	77.56
СКВ и пропанол-1	4.25	4.51	0.12	1.22	447	0.96	0.30	1.26	0.76	6.06
б	3.43	4.79	0.00	1.15	438	0.13	0.25	0.38	0.34	7.29

Таблица 2. Результаты элементного и пиролитического анализа Rock-Eval образцов пород до и после автоклавных экспериментов^а

^a C_{opr} – содержание общего органического углерода в породе, мас. %; H/C_{opr} – отношение водорода к атомарному органическому углероду в породе, S₁ – количество свободных УВ в породе, мг УВ/г породы; S₂ – количество УВ, образующихся в ходе деструкции керогена, мг УВ/г породы; T_{max} – температура, при которой отмечается наибольшая интенсивность выхода УВ в пределах пика S₂; GP = S₁+S₂ – нефтегенерационный потенциал породы, мг УВ/г породы; PI = S₁/(S₁+S₂) – индекс продуктивности, мг УВ/г породы; HI = S₂/C_{opr} 100% – водородный индекс, мг УВ/г С_{орг}.

⁶ Тот же образец после экстракции тяжелой нефти.

гена, позволяя выдавить из него удерживаемую им нефть. Кроме того, СК-СО2 участвует в образовании угольной кислоты, которая эффективно растворяет карбонаты и алюмосиликаты, тем самым увеличивая проницаемость породы. Образующийся монооксид углерода (СО) в сочетании с СКВ участвует в процессе частичного окисления УВ, а также, за счет реализации реакции конверсии водяного газа по реакции $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$, участвует в процессе генерации атомарного водорода, который имеет более высокую степень активности при гидрировании углеводородов по сравнению с молекулярным водородом. Образующийся атомарный водород дополнительно увеличивает степень превращения керогена и тяжелой нефти в синтетические УВ.

Образование углеводородных газов CH₄, C₂H₄, C₂H₆, C₃H₈, *изо*-C₄H₁₀, C₄H₈-1, *н*-C₄H₁₀ и C₄H₈-2 указывают на протекание интенсивных процессов деградации, связанных с гомолитическим разрывом связей С–С по радикально-цепному механизму. Наличие низких концентраций H₂S в составе газов обоих опытов в количестве до 0.01% свидетельствует о деструкции УВ по серосодержащим связям.

Характеристика образцов пород

По данным пиролитического метода Rock-Eval, представленного в табл. 2 и рис. 2, содержание органического углерода (С_{орг}) в исходной породе составляет 7.07%; содержание свободных УВ в породе крайне низкое (S₁ = 1.52 мг/г); основная часть ОВ приходится на нерастворимый кероген и смолисто-асфальтеновые вещества (S₂ = 22.52 мг/г).

Порода обладает достаточно высоким нереализованным нефтегенерационным потенциалом (GP = 22.69 мг УВ/на г породы) при крайне низком индексе продуктивности (PI=0.06 мг УВ/г породы). Воздействие СКВ на доманиковую породу приводит к преобразованию ОВ, сходного с естественным созреванием [58]. Об этом свидетельствует увеличение температуры T_{max}, при которой происходит максимальная генерация УВ при разложении керогена породы с 429 до 435°С. Заметно снижается содержание УВ и керогена в породе (GP = S_1+S_2) с 23.69 до 3.74 мг/г вследствие интенсивной деструкции керогена (S₂) с 22.17 до 1.95 мг/г. Это находит свое отражение в снижении водородного индекса HI с 313.58 до 47.79. При этом заметно возрастает индекс продуктивности данной породы (PI) с 0.06 до 0.48 мг/г [44, 59].

Добавление пропанола-1 в количестве 20 мл в реакционную среду СКВ приводит к более интенсивной деструкции керогена с образованием УВ, о чем свидетельствуют еще большее увеличение значений параметра РІ и $T_{\rm max}$ до 0.76 мг/г и 447°С, соответственно, при снижении значений параметра S₂, GP и HI до 0.30, 1.26 и 6.06 мг/г, соответственно. Процессы разложения OB в среде СКВ, так и в СКВ с добавкой пропанола-1 находят свое отражение в снижении содержания в породе $C_{\rm opr}$ с 7.07 до 4.08



Рис. 2. Кривые пиролитического анализа Rock-Eval образцов пород до и после автоклавных экспериментов (а) и их экстракции (б).

и 4.25%, соответственно [59]. Особенно заметно это снижение после экстракции из низкопроницаемой доманиковой породы углеводородов. Атомное соотношение Н/Сорг в образцах после автоклавных экспериментов выше, чем в исходной породе (5.44 и 4.51 против 2.87%). Это можно объяснить облагораживанием состава высокоуглеродистых компонентов ОВ в легкие углеводороды [60]. Кроме этого СКВ приводит к протеканию процессов деазотирования, подтверждаемых сниженными значениями азота от 0.79 (исходная порода) до 0.77 и 0.12% (образцы породы после автоклавных экспериментов). Установлено протекание процессов десульфуриазции, подтверждаемые снижением содержания серы в образцах пород с 2.50 до 1.95 и 1.22 в экспериментах в СКВ и СКВ и пропанола-1, соответственно.

После экстракции исходной породы содержание С_{орг} в опыте с СКВ снижается до 4.06%, что свидетельствует о достаточно высоком содержании органики в породе. После автоклавных опытов экстрагированные образцы пород содержат C_{opr} 3.12 и 3.43%, что свидетельствует о том, что, несмотря на то, что разложение керогена в ходе автоклавных экспериментов в среде СКВ происходит достаточно эффективно, часть керогена не разрушается, как и часть углеводородов остается, по-видимому, в порах низкопроницаемой доманиковой породы.

Характеристика состава сланцевой нефти

Групповой состав образцов сланцевой нефти доманиковой породы до и после автоклавных экспериментов представлен в табл. 3.

Воздействие на доманиковую породу СКВ при температуре 374°С приводит к деструкции не только части керогена и высокоуглеродистых компонентов нефти (по данным пиролитического анализа Rock-Eval), но и ароматических УВ и смол, на что указывает снижение их содержания в группо-

TT # 3	T		_	-		J 1					
	- 1 -	NUTHODOU	COCTOR OF	nanton	CHAINEDO	ILACTI	I IO I		ODTOL/DODIU IV	OVCIDE	NUMBER
таулица э	. 1	DVIIIUDUN	COULAD OU	Dashob	Слапцеров	1 HCWI	1 <u>4</u> 0 1	и после	артокларных	JACHU	UNIMERIUD
		- /					P 1 -				

Former	Образец					
i pyina	исходный	СКВ	СКВ и пропанол-1			
Насыщенные УВ, мас. %	14.81	33.91	8.82			
Ароматические УВ, мас. %	19.17	14.33	30.08			
Смолы, мас. %	37.00	13.49	36.83			
Асфальтены, мас. %	29.02	23.78	24.27			
Карбены/карбоиды, мас. %	_	14.49	_			

	Содержание, отн. %.					
Соединения (характеристические ионы)	ионы) Содержание, отн. %. исходный СКВ СКВ и пропан +113) 72.03 85.71 95.68 +134) 17.24 11.99 0.00 5.04 1.51 3.11 /z 253) 4.90 0.54 0.87 0.79 0.25 0.34	СКВ и пропанол-1				
<i>н</i> -Алканы и изопреноиды (<i>m/z</i> 57+113)	72.03	85.71	95.68			
Алкилтриметилбензолы (<i>m/z</i> 133+134)	17.24	11.99	0.00			
Тритерпаны (<i>m/z</i> 191)	5.04	1.51	3.11			
Моноароматические стероиды (<i>m/z</i> 253)	4.90	0.54	0.87			
Стераны (<i>m/z</i> 217+218+259)	0.79	0.25	0.34			

Таблица 4. Относительное количество различных типов соединений в насыщенных фракциях до и после автоклавных экспериментов, %

вом составе сланцевой нефти с 19.17 до 14.33 и с 37.00 до 13.49%, соответственно. Содержание насыщенных УВ после воздействия на породу СКВ увеличивается в 2.2 раза по сравнению с исходным образцом сланцевой нефти с 14.81 до 33.91%. В данных условиях интенсивно образуются нерастворимые вещества типа карбенов/карбоидов [61–63] в количестве 14.49% – продукты разложения керогена.

СКВ в смеси с пропанолом-1 способствует более полному извлечению из породы высокомолекулярных нефтяных компонентов. Сланцевая нефть породы после эксперимента с пропанолом-1 отличается высоким содержанием ароматических УВ и смол. По сравнению с экспериментом в СКВ содержание ароматических УВ увеличивается более, чем в два раза, с 14.33 до 30.08%, а смол почти в три раза, с 13.49 до 36.83%. Вероятно, часть фрагментов разложения керогена преобразуются в смолы и ароматические соединения. При этом содержание насыщенных углеводородов невысокое и составляет 8.82%. Содержание асфальтенов, по сравнению с исходной породой снижается с 29.02 до 24.27%. Высокоуглеродистые вещества типа карбенов/карбоидов в экстракте отсутствуют. Можно полагать, что в данном эксперименте пропанол-1 проявляет себя не только как растворитель, но и как донор протонов водорода, который предотвращает рекомбинацию радикалов, образующихся в процессе разложения и деструкции керогена, ведущих к образованию карбенов/карбоидов [37-39].

Углеводородный состав насыщенных и ароматических фракций

В табл. 4 приведены данные по относительному содержанию различных типов соединений в общем ионном токе насыщенных фракций, рассчитанное из отношения общей площади их пиков на масс-хроматограммах к сумме площадей пиков для всех идентифицированных соединений.

Установлено, что н-алканы и изопреноидные алканы являются основными компонентами насыщенной фракции исходного образца и составляют 72.03%. Важно обратить внимание на наличие в насыщенных фракциях алкилтриметилбензолов (*m/z* 133+134) и моноароматических стероидов (*m/z* 253) – ароматических соединений, отличающиеся наличием алкильных цепей изопреноидного строения. Из-за наличия длинных алкильных заместителей у ароматического бензольного кольца алкилтриметилбензолы и моноароматические стероиды в процессе проведения SARA-анализа концентрируются в насыщенных фракциях. Алкилтриметилбензолы содержатся в количестве 17.24%, содержание тритерпанов, моноароматических стероидов и стеранов составляет 5.04, 4.90 и 0.79%, соответственно. Воздействие на породу СКВ приводит к увеличению содержания н-алканов и изопреноидов до 85.71% и снижению содержания алкилтриметибензолов, стеранов, тритерпанов и моноароматических стероидов, вероятно, из-за их деструкции. В эксперименте с пропанолом-1 наблюдается полная деструкция алкилтриметилбензолов, а также небольшое снижение содержания стеранов, тритерапанов и моноароатических стероидов.

На рис. 3 представлены хроматограммы по общему ионному току (TIC) насыщенных фракций до и после автоклавных экспериментов.

В исходной насыщенной фракции содержатся нормальные и изопреноидные алканы с числом атомов углерода в молекуле от 11 до 28, а также гопаны с числом атомов углерода в молекуле от



Рис. 3. Хроматограммы насыщенных фракций до и после автоклавных экспериментов по общему ионному току TIC: (a) – исходный; (б) – СКВ; (в) – СКВ и пропанол-1. Число атомов углерода в молекуле обозначается индексом n: в *н*-алканах – C_n , в изопреноидных алканах – *изо*- C_n . Пристан – Pr, фитан – Ph.



Рис. 4. Геохимические показатели доманиковой породы до и после автоклавных экспериментов, рассчитанные по хроматограммам по общему ионному току насыщенных фракций. СРІ for $C_{11}-C_{21}$: *н*- $(C_{11}+C_{13}+C_{15}+C_{17}+C_{21})/$ *н*- $(C_{12}+C_{14}+C_{16}+C_{16}+C_{18}+C_{20}+C_{22})$, K =*н* $-<math>(C_{21}+C_{23}+C_{25}+C_{27})/$ *н*- $(C_{22}+C_{24}+C_{26}+C_{28})$.

29 до 36. Воздействие на породу СКВ приводит к увеличению интенсивности пиков, соответствующих низкомолекулярным алканам ряда С11-С17. Это свидетельствует об активном деалкилировании ароматических колец керогена и высокоуглеродистых веществ нефти с образованием н-алканов ряда С11-С17 под воздействием СКВ. Насыщенная фракция, выделенная из породы после воздействия на нее СКВ с добавкой пропанола-1, отличается от исходной и преобразованной в СКВ наличием высоких концентраций н-алканов широкого молекулярно-массового диапазона с числом атомов в молекуле от 16 до 27. Подтверждая ранее приведенные выводы, добавка пропанола-1 эффективно извлекает тяжелые компоненты ОВ, в том числе *н*-алканы ряда С₁₇-С₂₇.

На основании хроматограмм по общему ионному току были рассчитаны геохимические коэффициенты, представленные на рис. 4.

Слабая степень преобразованности исходного OB отражается в превалировании высокомолекулярных *н*-алканов с нечетным числом атомов углерода в молекуле: C_{21} , C_{23} , C_{25} и C_{27} над компонентами с четным числом атомов углерода – C_{22} , C_{24} , C_{26} и C_{28} (коэффициент нечетности К). После проведения автоклавных экспериментов увеличивается термическая зрелость OB, о чем свидетельствует

снижение значения коэффициента нечетности К от 1.32 до 1.02 в СКВ и до 1.19 в опыте с пропанолом-1. Другие широко используемые коэффициенты также претерпевают определенные изменения: в опыте с СКВ снижается отношение пристан/фитан (Pr/Ph) с 1.02 до 0.78 и Pr/н-С₁₇ с 1.27 до 0.65, вероятно, из-за протекания процессов деградации пристана. При этом происходит образование фитана, о чем свидетельствует рост значения показателя Ph/н-C₁₈ с 0.67 до 2.15. Еще большее увеличение содеражания фитана характерно для опыта с добавкой пропанола-1: значение параметра Ph/н-C₁₈ увеличивается с 0.67 до 2.21. Это согласуется с утверждением в работах [64, 65] об образовании фитана при самом раннем созревании ОВ. Образование низкомолекулярных н-алканов и уменьшение доли длинноцепочечных *н*-алканов С₂₃-С₃₁ в СКВ подтверждается увеличением значений параметров <u></u>*Ун*-(C₁₃-C₁₅)/<u></u>*Ун*-(C₂₅-C₂₇) и <u></u>*Ун*-(C₁₂-C₂₁)/ ∑н-(C₂₂-С₃₀). Добавление пропанола-1 в реакционную среду, напротив опыту в СКВ, приводит к увеличению содержания высокомолекулярных *н*-алканов ряда С₂₂-С₃₀, на что указывает снижение значений вышеуказанных показателей.

В табл. 5 приведены данные по относительному содержанию УВ и серосодержащих соединений в ароматических фракциях до и после автоклавных

	Содержание, отн. %					
Соединения (характеристические ионы)	исходный	СКВ	СКВ и пропанол-1			
Алкилтриметилбензолы (<i>m/z</i> 133 + 134)	1.98	0.00	1.93			
Нафталины (<i>m</i> / <i>z</i> 128 + 142 + 156 + 170 + 184)	24.00	19.11	19.56			
Фенантрены (m/z 178 + 192 + 206)	4.77	15.10	13.25			
Бензотиофены (<i>m</i> / <i>z</i> 147 + 161 + 175)	59.41	38.57	41.31			
Дибензотиофены (<i>m</i> / <i>z</i> 184 + 198 + 212)	9.84	27.23	23.95			

Таблица 5. Относительное количество различных типов соединений в ароматических фракциях до и после автоклавных экспериментов, %

экспериментов, рассчитанное из отношения общей площади их пиков к сумме площадей пиков для всех идентифицированных соединений.

В указанном количестве соединения в исходном образце расположены в следующем порядке: бензотиофены > нафталины > дибензотиофены > фенанатрены > алкилтриметилбензолы. Эта тенденция в образце, преобразованном в среде СКВ, изменяется в сторону уменьшения содержание нафталинов от 24.00 до 19.11% и бензотиофенов от 59.41 до 38.57% и увеличения содержания дибензотиофенов с 9.84 до 27.23% и фенантренов от 4.77 до 15.10%. Воздействие на породу СКВ в смеси с пропанолом-1 не влияет на содержание алкилтриметилбензолов, однако, как в первом автоклавном эксперименте, приводит к увеличению содержания фенантренов (с 4.77 до 13.25%) и дибензотиофенов (с 9.84 до 23.95%), а также снижению доли бензотиофенов (с 59.41 до 41.31%) и нафталинов (с 24.00 до 19.56%).

Масс-хроматограммы и данные ММР ароматических УВ по характеристическим для нафталинов ионам m/z 128 + 142 + 156 + 170 и для фенантренов – m/z 178 + 192 + 206 представлены на рис. 5.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что в исходном образце среди бициклических УВ максимальное содержание характерно для нафталинов с двумя атомами углерода в алкильных заместителях (C_1 –N) ~ 38.2 отн.%. Соотношение гомологов в продукте преобразования ОВ доманиковой породы в СКВ перераспределяется следующим образом: доля метил- и этилнафталинов (C_1 –N и C_2 –N) уменьшается, а доля нафталинов с тремя атомами углерода в алкильных заместителях (C_3 –N) увеличивается по сравнению с исходным

НЕФТЕХИМИЯ том 62 № 1 2022

образцом. Насыщенная фракция, выделенная из породы после преобразования в среде СКВ с добавкой пропанол-1, отличается от исходной увеличением доли лишь этилнафталинов C₂–N.

В исходной ароматической фракции среди фенантренов (рис. 5б) преобладают фенантрены с числом атомов в алкильных заместителях 2 и 3. Жидкие продукты деструкции ОВ доманиковой породы в СКВ отличаются от исходного образца увеличением доли фенантрена (Р), антрацена (А), 3-, 9-, 1-метилфенантренов (С1-Р) и появлением пиков, соответствующих 2-метилфенантенов (2-МР). Содержание диметилфенантренов (С2-Р) в продуктах экспериментов снижается, вероятно, из-за протекания процессов их деструкции. С учетом того, что общее содержание фенантренов в составе преобразованных ароматических фракций увеличивается с 4.77 до 15.10% в СКВ и до 13.25% в СКВ с добавлением пропанола-1 (по данным табл. 5) можно сделать вывод о том, что деструкция ОВ, включая кероген, сопровождается отрывом ароматических фрагментов с 3 бензольными кольцами от высокомолекулярных компонентов и накоплением новообразованных структур в преобразованных ароматических фракциях.

Сераорганические компоненты ароматических фракций до и после автоклавных экспериментов преимущественно представлены бензотиофенами (ВТ) и дибензотиофенами (DBT), идентифицируемыми по масс-хроматограммам на рис. 6. В исходном образце преобладают ди- и трибензотифены, содержание которых среди всех бензотифоенов составляет 31.5 и 45.4%, соответственно. Масс-хроматограмма преобразованной в СКВ ароматической фракции по m/z 147 + 161 + 175 отличается



Рис. 5. Масс-хроматограммы и данные ММР: (a) – нафталинов по m/z 128+142+156+170; (б) – фенантренов по m/z 178+192+206 ароматических фракций до и после автоклавных экспериментов. Н – нафталин, C₁–C₄-H – производные нафталина с числом атомов в алкильных заместителях от 1 до 4; Φ – фенантрен, A – антрацен, C₁–C₃- Φ – производные фенантрена с числом атомов в алкильных заместителях от 1 до 3.

от исходной увеличением доли метилбензотифенов (С1-ВТ) с 1.36 до 21.14% и значительным снижением доли ди-, три- и тетраметилбензотифенов (С2-ВТ, С3-ВТ и С4-ВТ). Аналогичная тенденция прослеживается в составе преобразованных продуктов в среде СКВ и пропанола-1: содержание С₁-ВТ увеличивается с 1.36 до 17.67%, а содержание C₃-BT и C₄-BT снижается до 26.88 и 15.18%, соответственно. При этом в составе ароматической фракции данного эксперимента увеличивается содержание C2-BT с 31.50 до 40.27%. Среди дибензотифенов исходной ароматической фракции преобладают диметилдибензотиофены (С₂-DBT), содержание которых составляют 54.26%. ММР дибензотиофенов образца после воздействия СКВ отличается от данных исходного образца увеличением доли дибензотиофена (DBT) с 8.36 до 15.34%, а также его более высокомолекулярных гомологов триметилдибензотифоенов (C3-DBT) с 12.49 до 55.71%. ММР дибензотиофенов ароматической фракции после воздействия пропанола-1 в среде СКВ близко к данным исходного образца и отличается лишь небольшим увеличением доли С2- и C₃-DBT.

Структурно-групповой состав ароматических фракций, смол, асфальтенов и карбенов/карбоидов

Методом ИК-Фурье спектроскопии оценивали превращения структурных и функциональных групп соединений, входящих в состав ароматических фракций, а также смол, асфальтенов и карбенов/карбоидов в экспериментах в среде СКВ и СКВ с добавкой пропанола-1. Полученные ИК-спектры представлены на рис. 7 и 8.

В спектрах ароматических фракций, смол и асфальтенов заметны интенсивные полосы поглощения (п.п.) колебаний алкильных заместителей и ароматических связей. К валентным колебаниям алкильных заместителей относятся п.п. при 1380– 1465 и 2925–2957 см⁻¹, соответствующие CH₂- и CH₃-связям, а к колебаниям ароматических связей C=C и C–H-сигналы п.п. 1600 и 650–900 см⁻¹, соответственно. Воздействие на породу СКВ приводит к снижению содержания алкильных CH₃- и CH₂- групп в ароматических фракциях, смолах и асфальтенах, идентифицируемые по снижению интенсивности сигналов п.п. при 2957, 2925 и

НЕФТЕХИМИЯ том 62 № 1 2022

1383 см⁻¹. СКВ влияет и на изменение степени ароматичности ароматической фракции, смол и асфальтенов: интенсивность пиков, соответствующих валентным колебаниям ароматических С=С-связей (1630–1600 см⁻¹) заметно снижается. Для спектров этих продуктов также характерно увеличение интенсивности ароматического триплета в области 900-730 см⁻¹, что свидетельствует о протекании процессов с образованием конденсированных структур. В преобразованных в СКВ смолах и асфальтенах установлено снижение содержания сульфоксидных S=O-структур (1030 см⁻¹). В спектрах карбенов/карбоидов (рис. 8), образованных в СКВ, выделяются два пика, один из которых соответствует валентным колебаниям гидроксильной группы О-Н (3342 см⁻¹), второй – ароматических С=С-связей (1600 см⁻¹). Увеличение содержания гидроксильных О-Н-групп зафиксировано и в составе преобразованных в СКВ асфальтенов.

Образование гидроксильных групп в составе продуктов автоклавных экспериментов после воздействия СКВ может быть обусловлено рядом причин. Во-первых, в составе керогена содержится значительное количество кислорода [66, 67], в частности, в керогенах доманиковых пород Среднего Поволжья углеродно-кислородные связи выявлены как доминирующие [68] и представлены моносахаридными звеньями н-алкильных цепей, замещенные спиртовыми, кето- и альдегидными группами [69], а также длинноцепочечными карбоновыми кислотами ряда С19-С32 [70]. Поэтому в процессах разложения структуры керогена в среде СКВ может высвобождаться как свободный кислород, так и кислородсодержащие фрагменты, которые могут присутствовать в составе высокоуглеродистых веществ, а также в легких фракциях в виде кислородсодержащих соединений. Во-вторых, гидролиз многих органических соединений, подвергающихся воздействию среды СКВ, следует полярному или гетеролитическому нуклеофильному механизму замещения [71-73]. В результате диссоциации воды $2H_2O \rightarrow H_3O^+ + OH^-$ может протекать протонная катализируемая ионная реакция, параллельная свободнорадикальному пиролизу. Вода инициирует реакцию и обеспечивает кислород и водород, необходимый для образования спиртовых и фенольных соединений [74].



Рис. 6. Масс-хроматограммы и данные ММР: (a) – бензотифенов по *m/z* 147 + 161 + 175; (б) – дибензотиофенов по *m/z* 184 + 198 + 212 ароматических фракций до и после автоклавных экспериментов. ДБТ – дибензотиофен, C₁–C₃-ДБТ и C₁–C₄-БТ – производные дибензотиофена и бензотиофена с числом атомов в алкильных заместителях от 1до 4 соответственно.



Рис. 7. ИК-спектры ароматических углеводородов (а) и смол (б) до и после автоклавных экспериментов.

После экспериментов в реакционной среде СКВ с добавлением пропанола-1 структура смол и асфальтенов отличается от исходных образцов и образцов после воздействия СКВ увеличением алифатических СН₃- и СН₂-структур (2957, 2925 и 1383 см⁻¹), а также окисленных карбонильных С=Ои сульфоксидных S=O-структур, идентифицируемые по п.п. 1700–1730 и 1030 см⁻¹, соответственно. В этих условиях в структуре смол и асфальтенов, так же, как и после воздействия на породу СКВ, установлено увеличение O–H-структур (3342 см⁻¹).

НЕФТЕХИМИЯ том 62 № 1 2022

По полученным значениям интенсивности полос поглощения были рассчитаны спектральные параметры [49–51, 54]: А-Фактор, С-Фактор, СН₃/СН₂, Ароматичность и Степень конденсации. Значения спектральных параметров представлены на рис. 9.

Воздействие на породу СКВ приводит к увеличению значения параметра CH₃/CH₂ и уменьшению показателя Ароматичности для ароматической фракции, смол и асфальтенов, что свидетельствует об интенсивном отрыве алкильных замести-



Рис. 8. ИК-спектры асфальтенов и карбенов/карбоидов до и после автоклавных экспериментов.



Рис. 9. Спектральные параметры, характеризующие структурные изменения в составе компонентов сланцевой нефти до и после автоклавных экспериментов $CH_3/CH_2 = I (2957 \text{ cm}^{-1})/I (2925 \text{ cm}^{-1}); A-\Phi a \text{ ктор} = I (2857 \text{ cm}^{-1} + 2925 \text{ cm}^{-1})/I (2857 \text{ cm}^{-1} + 2925 \text{ cm}^{-1} + 1630 \text{ cm}^{-1}); C-\Phi a \text{ ктор} = I (1710 \text{ cm}^{-1})/I (1710 \text{ cm}^{-1} + 1630 \text{ cm}^{-1}); Apomatu + 1 (3050 \text{ cm}^{-1})/I (2897 \text{ cm}^{-1}); C-P a \text{ ктор} = I (2057 \text{ cm}^{-1} + 1630 \text{ cm}^{-1}); C-P a \text{ ктор} = I (1710 \text{ cm}^{-1})/I (1710 \text{ cm}^{-1} + 1630 \text{ cm}^{-1}); C-P a \text{ ктор} = I (2057 \text{ cm}^{-1} + 1630 \text{ cm}^{-1}); C-P a \text{ ктор} = I (1710 \text{ cm}^{-1})/I (1710 \text{ cm}^{-1} + 1630 \text{ cm}^{-1}); C-P a \text{ ктор} = I (1710 \text{ cm}^{-1} + 1630 \text{ cm}^{-1}); Apomatu + 1 (3050 \text{ cm}^{-1})/I (1610 \text{ cm}^{-1}).$

телей в ходе автоклавного эксперимента. Стоит отметитесь, что образованные в среде СКВ карбены/карбоиды отличаются очень низкой степенью разветвления, поскольку значение параметра CH_3/CH_2 довольно высокое и составляет 0.98. Значение параметра соотношения алифатических структур CH_2 и CH_3 к ароматическим связям C=C(A-Фактор) для смол и асфальтенов снижается, а для ароматической фракции немного возрастает. Это говорит о том, что деалкилирование смолисто-асфальтеновых веществ сопровождается переходом части разветвленных продуктов преобразования в ароматическую фракцию.

В реакционной среде СКВ с добавлением пропанола-1 отмечена та же закономерность, но в меньшей степени. Отношение интенсивности полосы поглощения кислородсодержащих функциональных групп к ароматическим кольцам в углеводородах, соответствующее показателю С-Фактор, для преобразованных в СКВ образцов ароматической фракции и смол возрастает, а асфальтенов снижается. После воздействия пропонола-1 в среде СКВ на породу отмечается обратная закономерность: значение С-Фактор для ароматической фракции и асфальтенов возрастает, для смол снижается. Степень конденсации, отражающая степень ароматического замещения по сравнению с кольцевой конденсацией, для преобразованных смол снижается с минимумом для эксперимента с добавкой пропанола-1, а для преобразованных ароматических фракций и асфальтенов, напротив, увеличивается.

Парамагнитные и структурные свойства смол, асфальтенов и карбенов/карбоидов

Особенности преобразования компонентов доманиковой породы в среде СКВ и СКВ с добавкой пропанола-1 находят свое отражение в ЭПР-спектрах смол (рис. 10), асфальтенов и карбенов/карбоидов, отличающихся друг от друга интенсивностью сигналов, полученных от соединений четырехвалентного ванадия (V^{4+}) и свободных радикалов (R^*).

В составе всех смол концентрация свободных углеродных радикалов (R*) и четырехвалентного ванадия (VO²⁺) заметно ниже, чем в асфальтенах. Воздействие на доманиковую породу СКВ приводит к значительной деструкции ванадилпорфири-

НЕФТЕХИМИЯ том 62 № 1 2022

новых комплексов как в смолах, так и асфальтенах. Несмотря на то, что содержание свободных радикалов в составе асфальтенов после эксперимента в СКВ снижается по сравнению с исходным образцом, наблюдается образование высокоуглеродистых веществ типа карбенов/карбоидов, в составе которых также присутствуют высокие концентрации свободных радикалов. Это говорит о том, что в среде СКВ недостаточно протонов водорода, которые могли бы предотвратить реакции поликонденсации и полимеризации.

Смолы после эксперимента в среде СКВ с добавлением пропанола-1 отличаются от исходных и преобразованных в СКВ максимальным снижением концентрации ванадилпорфиринов, а также свободных радикалов. Аналогичная тенденция снижения содержания свободных радикалов наблюдается и в составе асфальтенов данного эксперимента. Полученные результаты ЭПР-анализа подтверждают ранее приведенные выводы о то, что пропанол-1 проявляет себя не только как растворитель, но и предотвращает рекомбинацию радикалов, образующихся в процессе разложения и деструкции керогена.

Кроме данных об изменении концентрации свободных радикалов и ванадильных комплексов, установлены особенности ЭПР-спектров смол после проведенных автоклавных экспериментов: наблюдается появление на линии ванадила суперсверхтонкого спектра расщепления от ядер азота ¹⁴N (рис. 10б). Количество наблюдаемых линий и расстояние между ними (0.28 мТл) очень близко к виду суперсверхтонкого спектра от четырех эквивалентных атомов азота ^{14}N (I = 1), представленного в работе [75]. Такая особенность спектра указывает на наличие иона ванадила в порфириновом кольце моноциклоалкилпорфиринов, имеющих массу на 2 единицы меньше алкилпорфиринов, которые составляют основную массу порфиринов в нефти [75]. В ранее проведенной работе [44] была установлена такая же закономерность в асфальтенах, выделенных из образца опыта в СКВ при 420°С. Появление новых ванадилпорфириновых структур в смолах свидетельствует о возможных преобразованиях алкилпорфиринов в моноциклоалкилпорфирины путем деалкилирования, деметаллизации и гидрогенизации.



Рис. 10. ЭПР-параметры свободных радикалов R^* и ванадила в структуре порфирина VO^{2+} (а, в) и ЭПР кривые (б, г) смол, асфальтенов и карбенов/карбоидов до и после автоклавных экспериментов.

Характеристика минерального состава образцов пород

Результаты рентгеноструктурного анализа образцов доманиковой породы до и после автоклавных экспериментов представлены на рис. 11.

Образец исходной породы характеризуется следующим минеральным составом: 43% кварца, 19% кальцита, 19% микроклина, 12% слюды и 6% доломита [34]. Установлено, что СКВ вымывает легкорастворимые соли из сланцевых пород и, как следствие, приводит к расслоению глинистых минералов, ранее «объединенных» такими солями [57]. Это отражается в изменении содержания глинистых минералов после автоклавных экспериментов, в частности, зафиксированы превращения в структуре слюды в проведенных экспериментах, вследствие выделения из нее отдельной фазы монтмориллонита [45]. Установлено, что переход слюды в смешанный слой слюда-монтмориллонит является промежуточной формой в превращении слюды в каолинит [76]. Резкое изменение механического состояния глинистых минералов приводит к растрескиванию и расслоению плотных пород. Это может обеспечить дополнительные пути фильтрации флюидов внутри пласта и способствовать увеличению проницаемости пласта и формированию в нем объемной и интегрированной флюидопроводящей системы [57].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментальное исследование по определению влияния пропанола-1 на характер преобразо-



Рис. 11. Минеральный состав образцов доманиковой породы до и после автоклавных экспериментов.

вания ОВ доманиковой породы Ромашкинского месторождения в реакционной среде СКВ показало следующие результаты.

1. В среде СКВ интенсивные процессы деструкции керогена и смолисто-асфальтеновых веществ, приводят к увеличению более, чем в 2 раза насыщенных и ароматических углеводородов в составе извлекаемой из породы сланцевой нефти, а также к образованию высокоуглеродистых веществ типа карбенов/карбоидов в количестве 14.49%, свидетельствующих о недостатке в системе протонов водорода, предотвращающих реакции рекомбинации и поликонденсации.

2. Добавление пропанола-1 в реакционную среду СКВ приводит к более интенсивным процессам разложения керогена и более полному извлечению из породы высокомолекулярных битуминозных компонентов, что подтверждается результатами анализа Rock-Eval. Карбены/карбоиды в продуктах опыта отсутствуют. Установлено, что часть фрагментов разложения керогена концентрируется в составе ароматической фракции и смол, содержание которых в составе сланцевой нефти увеличивается более чем в два раза. В составе преобразованной сланцевой нефти установлено увеличение содержания высокомолекулярных н-алканов состава С₁₇-С₂₇, фенантренов и дибензотиофенов. В составе газовой фазы 78.8% приходится на СО₂, который, по-видимому, способствует извлечению высокомолекулярных компонентов нефти из слабопроницаемой доманиковой породы. Образование углеводородных газов CH₄, C₂H₄, C₂H₆, C₃H₈,

НЕФТЕХИМИЯ том 62 № 1 2022

изо- C_4H_{10} , C_4H_8 -1, h- C_4H_{10} и C_4H_8 -2 указывают на протекание интенсивных процессов деградации, связанных с гомолитическим разрывом связей С–С по радикально-цепному механизму. В среде СКВ с пропанолом-1 структура ароматических УВв, смол и асфальтенов становится более конденсированной, уменьшается содержание в них алифатических фрагментов и сульфоксидных S=O-групп, что указывает на протекание реакций дегидрирования с отрывом длинных алкильных заместителей по гетероатомным связям. Снижение концентрации свободных радикалов в смолах и асфальтенах указывает на то, что пропанол-1 проявляет себя не только как растворитель, но и как донор протонов водорода в протекающих процессах разложения керогена.

3. Структурирование смол и асфальтенов приводит к удалению металлов из структуры порфириновых молекул и снижению их парамагнитных свойств. В структуре смол как после контрольного, так и модельного эксперимента выявлено расщепление на линии ванадильного комплекса суперсверхтонкого спектра от ядер азота ¹⁴N, что свидетельствует о вероятных преобразованиях алкилпорфиринов в моноциклоалкилпорфирины в процессах деалкилирования, деметаллизации и гидрогенизации.

4. В минеральном составе доманиковой породы после проведенных автоклавных экспериментов, зафиксированы превращения в структуре слюды вследствие выделения из нее отдельной фазы монтмориллонита. Результаты исследования могут быть использованы при создании внутрипластовых технологий генерации синтетических углеводородов из твердого органического вещества - керогена и битуминозной нефти и извлечения молекулярно-модифицированных нефтей из нефте-керогенсодержащих доманиковых отложений.

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-35-90112. Обсуждение значений геохимических параметров выполнено Г. П. Каюковой в рамках государственного задания Института органической и физической химии им. Арбузова ФНЦ «Казанский научный центр» РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Насырова Зухра Рамисовна – аспирант, м.н.с., Институт геологии и нефтегазовых технологий, Казанский Федеральный университет, e-mail: nzr95@yandex.ru, ORCID: https://orcid.org/0000-0002-1110-9752

Каюкова Галина Петровна – д.х.н., ведущий научный сотрудник, Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН, e-mail: kayukova@iopc.ru, ORCID: https://orcid. org/0000-0002-5707-7370

Вахин Алексей Владимирович – к.тех.н., ведущий научный сотрудник, Институт геологии и нефтегазовых технологий, Казанский Федеральный университет, e-mail: vahin-a_v@mail.ru, ORCID: https://orcid.org/0000-0002-5168-7063

Шмелева Эльвира Ильгизовна – аспирант, м.н.с., Институт геологии и нефтегазовых технологий, Казанский Федеральный университет, e-mail: el_ga92@mail.ru, ORCID: https://orcid.org/0000-0001-8078-933

Мухамедьярова Алия Наильевна – инженер-исследователь, Институт геологии и нефтегазовых технологий, Казанский Федеральный университет, e-mail: anm03@list.ru, ORCID: http://orcid.org/0000-0002-3366-1978 Хасанова Наиля Мидхатовна – к.физ.-мат.н., н.с., Институт геологии и нефтегазовых технологий, Казанский Федеральный университет, e-mail: nkhasano@yandex.ru, ORCID: https://orcid.org/0000-0002-6342-9694

Нургалиев Данис Карлович – д.геол.-минер.н., проректор по научной деятельности, директор Института геологии и нефтегазовых технологий, Казанский Федеральный университет, e-mail: Danis. Nourgaliev@kpfu.ru, ORCID: http://orcid.org/0000-0003-4269-096

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Zou C., Zhai G., Zhang G., Wang H., Zhang G., Li J., Wang Z., Wen Z., Ma F., Liang Y., Yang Z., Li X., Liang K. Formation, distribution, potential and prediction of global conventional and unconventional hydrocarbon resources // Petrol. Exploration and Development. V. 42. 2015. № 1. P. 14–28. https://doi.org/10.1016/ S1876-3804(15)60002-7
- Chengzao J., Zheng M., Zhang Y. Unconventional hydrocarbon resources in China and the prospect of exploration and development // Petrol. Exploration and Development. V. 39. 2012. № 2. P. 139–146. https://doi. org/10.1016/S1876-3804(12)60026-3
- 3. Zou C.N., Zhu R.K., Wu S.T., Yang Z., Tao S.Z., Y uan X.J., Hou L.H., Yang H., Xu C.C., Li D.H. Types, characteristics, genesis and prospects of conventional and unconventional hydrocarbon accumulations: taking tight oil and tight gas in China as an instance // Acta Petrol. Sinica. V. 33. 2012. № 2. P. 173–187.
- Liu Z., Meng Q., Dong Q., Zhu J., Guo W., Ye S., Liu R., Jia J. Characteristics and resource potential of oil shale in China // Oil Shale. 2017. V. 34. № 1. P. 15–41. https:// doi.org/10.3176/oil.2017.1.02
- 5. US Energy Information Administration. Technically Recoverable Shale Oil and Shale Gas Resources: An Assessment of 137 Shale Formations in 41 Countries Outside the United States: Washington, DC. 2013. № June. P. 76.
- World Energy Council. World Energy Resources. 2016. 1028 p.
- World Energy Council. Survey of Energy Resources. 2010. 618 p.
- Гордадзе Г.Н., Тихомиров В.И. Об источниках нефтей на северо-востоке Татарстана // Нефтехимия. Т. 47. 2007. № 6. С. 422–431 [Gordadze G.N., Tikhomirov V.I. On the oil sources in the northeast of Tatarstan // Petrol. Chemisry. V. 47. 2007. № 6. Р. 389–398. https://doi. org/10.1134/S0965544107060023].

- Бурдельная Н.С., Бушнев Д.А. Фрагмент химической структуры II и II-S типов керогена верхнеюрских и верхнедевонских отложений Восточно-Европейской платформы // Геохимия. Т. 5. 2010. С. 525–537.
- 10. Муслимов Р.Х. Углубленное изучение кристаллического фундамента осадочных бассейнов – веление времени. Т. 21. 2019. № 24. С. 55–62. https://doi. org/10.18599/grs.2019.4.55-62
- Khisamov R.S., Bazarevskaya V.G., Tarasova T.I., Badurtdinova N.A., Gibadullina O.G. Hydrocarbon potential of Domanic pay zones of Volga-Ural oil-andgas basin // Neftyanoe Khozyaystvo – Oil Industry. 2017. № 6. P. 10–14. https://doi.org/10.24887/0028-2448-2017-6-10-14
- Stoupakova A.V., Kalmykov G.A., Korobova N.I., Fadeeva N.P., Gatovskii Y.A., Suslova A.A., Sautkin R.S., Pronina N.V., M.A. B., Zavyalova A.P., Chupakhina V.V., Petrakova N.N., Miftahova A.A. Domanic deposits of the Volga-Ural basin – types of section, formation conditions and prospects of oil and gas potential // Georesursy. 2017. P. 112–124.
- Остроухов С.Б., Плотникова И.Н., Носова Ф.Ф., Пронин Н.В., Газизов И.Г., Ахманова Т.П. К вопросу о миграционных битумоидах в породах семилукского горизонта Первомайского месторождения нефти // Георесурсы. Т. 19. 2017. № 1. Р. 52–58. https://doi. org/10.18599/grs.19.1.9
- Антипенко В.Р., Голубина О.А., Гончаров И.В., Носова С.В., Рокосов Ю.В. Состав продуктов гидротермального превращения природного асфальтита // Известия Томского политехнического университета. 2005. Т. 308. № 6. С. 122–127.
- Ogunsola O.M., Berkowitz N. Removal of heterocyclic S and N from oil precursors by supercritical water // Fuel. V. 74. 1995. № 10. P. 1485–1490. https://doi. org/10.1016/0016-2361(95)00099-Q
- Han L., Zhang R., Bi J. Experimental investigation of high-temperature coal tar upgrading in supercritical water // Fuel Processing Technology. 2009. V. 90. № 2. P. 292–300. https://doi.org/0.1016/j.fuproc.2008.09.012
- Fedyaeva O.N., Antipenko V.R., Vostrikov A.A. Conversion of sulfur-rich asphaltite in supercritical water and effect of metal additives // J. of Supercritical Fluids. V. 88. 2014. P. 105–116. https://doi.org/10.1016/j. supflu.2014.01.016
- Antipenko V.R., Goncharov I.V., Rokosov Y.V., Borisova L.S. Products of conversion of sulfur-rich native asphaltite in supercritical water // Russian J. of Physical Chemistry B. V. 5. 2011. № 8. P. 1195–1208. https://doi. org/10.1134/S1990793111080021
- Кривцов Е.Б., Карпов Ю.О., Головко А.К. Изменение структуры молекул смол и асфальтенов битума месторождения Баян Эрхэт в процессе акватермолиза //

НЕФТЕХИМИЯ том 62 № 1 2022

Известия Томского политехнического университета. 2013. Т. 322. № 3. С. 86–91.

- Tumanyan B.P., Petrukhina N.N., Kayukova G.P., Nurgaliev D.K., Foss L.E., Romanov G.V. Aquathermolysis of crude oils and natural bitumen: chemistry, catalysts and prospects for industrial implementation // Russ. Chem. Rev. 2015. V. 84. № 11. P. 1145–1175. https://doi.org/10.1070/rcr4500
- 21. Al-Muntaser A.A., Varfolomeev M.A., Suwaid M.A., Feoktistov D.A., Yuan C., Klimovitskii A.E., Gareev B.I., Djimasbe R., Nurgaliev D.K., Kudryashov S.I., Egorova E.V., Fomkin A.V., Petrashov O.V., Afanasiev I.S., Fedorchenko G.D. Hydrogen donating capacity of water in catalytic and non-catalytic aquathermolysis of extra-heavy oil: Deuterium tracing study // Fuel. 2021. V. 283. Article 118957. https://doi.org/10.1016/j. fuel.2020.118957
- 22. Liu Y, Fan H. The effect of hydrogen donor additive on the viscosity of heavy oil during steam stimulation // Energy & Fuels. V. 16. 2002. № 4. P. 842–846. https:// doi.org/10.1021/ef010247x
- Ovalles C., Vallejos C., Vasquez T., Rojas I., Ehrman U., Benitez J.L., Martinez R. Downhole upgrading of extraheavy crude oil using hydrogen donors and methane under steam injection conditions // Petrol. Science and Technology. 2003. V. 21. № 1–2. P. 255–74. https://doi. org/10.1081/LFT-120016947
- 24. Crawford P.M., Killen J.C. New Challenges and Directions in Oil Shale // Am. Chem. Soc. 2010. P. 540. https://doi.org/0.1021/bk-2010-1032.ch002
- 25. *Zhao F, Liu Y, Wu Y, Zhao X, Tan L*. Study of catalytic aquathermolysis of heavy oil in the presence of a hydrogen donor // Chemistry and Technology of Fuels and Oils. 2012. V. 48. № 4. P. 273–282. https://doi. org/10.1007/s10553-012-0368-6.
- Ивахнов А.Д., Шаврина И.С., Косяков Д.С., Пиковской И.И., Думанский И.О., Арктический С., Ломоносова М.В., Двины С. Деполимеризация натронного лигнина // Журн. прикл. химии. 2020. Т. 913. № 571. С. 111–120. https://doi.org/10.1134/ S0044461820010119
- 27. He J., Schill L., Yang S., Riisager A. Catalytic transfer hydrogenation of bio-based furfural with NiO nanoparticles // ACS Sustainable Chemistry and Engineering. 2019. V. 6. № 12. P. 17220–17229. https:// doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b04579
- Ovalles C., Rodríguez H. Extra heavy crude oil downhole upgrading using hydrogen donors under cyclic steam injection conditions: Physical and numerical simulation studies // Journal of Canadian Petroleum Technology. V. 47. 2008. № 1. P. 43–50. https://doi.org/10.2118/08-01-43

- Mukhamatdinov I.I., Salih I.S.S., Khelkhal M.A., Vakhin A.V. Application of Aromatic and Industrial Solvents for Enhancing Heavy Oil Recovery from the Ashalcha Field // Energy and Fuels. 2021. V. 35. № 1. P. 374–385. https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c03090
- Kayukova G.P., Foss L.E., Feoktistov D.A., Vakhin A.V., Petrukhina N.N., Romanov G.V. Transformations of hydrocarbons of Ashal'hinskoe heavy oil under catalytic aquathermolysis conditions // Petrol. Chemistry. 2017. V. 57. № 8. P. 657–665. https://doi.org/10.1134/ S0965544117050061
- 31. Vakhin A.V., Mukhamatdinov I.I., Aliev F.A., Kudryashov S.I., Afanasiev I.S., Petrashov O.V., Sitnov S.A., Chemodanov A.E., Varfolomeev M.A., Nurgaliev D.K. Aquathermolysis of heavy oil in reservoir conditions with the use of oil-soluble catalysts: part II–changes in composition of aromatic hydrocarbons // Petrol. Science and Technology. 2018. V. 36. № 22. P. 1850–1856. https://doi.org/10.1080/10916466.2018.1514412
- 32. Ovalles C., Vallejos C., Vásquez T., Martinis J., Perez-Perez A., Cotte E., Castellanos L., Rodríguez H. Extraheavy crude oil downhole upgrading process using hydrogen donors under steam injection conditions // SPE International Thermal Operations and Heavy Oil Symposium Proceedings. 2001. I. SPE-69692-MS. https://doi.org/10.2118/69692-ms
- Vakhin A., Sitnov S.A., Mukhamatdinov I.I., Onishchenko Y.V., Feoktistov D.A. Aquathermolysis of Highviscosity oil in the presence of an oil-soluble iron-based catalyst // Chemistry and technology of fuels and oils. 2017. V. 53. № 5. P. 666–674. https://doi.org/10.1007/ s10553-017-0848-9
- Hou J., Li C., Gao H., Chen M., Huang W., Chen Y., Zhou C. Recyclable oleic acid modified magnetic NiFe₂O₄ nanoparticles for catalytic aquathermolysis of Liaohe heavy oil // Fuel. 2017. V. 200. P. 193–198. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.03.005
- Luik Lea H.L. Extraction of fossil fuels with sub- and supercritical water // Energy Sources. 2001. V. 23. № 5. P. 449–459. https://doi.org/10.1080/009083101300058462
- 36. Chong S.L., McKay J.F. Interaction of supercritical methanol and water with organic material in green river oil shale // Fuel Science and Technology International. 1987. V. 5. № 5. P. 513–541. https://doi. org/10.1080/08843758708915863
- Reyes T., Bandyopadhyay S.S., McCoy B.J. Extraction of lignin from wood with supercritical alcohols // J. of Supercritical Fluids. 1989. V. 2. № 2–3. P. 80–84. https:// doi.org/10.1016/0896-8446(89)90014-4
- 38. Ивахнов А.Д., Ульяновский Н.В., Покрышкин С.А., Шаврина И.С., Пиковской И.И., Косяков Д.С. Перспективные растворители для деполимеризации лигнина: устойчивость в сверхкритических условиях //

Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2018. Т. 13. № 3. С. 109–113.

- Xu C., Ferdosian F. Conversion of lignin into bio-based chemicals and materials. Springer. 2017. 164 p. https:// doi.org/10.1007/978-3-662-54959-9
- 40. Kayukova G.P., Mikhailova A.M., Feoktistov D.A., Morozov V.P., Vakhin A.V. Conversion of the organic matter of domanic shale and permian bituminous rocks in hydrothermal catalytic processes // Energy & Fuels. 2017. V. 31. № 8. P. 7789–7799. https://doi.org/10.1021/ acs.energyfuels.7b00612
- Huang S., Mahmood N., Tymchyshyn M., Yuan Z., Xu C.C. Reductive de-polymerization of kraft lignin for chemicals and fuels using formic acid as an insitu hydrogen source // Bioresource Technology. 2014. V. 171. P. 95–102. https://doi.org/10.1016/j. biortech.2014.08.045
- 42. Parthasarathy P., Narayanan S.K. Effect of hydrothermal carbonization reaction parameters on // environmental progress & sustainable energy. 2014. V. 33. № 3. P. 676–680. https://doi.org/10.1002/ep.11763
- Nasyrova Z.R., Kayukova G.P., Vakhin A.V., Djimasbe R., Chemodanov A.E. Heavy Oil hydrocarbons and kerogen destruction of carbonate–siliceous domanic shale rock in sub- and supercritical water // Processes. 2020. V. 8. № 800. https://doi.org/10.3390/pr8070800
- Nasyrova Z.R., Kayukova G.P., Khasanova N.M., Vakhin A.V. Transformation of organic matter of domanik rock from the romashkino oilfield in sub- and supercritical water // Petrol. Chemistry. 2020. V. 60. № 6. P. 683–692. https://doi.org/10.1134/S0965544120060079
- 45. Nasyrova Z.R., Kayukova G.P., Onishchenko Y.V., Morozov V.P., Vakhin A.V. Conversion of high-carbon Domanic Shale in sub-and supercritical water // Energy & Fuels. 2020. V. 34. № 2. P. 1329–1336. https://doi. org/10.1021/acs.energyfuels.9b03130
- 46. Fedyaeva O.N., Antipenko V.R., Vostrikov A.A. Composition of oil fractions obtained in combined thermolysis of heavy sulfur-rich petroleum and oxidation of activated carbon with supercritical water–oxygen fluid // Russ. J. of Physic. Chem. B. 2018. V. 12. № 7. P. 1101–1111. https://doi.org/10.1134/S1990793118070035
- 47. Fedyaeva O.N., Antipenko V.R., Vostrikov A.A. Peculiarities of Composition of Hydrocarbon and Heteroatomic Substances Obtained during Conversion of Kashpir Oil Shale in Supercritical Water // Russ. J. of Physic. Chem. B. 2017. V. 11. № 8. P. 1246–1254. https://doi.org/10.1134/S1990793117080036
- Antipenko V.R., Grin'ko A.A., Melenevskii V.N. Composition of products of analytical pyrolysis of resin and asphaltene fractions of usa oil // Petrol. Chemistry. 2014. V. 54. № 3. P. 178–186. https://doi.org/10.1134/ S0965544114030037

- 49. Ganz H., Kalkreuth W. Application of infrared spectroscopy to the classification of kerogentypes and the evaluation of source rock and oil shale potentials // Fuel. 1987. V. 66. № 5. P. 708–711. https://doi. org/10.1016/0016-2361(87)90285-7
- 50. Craddock P.R., Le Doan T. Van., Bake K., Polyakov M., Charsky A.M., Pomerantz A.E. Evolution of kerogen and bitumen during thermal maturation via semi-open pyrolysis investigated by infrared spectroscopy // Energy & Fuels. 2015. V. 29. № 4. P. 2197–2210. https://doi. org/10.1021/ef5027532
- 51. Iglesias M.J., Jimenez A., Laggoun-Défarge F., Suarez-Ruiz I. FTIR study of pure vitrains and associated coals // Energy & Fuels. 1995. V. 9. № 3. P. 458–466. https://doi. org/10.1021/ef00051a010.
- 52. Lin R., Ritz G.P. Studying individual macerals using ir microspectrometry, and implications on oil versus gas/condensate proneness and «low-rank» generation // Organic Geochemistry. 1993. V. 20. № 6. P. 695–706. https://doi.org/10.1016/0146-6380(93)90055-G
- 53. Lis G.P., Mastalerz M., Schimmelmann A., Lewan M.D., Stankiewicz B.A. FTIR absorption indices for thermal maturity in comparison with vitrinite reflectance R0 in type-II kerogens from Devonian black shales // Organic Geochemistry. 2005. V. 36. № 11. P. 1533–1552. https:// doi.org/10.1016/j.orggeochem.2005.07.001
- 54. Geng W., Nakajima T., Takanashi H., Ohki A. Analysis of carboxyl group in coal and coal aromaticity by Fourier transform infrared (FT-IR) spectrometry // Fuel. 2009. V. 88. № 1. P. 139–144. https://doi.org/10.1016/j. fuel.2008.07.027
- 55. Ibarra J., Munoz E., Moliner R. FTIR study of the evolution of coal structure during the coalification process // Organic Geochemistry. 1996. V. 24. № 6–7. P. 725–735. https://doi.org/10.1016/0146-6380(96)00063-0
- 56. Chen Y., Mastalerz M., Schimmelmann A. Characterization of chemical functional groups in macerals across different coal ranks via micro-FTIR spectroscopy // Intern. J. of Coal Geology. 2012. V. 104. P. 22–33. https://doi.org/10.1016/j.coal.2012.09.001
- 57. Kiryachek V.G., Kolomijchenko O.V., Klinkov N.N., Kornelis K., Nichiporenko V.M., Chernov A.A., Gujber O., Parkhomenko A. Method of extraction of oil-kerogen containing reservoirs and technological complex for its implementation // Patent RU № 2671880. 2018.
- 58. Lopatin N.V., Emets T.P. Pyrolysis in Oil and Gas Geochemistry. Moscow:Nauka, 1987. 144 p.
- Nasyrova Z.R., Kayukova G.P., Vakhin A.V., Gareev B.I., Eskin A.A. Transformation of Carbon-Rich Organic Components of a Domanik Rock in Sub-and Supercritical Aqueous Fluids // Petrol. Chemistry. 2021. V. 61. P. 608–623. https://doi.org/10.1134/ S0965544121060062

- 60. Brunner G. Near critical and supercritical water. Part I. Hydrolytic and hydrothermal processes // J. of Supercritical Fluids. 2009. V. 47. № 3. P. 373–381. https://doi.org/10.1016/j.supflu.2008.09.002
- 61. Kayukova G.P., Kiyamova A.M., Mikhailova A.N., Kosachev I.P., Petrov S.M., Romanov G. V., Sitdikova L.M., Plotnikova I.N., Vakhin A.V. Generation of hydrocarbons by hydrothermal transformation of organic matter of Domanik rocks // Chemistry and Technology of Fuels and Oils. V. 52. 2016. № 2. P. 149–161. https://doi. org/10.1007/s10553-016-0685-2
- 62. Antipenko V.R., Bakanova O.S., Kashapov R.S. Characteristics of thermal stability of oils of natural bitumens and crude oils // Bulletin of the Tomsk Polytec. University. Geo Assets Engineering. 2019. V. 330. № 5. P. 152–160. https://doi.org/10.18799/24131830/2 019/5/276
- 63. Каюкова Г.П., Михайлова А.Н., Косачев И.П., Ескин А.А., Морозов В.И. Влияние природных минералов – пирита и гематита на преобразование органического вещества доманиковой породы в гидротермальных процессах // Нефтехимия. 2019. Т. 59. № 1. С. 28–38. https://doi.org/10.1134/S0028242119010088 [Kayukova G.P., Mikhailova A.N., Kosachev I.P., Eskin A.A., Morozov V.I. Effect of the natural minerals pyrite and hematite on the transformation of Domanik rock organic matter in hydrothermal processes // Petrol. Chemistry. 2019. V. 59. № 1. P. 24–33. https://doi. org/10.1134/S0965544119010080].
- 64. Mibbach H., Duda J.P., Lünsdorf N.K., Schmidt B.C., Thiel V. Testing the preservation of biomarkers during experimental maturation of an immature kerogen // International J. of Astrobiology. 2016. V. 15. № 3. P. 165–175. https://doi.org/10.1017/S1473550416000069
- 65. Huss E.B., Burnham A.K. Gas evolution during pyrolysis of various Colorado oil shales // Fuel. 1982. V. 61. № 12. P. 1188–1196. https://doi.org/10.1016/0016-2361(82)90018-7
- 66. Bushnev D.A., Burdel'naya N.S. Kerogen: chemical structure and formation conditions // Russian Geology and Geophysics. V. 50. 2009. № 7. P. 638–643. https:// doi.org/10.1016/j.rgg.2008.12.004
- Bushnev D.A., Burdel'naya N.S., Mokeev M.V., Gribanov A.V. Chemical structure and ¹³C NMR spectra of the kerogen of carbonaceous rock masses // Dokl. Earth Sci. 2010. V. 430. № 2. P. 210–213. https://doi.org/10.1134/ S1028334X10020145
- Bushnev D.A., Burdel'naya N.S., Mokeev M.V., Gribanov A.V. Chemical structure and ¹³C NMR spectra of the kerogen of carbonaceous rock masses // Doklady Earth Sciences. 2010. V. 430. № 2. P. 210–213. https://doi. org/10.1134/S1028334X10020145

- Бушнев Д.А., Бурдельная Н.С. Химическая структура керогена // Вестник института геологии Коми научного центра Уральского отделения РАН. 2010. Т. 189. № 9. С. 36–37.
- Kawamura K., Tannenbaum E., Huizinga B.J., Kaplan I.R. Long-chain carboxylic acids in pyrolysates of Green River kerogen // Organic Geochemistry. 1986.
 V. 10. № 4–6. P. 1059–1065. https://doi.org/10.1016/ S0146-6380(86)80045-6
- Boock L.T., LaMarca C., Klein M.T. Hydrolysis and oxidation in supercritical water // Endeavour. V. 17. № 4. P. 180–185. 1993. https://doi.org/10.1016/0160-9327(93)90060-G
- 72. Penninger J.M.L., Kolmschate J.M.M. Chemistry of methoxynaphthalene in supercritical water // In «Supercritical fluid science and technology». ACS Publications, 1989. https://doi.org/10.1021/bk-1989-0406.ch016

- 73. Klein M.T., Mentha Y.G., Torry L.A. Decoupling substituent and solvent effects during hydrolysis of substituted anisoles in supercritical water // Industrial & Engineering Chemistry Research. 1992. V. 31. № 1. P. 182–187. https://doi.org/10.1021/ie00001a026
- 74. Ding Z.Y., Frisch M.A., Li L., Gloyna E.F. Catalytic oxidation in supercritical water // Industrial and Engineering Chemistry Research. 1996. V. 35. № 10. P. 3257–3279. https://doi.org/10.1021/ie960022n
- 75. *Гилинская Л.Г.* Спектры ЭПР- комплексов V(IV) и структура нефтяных порфиринов // Журн. Структ. Химии. 2008. Т. 49. № 2. С. 259–268.
- 76. Stoch L., Sikora W. Transformations of micas in the process of kaolinitization of granites and gneisses // Clays and Clay Minerals. 1976. V. 24. № 4. P. 156–162. https://doi.org/10.1346/CCMN.1976.0240402

98

УДК 665.6.033.28 : 669.292 : 669.24

СОПОСТАВИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ВАНАДИЛПОРФИРИНОВ, ВЫДЕЛЕННЫХ ИЗ АСФАЛЬТЕНОВ ТЯЖЕЛЫХ НЕФТЕЙ С ВЫСОКИМ И НИЗКИМ СОДЕРЖАНИЕМ ВАНАДИЯ

© 2022 г. С. Г. Якубова^{1,*}, Г. Р. Абилова¹, Э. Г. Тазеева¹, Д. И. Тазеев¹, Н. А. Миронов¹, Д. В. Милордов¹, М. Р. Якубов¹

¹ Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН, г. Казань, 420088 Россия *E-mail: yakubovasg@mail.ru

> Поступила в редакцию 19 июля 2021 г. После доработки 7 ноября 2021 г. Принято к публикации 2 декабря 2021 г.

На примере тяжелой нефти Смородинского месторождения (Россия) с высоким содержанием ванадия и тяжелой нефти месторождения Варадеро (Куба) с низким содержанием ванадия проведено изучение состава очищенных ванадилпорфиринов, извлекаемых из асфальтенов. На основе сравнения ИК-Фурье спектров асфальтенов выявлены особенности их структурно-группового состава. Содержание ванадия в асфальтенов выявлены особенности их структурно-группового состава. Содержание ванадия в асфальтенов выявлены особенности их структурно-группового состава. Содержание ванадия в асфальтенов выявлены особенности их структурно-группового состава. Содержание ванадия в асфальтенов месторождения Варадеро. Для выделения и очистки ванадилпорфиринов из асфальтенов использовали экстракцию N,N-диметилформамидом (ДМФА) с последующей двухстадийной колоночной хроматографией на силикагеле и сульфокатионите. Методами масс-спектрометрии МАЛДИ, ИК-Фурье и УФ-видимой спектроскопии выявлены особенности состава концентратов ванадилпорфиринов, выделенных из асфальтенов тяжелых нефтей с различным содержанием ванадия.

Ключевые слова: тяжелая нефть, ванадий, асфальтены, ванадилпорфирины, экстракция, хроматография

DOI: 10.31857/S002824212201004X

Высокое содержание смол и асфальтенов в тяжелых нефтях (TH) зачастую определяет их товарные характеристики и выбор технологических процессов для их добычи и переработки [1]. Современные инструментальные методы в исследовании нефтей дают возможность получать количественные показатели, характеризующие свойства нефти в целом, а также отдельных фракций. Так, например, содержание и соотношение ванадия, никеля и других металлов в нефти может дать важную информацию об источнике скопления нефти, особенно в сочетании с характеристиками биомаркеров. Металлопорфирины, являясь биомаркерами, И оставаясь в неизменном виде в процессах формирования нефтяных залежей, несут информацию о преобразованности нефтей, нефтематеринских пород, а также термической зрелости отложений и нефтей [2-4]. Нефтяные металлопорфирины представлены преимущественно ванадил- и никельпорфириновыми комплексами. Основными гомологическими сериями являются этио-, дезоксофиллоэритроэтио-(ДФЭП), дициклодезоксофиллоэритроэтио-(ДиДФЭП) порфирины, а также их родо-производные (Родо-Этио, Родо-ДФЭП и Родо-ДДФЭП) [5]. Авторами работы [6] установлено, что ванадилпорфирины, выделенные из асфальтенов, содержат более высокую доля гомологов ДФЭП, чем ванадилпорфирины, выделенные из тяжелого нефтяного остатка. Отношение дезоксофиллоэритроэтиопорфиринов к этиопорфиринам используют в качестве важного параметра для исследования источника нефти и ее зрелости. Источником порфиринов ДФЭП-типа является хлорофилл и преобладание порфиринов такого типа характерно для нефтей с низкой зрелостью [7, 8], которые формировались в карбонатных нефтематеринских породах с низким содержанием глины и высоким содержанием серы в органическом веществе. Для нефтей с низкой зрелостью также характерно повышенное содержание ванадия и никеля [4].

Другой причиной высокого интереса исследователей к порфиринам являются их уникальные фотофизические и каталитические свойства. Область возможного применения порфиринов чрезвычайно обширна. В последние годы наиболее активно развиваются такие направления их использования, как катализ [9–12], энергетика [13] и медицина [5–16] Порфирины из нефтяного сырья могут стать перспективной альтернативой дорогостоящим синтетическим порфиринам. Для идентификации и количественного определения нефтяных металлопорфиринов используются общие аналитические методы: ультрафиолетовая и видимая (УФ-видимая) спектроскопия и масс-спектрометрия [4, 17]. Однако, тяжелые фракции нефти (смолы и асфальтены), в которых концентрируются металлопорфирины, имеют чрезвычайно сложный компонентный состав. Для масс-спектрометрического исследования нефтяных металлопорфиринов требуется их предварительное выделение или концентрирование. Полное отделение петропорфиринов от примесей затруднено и является серьезным препятствием в проведении масштабных исследований в области прикладных направлений, поскольку для получения высокочистых ванадилпорфиринов требуется проведение трудоемкой процедуры предварительного выделения из асфальтенов полярной фракции с последующим многостадийным хроматографическим извлечением ванадилпорфиринов на традиционных сорбентах (силикагель, алюмогель) в градиентном режиме элюирования [18]. В этом случае хроматографическая очистка требует тщательного подбора состава элюентов и высоких расходов адсорбента и органических растворителей, что существенно ограничивает перспективу извлечения очищенных нефтяных ванадилпорфиринов для различных прикладных задач.

Ранее нами [19–22] был разработан более простой и эффективный подход, ключевым этапом которого является хроматографическая очистка ванадилпорфиринового концентрата на сульфокатионите. В качестве сульфокатионита было предложено использовать силикагель, модифицированный серной кислотой, а также сульфированные асфальтены [23]. Данный подход позволяет извлекать широкую фракцию ванадилпорфиринов (50-70%) высокой спектральной чистоты из нефтяных асфальтенов. Однако до настоящего времени остается неизученным вопрос об особенностях состава ванадилпорфиринов в нефтяных асфальтенах с различным содержанием ванадия. В соответствии с этим проведено исследование по выявлению различий в составе ванадилпорфиринов, выделенных из асфальтенов тяжелых нефтей различных месторождений. Для исследования выбраны тяжелые нефти Смородинского месторождения (Волго-Уральский нефтегазоносный бассейн) и месторождения Варадеро (Северо-Кубинский нефтегазоносный бассейн), которые значительно различаются по содержанию ванадия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все растворители и реагенты имели квалификацию не ниже «х. ч.». В качестве адсорбента применяли силикагель марки АСКГ (ГОСТ 3956-76), который перед использованием осушали в течение 5 ч при 150°С.

В качестве объектов исследования были выбраны две ТН различных продуктивных комплексов – Смородинского месторождения, Россия (ТН № 1) и месторождения Варадеро, Куба (ТН № 2) – и выделенные из них асфальтены.

Для выделения асфальтенов 10 г обезвоженной нефти разбавляли 40-кратным по объему количеством *н*-гексана и тщательно перемешивали. Для полного осаждения асфальтенов раствор оставляли стоять в темном месте в течение 24 ч. Осадок асфальтенов отфильтровывали, переносили его в патрон из фильтровальной бумаги и помещали в аппарат Сокслета для отмывки асфальтенов от соэкстрагированных мальтенов. Промывку асфальтенов проводили *н*-гексаном до полного исчезновения окраски вытекающего растворителя. Асфальтены, отмытые от окклюдированных мальтенов, вымывали из патрона бензолом, растворитель отгоняли и доводили асфальтены до постоянной массы в вакуум-сушильном шкафу при температуре 80°С.

ДМФА-экстракт асфальтенов получали в соответствии с разработанным нами ранее методом осадительной экстракции [24]. Метод заключался в растворении асфальтенов в минимальном количестве бензола, добавлении 10-кратного избытка ДМФА, кипячении полученной смеси с обратным холодильником в течение 10 мин и хранении при –18°С в течение нескольких суток до полного завершения выпадения остатка. Фильтрат, содержащий ванадилпорфирины (ВП) и растворимые в ДМФА компоненты асфальтенов, концентрировали на роторном испарителе, затем растворяли в хлороформе и промывали водой для удаления остатков ДМФА. Полученный ДМФА-экстракт после отгонки хлороформа доводили до постоянной массы в сушильном шкафу при 60°С.

Первичный концентрат (ПК) ВП из ДМФА-экстракта асфальтенов получали методом колоночной хроматографии [19]. Навеску экстракта ДМФА растворяли в минимальном количестве бензола и помещали в колонку (60 × 1 см), заполненную силикагелем, и элюировали растворителями с повышающейся полярностью. Сначала элюирование проводили бензолом со скоростью 6-9 капель в секунду до значительной потери окраса выходящего раствора для удаления фракций не содержащих никель- и ванадилпорфирины (желтый и желто-зеленый цвет) и содержащих никельпорфирины (оранжевый цвет). Далее проводили элюирование по 100 мл смесью бензол : трихлорметан в различных соотношениях - 80 : 20, 60 : 40, 40 : 60, 20 : 80, после чего элюирование вели чистым трихлорметаном. Фракции, содержащие ВП, объединяли и отгоняли растворитель под вакуумом [20].

Хроматографическую очистку ПК с целью извлечения очищенных ВП (purified vanadyl porphyrins – pVP-концентрат), проводили на сульфокатионите с необходимым содержанием серной кислоты. Стеклянную колонку с внутренним диаметром 12 мм (20 см³) заполняли сорбентом (силикагель, пропитанный 25%-ным водным раствором серной кислоты) и после пропитки хлороформом вносили 11.5 мг ПК с дальнейшим элюированием хлороформом. Объем элюента -100 мл, скорость элюирования ~2 мл/мин. Остатки ВП вымывали из колонки 10%-ным раствором изопропанола в хлороформе. Для спектрофотометрирования полученных фракций отгоняли растворитель до постоянной массы, после чего их снова растворяли в равных объемах хлороформа.

Спектры электронного поглощения в УФ и видимом (УФ-видимый) диапазонах снимали на

НЕФТЕХИМИЯ том 62 № 1 2022

Spectrophotometer PE-5400 UV (Экрос, Россия) в диапазоне от 400 до 650 нм в кварцевых кюветах вместимостью 5 мл с толщиной слоя раствора 1 см. Для учета поглощения компонентов непорфириновой структуры определяли (проводили) базовую линию, аппроксимирующую фоновую кривую. Интенсивность полосы поглощения при 575 нм рассчитывали, как разность между максимумом поглощения и фоновой кривой. Содержание ВП ($C_{\rm BII}$) в ДМФА-экстрактах асфальтенов определяли спектрофотометрически по формуле [24]:

$$C_{\rm BII} ({\rm Mr}/100 \ {\rm r}) = 0.187 \cdot h \cdot V/(m \cdot l),$$

где 0.187 — коэффициент пересчета, характеризующий поглощение среды; h — высота максимума α -полосы поглощения при 575±5 нм; m — навеска экстракта, г; V — объем раствора, мл; l — толщина кюветы, см.

Содержание ванадия в исследуемых нефтях и выделенных из них асфальтенов определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии на спектрометре с электротермической атомизацией МГА-1000 (Люмекс, Россия). Дозирование жидкой пробы в графитовую кювету спектрометра производили при помощи микродозаторов переменного объема. Содержание ванадия рассчитывали по калибровочной кривой, полученной с использованием в качестве эталона стандарта (Oil based standard solution, Specpure®) на углеводородной матрице производства Alfa Aesar, Specpure Vanadium (5000 мкг/г). Точность калибровки определяли непосредственно перед каждой серией анализов по стандартному образцу с заранее известной концентрацией определяемого элемента. Отклонение от истинного значения не превышало 5%. При определении содержания ванадия было проведено по три параллельных измерения. Погрешность измерения содержания ванадия не превышает 3%.

ИК-спектры всех образцов регистрировали на приборе Spectrum One FTIR Spectrometer (Perkin Elmer, США) в диапазоне 4000–400 см⁻¹. Образцы наносили в виде раствора в толуоле на диск из КВг и высушивали до образования тонкой пленки. Базовую линию проводили при помощи программы OPUS. На основе интенсивности характеристичных полос поглощения в ИК-Фурье спектрах были рассчитаны спектральные коэффициенты, харак-

ЯКУБОВА и др.

		Содержание, мас. %					
TH	Плотность, при 20°С, г/см ³	a a tha marta a	ванадий				
		асфальтены в нефти	в нефти	в асфальтенах			
Nº 1	0.9370	12.1	0.076	0.560			
Nº 2	1.0241	30.6	0.012	0.029			

Таблица 1. Характеристика тяжелых нефтей (ТН) и выделенных из них асфальтенов

Таблица 2. Спектральные коэффициенты асфальтенов тяжелых нефтей

Асфальтены ТН	Ал	Ар	Рз	Кн	Ок	S _{окс}	S _{ohat}
Nº 1	2.14	0.46	3.35	0.77	0.38	0.95	0.98
Nº 2	2.85	0.35	4.54	0.91	0.53	0.82	1.14

теризующие структурно-групповой состав изучаемых объектов [25, 26]. Алифатичность (Ал) показывает суммарную долю метиленовых и метильных групп по отношению к ароматическим связям С=С (D720 + 1380/D1600). Ароматичность (Ар) -относительное содержание монозамещенных ароматических соединений (D1600/D1460). Разветвленность (Рз) отражает долю С-Н-связей в метильных фрагментах по отношению к С-Н-связям в метиленовых группах, (D1380/D720). Конденсированность (Кн) показывает долю С=С-связей в ароматических фрагментах по отношению к С-Н-связям в ароматических структурах (D1600/D740 + 860). Окисленность (Ок) показывает долю карбонильных групп R-C=O (при наличии OH-группы) по отношению к связям С=С в ароматических фрагментах (D1700/D1600). Сульфоксидная осерненность (S_{окс}) отражает долю S=O-связей в сульфоксидных фрагментах по отношению к ароматическим С=Ссвязям (D1030/D1600), сульфонатная осерненность (S_{онат}) – долю S=О-связей в сульфонатных фрагментах по отношению к С=С-связям в ароматических фрагментах (D1160/D1600).

Масс-спектры МАЛДИ были получены на масс-спектрометре Ultraflex III TOF/TOF (Bruker Daltonik GmbH, Германия), оснащенном лазером Nd:YAG (λ = 355 нм, частота 100 Гц), в линейном режиме с регистрацией положительно заряженных ионов. Масс-спектр был получен с ускоряющим напряжением 25 кВ и временем задержки экстракции ионов 30 нс. Использовали металлическую мишень МТР AnchorCipTM, на которую последовательно наносили и упаривали 0.5 мкл 1%-ного раствора матрицы (1,8,9-тригидроксиантрацена) в ацетонитриле и 0.5 мкл 0.1%-ного раствора образца в хлороформе. Итоговый усредненный масс-спектр был сформирован за счет многократного облучения лазером образца вдоль диаметра его пятна на мишени с отбрасыванием визуально плохих спектров с низким разрешением. Данные были получены с помощью программы FlexControl (Bruker Daltonik GmbH, Германия) и обработаны с помощью программы FlexAnalysis 3.0 (Bruker Daltonik GmbH, Германия).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Содержание ванадия в ТН Смородинского месторождения (ТН № 1) составляет 0.076 мас. % (табл. 1), что в более чем в 6 раз выше по сравнению с ТН месторождения Варадеро (ТН №2). При этом в ТН № 2 содержится значительно больше асфальтенов и выше плотность. Содержание ванадия в асфальтенах ТН №2 примерно в 19 раз меньше, по сравнению с асфальтенами ТН №1.

Сравнение ИК-Фурье спектров асфальтенов (рис. 1) и расчетных спектральных коэффициентов (табл. 2) позволило выявить определенные различия их структурно-группового состава.

Сравнение величин спектральных коэффициентов на основе ИК-Фурье спектров показало, что в структурно-групповом составе асфальтенов ТН



Рис. 1. ИК-Фурье спектры асфальтенов тяжелых нефтей: (а) – ТН № 1; (б) – ТН № 2.



Рис. 2. Спектры поглощения ДМФА-экстрактов асфальтенов: (а) – ТН № 1; (б) – ТН № 2.

№ 2 содержится более высокая доля алифатических групп и, соответственно, ниже – ароматических. По конденсированности, а также доле карбонильных и сульфо-групп асфальтены TH № 1 и TH № 2 отличаются незначительно.

В результате ДМФА-экстракции из асфальтенов показано, что выход экстракта для ТН № 2 в 1.3 раза больше по сравнению с ТН № 1. При этом содержание ванадия и ванадилпорфиринов в ДМФА экстракте для асфальтенов ТН № 1 существенно выше (табл. 3).

Соотношение интенсивности полос поглощения $K = \alpha/\beta$ в спектрах (рис. 2) в области 570 нм (α -полоса) и 530 нм (β -полоса) позволяет определить преобладающий тип ВП в полученных ДМФА-экстрактах. Известно [27–29], что до значений K = 1.3 преобладающими являются порфирины ДФЭП-типа, от 1.3 до 2.00 – порфирины смешанно-

Таблица 3. Харак	еристика ДМФА-экстр	ракта асфальтенов
------------------	---------------------	-------------------

Асфальтены ТН	Выход ДМФА-экстракта, мас. %	Содержание V в экстрактах, мас. %	Содержание ВП, мг/100 г
Nº 1	12.3	1.11	2312.0
Nº 2	16.5	0.13	278.3



Рис. 3. ИК-Фурье спектры ДМФА-экстрактов асфальтенов: (а) – ТН № 1; (б) – ТН № 2.

го типа: ДФЭП и этиопорфирины, а выше 2.0 – этиопорфирины. В итоге определено, что для ДМФАэкстракта асфальтенов ТН № 1 значение K = 1.5, а для ДМФА-экстракта асфальтенов ТН № 2 $K(\alpha/\beta) = 1.8$. Таким образом, на этапе ДМФА-экстракции для изучаемых объектов по преобладающему типу порфиринов существенной разницы не наблюдается. В ДМФА-экстрактах содержится смесь порфиринов ДФЭП- и этио-типа.

Сравнение ИК-Фурье спектров (рис. 3) и величин расчетных спектральных коэффициентов (табл. 4) позволило установить, что ДМФА- экстракты из асфальтенов ТН № 1 и ТН № 2 близки по основным показателям структурно-группового состава (алифатичность, ароматичность, конденсированность, разветвленность), незначительная разница наблюдается только по доле карбонильных и сульфо-групп

В результате последовательной хроматографической очистки из ДМФА-экстрактов асфальтенов сначала на силикагеле был получен первичный концентрат (ПК), а затем на сульфокатионите – pVP-концентрат. Показано, что для асфальтенов TH № 1 выход ПК существенно больше по срав-

Таблица 4	 Спектральные 	: коэффициент	ы ДМФА-:	экстрактов из	асфальтенов	тяжелых нефтей
-----------	----------------------------------	---------------	----------	---------------	-------------	----------------

ДМФА-экстракт	Ал	Ар	Рз	Кн	Ок	S _{okc}	S _{ohat}
<u>N</u> ⁰ 1	1.79	0.55	3.13	0.99	0.60	0.76	0.84
Nº 2	1.73	0.52	3.08	1.10	0.86	0.87	0.89

Таблица 5. Выход пер	овичного концентрата	ι (ПК) и	pVP-концентра	ата из асфальтенов	з исследуемых нефте	й
----------------------	----------------------	----------	---------------	--------------------	---------------------	---

Асфальтены	Выход, мас. %					
	П	К	рVР-концентрат			
	в расчете на асфальтены	в расчете на ДМФА-экстракт	в расчете на асфальтены	в расчете на ПК		
Nº 1	3.00	20.0	1.000	30.0		
Nº 2	0.14	4.6	0.047	34.8		

СОПОСТАВИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ВАНАДИЛПОРФИРИНОВ

Achemanus TH	Содержание V, мас. %			
Асфальтены тп	ПК	pVP-концентрат		
N_ 1	4.08	9.19		
Nº 2	3.94	9.01		

Таблица 6. Содержание ванадия в первичных и pVP-концентратах из асфальтенов тяжелых нефтей (TH)

нению с ТН № 2 (табл. 5). Выход pVP-концентрата для ТН № 1 также существенно больше и в целом составляет 1 мас. % в расчете на исходные асфальтены.

По спектрам поглощения в видимой и УФ-областях (рис. 4) для pVP-концентратов из асфальтенов ТН № 1 и ТН № 2 можно констатировать их высокую степень чистоты на основе низкого фонового поглощения непорфириновых примесей. Кроме того, косвенно это подтверждается также и содержанием ванадия в полученных после хроматографической очистки ПК и pVP-концентратах (табл. 6), где в последнем случае с учетом средней молекулярной массы нефтяных ванадилпорфиринов достигается их максимальное концентрирование. Сопоставительный анализ масс-спектров МАЛДИ в диапазоне m/z 460–640 позволил выявить основные особенности состава ванадилпорфиринов в полученных концентратах. В масс-спектрах (рис. 5 и 6) идентифицированы пики гомологов С₂₇–С₃₉ для ТН № 1 и С₂₈–С₃₉ для ТН № 2, которые относятся к наиболее распространенным этио- и ДФЭП-типам нефтяных ванадилпорфиринов.

Для рVP-концентратов асфальтенов ТН №1 максимальное содержание этио-типа приходится на гомолог С₂₉ ($m/z = 501.19 \ [M]^{+\cdot}$), а содержание ДФЭП-типа – на С₃₁ ($m/z = 527.20 \ [M]^{+\cdot}$). При этом преобладают ванадилпорфирины ДФЭП-типа (Σ ДФЭП/ Σ Этио = 1.54), что считается призна-



Рис. 4. Спектры электронного поглощения pVP-концентратов из асфальтеновтяжелых нефтей: (a) – TH № 1; (б) – TH № 2.



Рис. 5. МАЛДИ масс-спектр рVР-концентрата для ТН № 1.



Рис. 6. МАЛДИ масс-спектр рVР-концентрата для ТН № 2.

ком нахождения нефти на стадии созревания. Для pVP-концентратов асфальтенов TH № 2 максимальное содержание этио-типа приходится на гомолог C_{31} ($m/z = 529.22 \ [M]^{+\cdot}$), а ДФЭП-типа – на C_{32} ($m/z = 541.22 \ [M]^{+\cdot}$). В этом случае ванадилпорфирины ДФЭП-типа фактически доминируют (Σ ДФЭП/ Σ Этио = 10.46) в составе полученного pVP-концентрата.



Рис. 7. Распределение различных типов ванадилпорфиринов в рVP-концентратах TH № 1 (а) и TH № 2 (б).

Для получения более подробной информации на основе масс-спектров МАЛДИ было изучено распределение других наиболее распространенных типов ванадилпорфиринов B pVP-концентратах. Поскольку известно, что металлопорфирины образуют молекулярные ионы $[M]^{+}$ приионизацииметодамиМАЛДИилазернойдесорбции/ ионизации (ЛДИ), количественное определение ВП проводилось с использованием относительных интенсивностей соответствующих ионов $[M]^{+}$. Были проанализированы следующие шесть типов ВП: этио-типа (m/z 473+14n); ДФЭП-типа (m/z)471+14n); дициклические ДФЭП-типа (Ди-ДФЭП) (*m/z* 469+14*n*); родо-этиопорфирины (Родо-Этио), (*m/z* 467+14*n*); Родо-ДФЭП-типа (*m/z* 465+14*n*); и Родо-Ди-ДФЭП) (*m/z* 463+14*n*), где n-целое число от 0 до 14. Их сигналы $[M]^{+}$ были получены из спектров и использованы для построения гистограмм, описывающих количественное распределение различных типов ВП в pVP-концентратах (рис. 7). Согласно полученной гистограмме, наиболее распространенным типом ВП, обнаруженных для pVP-концентратов асфальтенов ТН № 1 и ТН № 2, является ДФЭП-тип.

На диаграмме (рис. 8) представлено относительное распределение (в %) различных типов ВП в pVP-концентратах ТН № 1 и ТН № 2.

Для ТН № 2 содержание ВП ДФЭП- и Ди-ДФЭП-типов выше в 1.6 и 1.3 раза, соответственно, по сравнению с ТН № 1. Тогда как содержание ВП остальных типов выше в 1.4–2.7 раза для ТН № 1, чем для ТН № 2. Таким образом, для ТН



Рис. 8. Относительное распределение различных типов ванадилпорфиринов в рVP-концентратах TH № 1 и TH № 2.

№ 1 и ТН № 2 обнаружены различные диапазоны гомологов ВП в составе выделенных из асфальтенов концентратов. Так, для асфальтенов ТН № 1 идентифицированы гомологи C_{27} - C_{39} с максимумом, приходящимся на C_{31} , а для ТН № 2 – гомологи C_{28} - C_{39} с максимумом, приходящимся на C_{32} , соответственно (рис. 9). Наибольшее содержание в полученных pVP-концентратах ТН № 1 и ТН № 2 приходится на ванадилпорфирины ДФЭП-типа. В то же время в концентратах исследуемых ТН наблюдаются также различия по содержанию и по таким распространенным типам ВП, как этио-, Ди-ДФЭП, Родо-Этио, Родо-ДФЭП и Родо-Ди-ДФЭП.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом показано, что содержание ванадия в асфальтенах нефти Смородинского месторождения Самарской области, Россия выше в 19 раз по сравнению с нефтью месторождения Варадеро,



Рис. 9. Предполагаемые структуры преобладающих гомологов ванадилпорфиринов этио- и ДФЭП-типа в составе pVP-концентратов ТН № 1 (а) и ТН № 2 (б).

Куба. В результате сравнения величин спектральных коэффициентов на основе ИК-Фурье спектров выявлены основные особенности в структурно-групповом составе асфальтенов. Асфальтены с низким содержанием ванадия характеризуются более высокой долей алифатических структур, в то время как по конденсированности и доле карбонильных и сульфо-групп асфальтены двух нефтей отличаются незначительно.

При выделении и очистке ванадилпорфиринов из асфальтенов, показано, что для асфальтенов с повышенным содержанием ванадия выход концентрата ванадилпорфиринов больше и в целом составляет 1 мас. % в расчете на исходные асфальтены. Сопоставительный анализ масс-спектров МАЛДИ в диапазоне m/z 460–640 позволил выявить основные особенности состава ванадилпорфиринов в полученных концентратах, где идентифицированы пики гомологов С₂₇–С₃₉ для асфальтенов с высоким содержанием ванадия и С₂₈–С₃₉ для асфальтенов с низким содержанием ванадия.

Для асфальтенов с высоким содержанием ванадия максимальное содержание ванадилпорфиринов этио-типа приходится на гомолог C₂₉ ($m/z = 501.19 [M]^+$), а ДФЭП-типа – на C₃₁ ($m/z = 527.20 [M]^+$), при этом ДФЭП-тип является преобладающим (Σ ДФЭП/ Σ Этио = 1.54). Для асфальтенов с низким содержанием ванадия максимальное содержание ванадилпорфиринов этио-типа приходится на гомолог C₃₁ (m/z = 529.22[M]⁺⁺), а ДФЭП-типа – на C₃₂ ($m/z = 541.22 [M]^+$), при этом ДФЭП-тип является доминирующим (Σ ДФЭП/ Σ Этио = 10.46).

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят сотрудников ЦКП-САЦ ФИЦ КазНЦ РАН за техническую помощь в проведении исследований.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта РНФ (№ 19-13-00089).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Якубова Светлана Габидуллиновна, к.х.н., ORCID: https://orcid.org/0000-0002-2845-2573

Абилова Гузалия Рашидовна, ORCID: https:// orcid.org/0000-0003-4837-2607

Тазеева Эльвира Габидулловна, ORCID: https:// orcid.org/0000-0002-6419-708X

Тазеев Дамир Ильдарович, к.х.н., ORCID: https://orcid.org/0000-0002-7074-6508

Миронов Николай Александрович, к.х.н., ORCID: https://orcid.org/0000-0003-1519-6600

Милордов Дмитрий Валерьевич, к.х.н., ORCID: https://orcid.org/0000-0003-2665-526X

Якубов Махмут Ренатович, д.х.н., доцент, ORCID: https://orcid.org/0000-0003-0504-5569

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Speight J.G. Heavy Oil Recovery and Upgrading. Houston, Texas, USA:Gulf Professional Publishing, 2019. 815 p.
- Серебренникова О.В., Филиппова Т.Ю., Красноярова Н.А. Взаимосвязь состава алканов и металлопорфиринов нефтей и органического вещества пород юго-востока западной сибири как отражение условий формирования нефтематеринских толщ // Нефтехимия. 2003. Т. 43. № 3. С. 163–167 [Serebrennikova O.V., Filippova T.Yu., Krasnoyarova N.A. Interrelation between the composition of alkanes and metalloporphyrins in crude oils and rock organic matter as a reflection of formation conditions of oilbearing strata in the southeast of West Siberia // Petrol. Chemistry. 2003. V. 43. № 3. Р. 145–149].
- 3. Измайлова Д.З., Серебренников В.М., Мозжелина Т.К., Серебенникова О.В. Особенности молекулярного состава металлопорфиринов нефтей Волго-Уральской нефтегазоносной провинции // Нефтехимия. 1996. Т. 36. № 2. Р. 116–121 [*Izmailova D.Z., Serebrennikov V.M., Mozzhelina T.K., Serebrennikova O.V.* Features of the molecular composition of metalloporphyrins of crude oils of the Volga-Urals oil- and gas-bearing province // Petrol. Chemistry. 1996. V. 36. № 1. Р. 111–117].
- Zhao X., Xu C., Shi Q. Porphyrins in heavy petroleums: a review. Structure and modeling of complex petroleum mixtures. Berlin:Springer International Publishing, 2015. P. 39–70. https://doi.org/10.1007/430_2015_189
- 5. Huang H., Song W., Rieffel J., Lovell J.F. Emerging applications of porphyrins in photomedicine // Front.
Phys. 2015. V. 3. Article 23. https://doi.org/10.3389/ fphy.2015.00023

- Ali M.F., Perzanowski H., Bukhari A., Al-Haji A.A. Nickel and Vanadyl Porphyrins in Saudi Arabian Crude Oils // Energy & Fuels. 1993. V. 7. P. 179–184. https:// doi.org/10.1021/ef00038a003
- Zheng F., Zhu G., Chen Z., Zhao Q., Shi Q. Molecular composition of vanadyl porphyrins in the gilsonite // J. of fuel chemistry and technology. 2020. V. 48. № 5. P. 562– 567. https://doi.org/10.1016/s1872-5813(20)30023-2
- Isaji Y., Kawahata H., Takano Y., Ogawa N.O., Kuroda J., Yoshimura T., Lugli S., Manzi V., Roveri M., Diazotrophy N.O. Drives primary production in the organic-rich shales deposited under a stratified environment during the messinian salinity crisis (Vena del Gesso, Italy) // Frontiers in Earth Science. 2019. V. 7. Article 85. https:// doi.org/10.3389/feart.2019.00085
- Barona-Castano J.C., Carmona-Vargas C.C., Brocksom T.J., de Oliveira K.T. Porphyrins as catalysts in scalable organic reactions // Molecules. 2016. V. 21. P. 310. https://doi.org/10.3390/molecules21030310
- Che Ch.-M., Huang J.-S. Metalloporphyrin-based oxidation systems: from biomimetic reactions to application in organic synthesis // Chem. Commun. 2009. V. 27. P. 3996–4015. https://doi.org/10.1039/B901221D
- Nakagaki S., Ferreira G., Ucoski G., Dias de Freitas Castro K. Chemical reactions catalyzed by metalloporphyrin-based metal-organic frameworks // Molecules. 2013. V. 18. P. 7279–7308. https://doi. org/10.3390/molecules18067279
- Zhang J-L., Che Ch.-M. Soluble polymer-supported ruthenium porphyrin catalysts for epoxidation, cyclopropanation, and aziridination of alkenes // Organic letters. 2002. V. 4. No. 11. P. 1911–1914. https://doi. org/10.1021/ol0259138
- Li L.L., Diau E.W.G. Porphyrin-sensitized solar cells // Chem. Soc. Rev. 2013. V. 42. P. 291–304. https://doi. org/10.1039/C2CS35257E
- Huang H., Song W., Rieffel J., Lovell J.F. Emerging applications of porphyrins in photomedicine // Front. Phys. 2015. V. 3. Article 23. https://doi.org/10.3389/ fphy.2015.00023
- Caron S., Dugger R.W., Ruggeri S.G., Ragan J.A., Brown Ripin D.H. Large-Scale Oxidations in the Pharmaceutical Industry // Chem. Rev. 2006. V. 106. P. 2943–2989. https://doi.org/10.1021/cr040679f
- 16. Srour H., Jalkh J., le Maux P., Chevance S., Kobeissi M., Simonneaux G. Asymmetric oxidation of sulfides by hydrogen peroxide catalyzed by chiral manganese porphyrins in water/methanol solution // J. Mol. Catal. A

НЕФТЕХИМИЯ том 62 № 1 2022

Chem. 2013. V. 370. P. 75–79. https://doi.org/10.1016/j. molcata.2012.12.016

- Mironov N.A., Milordov D.V., Abilova G.R., Yakubova S.G., Yakubova M.R. Methods for studying petroleum porphyrins (Review) // Petrol. Chemistry. 2019. V. 59. №. 10. P. 1077–1091. https://doi.org/10.1134/ S0965544119100074
- Rytting B.M., Singh I.D., Kilpatrick P.K., Harper M.R., Mennito A.S., Zhang Y. Ultrahigh-purity vanadyl petroporphyrins // Energy & Fuels. 2018. V. 32. № 5. P. 5711-5724. https://doi.org/10.1021/acs. energyfuels.7b03358
- Милордов Д.В., Миронов Н.А., Абилова Г.Р., Тазеева Э.Г., Якубова С. Г., Якубов М.Р. Получение чистых ванадилпорфиринов из тяжелого нефтяного остатка для создания основы катализаторов различных процессов // Катализ в химической и нефтехимической промышленности. 2020. V. 20. № 5. Р. 352–358 https:// doi.org/10.18412/1816-0387-2020-5-352-358
- Mironov N.A., Sinyashin K.O., Abilova G.R., Tazeeva E.G., Milordov D.V., Yakubova S.G., Borisov D.N., Gryaznov P.I., Borisova Yu.Yu., Yakubov M.R. Chromatographic isolation of vanadyl porphyrins from heavy oil resins // Russian Chemical Bulletin, International Edition. 2017. V. 66. № 8. P. 1450–1455. https://doi.org/10.1007/s11172-017-1907-4
- Mironov N.A., Abilova G.R., Sinyashin K.O., Gryaznov P.I., Borisova Y.Y., Milordov D.V., Tazeeva E.G., Yakubova S.G., Borisov D.N., Yakubov M.R. Chromatographic isolation of petroleum vanadyl porphyrins using sulfocationites as sorbents // Energy & Fuels. 2018. V. 32. P. 161–168. https://doi.org/10.1021/ acs.energyfuels.7b02816
- Миронов Н.А., Милордов Д.В., Тазеева Э.Г., Абилова Г.Р., Тазеев Д.И., Морозов В.И., Якубова С.Г., Якубов М.Р. Влияние состава сульфокатионита на эффективность хроматографической очистки нефтяных ванадилпорфиринов // Журн. Прикл. химии, 2020. Т. 93. № 6. С. 881–890. https://doi.org/10.31857/S0044461820060146 [Mironov N.A., Milordov D.V., Tazeeva E.G., Abilova G.R., Tazeev D.I., Morozov V.I., Yakubova S.G., Yakubov M.R. Influence of the composition of the sulfuric acid cation exchanger on the efficiency of chromatographic purification of petroleum vanadyl porphyrins // Russian J. of Applied Chemistry. 2020. V. 93. № 6. P. 888–896. https://doi.org/10.1134/S1070427220060166].
- 23. Yakubov M.R., Gryaznov P.I., Yakubova S.G., Tazeeva E.G., Mironov N.A., Milordov D.V. Structural-group composition and properties of heavy oil asphaltenes modified with sulfuric acid // Petrol. Sci. and Technology

2016. V. 34. № 22. P. 1805–1811. https://doi.org/ 10.1080/10916466.2016.1230751

- 24. Yakubov M.R., Milordov D.V., Yakubova S.G., Borisov D.N., Gryaznov P.I., Mironov N.A., Abilova G.R., Borisova Y.Y., Tazeeva E.G. Features of the composition of vanadyl porphyrins in the crude extract of asphaltenes of heavy oil with high vanadium content // Petrol. Sci. and Technology 2016. V. 34. № 2. P. 177–183. https://doi.org/10.1080/10916466.2015.1122627
- Taherian Z., Dehaghani A.S., Ayatollahi S., Kharrat R. A New Insight to the Assessment of Asphaltene Characterization by Using Fortier Transformed Infrared Spectroscopy // J. Petrol. Sci. Eng. 2021. V. 205. P. 108824. https://doi.org/10.1016/j.petrol.2021.108824
- 26. Yakubova S.G., Abilova G.R., Tazeeva E.G., Borisova Yu.Yu., Yakubov M.R. Vanadium and nickel distribution

in resin fractions of high-sulfur heavy oils // Chemistry and Technology of Fuels and Oils. 2017. V. 53. № 6. P. 862–868. https://doi.org/10.1007/s10553-018-0873-3

- 27. *Dolphin D*. The porphyrins V1: structure and synthesis. Part A. Elsevier, 2012. P. 664.
- Doukkali A., Saoiabi A., Zrineh A., Hamad M., Ferhat M., Barbe J.M., Guilard R. Separation and identification of petroporphyrins extracted from the oil shales of Tarfaya // Geochemical study. Fuel. 2002. V. 81. P. 467–472. https://doi.org/10.1016/s0016-2361(01)00182-x
- 29. Gao Y.-Y., Shen B.-X., Liu J.-C. The structure identification of vanadium porphyrins in Venezuela crude oil // Energy Sources. Part A: Recovery, Utilization, and environmental effects. 2012. V. 34. I. 24. P. 2260–2267. https://doi.org/10.1080/15567036.2011.584126

УДК 542.943

ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ОБЕССЕРИВАНИЕ ПРЯМОГОННОЙ БЕНЗИНОВОЙ ФРАКЦИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ С ДВУМЯ ТИПАМИ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ

© 2022 г. А. В. Акопян^{1,*}, Е. А. Есева¹, Н. В. Арзяева¹, М. Ю. Таланова¹, П. Д. Поликарпова¹

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, г. Москва, 199991 Россия *E-mail: arvchem@yandex.ru

> Поступила в редакцию 17 ноября 2021 г. После доработки 28 декабря 2021 г. Принята к публикации 28 января 2022 г.

Исследован процесс окислительного обессеривания прямогонной бензиновой фракции в присутствии гетерогенного катализатора, содержащего два активных центра. Показано, что сочетание кислотной компоненты и переходного металла позволяет получить эффективный катализатор окислительного обессеривания состава HPMo–HK–SBA-15, в котором носитель SBA-15 представляет собой мезопористый упорядоченный кремнезем. При этом фрагменты никотиновой кислоты, связанные с носителем SBA-15 и анионом фосфорномолибденовой кислоты посредством ковалентных и ионных связей, соответственно, предотвращают вымывание активной фазы фосфорномолибдата, тем самым сохраняя эффективность катализатора по меньшей мере в течение 5 циклов окисления/регенерации. Подобраны условия получения бензиновой фракции с ультранизким содержанием серы (5 ppm).

Ключевые слова: окислительное обессеривание, пероксид водорода, бензиновая фракция, гетерогенные мезопористые катализаторы

DOI: 10.31857/S0028242122010051

Рост объемов добычи углеводородных ресурсов ведет к снижению качества добываемой нефти, в частности, повышению содержания в ней асфальто-смолистых соединений и серы [1]. Сернистые соединения в нефти оказывают значительное негативное воздействие как на окружающую среду, так и на условия переработки высокосернистых нефтей [2]. Рост содержания сераорганических соединений в нефти и нефтепродуктах в сочетании с жесткими экологическими требованиями к остаточному содержанию общей серы в моторных топливах создают новые задачи для нефтепереработки.

На сегодняшний день наиболее распространенным методом снижения содержания серы в нефтепродуктах является гидроочистка [3]. Оптимизация условий проведения процесса в сочетании с развитием катализаторов гидроочистки на сегодняшний день позволяют очищать сырье до требуемых показателей по содержанию серы в моторных топливах. В то же время растет интерес исследователей и к альтернативным безводородным методам снижения содержания серы, среди которых наибольшее распространение получил метод окислительного обессеривания [4, 5]. Интерес к безводородным методам обусловлен существенно более мягкими, по сравнению с гидроочисткой, условиями проведения процесса, а также отсутствием необходимости в водороде, которого нет на небольших нефтеперерабатывающих предприятиях. Следует отметить, что за последние 20 лет количество публикаций по теме окислительного обессеривания растет в геометрической прогрессии [2].

В литературе известно много типов катализаторов, способных к эффективному окислению модельной смеси серосодержащего субстрата до соответствующего сульфона [6]. В частности, высокую

активность проявляют соединения переходных металлов, способных к образованию пероксокомплексов [7, 8], ионные жидкости [9], кислоты Бренстеда [10], полиоксометаллаты [11] и т.д. Тем не менее, при окислении серосодержащих субстратов в реальных углеводородных фракциях зачастую катализаторы показывают меньшую эффективность. Это может быть связано с рядом причин, в том числе с наличием в составе фракции сераорганических соединений со стерическими затруднениями, напр. с разветвленными акликильными группами у атома серы. Другой проблемой могут стать побочные процессы окисления углеводородных компонентов нефтяных фракций, например, алкилароматических и нафтеновых соединений, что ведет к повышенному расходу окислителя и оказывает негативное влияние на качество фракции.

В работе [12] показано, что сочетание в катализаторе соединений молибдена с муравьиной кислотой приводит к снижению содержания серы в образце прямогонной бензиновой фракции до ультра-низких значений (менее 10 ррт). Однако применение жидкофазных катализаторов и муравьиной кислоты создает значительные ограничения при масштабировании такого процесса, в связи с трудностью повторного применения такого катализатора, а также необходимостью его безопасной утилизации. Поэтому актуальной становится разработка не уступающих по эффективности гетерогенных катализаторов, в которых соединения молибдена и кислотная составляющая будут иммобилизованы на поверхности носителя с развитой поверхностью. Такой подход позволил бы существенно повысить срок службы катализатора.

Ранее было показано, что катализатор, содержащий два активных центра (соединения молибдена и никотиновую кислоту), позволяет достигать исчерпывающего окисления дибензотиофена в модельной смеси за ультракороткое время – 5 мин [13]. В настоящей работе указанный катализатор HPMo–HK–SBA-15 с двумя активными центрами был успешно применен для снижения содержания серы в образце прямогонной бензиновой фракции. Показано, что сочетание двух каталитических центров дает лучшие результаты по сравнению с катализатором HPMo/SBA-15, содержащим только остатки фосфорномолибденовой кислоты в качестве активной компоненты. Подобраны оптимальные условия проведения процесса, позволяющие снизить содержание серы до менее 10 ppm. Использование гетерогенных катализаторов, позволяющих получать очищенные фракции с ультранизким содержанием серы, открывает новые возможности для дальнейшего развития метода окислительного обессеривания.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза катализатора были использованы следующие реактивы: тетраэтоксисилан (ТЭОС, с содержанием основного вещества не менее 98%, «Sigma Aldrich»); плюроник P123 – симметричный триблочный сополимер, содержащий поли(оксид этилена) (РЕО) и поли(оксид пропилена) (РРО) в чередующейся линейной форме, РЕО-РРО-РЕО. (ЧДА, «Sigma Aldrich»), соляная кислота (37%, «Сигма-Тэк»). Для модификации поверхности была использована никотиновая кислота (99%, «Chemical Line»), 3-хлорпропилтриэтоксисилан Si(OEt)₃PrCl (95%, «Sigma Aldrich»), в качестве растворителя был использован толуол (99.5% «ЭКОС-1»), для промывки при синтезе были использованы: ацетонитрил (ХЧ, «Компонент-Реактив»), дихлорметан (ЧДА, «ЭКОС-1»), ацетон (ЧДА, «Компонент-реактив»).

Для нанесения молибдена на поверхность была использована фосфорномолибденовая кислота (HPMo, H₇PMo₁₂O₄₂, 99%, «Sigma Aldrich»).

Сырье – образец прямогонной бензиновой фракции 35–205°С с содержанием общей серы 625 ppm, полученной из нефтяного сырья. В качестве окислителя был использован пероксид водорода (H₂O₂, 50%-ный, «ПраймКемикалсГрупп»), в качестве экстрагента для извлечения продуктов окисления серосодержащих соединений – ацетонитрил (XЧ, «Компонент-Реактив»).

Синтез катализаторов. Синтез SBA-15 проводили по известной методике [14]. Далее осущетсвляли модификацию носителя путем пропитки и химической пришивки для получения двух катализаторов.

Катализатор HPMo/SBA-15 получали путем пропитки из раствора. Рассчитанное количество фосфорномолибденовой кислоты H₇PMo₁₂O₄₂ растворяли в 5 мл воды. Далее в раствор помещали носитель и пропитывали на роторном испарителе

при постоянном перемешивании в течение часа при 40°С. Затем поднимали температуру до 60°С и упаривали воду до постоянной массы катализатора. После этого полученный катализатор сушили поэтапно при 80–110°С, температуру поднимали на 10°С каждые 4 ч, общее время сушки составило 16 ч.

Катализатор НРМо-НК-SBA-15 получали путем химической иммобилизации, аналогично [13]. На первом этапе синтезировали Cl-SBA-15. Для этого к 1 г SBA-15, диспергированном в свежеперегнанном толуоле, добавляли 262.5 мкл 3-хлорпропилтриэтоксисилана и перемешивали смесь при 95-100°С в течение 16 ч. Затем полученный осадок отделяли от толуола, промывали дихлорметаном и сушили на роторном испарителе при 40°С в течение 8 ч. После к 1 г Cl-SBA-15 добавляли 0.128 г никотиновой кислоты для получения НК-SBA-15. Смесь перемешивали в среде свежеперегнанного толуола при 100°С в течение 36 ч. Затем осадок отделяли от толуола, промывали этанолом и сушили на роторном испарителе в течение 8 ч. Ионный обмен для получения конечного катализатора НРМо-НК-SBA-15 проводили следующим образом: расчетное количество фосфорномолибденовой кислоты растворяли в 5 мл дистиллированной воды. Затем в полученный раствор при постоянном перемешивании добавляли НК-SBA-15. Смесь перемешивали в течение 2 ч при температуре 60°С. Процедуру ионного обмена повторяли дважды. После второго ионного обмена осадок промывали водой для удаления непрореагировавшей фосфорномолибденовой кислоты и сушили в течение суток постадийно при температурах 80–90–100–110°С.

Анализ образцов осуществляли методом ИК-спектроскопии с Фурье-преобразованиями на приборе Nicolet IR2000 (Thermo Scientific) с применением метода многократного нарушенного полного внутреннего отражения при помощи приставки Multireflection HATR, содержащей кристалл ZnSe 45° для различных диапазонов длин волн с разрешением 4 нм. Регистрацию изотерм адсорбции– десорбции азота проводили при 77 К с помощью прибора Gemini VII 2390 (V1.02t) (Micromeritics). Перед измерениями образцы дегазировали при температуре 120°С в течение 6 ч. Для расчета площади поверхности применяли метод Брунауэра–

НЕФТЕХИМИЯ том 62 № 1 2022

Эммета–Теллера (БЭТ) на основе данных адсорбции в интервале относительных давлений $P/P_0 = 0.05-0.2$. Суммарный объем пор определяли, исходя из количества адсорбированного азота при относительном давлении $P/P_0 = 0.95$.

Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ (РСФА) проводили на приборе Thermo ARL Perform'x Sequential XFR с рентгеновской трубкой мощностью 2500 Вт. Перед анализом образцы массой 200 мг прессовали в таблетку с борной кислотой. Количество карбоксильных групп определяли методом обратного титрования.

Обессеривание бензиновой фракции. В реактор, снабженный обратным спиральным холодильником и магнитной мешалкой, добавляли 5 мл бензиновой фракции, катализатор в количестве от 0.25 до 3 мас. %, 28.2 мкл 50%-го H_2O_2 , исходя из мольного соотношения H_2O_2 :S = 6:1. Реакцию проводили при температурах от 20 до 80°C в течение 1–4 ч. Скорость перемешивания во всех экспериментах была одинаковой и составляла 650 об/мин. После окончания реакции в окисленную реакционную смесь добавляли 5 мл ацетонитрила для экстракции сернистых соединений. Далее очищенную углеводородную фазу отделяли и анализировали на остаточное содержание серы. Потери фракции при нагреве составляли не более 5%.

Определение содержания серы в исходной бензиновой фракции и окисленных смесях после реакции осуществляли с помощью рентгеновского энергодисперсионного анализатора серы «АСЭ-2 ОАО» (НПП «Буревестник»). Относительная погрешность прибора составляла не более 5%, диапазон определяемой концентрации – от 5 до 50000 ppm.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Физико-химическая характеристика катализаторов. На приведенных ИК-спектрах (рис. 1) для всех образцов идентифицированы высокоинтенсивные пики при 1054 и 789 см⁻¹, отвечающие колебаниям связей Si–O–Si в каркасе носителя типа SBA-15, и слабые пики при 962 см⁻¹, соответствующие колебаниям Si–OH. Пики при 970 см⁻¹ связаны с ассиметричными колебаниями Мо–O и относятся к характеристическим полосам поглощения полианиона типа Кеггина. Наблюдаемая



Рис. 1. ИК-спектры синтезированных образцов: 789 см⁻¹ – Si–O–Si (вал.), 962 см⁻¹ – Si–OH (деф.), 970 см⁻¹ – Мо–О (вал.), 1054 см⁻¹ – Si–O–Si (деф.), 1540 см⁻¹ – С=С (вал.), 1639 см⁻¹ – С=N (вал.), 1774 см⁻¹ – С=О (вал.).

серия пиков для катализатора HPMo–HK–SBA-15 в диапазоне 1500–1800 см⁻¹ указывает на наличие органического фрагмента, содержащего пиридиновое кольцо (C=C и C=N) и карбоксильную группу (C=O) [15, 16].

Кроме того, содержание привитой никотиновой кислоты в образце НРМо–НК–SBA-15, содержащем карбоксильную группу, доказывали методом обратного кислотно-основного титрования (табл. 1). Из полученных результатов видно, что при переходе от SBA-15 к НК–SBA-15 кислотность растет более чем в 3.5 раза.

Изотермы адсорбции–десорбции азота всех образцов имеют IV тип с выраженной петлей гистерезиса типа H1, что является характерным для материалов мезопористой структуры типа SBA-15 (рис. 2) [17]. Как видно, для образцов HPMo/SBA-15 и HPMo–HK–SBA-15 наблюдается снижение количе-

Таблица 1. Результаты кислотно-основного титрования промежуточных образцов

Образец	мг КОН/г навески образца
SBA-15	21.5
Cl-SBA-15	20.3
HK-SBA-15	70.1



Рис. 2. Изотермы синтезированных образцов и SBA-15.

ства адсорбированного азота, что вероятно связано с модификацией поверхности пор носителя в результате нанесения и иммобилизации полианиона типа Кеггина и прививки никотиновой кислоты. Кроме того, уменьшение объема пор и удельной площади поверхности в сравнении с исходными данными носителя также подтверждают его модификацию (табл. 2). Падение текстурных параметров может быть связано с изменениями мезопористого каркаса вследствие заполнения функциональными группами в каналах мезопор [18, 19].

Фактическое содержание молибдена определяли методом элементного анализа (табл. 2). Показано, что образец НРМо–НК–SBA-15 имеет остаточное содержание хлорид иона, обусловленное неполнотой протекания реакции обмена на последней стадии синтеза. Тем не менее, содержание молибдена в обоих образцах соотносится с незначительной разницей.

Исследование активности синтезированных катализаторов в окислительном обессеривании прямогонной бензиновой фракции. Для окисления серосодержащих соединений в прямогонной бензиновой фракции использовали два типа катализаторов: фосфорномолибденовую кислоту, нанесенную на носитель SBA-15 путем физической адсорбции (HPMo/SBA-15) и катализатор с двумя активными центрами, иммобилизованными на по-

05	Текст	урные характери	Содержание элементов, мас. %		
Ооразец	$S_{ m yg}$, м $^2/\Gamma$	$V_{\rm пор},{ m cm}^3/{ m r}$	$D_{ m nop}$, нм	Мо	Cl
SBA-15	763	0.85	4.7	—	_
HPMo/SBA-15	697	0.77	4.7	4.3	_
НРМо-НК-ЅВА-15	534	0.57	4.6	3.8	0.17

Таблица 2. Результаты текстурных характеристик и элементного анализа носителя и полученных образцов катализаторов

верхности SBA-15 (НРМо–НК–SBA-15). Процесс обессеривания состоял из двух стадий: на первой стадии проводили окисление серосодержащих соединений в присутствии синтезированных катализаторов, а на второй стадии продукты окисления экстрагировали ацетонитрилом. Выбор экстрагента обусловлен его хорошей растворяющей способностью по отношению к сульфонам, а также его относительно низкой температурой кипения, что упрощает регенерацию экстрагента.

На рис. 3 приведены данные по остаточному содержанию серы после окислительного обессеривания бензиновой фракции в присутствии двух катализаторов.

Следует отметить, что без использования катализатора содержание серы снижается с 625 до 495 ppm, что обусловлено извлечением части неокисленных серосодержащих соединений ацетонитрилом при холостой экстракции. Важно отметить, что катализатор, содержащий два активных центра (НРМо-НК-SBА-15), показывает существенно лучшие результаты (87 ррт) по сравнению с катализатором, содержащим только фосфорномолибденовую кислоту в качестве активной фазы (267 ррт). Как было отмечено ранее в работе [13], сочетание остатка фосфорномолибденовой кислоты с карбоксильными группами дает значительно лучшие результаты по сравнению с катализатором НРМо/SBA-15 при окислении модельной смеси дибензотиофена. Полученные в настоящей работе результаты свидетельствуют о том, что данная закономерность сохраняется и при переходе к реальным углеводородным фракциями.

Варьирование количества катализатора показывает, что увеличение его количества ведет к улуч-



Рис. 3. Сравнение активности катализаторов. Условия окисления: 60° C, H_2O_2 :S = 6:1, 120 мин, 1.0 мас. % катализатора.



Рис. 4. Влияние количества катализатора на остаточное содержание серы. Условия окисления: 60° C, H_2O_2 :S = 6:1, 120 мин, катализатор – HPMo–HK–SBA-15.



Рис. 5. Влияние температуры на остаточное содержание серы. Условия окисления: H_2O_2 :S = 6:1, 120 мин, 1.0 мас. % катализатора HPMo–HK–SBA-15.



Рис. 6. Зависимость остаточного содержания серы от времени реакции. Условия окисления: 60° C, H_2O_2 :S = 6:1, 1.0 мас. % катализатора HPMo–HK–SBA-15.

шению результатов и соответственно к снижению содержания серы (рис. 4). При 3%-ной загрузке катализатора остаточное содержание серы в аналогичных условиях после очистки составляет 22 ppm.

Данные влиянию температуры окисления на остаточное содержание серы в бензиновой фракции приведены на рис. 5.

Следует отметить, что уже при комнатной температуре катализатор HPMo–HK–SBA-15 проявляет высокую эффективность в окислении (остаточное содержание серы 282 ppm), сравнимую с активностью катализатора HPMo/SBA-15 при 60°С (остаточное содержание серы 267 ppm). При этом увеличение температуры реакции ведет к снижению остаточного содержания серы, что связано с увеличением скорости реакции окисления серосодержащих соединений с ростом температуры [13].

Важно отметить, что при увеличении времени реакции до 4 ч (рис. 6) удается достичь ультранизких значений по остаточному содержанию серы (5 ppm), что позволяет применять такую фракцию для получения современных моторных топлив, отвечающих строгим экологическим стандартам.

Данные по остаточному содержанию серы в прямогонной бензиновой фракции при окислительном обессеривании в присутствии регенерированного катализатора приведены на рис. 7.

Следует отметить, что в процессе окисления образующиеся продукты – соответствующие сульфоксиды и сульфоны, являющиеся более полярными соединениями [20], могут адсорбироваться в порах катализатора и затруднять диффузию серосодержащих субстратов к активным центрам катализатора. Поэтому после каждого процесса окисления катализатор сепарировали центрифугированием, промывали ацетоном для удаления адсорбированных сульфонов и сушили при температуре 80°С и пониженном давлении в течение 4 ч. Учитывая малые загрузки катализатора на одной стадии, для проведения опытов по регенерации брали заведомо большие количества (увеличенные в пять раз) сырья, окислителя и катализатора, сохраняя при этом пропорции. Регенерированный катализатор далее использовали для окисления свежей порции бензиновой фракции.



Рис. 7. Зависимость остаточного содержания серы от количества циклов окисление/регенерация. Условия окисления: 60° C, H_2O_2 :S = 6:1, 120 мин, 1.0 мас. % катализатора HPMo–HK–SBA-15.

Согласно полученным результатам катализатор сохранял свою активность как минимум при пяти циклах окисления/регенерации, а незначительные изменения остаточного содержания серы связаны с ошибкой эксперимента, составляющей 5%. После пяти циклов окисления/регенерации содержание молибдена составляет 3.7%, что согласуется с данными по катализу и говорит об отсутствии вымывания активной фазы на стадиях окисления и регенерации катализатора.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в работе показана возможность применения гетерогенных катализаторов, содержащих два активных центра (остаток фосфорномолибденовой кислоты и карбоксильную группу), для окислительного обессеривания образца прямогонной бензиновой фракции. Исследовано влияние условий проведения процесса на остаточное содержание серы в сырье. Подобраны условия, позволяющие снизить содержание серы в продукте до ультранизких значений (5 ррт): время реакции 4 ч, температура 60°С, массовая доля катализатора 1%, мольное соотношение пероксид H_2 :cepa = 6:1. Данные условия подбирались так, чтобы обеспечить минимальное остаточное содержание серы при минимальных дозировке катализатора и температуре. Катализатор показывает высокую стабильность и сохраняет свою активность как минимум в пяти циклах окисление/регенерация. Возможность использования гетерогенных катализаторов для глубокого окислительного обессеривания бензиновой фракции, не уступающих по своей активности жидкофазным каталитическим системам на основе соединений молибдена, создает предпосылки для дальнейшего развития данного процесса.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-79-00114).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

НЕФТЕХИМИЯ том 62 № 1 2022

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Акопян Аргам Виликович, к.х.н., доцент, ORCID: https://orcid.org/0000-0001-6386-0006

Есева Екатерина Андреевна, м.н.с., ORCID: https://orcid.org/0000-0001-7538-9012

Арзяева Нина Валерьевна, ORCID: https://orcid. org/0000-0001-6273-0883

Таланова Марта Юрьевна, к.х.н., с.н.с., ORCID: https://orcid.org/0000-0003-1183-7706

Поликарпова Полина Димитровна, к.х.н., н.с., ORCID: https:// orcid.org/0000-0002-0456-8248

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Глаголева О.Ф., Капустин В.М. Повышение эффективности процессов подготовки и переработки нефти (обзор) // Нефтехимия. 2020. Т. 60. № 6. С. 745–754. https://doi.org/10.31857/S002824212006009X [Glagoleva O. F., Kapustin V.M. Improving the efficiency of oil treating and refining processes (review) // Petrol. Chemistry. 2020. V. 60. № 11. P. 1207–1215. https://doi. org/ 10.1134/S0965544120110092].
- Houda S., Lancelot C., Blanchard P., Poinel L., Lamonier C. Oxidative desulfurization of heavy oils with high sulfur content: A review // Catalysts. 2018.
 V. 8. № 9. P. 344–369. https://doi.org/10.3390/catal8090344
- Kumar S., Bajwa N.S., Rana B.S., Nanoti S.M., Garg M.O. Desulfurization of gas oil using a distillation, extraction and hydrotreating-based integrated process // Fuel. 2018. V. 220. P. 754–762. https://doi.org/10.1016/j. fuel.2018.02.041
- Crucianelli M., Bizzarri B. M., Saladino R. SBA-15 anchored metal containing catalysts in the oxidative desulfurization process // Catalysts. 2019. V. 9. № 12. P. 984–1013. https://doi.org/10.3390/catal9120984
- Есева Е.А., Акопян А.В., Анисимов А.В., Максимов А.Л. Окислительное обессеривание углеводородного сырья с использованием кислорода как окислителя (обзор) // Нефтехимия. 2020. Т. 60. № 5. С. 586–599. https://doi.org/10.31857/S0028242120050093 [Eseva E.A., Akopyan A.V., Anisimov A.V., Maksimov A.L. Oxidative desulfurization of hydrocarbon feedstock using oxygen as oxidizing agent (A review) // Petrol. Chemistry. 2020. V. 60. № 9. Р. 979–990. https:// doi.org/10.1134/S0965544120090091].
- 6. *Hossain M.N., Park H.C., Choi H.S.* A comprehensive review on catalytic oxidative desulfurization of liquid fuel oil // Catalysts. 2019. V. 9. № 3. https://doi. org/10.3390/catal9030229
- 7. Polikarpova P., Akopyan A., Shigapova A., Glotov A., Anisimov A., Karakhanov E. Oxidative desulfurization

of fuels using heterogeneous catalysts based on MCM-41 // Energy Fuels. 2018. V. 32. № 10. P. 10898– 10903. https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b02583

- Sikarwar P., Kumar U.K.A., Gosu V., Subbaramaiah V. Catalytic oxidative desulfurization of DBT using green catalyst (Mo/MCM-41) derived from coal fly ash // J. Environ. Chem. Eng. 2018. V. 6. № 2. P. 1736–1744. https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.02.021
- Zhao H., Baker G.A. Oxidative desulfurization of fuels using ionic liquids: A review // Front. Chem. Sci. Eng. 2015. V. 9. № 3. P. 262–279. https://doi.org/10.1007/ s11705-015-1528-0
- Polikarpova P, Akopyan A., Shlenova A., Anisimov A. New mesoporous catalysts with Bronsted acid sites for deep oxidative desulfurization of model fuels // Catal. Commun. 2020. V. 146. https://doi.org/10.1016/j. catcom.2020.106123
- Ribeiro S.O., Granadeiro C.M., Almeida P.L., Pires J., Capel-Sanchez M.C., Campos-Martin J.M., Gago S., de Castro B., Balula S.S. Oxidative desulfurization strategies using Keggin-type polyoxometalate catalysts: Biphasic versus solvent-free systems // Catal. Today. 2019. V. 333. P. 226–236. https://doi.org/10.1016/j. cattod.2018.10.046
- Акопян А.В., Поликарпова П.Д., Анисимов А.В., Лысенко С.В., Маслова О.В., Степанов Н.А., Сенько О.В., Ефременко Е.Н. Глубокое окислительное обессеривание прямогонной бензиновой фракции // Химическая технология. 2020. Т. 21. № 8. С. 353–363. https://doi.org/10.31044/1684-5811-2020-21-8-353-363
- Akopyan A.V., Shlenova A.O., Cherednichenko K.A., Polikarpova P.D. Immobilized multifunctional ionic liquids for highly efficient oxidation of sulfur-containing compounds in model fuels // Energy Fuels. 2021. V. 35. № 8. P. 6755–6764. https://doi.org/10.1021/acs. energyfuels.1c00172
- 14. Wang C., Chen Z.G., Yao X.Y., Jiang W., Zhang M., Li H.P., Liu H., Zhu W. S., Li H.M. One-pot extraction

and aerobic oxidative desulfurization with highly dispersed V₂O₅/SBA-15 catalyst in ionic liquids // RSC Adv. 2017. V. 7. № 62. P. 39383–39390. https://doi. org/10.1039/C7RA07286D

- 15. Davarpanah J., Elahi S., Rezaee P. Synthesis and characterization of mesoporous silica green catalyst, functionalized with nicotinic acid and its use for synthesis of pyran heterocyclic compounds // J. Porous Mater. 2018. V. 25. № 1. P. 161–170. https://doi. org/10.1007/s10934-017-0429-7
- 16. Zhao P.P., Zhang M.J., Wu Y. J., Wang J. Heterogeneous selective oxidation of sulfides with H₂O₂ catalyzed by ionic liquid-based polyoxometalate salts // Ind. Eng. Chem. Res. 2012. V. 51. № 19. P. 6641–6647. https:// doi.org/10.1021/ie202232j
- 17. Dacquin J.P., Lee A.F., Pirez C., Wilson K. Poreexpanded SBA-15 sulfonic acid silicas for biodiesel synthesis // Chem. Commun. 2012. V. 48. № 2. P. 212– 214. https://doi.org/10.1039/C1CC14563K
- Yang J., Hu Y., Jiang L., Zou B., Jia R., Huang H. Enhancing the catalytic properties of porcine pancreatic lipase by immobilization on SBA-15 modified by functionalized ionic liquid // Biochem. Eng. J. 2013. V. 70. P. 46–54. https://doi.org/10.1016/j.bej.2012.09.016
- Elumalai V., Dharmalingam S. Synthesis characterization and performance evaluation of ionic liquid immobilized SBA-15/quaternised polysulfone composite membrane for alkaline fuel cell // Microporous Mesoporous Mater. 2016. V. 236. P. 260–268. https://doi.org/10.1016/j. micromeso.2016.09.007
- Akopyan A.V., Polikarpova P.D., Arzyaeva N.V., Anisimov A.V., Maslova O.V., Senko O.V., Efremenko E.N. Model fuel oxidation in the presence of molybdenumcontaining catalysts based on SBA-15 with hydrophobic properties // ACS Omega. 2021. V. 6. № 41. P. 26932– 26941. https://doi.org/10.1021/acsomega.1c03267

УДК 542.973:662.75

ВЛИЯНИЕ МОДУЛЯ ЦЕОЛИТА ZSM-5 НА АКТИВНОСТЬ И СЕЛЕКТИВНОСТЬ БИФУНКЦИОНАЛЬНОГО КОБАЛЬТОВОГО КАТАЛИЗАТОРА СИНТЕЗА НИЗКОЗАСТЫВАЮЩЕГО ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА ИЗ СО И Н₂

© 2022 г. Р. Е. Яковенко^{1,*}, И. Н. Зубков¹, В. Г. Бакун¹, О. П. Папета¹, А. П. Савостьянов¹

¹ Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) им. М.И. Платова, г. Новочеркасск, Ростовская обл., 346428 Россия *E-mail: jakovenko39@gmail.com

> Поступила в редакцию 2 сентября 2021 г. После доработки 31 октября 2021 г. Принята к публикации 27 января 2022 г.

Изучен процесс получения синтетического дизельного топлива в интегрированном синтезе Фишера– Тропша на бифункциональном кобальтовом катализаторе, состоящем из кобальтового (Co–Al₂O₃/SiO₂) и цеолитсодержащего (ZSM-5) компонентов. Каталитические свойства исследованы в проточном реакторе со стационарным слоем катализатора при давлении 2 МПа, объемной скорости газа 1000 ч⁻¹ в диапазоне температур 240–250°С. Определено влияние модуля цеолита в форме HZSM-5 на каталитические показатели, скорость дезактивации катализаторов, углеводородный и фракционный состав продуктов синтеза. Низкотемпературные свойства синтезированного дизельного топлива соответствуют требованиям, предъявляемым к зимнему топливу.

Ключевые слова: синтез Фишера–Тропша, бифункциональный кобальтовый катализатор, каталитические показатели, цеолит HZSM-5, дизельное топливо

DOI: 10.31857/S0028242122010063

Развитие труднодоступных арктических и северных территорий с огромным запасом ресурсов, сложными климатом и экосистемой, связано с необходимостью разработки новых технологических решений. К числу подобных «зеленых» технологий относятся процессы GTL, разработанные для произволства экологически чистых топлив и химических веществ с высокой добавленной стоимостью из природных и попутных нефтяных газов [1, 2]. Современные GTL-технологии базируются на интеграции процессов синтеза Фишера-Тропша (ФТ) и гидрооблагораживания полученных продуктов в одной технологической стадии [3-5]. Перспективна реализации технологии в мобильном исполнении. Это позволит перерабатывать не только природный газ, но и сжигаемые в факелах попутные нефтяные и низконапорные газы отработанных газовых месторождений в условиях отдаленных территорий [6]. Вместе с этим решается проблема стабильного снабжения низкозастывающим топливом удаленных регионов.

Повышенный интерес к интегрированному синтезу ФТ обусловлен возможностью получения дизельного топлива с улучшенными экологическими и эксплуатационными характеристиками. В сравнении с продуктами нефтепереработки, синтетическое топливо не содержит канцерогенных веществ, сернистых и азотистых соединений, ароматических углеводородов, твердых частиц и оказывает минимальное экотоксическое воздействие на окружающую среду [7, 8]. Для получения дизельного топлива промышленные производства GTL реализуют синтез ФТ, как правило, в низкотемпературном варианте на кобальтовом катализаторе с получением длинноцепочечных углеводородов и последующим их гидрокрекингом [9]. Такое топливо отличают стабильность при хранении, высокое цетановое число, низкая плотность [10]. Качество низкозастывающего дизельного топлива определяется содержанием *н*-алканов C_{18+} в оптимальном соотношении с *н*-алканами C_{10} – C_{15} , а также присутствием углеводородов изостроения [11, 12].

Сложная комбинация превращений компонентов исходного синтез-газа (СО и H₂) и образующихся продуктов происходит на поверхности бифункционального гибридного катализатора. Катализатор обеспечивает эффективный контакт и взаимодействие металлических центров синтеза ФТ с кислотными центрами крекинга и изомеризации углеводородов (как правило, цеолиты или цеолитоподобные структуры) [13-20]. Селективность синтеза во многом определяется балансом между вероятностью роста цепи и степенью крекинга углеводородных продуктов [14, 21, 22], свойствами компонентов катализатора. Для цеолитных компонентов катализаторов - химическим составом, кристаллическим строением, пористой структурой и кислотностью поверхности [23-30].

Одним из видов бифункциональных систем на основе цеолитов являются физические смеси порошков или гранул катализатора ФТ и цеолита [31, 32] со связующим (кислотный компонент, чаще оксид алюминия). Ранее нами была синтезирована подобная кобальтовая каталитическая система для прямого получения углеводородов топливных фракций в виде экструдированных частиц, состоящих из смеси предварительно сформированного катализатора Co–Al₂O₃/SiO₂ для селективного синтеза длинноцепочечных углеводородов [33], цеолитного компонента ZSM-5 в форме HZSM-5 и связующего [34].

Цель данной работы – изучение влияния модуля цеолита HZSM-5 на каталитические показатели бифункционального кобальтового катализатора синтеза ФТ и низкотемпературные свойства синтезируемой дизельной фракции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы бифункциональных кобальтовых катализаторов синтеза ФТ с цеолитом ZSM-5 в H-форме и связующим бёмитом получали в виде смеси компонентов. В качестве кобальтсодержащего компонента использовали кобальтовый катализатор $Co-Al_2O_3/SiO_2$ для селективного синтеза длинноцепочечных углеводородов (20.0 Со и 1.0 Al_2O_3 мас. %) [33] с силикагелевым носителем КСКГ (ООО «Салаватский катализаторный завод»), в качестве кислотного компонента – цеолит HZSM-5 с мольным соотношением SiO_2/Al_2O_3 40.5 (ООО «Ишимбайский специализированный химический завод катализаторов») или 59.5, 84.7 и 307 («Zeolyst International»), в качестве связующего компонента – бёмит Al(OH)O («Sasol», TH 80).

Образцы катализаторов готовили смешением порошков (фракция < 0.1 мм), мас. %: Co-Al₂O₃/SiO₂ – 35, HZSM-5 – 30, бёмит – 35 [34, 35]. Для пластификации связующего бёмита использовали водно-спиртовой раствор триэтиленгликоля и азотной кислоты Раствор азотной кислоты готовили внесением 1–2 мл азотной кислоты концентрацией 65 мас. % в 90–100 мл дистиллированной воды на 100 г смеси порошков; триэтиленгликоль вводили, исходя из объемного соотношения азотная кислота:триэтиленгликоль в смеси 1:3.

Гранулы катализатора формовали методом экструзии. Сушили 24 ч при комнатной температуре, 4–6 ч при температуре 80–100°С, 2–4 ч при температуре 100–150°С и прокаливали 5 ч при температуре 500°С.

Определение содержания кобальта в катализаторах проводили методом рентгено-флуоресцентного анализа на рентгеновском энергодисперсионном спектрометре ARL QUANT'X («Thermo Scientific», США), при следующих условиях: среда – воздух, тефлоновая подложка, эффективная площадь облучения 48.9 мм².

Определение удельной поверхности по методу БЭТ выполняли на анализаторе Micromeritics ChemiSorb 2750 («Micromeritics», США) при температуре –196°С с использованием аргоно-гелиевой смеси (10% аргона по объему). Катализаторы предварительно выдерживали в токе гелия в течение 1 ч при температуре 200°С.

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре Thermo Scientific ARLX'TRA Powder Diffractometer («Thermo Fisher Scientific», Швейцария) с монохроматизированным CuK_{α} излучением методом сканирования по точкам (шаг 0.01°, время накопления в точке 2 с) в интервале 20 от 5° до 90°. Определение качественного фазового состава катализаторов осуществляли с помощью PDF-2 [36] в программном комплексе Crystallographica.

Обработку рентгенограмм проводили в программе FullProf, расчет среднего размера частиц Co_3O_4 ($d(Co_3O_4)$, нм) для характеристической линии со значением 2 θ , равным 36.8°, – по уравнению Шеррера [37]:

$$d(\mathrm{Co}_{3}\mathrm{O}_{4}) = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cos\theta},\tag{1}$$

где $d(\text{Co}_3\text{O}_4)$ – средний размер частиц, нм; K – безразмерный коэффициент формы частицы (K=0.89); λ – длина волны рентгеновского излучения, нм; θ – брэгговский угол, рад; β – ширина рефлекса на полувысоте, рад.

Расчет среднего размера частиц металлического кобальта $d(\text{Co}^0)$ выполняли с использованием формулы [38]:

$$d(\text{Co}^{0}) = d(\text{Co}_{3}\text{O}_{4}) \cdot 0.75.$$
(2)

Дисперсность металлического компонента (%) определяли по формуле [39]:

$$D = \frac{96}{d(\mathrm{Co}^0)}.$$
 (3)

Исследования катализаторов методом температурно-программированного восстановления водородом (ТПВ H₂) проводили на анализаторе Micromeritics ChemiSorb 2750 с детектором по теплопроводности. Перед ТПВ водородом катализаторы выдерживали в токе гелия (20 мл/мин) в течение 1 ч при температуре 200°С. Затем охлаждали до комнатной температуры и подавали смесь 10% водорода и 90% азота (20 мл/мин). Исследования проводили в интервале температур 20–800°С со скоростью нагрева 20°С/мин.

Исследования катализаторов методом температурно-программированной десорбции аммиака (ТПД NH₃) осуществляли на анализаторе Quantachrome Autosorb («Quantachrome», США). Перед адсорбцией образцы дегазировали в токе гелия при 600°С в течение 5 ч и продували для удале-

НЕФТЕХИМИЯ том 62 № 1 2022

ния физически адсорбированного аммиака. Адсорбцию аммиака вели при температуре 100°С в токе аммиачно-гелиевой смеси (10% NH₃ по объему) в течение 2 ч. Десорбцию проводили в интервале температур 100–600°С при линейном нагреве со скоростью 10°С мин⁻¹, газ-носитель – гелий.

Изучение каталитических свойств в синтезе ФТ вели в изотермическом реакторе диаметром 16 мм со стационарным слоем катализатора. В реактор загружали 5–10 см³ катализатора (фракция 1–2 мм) в смеси с 15-30 см³ кварца. Катализатор восстанавливали водородом в течение 1 ч при температуре 400°С и объемной скорости газа 3000 ч⁻¹. Активацию образцов синтез-газом с соотношением H₂/CO= 2 и каталитические испытания проводили при давлении 2.0 МПа и объемной скорости газа 1000 ч⁻¹, поднимая температуру от 180 до 240-250°C со скоростью 2.5°С·ч⁻¹. Балансовые опыты проводили в течение 20-100 ч, каждые 2 ч анализируя состав и количество газа на выходе установки. Об активности катализаторов судили по конверсии СО, селективности и производительности катализаторов, фракционному и углеводородному составу продуктов синтеза.

Анализ состава исходного газа и газообразных продуктов синтеза осуществляли с помощью газового хроматографа Кристалл 5000 («Хроматэк», Россия), оснащенного детектором по теплопроводности и двумя колонками (активная фаза Haysep R и молекулярные сита NaX). Режим анализа – температурно-программируемый со скоростью нагрева 8°С/мин.

Конденсированные продукты синтеза разделяли дистилляцией при атмосферном давлении, выделяя топливные фракции с температурой кипения: бензиновая – до 180°С, дизельная – 180–330°С, кубовый остаток – выше 330°С. Состав углеводородов С₅₊ определяли с помощью хромато-масс-спектрометра Agilent 7890A («Agilent Technologies», США), снабженного детектором MSD 5975С и капиллярной колонкой HP-5MS. Низкотемпературные показатели качества углеводородов дизельной фракции оценивали, используя аппарат для определения температуры помутнения и потери текучести нефтепродуктов ТПЗ-ЛАБ-12 (соответствует стандартам ASTMD6749-02, ASTMD7683-11 и ГОСТ 20287-91, ГОСТ 5066-91).

	Harry HZOM 5				По данным РФА			
		цеолит пдыл-э		Концентрация	размер час			
Катализатор	мольное соотношение SiO ₂ /Al ₂ O ₃	кристалличность, %	площадь поверхности, м ² /г	кобальта, мас. %	Co ₃ O ₄	Co ⁰	D ^a , %	
Z40	40,5	95	405	7.4	14.5	10.8	8.9	
Z60	59.5	96	445	7.5	15.0	11.3	8.5	
Z80	84.7	94	463	7.4	14.6	11.0	8.7	
Z300	307	88	396	7.4	17.0	12.8	7.5	

Таблица 1. Физико-химические свойства бифункциональных катализаторов

^а *D* – дисперсность.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Характеристики бифункциональных катализаторов (обозначены соответственно Z40, Z60, Z80, Z300), приготовленных на основе промышленных образцов алюмосиликатного цеолита типа MFI группы пентасилов ZSM-5 в H-форме с модулем 40, 60, 80, 300 [3, 40], и результаты РФА приведены в табл. 1 и на рис. 1. Мольное соотношение оксидов SiO₂/Al₂O₃ для высококремнеземных цеолитов может меняться в широких пределах; для исследованных образцов HZSM-5 оно находится в интервале 40.5–307. Остаточное содержание Na₂O не превышает 0.04–0.05 мас. %. Степень кристалличности образцов составляет 94–96% и минимальна (88%)



Рис. 1. Дифрактограммы бифункциональных катализаторов: *1* – Z40; *2* – Z60; *3* – Z80; *4* – Z300.

для образца цеолита с модулем 300. Внутрикристаллическая структура ZSM-5 представляет собой трехмерную сеть каналов, содержащих полости, образованные пересечениями прямых и зигзагообразных 10-ти членных колец [41]. Размер каналов двух типов составляет, нм: 0.51×0.55 и 0.53×0.56 [42, 43]. Пористая структура цеолита является среднепористой со средним диаметром пор 0.6 нм. В зависимости от мольного соотношения оксидов в структуре HZSM-5 удельная поверхность находится в интервале 396–463 м²/г.

Концентрация кобальта в катализаторах составляет 7.4-7.5 мас. % и определяется использованием для их приготовления одного кобальтсодержащего компонента в виде катализатора Co-Al₂O₃/SiO₂. По данным РФА оксидный предшественник активного компонента Co-Al₂O₃/SiO₂ и катализаторов на его основе содержат Со₃О₄ с кубической структурой шпинели (Fd3m). Размер кристаллитов кобальта, рассчитанный по уравнению Шеррера на основе оценки среднего размера частиц Со₃О₄, меняется в пределах 10.8-14.2 нм. SiO₂ рентгеноаморфен, рефлексы в диапазоне $2\theta \approx 7^{\circ} - 30^{\circ}$ принадлежат цеолиту ZSM-5 с орторомбической структурой кристаллической решетки [36], с увеличением модуля цеолита интенсивность рефлексов растет. Оксид алюминия представлен рефлексами при $2\theta \approx 47^{\circ} - 70^{\circ}$. Слабая интенсивность рефлексов указывает на низкую степень кристалличности фазы Al₂O₃, формирующейся в процессе термообработке связующего компонента бёмита.

Кривые температурно-программированного восстановления водородом (ТПВ H₂) катализато-

ров однотипны (рис. 2). Восстановление кобальтсодержащего компонента катализаторов идет последовательно согласно схеме $Co_2O_4 \rightarrow CoO$ и $CoO \rightarrow Co^0$ [33], что подтверждает наличие двух пиков восстановления. Отношение плошалей пиков поглощения водорода, необходимого для осуществления ступенчатого перехода Co³⁺→Co⁰, для катализаторов отличается от 3 – теоретически ожидаемого расчетного значения в соответствии со стехиометрией реакций восстановления оксида кобальта. Для катализатора Z40 с модулем HZSM-5, равным 40, это значение составляет 2.70, для катализаторов с модулем от 60 до 300 снижается от 2.87 до 2.54. Отсутствие пиков поглощения Н₂ в высокотемпературной области показывает, что основная часть кобальта, будучи зафиксирована при прокаливании оксидной формы катализатора Co-Al₂O₃/SiO₂ при температуре до 400°С [33], не вступает в значимое взаимодействие с цеолитом или оксидом алюминия связующего с образованием трудновостанавливаемых соединений. Это факт указывет, тем самым, на отличие рассматриваемой технологии приготовления катализаторов от технологии получения известной каталитической системы компании «Chevron» для однореакторного производства жидких углеводородов, включающей формирование экструдатов цеолита с алюмооксидным связующим и последующую пропитку экструдатов раствором кобальта. При использовании данного способа приготовления частицы кобальта селективно диспергируются на матрице оксида алюминия с получением бифункционального катализатора, в котором компонент $\Phi T (Co/Al_2O_3)$ находится отдельно от частиц цеолита, но в наноразмерной близости к ним [44, 45].

Содержание алюминия определяет также количество различных кислотных центров на внутрен-



Рис. 2. Кривые температурно-программированного восстановления водородом (ТПВ H₂) для катализаторов: *1* – Z40; *2* – Z60; *3* – Z80; *4* – Z300.

ней и внешней поверхности кристаллов цеолитов, обуславливает активность, селективность и скорость их дезактивации в кислотно-катализируемых реакциях [23]. Использованная для приготовления катализаторов протонная (декатионированная) форма цеолита HZSM-5 обладает высокой бренстедовской кислотностью, количество кислотных центров зависит от содержания и распределения алюминия в структуре и модуля цеолита, присутствия компенсирующих катионов и т. д. [24]. Оценить отдельные характеристики кислотности цеолитов и катализаторов позволяют разные методы.

При изучении кислотности исследуемых катализаторов по ТПД NH₃ (табл. 2) и проведении каталитических испытаний (табл. 3), для подтверждения и характеристики влияния цеолита на состояние активной поверхности и протекание вторичных реакций синтеза, наряду с бифункци-

Катализатор	Кислотность, мкмоль NH ₃ /г								
	«слабые» центры*	«средние» центры**	«сильные» центры***	общая					
Q	50	7	0	57					
Z40	70	31	5	106					
Z80	61	20	4	85					
Z300	54	14	1	69					

Таблица 2. Кислотность поверхности катализаторов

Количество NH₃, десорбированного в интервале температур: * - 100-250°C, ** - 250-400°C, *** - 400-550°C.

Катализатор	Тандаратира %С	Конверсия	(Селектив	ность, 9	Производительность по	
	Temnepatypa, C	CO, %	CH ₄	C ₂ -C ₄	C ₅₊	CO ₂	С ₅₊ , кг/(м ³ _{кат.} ·ч)
Q-эталонный	240	77.0	18.5	11.8	67.3	2.4	117.1
Z40	240	75.6	18.7	11.9	67.1	2.3	107.1
	250	85.9	15.8	8.2	72.8	3.3	132.0
760	240	85.6	17.8	7.3	70.7	4.2	129.1
200	250	91.1	19.4	5.4	70.4	4.8	140.2
790	240	85.5	15.9	6.6	74.7	2.8	141.0
Z80	250	91.9	18.0	7.3	70.8	3.9	143.6
7200	240	84.1	19.1	6.9	70.2	3.8	131.4
2300	250	89.4	23.0	7.9	64.5	4.6	128.1

Таблица 3. Активность катализаторов в синтезе Фишера-Тропша (Q - эталонный катализатор)

ональными катализаторами, использовали эталонный катализатор Q. Катализатор содержит Со-Аl₂O₃/SiO₂ (35 мас. %), инертный кварц вместо цеолита (30 мас. %) и бёмит (35 мас. %), имеет средний размер частиц Co⁰ (по данным РФА) 12 нм и узкое распределение наночастиц по размерам. Средний размер частиц исследуемых катализаторов – 10.8–12.8 нм [34]. Вместе с тем, учитывали результаты комплексного исследования кислотности образцов HZSM-5 (компания «Alfa Aesar», Китай) с отношением SiO₂/Al₂O₃, равным 23, 30, 50, 80 и 300, и удельной поверхностью 400-425 м²/г [46, 47] методами элементного анализа, ИК-спектроскопии, ЯМР и термо-программированной десорбции пиридина и коллоидина (определение общего содержания кислотных центров и центров на внешней поверхности или в устье пор цеолита).

Поверхность катализатора О представлена «слабыми» и «средними» кислотными центрами, общая кислотность составляет 57 мкмоль NH₃/г. Исследуемые катализаторы характеризуются общей кислотностью в пределах 69-106 мкмоль NH₃/г. Количество «сильных» кислотных центров не превышает 2-5%. Как и HZSM-5, катализаторы на его основе, обладают сравнительно высокой кислотностью Бренстеда. Сила, концентрация, локализация и доступность центров определяют эффективность катализаторов в процессах гидроизомеризации н-алканов, в том числе высокомолекулярных. С ростом модуля и уменьшением общего содержания АІ, бренстедовская кислотность цеолита, катализаторов на его основе, доля «средних» кислотных центров, которые уменьшают вероятность протекания реакции крекинга, снижается с 30 до 25%. В этом случае, как показано в [46, 47], общая концентрация алюминия в расчете на единицу ячейки цеолита для образцов с модулем 23–50 падает от 7.7 до 3.7, с модулем 80 и 300 – от 2.3 до 0.6. Концентрация Al в структуре цеолита, ассоциированного, в основном, с кислотными центрами Бренстеда, уменьшается соответственно от 6.2 ± 0.6 до 2.4 ± 0.3 и от 2.0 ± 0.2 до 0.5 ± 0.1 . Концентрация внекаркасного катионного и нейтрального Al при изменении модуля в пределах 23–300 меняется от 1.1 ± 0.3 до 0.1 ± 0 .

Из табл. З видно, что катализаторы проявляют высокую активность в процессе синтеза ФТ. Изменение показателей процесса указывает на влияние введения цеолита в состав катализаторов, величины его модуля и, как следствие, кислотности поверхности. Так, увеличение величины модуля цеолита от 40 до 80 при температуре синтеза 240°С сопровождается ростом основных показателей процесса – конверсии СО, селективности и производительность по углеводородам С5+. Повышение температуры синтеза до 250°С интенсифицирует процесс ФТ; динамика изменения конверсии СО и производительности по углеводородам С5+ от строения цеолита носит аналогичный характер, однако сопровождается нарастанием образования СО₂ и метанирования. Производительность катализаторов по углеводородам С5+ находится в пределах 128.1–143.6 кг/(м³кат ч). Наиболее активным в синтезе ФТ является катализатор Z80. Катализатор Z300 наименее активен при температуре 250°С.



Рис. 3. Зависимость степени конверсии CO от времени синтеза Фишера–Тропша при температурах 240°C (а) и 250°C (б) для катализаторов: *1* – Z40; *2* – Z60; *3* – Z80; *4* – Z300.

Изменение активности катализаторов во времени, оцениваемое по величине конверсии СО, иллюстрирует рис. 3. При температуре 240°С наблюдается монотонный рост конверсии СО в течение первых 10 ч синтеза с последующим плавным снижением. По-видимому, под действием реакционной среды в начальный период времени продолжает происходить активация катализаторов, которая может приводить к изменению степени восстановления и размеров частиц кобальта. Изменение конверсии СО во времени при температуре синтеза 250°С носит иной характер. Первые 15 ч синтеза наблюдается рост конверсии СО, после чего катализаторы переходят в режим стабильной работы. В дальнейшем, в процессе последующей эксплуатации при постепенной дезактивации катализатора идет закономерное снижение конверсии СО во времени.

Скорость дезактивации катализаторов ($R_{ДK}$, %·ч⁻¹) рассчитывали по формуле:

$$R_{\rm ДK} = \frac{X_{\rm CO}^{\rm H} - X_{\rm CO}^{\rm \kappa}}{\tau},\tag{4}$$

где X_{CO}^{H} – начальная степень конверсии CO (после 10–15 ч синтеза), %; X_{CO}^{κ} – конечная степень конверсии CO, %; τ – время, ч.

Расчетные данные скорости дезактивации катализаторов приведены в табл. 4. Определено,

НЕФТЕХИМИЯ том 62 № 1 2022

что наибольшей стабильностью каталитических свойств в исследованных условиях синтеза ФТ обладает катализатор Z40. При температурах 240-250°С $R_{\Pi K}$ меняется в пределах 0.14–0.11% ч⁻¹. Скорость дезактивации катализаторов Z60, Z80 и Z300 при 240°С выше в 1.5-1.9 раза. Повышение температуры синтеза ведет к росту скорости реакций гидрокрекинга и других вторичных превращений длинноцепочечных углеводородов, которые могут блокировать активную поверхность катализатора, что способствует снижению дезактивации катализатора. Очевидно, что увеличение температуры синтеза, в данном случае до 250°С, будет способствовать снижению скорости дезактивации катализаторов и, таким образом, являться эффективным методом интенсификации процесса в целом и поддержания стабильности работы катализаторов.

Таблица 4. Скорость дезактивации катализаторов синтеза Фишера-Тропша

Катализатор	Скорость дезактивации катализатора при температуре синтеза ФТ, %·ч ⁻¹				
	240°C	250°C			
Z40	0.14	0.11			
Z60	0.26	0.23			
Z80	0.21	0.18			
Z300	0.24	0.11			

Катализатор <i>Т</i> , °С	T. ℃	Углеводороды	Групповоі	Групповой состав углеводородов С ₅₊ , мас. %			изо/н*	0/П**
		C ₅ C ₁₀	C ₁₁ -C ₁₈	C ₁₉₊			0,	
		н-Алканы	12.54	18.39	5.23	36.16		
		изо-Алканы	9.53	10.82	1.68	22.03		
	240	Алкены	18.25	2.34	—	20.59	0.76	0.72
		Алкены разветвленные	13.96	7.26	—	21.22		
740		Итого	54.28	38.81	6.91	100.00		
Z40		н-Алканы	9.39	13.11	3.68	26,18		
		изо-Алканы	11.51	10.48	2.11	24.10		
	250	Алкены	20.34	2.05	—	22.39	1.06	0.99
		Алкены разветвленные	20.94	6.39	—	27.33		
		Итого	62.18	32.03	5.79	100.00		
		н-Алканы	14.2	18.0	5.5	37.70		
		изо-Алканы	8.8	15.1	2.8	26.70		
	240	Алкены	9.3	1.7	_	11.00	1.11	0.6
		Алкены разветвленные	12.1	12.5	_	24.60		
7(0		Итого	44.4	47.3	8.3	100.00		
200		н-Алканы	11.4	14.2	3.8	29.40		
		изо-Алканы	10.7	16.4	2.6	29.70		
	250	Алкены	7.5	2.2	_	9.70	1.67	0.7
		Алкены разветвленные	18.2	12.8	0.2	31.20		
		Итого	47.8	45.6	6.6	100.00		
		н-Алканы	18.4	22.1	14.4	54.90		
		изо-Алканы	8.4	7.4	2.1	17.90		
	240	Алкены	8.8	1.0	_	9.80	0.56	0.4
		Алкены разветвленные	13.3	4.1	_	17.40		
700		Итого	48.9	34.6	16.5	100.00		
Z80		н-Алканы	20.7	17.6	6.2	44.50		
		изо-Алканы	9.7	12.4	2.5	24.60		
	250	Алкены	12.3	0.7	0.1	13.10	0.77	0.4
		Алкены разветвленные	15.0	2.8	_	17.80		
		Итого	57.7	33.5	8.8	100.00		
		н-Алканы	26.4	37.8	13.8	78.00		
		изо-Алканы	3.7	6.9	2.8	13.40		
	240	Алкены	4.9	0.9	_	5.80	0.19	0.1
		Алкены разветвленные	1.9	0.9	_	2.80		
7200		Итого	36.9	46.5	16.6	100.00		
Z300		н-Алканы	36.7	26.1	10.6	73.40		
		изо-Алканы	4.5	8.4	5.1	18.00		
	250	Алкены	5.5	0.3	_	5.80	0.26	0.1
		Алкены разветвленные	2.3	0.5	_	2.80		
		Итого	49.0	35.3	15.7	100.00		

Таблица 5. Углеводородный состав продуктов синтеза Фишера-Тропша

* – отношение углеводородов изостроения к углеводородам нормального строения; ** – отношение алкенов к алканам (олефинов к парафинам).



Рис. 4. Зависимость отношения количества соединений изо- и нормального строения (uso/h), а также олефинов и парафинов (о/п) в продуктах синтеза ФТ, от модуля цеолита при температуре 240°C (а) и 250°C (б): $\circ - uso/h$, $\blacksquare - o/n$.

Синтезированные углеводороды С5+ включают компоненты фракций C₅-C₁₀, C₁₁-C₁₈, C₁₉₊ и представлены алканами и алкенами нормального и изостроения (табл. 5). Нафтеновые и ароматические углеводороды не обнаружены; непредельные углеводороды являются, в основном, разветвленными алкенами, алкены С11+ присутствуют в незначительных количествах. По мере увеличения модуля HZSM-5 крекирующая способность катализаторов, независимо от температуры синтеза, меняется - количество н-алканов, участвующих во вторичных реакциях на кислотных центрах цеолита, значительно снижается. Очевидно, что содержание н-алканов в составе углеводородов С₅₊ определяется кислотностью цеолита. Подобные результаты были получены при изучении влияния цеолитного компонента на свойства композитного катализатора в работе [32]. Продукты синтеза для катализатора Q содержат, в основном, алканы (78.0%) и алкены (10.8%) нормального строения, относительно небольшое количество изо-алканов и следы разветвленных алкенов [34].

Наибольшее количество углеводородов изо- и разветвленного строения образуется при температуре 250°С, что, по-видимому, является результатом миграции образующихся продуктов с более длинной цепью на кислотные центры и в каналы цеолита для гидрокрекинга и изомеризации, включая олигомеризацию молекул метана [3, 45]. Изменение соотношения количества продуктов изо- и

НЕФТЕХИМИЯ том 62 № 1 2022

нормального строения, алкенов и алканов в виде показателей *изо/н* и о/п в зависимости от величины модуля цеолита в составе катализатора и температуры синтеза показано на рис. 4. Максимальное содержание углеводородов с изомерным строением углеродного скелета наблюдается для катализатора Z60.

Состав синтезированных углеводородов определяет количество и свойства получаемых компонентов топлив. Как следует из табл. 6, доля бензиновой фракций C_5-C_{10} в составе продуктов синтеза, образующихся при температуре 240°С, с увеличением модуля HZSM-5 для катализаторов Z40, Z60 и Z80 и Z300 снижается и аналогично растет при подъеме температуры до 250°С. Доля продуктов дизельной фракции $C_{11}-C_{18}$ увеличивается в 1.2 раза, а затем при повышении температуры колеблется в переделах 31.9–36.5 %.

Вязкостно-температурные характеристики образцов дизельных фракций (180±330°С) с увеличением величины модуля HZSM-5 независимо от температуры синтеза снижаются. Образцу топлива катализатора Z300, у которого в составе продуктов синтеза содержится свыше 70% *н*-алканов, соответствуют положительные значения температуры помутнения и слабо отрицательные значения температуры потери текучести. Перспективными для получения низкозастывающего дизельного топлива являются бифункциональные катализаторы с модулем цеолита 40 и 60. Продукты синтеза

Катализатор		Фракционный о	состав углеводорс	<i>T</i> , °С (фракции 180–330°С)		
	<i>T</i> , °C	до 180°С	180–330°C	кубовый остаток	помутнения	потери текучести
740	240	58.2	35.1	6.7	-12.8	-21.0
Z40	250	60.7	31.9	7.4	-20.8	-32.0
760	240	57.8	39.5	2.7	-7.6	-17.0
200	250	61.2	36.5	2.3	-9.6	-28.0
790	240	54.7	41.5	3.8	-4.6	-12.0
280	250	63.1	33.8	3.1	-2.5	-15.0
7200	240	47.7	42.1	10.2	+1.9	-4.0
2300	250	56.2	35.7	8.2	+0.1	-6.0

Таблина 6.	Фракционный	состав пролуктов	синтеза	Фишера-Тропша
таолица от	тракционный	состав продуктов	omitoju	The put i politic

катализаторов отличает максимальное содержание алканов *изо*-строения и разветвленных алкенов при минимальном содержании углеводородов C_{19+} . Температуры помутнения и потери текучести образца дизельного топлива катализатора Z40 достигают –20.8 и –32.0 °C и соответствуют требованиям, предъявляемым нормативными документами к зимнему дизельному топливу.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено сравнение каталитических показателей бифункциональных кобальтовых катализаторов синтеза ФТ, приготовленных на основе цеолита HZSM-5 с разным мольным соотношением SiO₂/Al₂O₃. Показано, что катализаторы обладают высокой активностью и селективностью в процессе получения синтетических углеводородов C₅₊. Производительность катализаторов при 250°C находится в пределах 128.1–143.6 кг/(м³_{кат}.ч). Углеводородный состав полученных продуктов C₅₊ определяется мольным соотношением SiO₂/Al₂O₃ в составе цеолита HZSM-5, использованного для приготовления катализатора.

Установлено, что в качестве кислотного компонента бифункционального катализатора для получения качественного синтетического низкозастывающего дизельного топлива предпочтительно использовать цеолит HZSM-5 с мольным соотношением SiO₂/Al₂O₃, равным 40.5. Вязкостно-температурные свойства синтетической дизельной фракции, полученной в присутствии катализатора, соответствуют уровню требований, предъявляемых к зимнему дизельному топливу.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено в рамках реализации национального проекта «Наука и университеты» при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ, проект № 075-03-2021-016/4 в лаборатории «Новые композиционные и функциональные материалы со специальными свойствами» с использованием оборудования ЦКП «Нанотехнологии» ЮРГПУ (НПИ) им. М.И. Платова.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Яковенко Роман Евгеньевич, к.т.н., ORCID: https://orcid.org/0000-0001-9137-7265

Зубков Иван Николаевич, м.н.с., ORCID: https:// orcid.org/0000-0003-0828-3159

Бакун Вера Григорьевна, к.т.н., ORCID: https:// orcid.org/0000-0002-0971-8145

Папета Ольга Павловна, м.н.м., ORCID: https:// orcid.org/0000-0002-7334-1821

Савостьянов Александр Петрович, д.т.н., проф., ORCID: https://orcid.org/0000-0002-5319-2443

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Dry M.E. The Fischer–Tropsch process: 1950–2000 // Catalysis Today. 2002. V. 71. № 3–4. P. 227–241. https:// doi.org/10.1016/S0920-5861(01)00453-9
- Wood D.A., Nwaoha C., Towler B.F. Gas-to-liquids (GTL): A review of an industry offering several routes for monetizing natural gas // J. of Natural Gas Science and Engineering. 2012. V. 9. P. 196–208. https://doi. org/10.1016/j.jngse.2012.07.001
- Adeleke A.A., Liu X., Lu X., Moyo M., Hildebrandt D. Cobalt hybrid catalysts in Fischer–Tropsch synthesis // Reviews in Chemical Engineering. 2020. V. 36. № 4. P. 437–457. https://doi.org/10.1515/revce-2018-0012
- 4. Sartipi S., Makkee M., Kapteijn F., Gascon J. Catalysis engineering of bifunctional solids for the one-step synthesis of liquid fuels from syngas: a review // Catalysis Science & Technology. 2014. V. 4. P. 893–907. https://doi.org/10.1039/C3CY01021J
- Chunxiang Z., George M.B. Gasoline selective Fischer– Tropsch synthesis in structured bifunctional catalysts // Appl. Catalysis B: Environmental. 2018. V. 235. P. 92– 102. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.04.063
- Arutyunov V.S., Savchenko V.I., Sedov I.V., Nikitin A.V., Troshin K.Ya., Borisov A.A., Fokin I.G., Makaryan I.A., Strekova L.N. New potentialities for utilization of associated petroleum gases in power generation and chemicals production // Eurasian Chemico-technological J. 2017. V. 19. V. 3. P. 265–271. https://doi.org/10.18321/ ectj662
- Gill S., Tsolakis A., Dearn K., Rodríguez-Fernández J. Combustion characteristics and emissions of Fischer– Tropsch diesel fuels in IC engines // Progress in Energy and Combustion Science. 2011. V. 37. № 4. P. 503–523. https://doi.org/10.1016/j.pecs.2010.09.001
- Fu T., Jiang Y., Lv J., Li Z. Effect of carbon support on Fischer–Tropsch synthesis activity and product distribution over Co-based catalysts // Fuel Processing Technology. 2013. V. 110. P. 141–149. https://doi. org/10.1016/j.fuproc.2012.12.006
- Khodakov A.Y., Wei C., Fongarland P. Advances in the development of novel cobalt Fischer–Tropsch catalysts for synthesis of long-chain hydrocarbons and clean fuels // Chemical Reviews. 2007. V. 107. № 5. P. 1692–1744. https://doi.org/10.1021/cr050972v
- Leckel D. Diesel production in coal-based hightemperature Fischer–Tropsch plants using fixed bed dry bottom gasification technology // Fuel Processing Technology. 2011. V. 92. № 5. P. 959–969. https://doi. org/10.1016/j.fuproc.2010.12.017
- 11. Энглин Б.А. Применение жидких топлив при низких температурах. М.: Химия, 1980. 208 с.
- 12. Кинзуль А.П., Хандархаев С.В., Писаренко Н.О., Бурюкин Ф.А., Твердохлебов В.П. Совершенствова-

НЕФТЕХИМИЯ том 62 № 1 2022

ние технологии производства низкозастывающих дизельных топлив // Мир нефтепродуктов. 2012. № 8. С. 7–11.

- Липин П.В., Доронин В.П., Гуляева Т.И. Превращение высших н-алканов в условиях глубокого каталитического крекинга // Нефтехимия. 2010. Т. 50. № 5. С. 372–377. [Lipin P.V., Doronin V.P., Gulyaeva T.I. Conversion of higher n-alkanes under deep catalytic cracking conditions // Petrol. Chemistry. 2010. V. 50. № 5. Р. 362–367. https://doi.org/10.1134/ S0965544110050075].
- Sartipi S., Parashar K., Valero-Romero M., Santos V., Linden B., Makkee M., Kapteijn F., Gascon J. Hierarchical H-ZSM-5-supported cobalt for the direct synthesis of gasoline-range hydrocarbons from syngas: advantages, limitations, and mechanistic insight // J. of Catalysis. 2013. V. 305. P. 179–190. https://doi. org/10.1016/j.jcat.2013.05.012
- Герасимов Д.Н., Фадеев В.В., Логинова А.Н., Лысенко С.В. Гидроизомеризация длинноцепочечных парафинов: механизм и катализаторы. Часть I // Катализ в промышленности. 2015. № 1. С. 27–54. https:// doi.org/10.18412/1816-0387-2015-1-27-54 [Gerasimov D.N., Fadeev V.V., Loginova A.N., Lysenko S.V. Hydroisomerization of long-chain paraffins: mechanism and catalysts. Part I // Catalysis in Industry. 2015. V. 7. P. 128–154. https://doi.org/10.1134/S2070050415020051].
- 16. Li J., He Y., Tan L., Zhang P., Peng X., Oruganti A., Yang G., Abe H., Wang Y., Tsubaki N. Integrated tuneable synthesis of liquid fuels via Fischer–Tropsch technology // Nature Catalysis. 2018. V. 1. P. 787–793. https://doi. org/10.1038/s41929-018-0144-z
- Синева Л.В., Мордкович В.З. Перспективные тенденции в катализе газохимических процессов: кобальтовые катализаторы синтеза Фишера–Тропша. Часть 2 // Научный журнал Российского газового общества. 2019. № 2 (21). С. 56–68.
- Sadek R., Chalupka K.A., Mierczynski P., Rynkowski J., Millot Y., Valentin L., Casale S., Dzwigaj S. Fischer– Tropsch reaction on Co-containing microporous and mesoporous Beta zeolite catalysts: the effect of porous size and acidity // Catalysis Today. 2020. V. 354. P. 109– 122. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.05.004
- Přech J., Strossi Pedrolo D.R., Marcili N.R., Gu B., Peregudova A.S., Mazur M., Ordomsky V.V., Valtchev V., Khodakov A.Y. Core-shell metal zeolite composite catalysts for in situ processing of Fischer–Tropsch hydrocarbons to gasoline type fuels // ACS Catalysis. 2020. V. 10. P. 2544–2555. https://doi.org/10.1021/ acscatal.9b04421
- 20. Maddi B., Davidson S., Job H., Dagle R., Guo M., Gray M., Ramasamy K.K. Production of gaseous olefins from syngas over a cobalt-HZSM-5 catalyst //

Catalysis Letters. 2021. V. 151. P. 526–537. https://doi. org/10.1007/s10562-020-03324-7

- Sineva L.V., Gorokhova E.O., Pushina E.A., Kulchakovskaya E.V., Mordkovich V.Z. Hydrocarbon transformations on Co-zeolite in catalytic environment of different redox properties at 170–260°C // Mendeleev Communications. 2020. V. 30. P. 362–365. https://doi. org/10.1016/j.mencom.2020.05.034
- Wang Y., Yu J., Qiao J., Sun Y., Jin W., Zhang H., Ma J. Effect of mesoporous ZSM-5 morphology on the catalytic performance of cobalt catalyst for Fischer– Tropsch synthesis // J. of the Energy Institute. 2020.
 V. 93. P. 1187–1194. https://doi.org/10.1016/j. joei.2019.11.002
- Коваль Л.М., Коробицына Л.Л., Восмериков А.В. Синтез, физико-химические и каталитические свойства высококремнеземных цеолитов. Томск: ТомГУ, 2001. 50 с.
- 24. Gábová V., Dědeček J., Čejka J. Control of Al distribution in ZSM-5 by conditions of zeolite synthesis // Chem. Communications. 2003. № 10. P. 1196–1197. https://doi.org/10.1039/B301634J
- Sadek R., Chalupka K.A., Mierczynski P., Rynkowski J., Gurgul J., Dzwigaj S. Cobalt based catalysts supported on two kinds of beta zeolite for application in Fischer– Tropsch synthesis // Catalysts. 2019. V. 9. P. 497–518. https://doi.org/10.3390/catal9060497
- 26. Xing C., Li M., Zhang G., Noreen A., Fu Y., Yao M., Lu C., Gao X., Yang R., Amoo C.C. Syngas to isoparaffins: Rationalizing selectivity over zeolites assisted by a predictive isomerization model // Fuel. 2021. V. 285. P. 119233. https://doi.org/10.1016/j. fuel.2020.119233
- Li X., Chen Y., Liu S., Zhao N., Jiang X., Su M., Li Z. Enhanced gasoline selectivity through Fischer–Tropsch synthesis on a bifunctional catalyst: Effects of active sites proximity and reaction temperature // Chem. Engineering J. 2021. V. 416. P. 129180. https://doi.org/10.1016/j. cej.2021.129180
- Horáček J. Fischer–Tropsch synthesis, the effect of promoters, catalyst support, and reaction conditions selection // Monatshefte für Chemie-Chemical Monthly. 2020. V. 151. P. 649–675. https://doi.org/10.1007/ s00706-020-02590-w
- Li Z., Wu L., Han D., Wu J. Characterizations and product distribution of Co-based Fischer–Tropsch catalysts: A comparison of the incorporation manner // Fuel. 2018. V. 220. P. 257–263. https://doi.org/10.1016/j. fuel.2018.02.004
- Cheng S., Mazonde B., Zhang G., Javed M., Dai P., Cao Y., Tu S., Wu J., Lu C., Xing C., Shan S. Co-based MOR/ZSM-5 composite zeolites over a solvent-free synthesis strategy for improving gasoline selectivity //

Fuel. 2018. V. 223. P. 354–359. https://doi.org/10.1016/j. fuel.2018.03.042

- 31. Асалиева Е.Ю., Кульчаковская Е.В., Синева Л.В., Мордкович В.З. Влияние цеолита на синтез Фишера-Тропша в присутствии катализатора на основе скелетного кобальта // Нефтехимия. 2020. Т. 60. № 1. С. 76-82. https://doi.org/10.31857/S0028242120010025 [Asalieva E.Y., Kul'chakovskaya E. V., Sineva L. V., Mordkovich V. Z. Effect of zeolite on Fischer-Tropsch Synthesis in the presence of a catalyst based on skeletal cobalt // Petrol. Chemistry. 2020. V. 60. № 1. Р. 69-74. https://doi.org/10.1134/S0965544120010028].
- Синева Л.В., Асалиева Е.Ю., Мордкович В.З. Роль цеолита в синтезе Фишера-Тропша на кобальт-цеолитных катализаторах // Успехи химии. 2015. Т. 84.
 № 11. С. 1176–1189. https://doi.org/10.1070/RCR4464
 [Sineva L.V., Asalieva E.Y., Mordkovich V.Z. The role of zeolite in the Fischer-Tropsch synthesis over cobaltzeolite catalysts // Russ. Chem. Rev. 2015. V. 84. № 11. P. 1176–1189. https://doi.org/10.1070/RCR4464].
- 33. Нарочный Г.Б., Яковенко Р.Е., Савостьянов А.П., Бакун В.Г. Опыт реализации технологии кобальтового катализатора синтеза углеводородов из СО и H_2 // Катализ в промышленности. 2016. № 1. С. 37–42. https:// doi.org/10.18412/1816-0387-2016-1-37-42 [*Narochnyi G.B., Yakovenko R.E., Savost 'yanov A.P., Bakun V.G.* Experience in introducing a cobalt catalyst technology for the synthesis of hydrocarbons from CO and H_2 // Catalysis in Industry. 2016. V. 8. № 2. P. 139–144. https://doi.org/10.1134/S2070050416020070].
- Yakovenko R.E., Savost'yanov A.P., Narochnyi G.B., Soromotin V.N., Zubkov I.N., Papeta O.P., Svetogorov R.D., Mitchenko S.A. Preliminary evaluation of a commercially viable Co-based hybrid catalyst system in Fischer–Tropsch synthesis combined with hydroprocessing // Catalysis Science & Technology. 2020. V. 10. № 22. P. 7613–7629. https://doi. org/10.1039/D0CY00975J].
- Савостьянов А.П., Нарочный Г.Б., Яковенко Р.Е. Салиев А.Н., Сулима С.И., Зубков И.Н., Некроенко С.В., Митченко С.А. Получение низкозастывающего дизельного топлива на композитном кобальтсодержащем катализаторе // Нефтехимия. 2017. Т. 57. № 6. С. 809–812. https://doi.org/10.7868/ S0028242117060326 [Savost'yanov A.P., Narochnyi G.B., Yakovenko R.E., Saliev A.N., Sulima S.I., Zubkov I.N., Nekroenko S.V., Mitchenko S.A. Synthesis of low-pour-point diesel fuel in the presence of a composite cobalt-containing catalyst // Petrol. Chemistry. 2017. V. 57. № 12. P. 1186–1189. https://doi.org/10.1134/ S0965544117060251].

НЕФТЕХИМИЯ том 62 № 1 2022

130

- PDF-2. The powder diffraction file TM. International Center for Diffraction Data (ICDD). PDF-2 Release 2012. web site: www.icdd.com, 2014.
- 37. *Young R.A.* The Rietveld Method. Oxford University Press, 1995. 298 p.
- Schanke D., Vada S., Blekkan E.A., Hilmen A.M., Hoff A., Holmen Ah. Study of Pt-promoted cobalt CO hydrogenation catalysts // J. of Catalysis. 1995. V. 156. № 1. P. 85–95. https://doi.org/10.1006/jcat.1995.1234
- 39. Xu D., Li W., Duan H., Ge Q., Xu H. Reaction performance and characterization of Co/Al₂O₃ Fischer– Tropsch catalysts promoted with Pt, Pd and Ru // Catalysis Letters. 2005. V. 102. № 3–4. P. 229–235. https://doi.org/10.1007/s10562-005-5861-7
- 40. Peng G., Nana Y., Lei W., Xiaodong Z. Database mining of zeolite structures // Crystal Growth & Design. 2017. V. 17. № 12. P. 6821–6835. https://doi.org/10.1021/acs. cgd.7b01410
- Akhmedov V.M., Al-Khowaiter S.H. Recent advances and future aspects in the selective isomerization of high *n*-alkanes // Catalysis Reviews. 2007. V. 49. № 1. P. 33–139. https://doi.org/10.1080/01614940601128427
- 42. Weitkamp J. Zeolites and catalysis // Solid State Ionics. 2000. V. 131. № 1-2. P. 175-188. https://doi. org/10.1016/S0167-2738(00)00632-9
- 43. Davis T.M., Drews T.O., Ramanan H., He C., Dong J., Schnablegger H., Katsoulakis M.A., Kokkoli E.,

McCormick A.V., Penn R.L., Tsapatsis M. Mechanistic principles of nanoparticle evolution to zeolite crystals // Nature Materials. 2006. V. 5. P. 400–408. https://doi. org/10.1038/nmat1636

- Kibby C., Jothimurugesan K., Das T., Lacheen H.S., Rea T., Saxton R.J. Chevron's gas conversion catalysishybrid catalysts for wax-free Fischer–Tropsch synthesis // Catalysis Today. 2013. V. 215. P. 131–141. https://doi. org/10.1016/j.cattod.2013.03.009
- Rytter E., Holmen A. Perspectives on the effect of water in cobalt Fischer–Tropsch synthesis // ACS Catalysis. 2017. V. 7. № 8. P. 5321–5328. https://doi.org/10.1021/ acscatal.7b0152
- 46. Bräuer P., Ng P.L., Situmorang O., Hitchcock I., D'Agostino C. Effect of Al content on number and location of hydroxyl acid species in zeolites: a DRIFTS quantitative protocol without the need for molar extinction coefficients // RSC Advances. 2017. V. 7. № 3. P. 52604–52613. https://doi.org/10.1039/C7RA10699H
- 47. Bräuer P., Situmorang O., Ng P.L., D'Agostino C. Effect of Al content on the strength of terminal silanol species in ZSM-5 zeolite catalysts: A quantitative DRIFTS study without the use of molar extinction coefficients // Physic. Chem. Chemical Physic. 2018. V. 20. № 6. P. 4250–4262. https://doi.org/10.1039/C7CP07826A

УДК 665.642:547.9

АНАЛИЗ ОСТАТОЧНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ И МЕТАНОЛА В *н*-БУТАНЕ НА ПОРИСТОСЛОЙНОЙ КАПИЛЛЯРНОЙ КОЛОНКЕ С ПОЛИ(1-ТРИМЕТИЛСИЛИЛ-1-ПРОПИНОМ)

© 2022 г. Е. Ю. Яковлева^{1, 2,*}, Ю. В. Патрушев^{1,2,**}

¹ ФИЦ Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск, 630090 Россия ² Новосибирский государственный университет, г. Новосибирск, 630090 Россия *E-mail: yakovl@catalysis.ru; **E-mail: patrush@catalysis.ru

> Поступила в редакцию 6 июля 2021 г. После доработки 27 сентября 2021 г. Принята к публикации 2 декабря 2021 г.

В данной работе исследована селективность разделения более 99%-ного *н*-бутана от сопутствующих примесей ароматических, насыщенных и ненасыщенных алифатических углеводородов C_1-C_{10} и метанола. Показано, что разрешающая способность для пиков углеводородов C_1-C_2 и структурных изомеров *о*-, *м*-, *n*- ксилолов на пористослойной капиллярной колонке размером 30 м × 0.32 мм с толщиной пленки 1.55 мкм поли(1-триметилсилил-1-пропина) (ПТМСП032) существенно выше, чем для коммерческой колонки Rt-Q-BOND размером 30 м×0.32 мм с толщиной слоя полидивинилбензола 10 мкм.

Разработан способ газохроматографического анализа с использованием колонки ПТМСП032, который позволяет без дополнительного этапа пробоподготовки быстро и точно определять сопутствующие примеси углеводородов и метанола в парогазовой пробе *н*-бутана. Рассчитанные пределы детектирования с использованием пламенно-ионизационного детектора (ПИД) находятся в диапазоне $(3.21-6.68) \times 10^{-12}$ г/с для углеводородов и 2.78×10^{-11} г/с для метанола. Сравнительная оценка прецизионности измерений в условиях повторяемости, характеризующаяся величиной среднеквадратичного отклонения (СКО) для площадей пиков углеводородов, составляет 4.20%, а для метанола в диапазоне концентраций от 0.06×10^{-3} до 1.01×10^{-2} мг/мл изменяется от 4.96 до 0.29%, соответственно.

Ключевые слова: поли(1-триметилсилил-1-пропин), остаточные углеводороды и метанол в *н*-бутане, прецизионность в условиях повторяемости, предел обнаружения (предел детектирования)

DOI: 10.31857/S0028242122010075

В связи с быстрым развитием химической и нефтехимической промышленности потребность в нефти увеличивается не только с целью повышения выработки топлив и масел, но с целью получения ценного сырья для производства синтетических каучуков, волокон, пластмасс, ПАВ, моющих средств, пластификаторов, присадок, красителей и др. Среди получаемых из нефти исходных веществ для этих производств наибольшее применение нашли углеводороды: парафиновые – метан, этан, пропан, бутаны, пентаны, гексаны; нафтеновые – циклогексан; ароматические – бензол, толуол, ксилолы, этилбензол; олефиновые и диолефиновые – этилен, пропилен, бутадиен; ацетилен. Одним из ценных продуктов является *н*-бутан. Он используется как сырье в химической и нефтехимической промышленности для получения бутилена, синтеза бутиловых спиртов, метилэтилкетона, бутадиена-1,3 для производства синтетического каучука; в смеси с пропаном – в качестве топлива для бытовых печей, транспортных средств; в качестве хладагента в холодильных установках (как более безопасный для окружающей среды газ, чем фреоны). Бензин с высоким октановым числом (мера детонационной стойкости, то есть, способности вещества при сжатии противостоять самовоспламенению) также не обходится без применения *н*-бутана [1, 2].

н-Бутан выделяют при очистке и сепарации из природного газа и попутного нефтяного газа (ПНГ), при перегонке нефти и крекинге нефтепродуктов. В товарном (целевом и техническом) продукте в качестве примесей могут присутствовать ароматические, насыщенные и ненасыщенные алифатические углеводороды С1-С10, а также метанол, добавляемый в качестве ингибитора для предотвращения процесса гидратообразования при добыче и подготовке природного газа. Поэтому, определение качества н-бутана является важным условием для его дальнейшего эффективного использования. Так, например, примесь изобутана в бутане увеличивает выход малоценных продуктов — ацетона и метилацетата, а примесь бутенов и пропена снижает выход уксусной кислоты [3].

Контроль содержания сопутствующих примесей (ароматических углеводородов, метанола) в *н*-бутане также необходим, чтобы предотвратить химическое загрязнение атмосферного воздуха и негативное влияние на здоровье человека [4, 5].

В настоящее время существуют различные методические подходы к определению состава используемого сырья и продуктов газо- и нефтепереработки. При разработке способов анализа таких объектов авторы широко применяют метод газовой хроматографии. Определение состава анализируемого исходного сырья и готовых продуктов проводится на насадочных колонках, приготовленных на основе пористых полимеров, силикагеля, оксида алюминия, модифицированного разными неподвижными фазами диатомитового носителя Хромосорба Р (Хромосорба Р NAW) или капиллярных пористослойных колонках с слоем оксида алюминия [7], пористых органических полимеров [7], силикагеля [8, 9].

Определение углеводородов и метанола в сырье и продуктах газо- и нефтепереработки, в том числе и в *н*-бутане, согласно нормативным документам (межгосударственным стандартам) проводят с использованием двух или трех хроматографических (насадочных или капиллярных) колонок [6–13].

Метанол в сжиженных углеводородных газах, газовом конденсате и широкой фракции легких углеводородов определяют как с предварительной пробоподготовкой газовых образцов [10], так и без этой стадии [11]. Пробоподготовка включает концентрирование метанола экстрагированием водой

НЕФТЕХИМИЯ том 62 № 1 2022

из углеводородных газов с последующим вводом пробы шприцем в испаритель хроматографа [10]. Если состав сжиженных углеводородных газов (СУГ) определяют без предварительной пробоподготовки (концентрирования), то ввод пробы в колонку осуществляют с помощью крана-дозатора из трубопровода, пробоотборника или баллона. При этом определяется полный углеводородный состав СУГ, включая предельные углеводороды, непредельные углеводороды с одной или с двумя двойными связями, на капиллярных колонках PLOT Al₂O₃/S и HP PLOT O [7] или на пористослойной PoraPLOT U с сорбентом дивинилбензол/этиленгликольлиметакрилат и с неполярной метилсиликоновой неподвижной жидкой фазой [13]. Следует отметить, что ни на одной из вышеперечисленных колонок не удается достигнуть полного разделения структурных изомеров о-, м-, п-ксилолов. Содержание метанола определяют на капиллярной хроматографической колонке с органическим сорбентом HP PLOT Q или аналогичных [7].

В последние годы в качестве хроматографического сорбента для различных задач разделения применяется пористый полимер поли(1-триметилсилил-1-пропин) (ПТМСП), изначально использовавшийся как материал для мембранной технологии. На основе данного полимера, обладающего высокой газопроницаемостью, изготавливают капиллярные [14], насадочные (в виде сорбента Хромосорб W + 10 мас. % ПТМСП) [15] и поликапиллярные [16] колонки. ПТМСП оказался перспективным хроматографическим сорбентом благодаря аномально большому свободному объему, а также относительно высокой растворимости в органических растворителях (например, в толуоле, хлороформе) [17-21]. Исследования ПТМСП в качестве хроматографической неподвижной фазы показали, что этот материал хорошо подходит для решения таких аналитических задач, как определение гидридов кремния, фосфора, германия, мышьяка [22], тиофена в целевом бензоле [23], структурных изомеров углеводородов, хлорсодержащих соединений [24], продуктов каталитического восстановления диоксида серы метаном или синтез-газом, продуктов каталитической реакции дегидрирования изобутана, продуктов реакции каталитического пиролиза этилбензола [25-28]. Также была продемонстрирована перспективность

применения капиллярных колонок диаметром 0.32 и 0.53 мм с разной толщиной пленки ПТМСП для анализа модельной смеси близкой по составу к природному газу [29].

Высокая селективность разделения разных классов соединений на капиллярных колонках, приготовленных на основе ПТМСП, позволила высказать предположение о возможности усовершенствования способа анализа углеводородного состава (товарные пропан и бутан) [19], который на сегодняшний день проводят с использованием одновременно а двух или трех насадочных или капиллярных колонках [7–13].

Поэтому целью данной работы является разработка способа газохроматографического анализа остаточных ароматических, алифатических углеводородов C_1-C_{10} и метанола при совместном присутствии в *н*-бутане на одной капиллярной колонке с пористым слоем поли(1-триметилсилил-1пропина).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использованные реактивы. В работе был использован поли(1-триметилсилил-1-пропин), синтезированный в Институте катализа СО РАН по методике, описанной в работах [30, 31].

Приготовление колонки. Капиллярную колонку диаметром 0.32 мм готовили статическим методом высокого давления. Для этого кварцевый капилляр диаметром 0.32 мм заполняли 2.1%-ным раствором ПТМСП в толуоле. После чего один конец капилляра запаивали, а открытый конец вводили с постоянной скоростью в воздушный термостат при температуре 200°С [29, 32]. Приготовленная капиллярная колонка имела длину 30 м, диаметр 0.32 мм и толщину пленки полимера на внутренней поверхности капилляра 1.55 мкм (ПТМСП032).

В качестве колонки сравнения использовали коммерческую капиллярную колонку Rt-Q-BOND (Restek, USA) размером 30 м × 0.32 мм × 10 мкм с полидивинилбензольным сорбентом. Выбор колонки сравнения обусловлен тем, что полидивинилбензол является неполярной неподвижной фазой, также как и ПТМСП. Обе колонки проявляют схожие хроматографические свойства [25–29, 33].

Приготовление модельных смесей. Смесь I: градуировочная газовая смесь алифатических углеводородов C_1-C_{10} , приготовленная в баллоне объемом 10 л в ООО «ПГС-сервис» г. Заречный (Свердловская область). Состав смеси представлен в табл. 1.

Смесь II: н-бутан (>99%, ООО «Чистые газы» г. Новосибирск) + Смесь I + метанол, бензол, толуол, *о-, м-, п-ксилолы*, приготовленная в газоплотном шприце, объемом 500 мл (Hamilton, USA). Основной состав модельной смеси II был приготовлен согласно ГОСТу 33012-2014 [9]. В ее состав добавлены ароматические углеводороды и метанол.

Шприцем объемом 1 мл (SGE, Australia) отбирали смесь II и вводили в испаритель хроматографа, затем определяли времена удерживания и площади пиков анализируемых компонентов.

Получение хроматограмм. сследовали разделительную способность капиллярных колонок ПТМСП032 и Rt-Q-BOND. Разработку способа анализа, определение пределов обнаружения, оценку прецизионности измерений времен удерживания и площадей пиков компонентов модельной смеси II проводили с использованием капиллярной колонки ПТМСП032 в условиях программирования температуры на хроматографе Кристалл 2000 с ПИД (производство ОАО «Ижевский электромеханический завод «Купол», Ижевск). Температура испарителя – 250°С, детектора – 230°С, газ-носитель – азот. Температуру термостата колонки поддерживали с точностью ±0.5°С. Для обработки хроматографических данных использовали программное обеспечение NetChrom (Мета-хром).

Приготовление парогазовой смеси метанола в азоте. Для приготовления парогазовой смеси использовали метанол фирмы Fluka с содержанием основного компонента 99.9%, азот технический с содержанием основного компонента 99.6%, кислорода 0.4% и влаги 0.009% (производитель АО «Сибтехгаз» г. Новосибирск), микрошприц объемом 1 мкл (SGE Australia), газовые шприцы объемом 50 мл (Hamilton, USA).

Градуировочную парогазовую смесь с содержанием метанола 1.01×10^{-2} мг/мл готовили следующим образом: из баллона через корокий соединительный шланг отбирали азот газовым шприцем объемом 50 мл, шланг герметично обжимали и затем вводили 0.64 мкл метанола (P = 760 мм рт. ст., T = 22°C). После 5 мин, требуемых для полного

Смесь І	Молярная доля, %	Смесь II	Молярная доля, %	Предел обнаружения, 10 ⁻¹² г/с-
Метан	0.0097	Метан	0.0097	3.21
Этилен	0.0098	Этилен	0.0098	5.82
Этан	0.0097	Этан	0.0097	6.05
Ацетилен	0.0101	Ацетилен	0.0101	5.95
Пропан	0.0099	Пропан	0.0099	6.46
Пропилен	0.0097	Пропилен	0.0097	6.54
Изобутан	0.0100	Изобутан	0.0100	6.68
н-Бутан	0.0100	н-Бутан	>99	6.37
Бутен-1	0.0099	Бутен-1	0.0124	6.52
<i>транс</i> -Бутен-2	0.0098	транс-Бутен-2	0.0099	6.63
<i>цис</i> -Бутен-2	0.0010	<i>цис-</i> Бутен-2	0.0010	4.92
Неопентан	0.0099	Неопентан	0.0099	6.20
Изопентан	0.0099	Изопентан	0.0099	6.39
н-Пентан	0.0101	н-Пентан	0.0101	6.46
н-Гексан	0.0119	н-Гексан	0.0119	4.27
н-Гептан	0.0108	н-Гептан	0.00108	4.56
н-Октан	0.0030	н-Октан	0.00030	4.10
н-Нонан	0.0030	<i>н</i> -Нонан	0.00301	5.13
<i>н</i> -Декан	0.0020	н-Декан	0.0020	4.63
Азот	Остальное	Бензол	0.00060	3.65
-	-	Толуол	0.00100	4.79
—	_	о-Ксилол	0.00020	4.85
—	_	м-Ксилол	0.00035	4.54
_	-	<i>п</i> -Ксилол	0.00013	5.48
_		Метанол	0.00130	2 78

Таблица 1. Составы смеси I и смеси II

испарения и перемешивания метанола и азота, газовым шприцем объемом 1 мл отбирали приготовленную парогазовую смесь и вводили в испаритель газового хроматографа.

Для градуировки детектора хроматографа аналогичным способом были приготовлены градуировочные парогазовые смеси с концентрациями метанола в азоте 1.01 × 10⁻²; 5.05 × 10⁻³; 2.50 × 10⁻³; 1.25 × 10⁻³; 0.06 × 10⁻³ мг/мл. Для каждой свежеприготовленной градуировочной парогазовой смеси проводили по пять параллельных измерений. Расчеты показателя прецизионности измерений в условиях повторяемости для времен удерживания и площадей пиков анализируемых компонентов смеси II проводили согласно Рекомендации по межгосударственной стандартизации (РМГ) 61-2010 [34].

НЕФТЕХИМИЯ том 62 № 1 2022

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Разделительные способности капиллярных колонок ПТМСП032 и Rt-O-BOND. Выше было отмечено, что для определения качественного и количественного состава природного и попутного нефтяного газов, газовых конденсатов, примесей углеводородов и метанола в продуктах газо- и нефтеперерабатывающей промышленности чаще всего применяют метод газовой хроматографии с использованием хроматографических колонок, приготовленных на основе селективных сорбентов таких как оксид алюминия, силикагель, пористые полимеры [6, 7, 9, 10]. Качество товарного н-бутана определяют по двум методикам согласно межгосударственному стандарту [6]. Первая методика предназначена для анализа пропана, бутана и их товарных смесей, содержащих предельные и непредельные углеводороды С2-С5, за исключе-



Рис. 1. Хроматограмма компонентов смеси II на колонке Rt-Q-BOND. Программирование температуры: 35° С – 3 мин, затем нагрев со скоростью 7° С/мин до 180° С. При температуре 180° С выдерживали до полного элюирования всех компонентов. Газ-носитель – азот: 1 – метан, 2 – ацетилен, 3 – этилен, 4 – этан, 5 - пропилен, 6 – пропан, 7 – метанол, 8 – изобутан, 9 – н-бутан + бутен-1 + *транс*-бутен-2 + *цис*-бутен-2, 10 – неопентан, 11 – изопентан, 12 – н-пентан, 13 – н-гексан, 14 – бензол, 15 – н-гептан, 16 – толуол, 17– н-октан, 18 – n-ксилол, 19 – M, o– ксилолы, 20 – n-нонан, 21 – n-декан.

нием компонентов, концентрация которых менее 0.1 мас. %, с использованием насадочных хроматографических колонок, приготовленных на основе хромосорба Р и неподвижной фазы ди-н-бутилмалеата (либо 1,8-дицианооктана либо вазелинового масла). Вторую методику применяют для определения массовой доли метана, предельных и непредельных углеводородов С2-С5 и группы углеводородов С₆, содержание которых более 0.001 мас. % с использованием пористослойной капиллярной колонки длиной 30 м и внутренним диаметром 0.53 мм, приготовленной на основе Al₂O₃/KCl. Анализ ароматических углеводородов и метанола в данном нормативном документе не предусмотрен [6]. В национальном стандарте [7] углеводороды анализируют на двух колонках: углеводороды группы С1-С5 на капиллярной колонке длиной 30 м, диаметром 0.53 мм с сорбентом Al_2O_3/S , а углеводороды C_1-C_4 и метанол – на колонке HP PLOT Q длиной 30 м, диаметром 0.53 мм с полидивинилбензольным сорбентом. Тестовый метод испытаний охватывает определение углеводородов C₁-C₄ и метанола методом многомерной газовой хроматографии также на двух капиллярных колонках: HP-INNOwax и Alumina HP-PLOT M [35].

С использованием метода многомерной газовой хроматографии [36] метанол в сырой нефти определяют в диапазоне концентраций от 15 ррт до 900 ррт. Объединенный предел количественной оценки составляет 15 ррт. Усовершенствованный способ анализа с использованием низкотемпературного ввода пробы, предколонки CP-Sil 5 CB и обратной продувки позволяет определять метанол с концентрацией до 0.8 ррт в сырой нефти. При этом углеводороды анализируют на капиллярной колонке 60 м × 0.53 мм × 5 мкм с диметилполисилоксаном, а метанол – на колонке 10 м \times 0.53 мм \times 10 мкм Varian CP-Lowox [36, 37]. Удовлетворительное разделение при близких значениях концентраций углеводородов группы С1-С5 было продемонстрировано на колонке Rt-QPLOT [38].

В ранее опубликованной работе [29] мы наблюдали селективное разделение углеводородов модельной смеси, близкой по составу к природному газу (содержание метана более 90%), на капиллярной колонке с пористым слоем ПТМСП. Поэтому для определения сопутствующих примесей в *н*-бутане предварительно были подобраны условия анализа и проведено сравнение разделительной способности двух типов колонок – ПТМСП032 и Rt-Q-BOND, которые проявляют схожие хроматографические свойства. Смесь II в объеме 1 мл вводили в испаритель хроматографа и анализировали в условиях программирования температуры (см. рис. 1, 2).

Из представленной на рис. 1 хроматограммы видно, что на колонке Rt-Q-BOND изомеры бутен-1, *транс*-бутен-2 и *цис*-бутен-2 не отделяются от макрозоны *н*-бутана, содержание которого более 99%, и *м*-/*о*-ксилолы элюируются одним пиком. На колонке ПТМСП032 удалось достичь полного разделения компонентов смеси II, в том числе структурных изомеров *н*-бутана, *н*-пентана, *о*-, *м*-, *п*-ксилолов. При этом разрешение пиков R_s для пар *н*-бутан/*транс*-бутен-2 и *транс*-бутен-2/*цис*бутен-2, *n*-/*м*-ксилолов и *м*-/*о*-ксилолов близко или больше 1 (рис. 2).

На колонке ПТМСП032 асимметричный пик метанола элюируется до базовой линии и на его



Рис. 2. Хроматограмма компонентов смеси II на колонке IITMCП032. Программирование температуры: 40°С – 11 мин, затем нагрев со скоростью 7°С/мин до 85°С, выдерживали 0.5 мин, затем нагрев со скоростью 10°С/мин до 220°С. При температуре 220°С выдерживали до полного элюирования всех компонентов. Газноситель – азот: 1 – метан, 2 – ацетилен, 3 – этилен, 4 – этан, 5 – метанол, 6 – пропилен, 7 – пропан, 8 – бутен-1, 9 – изобутан, 10 – транс-бутен-2, 11 – цис-бутен-2, 12 – н-бутан, 13 – неопентан, 14 – изопентан, 15 – н-пентан, 16 – н-гексан, 17 – бензол, 18 – н-гептан, 19 – толуол, 20 – п-ксилол, 21 – м-ксилол, 22 – о-ксилол, 23 – н-октан, 24 – н-нонан, 25 – н-декан.

затянутом тыловом участке находятся хорошо разрешенные пики пропилена и н-пропана. Форма данных пиков близка к гауссовой. Следует отметить, что большое количество метанола в анализируемой пробе не мешает определению пропилена и *н*-пропана. При концентрации 0.06 × 10⁻³ мг/мл метанол элюируется отдельным пиком после пропана (рис. 4). На колонке ПТМСП032 такие вещества, как бутен-1, изобутан, транс-бутен-2 и цис-бутен-2, а также неопентан, изопентан и н-пентан хорошо отделяются от макрозоны н-бутана, что говорит о высокой селективности данной колонки. Поэтому, для разработки способа определения остаточных углеводородов и метанола в н-бутане (>99%) была использована капиллярная колонка ПТМСП032 размером 30 м × 0.32 мм с толщиной пленки 1.55 мкм поли(1-триметилсилил-1-пропина) на внутренней поверхности капилляра.

НЕФТЕХИМИЯ том 62 № 1 2022

Определение примесей углеводородов и метанола в *н*-бутане с содержанием более 99%. Смесь II многократно и последовательно вводили в испаритель хроматографа. На рис. 2 представлена хроматограмма компонентов модельной смеси II. Среднеквадратичное отклонение (СКО) для времен удерживания и площадей пиков углеводородов смеси II составляет не более 0.3 и 4.2%, соответственно (табл. 2). Полученные данные свидетельствуют об удовлетворительной сходимости результатов экспериментов, а также стабильной работы данной колонки.

Таблица 2. Хроматографические характеристики (среднее значение времен удерживания ($< t_R >$, мин); площадей пиков (< S >, мВ·мин) и прецизионность измерений в условиях повторяемости (СКО, %) для компонентов смеси II (содержание *н*-бутана >99%) (n = 6, P = 0.95)

V	Колонка ПТМСП032				
компоненты смесеи	< <i>t</i> _R >, мин	<s>, мВ·мин</s>			
Метан	2.06	6.78			
Ацетилен	2.32	3.42			
Этилен	2.63	3.60			
Этан	3.14	3.56			
Метанол	5.53	45.65			
Пропилен	6.91	18.21			
Пропан	8.99	16.32			
Бутен-1	18.53	10.81			
Изобутан	19.03	11.61			
<i>транс</i> -Бутен-2	19.42	6.01			
<i>цис</i> -Бутен-2	19.68	0.42			
<i>н-</i> Бутан	20.34	2076.13			
Неопентан	23.99	8.83			
Изопентан	25.46	7.89			
н-Пентан	26.01	7.69			
Бензол	28.11	2.57			
н-Гексан	29.96	1.66			
Толуол	32.13	7.71			
н-Гептан	33.45	4.37			
<i>п</i> -Ксилол	36.20	1.40			
м-Ксилол	36.49	2.66			
о-Ксилол	37.28	0.82			
н-Октан	38.16	4.49			
н-Нонан	46.04	3.22			
н-Декан	60.28	3.14			
СКО, %					
$< t_{\rm R} > M < S >$	0.3	4.2			

123 45 0 2 4 6 8 10 12 14 16 18 Время, мин

Рис. 3. Хроматограммы градуировочных парогазовых смесей на колонке ПТМСП032 с концентрациями метанола (1) 1.01×10^{-2} ; (2) 5.05×10^{-3} ; (3) 2.50×10^{-3} ; (4) 1.25×10^{-3} ; (5) 0.06×10^{-3} мг/мл. Температура колон-ки – 50°С. Газ-носитель – азот.

Пределы обнаружения (пределы детектирования) C_{\min} (г/с) углеводородов и метанола, анализируемых на колонке ПТМСП032 и детектируемые пламенно-ионизационным детектором (ПИД) (см. табл. 1) рассчитывали по формуле (1), описанной в национальном стандарте [39]:

$$C_{\min} = \frac{2\sigma G}{\langle S \rangle},\tag{1}$$

где σ – фоновый сигнал детектора (мВ); $\sigma_{cp} = 0.152 \text{ мB}$; <S> – среднее значение площадей пиков компонента (мВ·с); *G* – содержание компонента (г), которое при использовании капиллярной колонки вычисляют с учетом коэффициента деления пробы в испарителе хроматографа в соответствии с ГОСТом [39]:

$$G = \frac{0.01PMYV_r}{KR(T+273)},$$
 (2)

где V_r – объем пробы (мл); P – атмосферное давление (Па); M – молекулярная масса компонента (г/моль); Y – объемная доля компонента в газовой пробе (%); R – газовая постоянная; T – температура окружающей среды (°С); K – коэффициент деления пробы в испарителе (в данном случае K = 20).



Рис. 4. Миграция метанола в зависимости от его содержания в анализируемой смеси II на колонке ПТМСП032. Объем вводимой пробы 1 мл. Программирование температуры: 40°С – 11 мин, затем нагрев со скоростью 7°С/мин до 85°С, изотерма 0.5 мин, затем нагрев со скоростью 10°С/мин до 220°С. При температуре 220°С выдерживали до полной элюции всех компонентов. Газ-носитель – азот.

В нашей работе для градуировки ПИД использовали статический способ приготовления парогазовой смеси метанола в азоте (см. выше). На рис. 3, 4 показано изменение времени удерживания, площади и формы пика в зависимости от концентрации метанола в градуировочных смесях и пробе модельной смеси II.

Таблица 3. Хроматографические характеристики (среднее значение времен удерживания ($< t_R >$, мин); площадей пиков (< S >, мВ·мин) и прецизионность измерений в условиях повторяемости (СКО, %) для метанола (n = 5, P = 0.95)

		Концентрация метанола, мг/мл										
Проба	1.01×10^{-2}		5.5×10^{-3}		2.05×10^{-3}		1.25×10^{-3}		0.06×10^{-3}			
	t _R	S	t _R	S	t _R	S	t _R	S	t _R	S		
1	3.58	107.48	3.75	47.50	4.05	22.59	4.62	8.01	5.97	1.80		
2	3.60	107.64	3.75	47.52	3.99	22.41	4.59	8.6	6.06	1.79		
3	3.59	107.61	3.75	47.49	4.02	21.66	4.65	8.29	6.13	1.77		
4	3.60	107.80	3.74	48.01	4.03	21.77	4.66	8.41	6.08	1.63		
5	3.59	108.28	3.72	47.15	4.01	21.61	4.60	8.08	6.15	1.60		
$< t_{\rm R} > {}_{\rm M} < S >$	3.59	107.76	3.74	47.53	4.02	22.01	4.62	8.28	6.08	1.72		
СКО, %	0.16	0.29	0.33	0.65	0.56	2.08	0.66	2.91	1.04	4.96		

С увеличением концентрации метанола в градуировочной смеси от 1.01×10^{-2} до 0.06×10^{-3} мг/мл, максимум пика на хроматограмме сдвигается в сторону меньших времен удерживания (рис. 3, 4 и табл. 3). Тыл пика затянут и заканчивается примерно на 10 минуте. Поскольку программирование температуры начинается с 11 минуты, то, несмотря на значительную асимметрию пика метанола, его количественное определение можно провести с удовлетворительной погрешностью измерений.

По полученным результатам была построена градуировочная зависимость первого порядка. Коэффициент регрессии зависимости, построенной с использованием метода наименьших квадратов, составил 0.9987 (рис. 5, табл. 3).

Если калибровку проводить при $T_{\text{кол}} = 40^{\circ}$ С, то значения площадей пиков могут отличаться приблизительно на 2%.

В табл. З представлены рассчитанные значения прецизионности по пяти параллельным измерением площадей пиков и времен удерживания метанола в диапазоне концентраций от 1.01×10^{-2} до 0.06×10^{-3} мг/мл для градуировочных парогазовых смесей.

Среднеквадратичное отклонение площадей пиков в анализируемых градуировочных парогазовых смесях метанола равно 4.96% для концентрации 0.06 × 10⁻³ мг/мл. Для более высоких концентраций метанола в смеси величина среднеквадратичного отклонения несколько ниже.

НЕФТЕХИМИЯ том 62 № 1 2022

Таким образом, простота приготовления градуировочной смеси и градуировки прибора, высокая селективность разделения капиллярной колонки размером 30 м × 0.32 мм и толщиной пленки 1.55 мкм поли(1триметилсилил-1-пропина) (ПТМСП032) позволяет без дополнительного этапа пробоподготовки быстро и точно анализировать примеси углеводородов C_1-C_{10} , в том числе структурных изомеров основного компонента, а также *о-, м-, п*-ксилолов и метанола в пробе *н*-бутана с содержанием более 99%.

Установленные значения погрешности измерений площадей пиков углеводородов составляют 6.4%. Для метанола в диапазоне концентраций от 0.06×10^{-3} до 1.01×10^{-2} мг/мл погрешности из-



Рис. 5. Зависимость площади пика от концентрации метанола в парогазовой смеси, $T_{\text{кол}} = 50^{\circ}\text{C}$.

мерений площадей пиков изменяются от 4.96 до 0.29%, что не превышает величин неопределенности измерений существующих методов газохроматографического определения содержания компонентов в *н*-бутане или в иных газовых средах.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СОРАН (проекты АААА-А21-121011390007-7, АААА-А21-121011390053-4).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Яковлева Елена Юрьевна, к.х.н., ORCID: https:// orcid.org/0000-0002-8284-7832

Патрушев Юрий Валерьевич, к.х.н., ORCID: https://orcid.org/0000-0002-2078-5488

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Другов Ю.С., Родин А.А. Мониторинг органических загрязнений природной среды. 500 методик : практическое руководство – 4-е изд. (эл.). М. : Бином. Лаборатория знаний. 2015. 896 с. https://www.booksup.ru/ru/book/monitoring-organicheskih-zagryaznenijprirodnoj-sredy-500-metodik-3709861.
- 2. *Molchanov S.A., Samakaeva T.O.* Complex preparation and processing of multicomponent natural gases at gaschemical complexes. M.: Nedra. 2013. 515 p.
- Chemist's Handbook 21. Chemistry and chemical technology. https://www.chem21.info/info/1159614.
- http://chemanalytica.com/book/novyy_spravochnik_ khimika_i_tekhnologa/11_radioaktivnye_veshchestva_ vrednye_veshchestva_gigienicheskie_normativy/
- Истомин В.А., Квон В.Г. Предупреждение и ликвидация газовых гидратов в системах добычи газа. М.: ООО «ИРЦ Газпром». 2004. 509 с.
- ГОСТ 33012-2014 ПРОПАН И БУТАН ТОВАРНЫЕ Определение углеводородного состава методом газовой хроматографии.
- 7. Russian national standard GOST R 54484-2011 Liquefied petroleum gases. Methods for determining the hydrocarbon composition.

- Krylov V.A., Chernova O.Iu., Sozin A.Iu., Kotkov A.P., Pushkarev G.V. Chromato-mass-spectrometric determination of impurities in high-purity phosphine using capillary adsorption chromatographic columns // Analytics and control. 2013. № 17. P. 452–458.
- Yuzhakova T., Kovács T., Rédey Á., Scurtu R., Kovács Z., Somogyi V., Domokos E., Ráduly I., Ráduly L. PtPd-CeO₂/γ-Al₂O₃ Catalysts for VOC treatment of exhaust gases // Environmental Engineering and Management J. 2012. № 11. P. 1963–1968. https://doi.org/10.30638/ eemj.2012.245
- Russian national standard GOST R 55997-2014 Stable gas condensate, broad fraction of light hydrocarbons, liquefied petroleum gases. Determination of methanol by gas chromatography.
- Russian national standard GOST 31371.6-2008 (ISO 6974-4:2002) Natural gas. Determination of composition with defined uncertainty by gas chromatography. Part 4: Determination of nitrogen, carbon dioxide and C1 to C5 and C6+ hydrocarbons for a laboratory and on-line measuring system using two columns.
- 12. Russian national standard GOST 31371.5-2008 (ISO 6974-5:2002) Natural gas. Determination of composition with defined uncertainty by gas chromatography method. Part 5. Determination of nitrogen, carbon dioxide and C1 to C5 and C6+ hydrocarbons for a laboratory and on-line process application using three columns.
- Russian national standard GOST 31371.6-2008 (ISO 6974-6:2002) Natural gas. Determination of composition with defined uncertainty by gaschromatography method. Part 6. Determination of hydrogen, helium, oxygen, nitrogen, carbon dioxide and C1 to C8 hydrocarbons using three capillary columns.
- Berezkin V.G., Popova T.P., Shiryaeva V.E., Kozlov S.P., Vlasenko E.V. On some features of the separation of inorganic and organic gases on a new polymer adsorbent polytrimethylsilylpropine // Diagnostika materialov. 2004. № 69. P. 3–7.
- Berezkin V.G., Korolev A.A, Malyukova I.V., Popova T.P. Poly[1-(trimethylsilyl)-1-propine] as chromatographic adsorbent and prospects of its application in packed and capillary columns // J. Chromatogr. A. 2002. V. 960. № 1–2. P. 151–158. https://doi.org/10.1016/S0021-9673(02)00333-3
- Berezkin V.G., Khotimsky V.S., Sidel'nikov V.S., Patrushev Yu.V. A gas-adsorption multicapillar column and its application to the separation of light hydrocarbons // Russ. J. of Phys. Chem. A. 2004. V. 78. № 3. P. 432–435.
- Vasilyev G.B., Mironova M.V., Litvinova E.G., Volkov V.V., Khotimsky V.V., Kulichikhin V.G. Rheological properties of poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) solutions //

Polym. Sci. Ser. A. 2013. V. 55. № 8. P. 510–517. https:// doi.org/10.1134/S0965545X13070067

- Khotimsky V.S., Tchirkova M.V., Litvinova E.G., Rebrov A.I., Bondarenko G.N. Poly[1-(trimethylgermyl)-1-propyne] and poly[1-(trimethylsilyl)-1-propyne] with various geometries: Their synthesis and properties // J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. 2003. V. 41. № 14. P. 2133–2155. https://doi.org/10.1002/pola.10757
- Sato S., Suzuki M., Kanehashi S., Nagai N. Permeability, diffusivity, and solubility of benzene vapor and water vapor in high free volume silicon- or fluorinecontaining polymer membranes // J. Memb. Sci. 2010.
 V. 360. № 1–2. P. 352–362. https://doi.org/10.1016/j. memsci.2010.05.029
- 20. *Starannikova L.E., Teplyakov V.V.* Gas permeability of poly[1-(trimethylsilyl)-1-propyne]: Evaluation of experimental data and calculation methods // Polym. Sci. Ser. A. 1997. V. 39. № 10. P. 1142–1147.
- Baschetti M., Ghisellini M., Quinzi M., Doghieri F., Stagnaro P., Costa G., Sartri G.C. Effects on sorption and diffusion in PTMSP and TMSP/TMSE copolymers of free volume changes due to polymer ageing // J. Mol. Struct. 2005. V. 739. № 1–3. P. 75–86. https://doi. org/10.1016/j.molstruc. 2004.08.027
- Krylov V.A., Berezkin V.G., Korolev A.A., Chernova O.Yu., Salganskii Yu.M. Gas-adsorption chromatography of reactive compounds on poen-tubular columns with poly(trimethylsilylpropyne) // J. of Anal. Chem. 2003. V. 58. № 4. P. 372–374.
- Berezkin V.G., Muhina V.P., Korolev A.A., Faktullina A.F., Seroshtan V.A. Poly(1-trimethylsilyl-1propine) – a new porous polymer sorbent for capillary gas chromatography of hydrocarbon raw materials // Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov. 2004. № 5. P. 9–13 (in Russian).
- Belotserkovskaya V.Yu., Yakovleva E.Yu. Chromatographic properties of poly-(1-trimethylsilyl-1-propyne) // Russ. J. Phys. Chem. A. 2011. V. 85. № 5. P. 939–934.
- 25. Yakovleva E.Yu., Belotserkovskaya V.Yu. Separation of hydrocarbon and sulfur-containing gases on a new poly-(1-trimethylsilyl-1-propyne)/poly-(1-phenyl-1-propyne) mixed stationary phase in the presence of water // J. Anal. Chem. 2013. V. 68. № 7. P. 646–651. https://doi. org/10.1134/S1061934813070125
- 26. Yakovleva E.Yu., Patrushev Yu.V., Belotserkovskaya V.Yu. Determination of the composition of the reaction products of the catalytic synthesis of pentafluoroethane by hydrofluorination of perchloroethylene in the mixed stationary phase of poly-(1-trimethylsilyl-1-propine/ poly-(1-phenyl-1-propine) by gas chromatography // Kataliz v promyshlennosti. 2015. V. 15. № 2. P. 15–19.
- 27. Яковлева Е.Ю., Патрушев Ю.В., Белоцерковская В.Ю. Определение состава продуктов реакции

НЕФТЕХИМИЯ том 62 № 1 2022

каталитического синтеза пентафторэтана гидрофторированием перхлорэтилена на смешанной неподвижной фазе поли-(1-триметилсилил-1-пропин/ поли-(1-фенил-1-пропин) методом газовой хроматографии // катализ в промышленности. 2015. V. 15. № 5. С. 15–19. [*Yakovleva E.Yu., Patrushev Yu.V.* Analysis of light hydrocarbons and sulfur compounds on porous layer capillary columns with a nonpolar phase // Catalysis in Industry. 2020. V. 12. № 4. P. 280–286. https://doi.org/10.1134/S2070050420040108].

- Яковлева Е.Ю., Патрушев Ю.В., Пай З.П. Анализ продуктов реакции каталитического дегидрирования изобутана мнтодом газовой хроматографии // Катализ в промышленности. 2017.
 V. 17. № 6. С. 460–464 [Yakovleva E.Yu., Patrushev Yu.V., Pai Z.P. Analysis of isobutane dehydrogenation products by gas chromatographic method // Kataliz v promyshlennosti. 2017. V. 17. № 6. Р. 460–464. https://doi.org/10.18412/1816-0387-2017-6-460-464].
- 29. Яковлева Е.Ю., Патрушев Ю.В., Пай З.П. // Капиллярные колонки с сорбентом на основе функцтонализированного поли(1-триметилсилил-1-пропина) для проявительного анализа природного газа // Журн. Физ. Химии. 2018. Т. 92. № 5. С. 824–830 [Yakovleva E.Yu., Patrushev Yu.V., Pai Z.P. Capillary columns with a sorbent based on functionalized poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) for the elution analysis of natural gas // Russ. J. Phys. Chem. A. 2018. V. 92. № 5. P. 1018–1024. https://doi.org/10.1134/S0036024418050357].
- 30. Masuda T., Isobe T., Higashimura T., Takada K. Poly[1-(trimethylsilyl)-1-propyne]: a new high polymer synthesized with transition-metal catalysts and characterized by extremely high gas permeability // J. Am. Chem. Soc. 1983. V. 105. № 25. P. 7473–7474. https://doi.org/10.1021/ja00363a061
- Masuda T., Isobe E., Hamano T. Synthesis of poly[1-(trimethylsilyl)-1-propyne] with extremely high molecular weight by using tantalum pentachloridetriphenylbismuth (1:1) catalyst // Macromolecules. 1986. V. 19. № 9. P. 2448–2450. https://doi.org/10.1021/ ma00163a020.
- Patrushev Yu.V., Yakovleva E.Yu., Shundrina I.K., Ivanov D.P., Glasneva T.S. The properties of capillary columns with sorbents based on poly-(1-trimethylsilyl-1-propyne) modified with nitrous oxide // J. Chromatogr. A. 2015. V. 1406. P. 291–298. https://doi.org/10.1016/j. chroma.2015.06.013.
- 33. Yakovleva E.Yu., Patrushev Yu.V. Effect of poly(1trimethylsilyl-1-propine) film thickness on chromatographic characteristics of the LC capillary column // J. of Phys. Chem. 2021. V. 95. № 7. P. 1485–1491. https:// doi.org/10.1134/S0036024421070281

- 34. RMG (Interstate Standardization Recommendations) 61-2010: State System for Ensuring the Uniformity of Measurements. Accuracy, Trueness, and Precision Measures of the Procedures for Quantitative Chemical Analysis. Methods of Evaluation, 2012.
- 35. https://www.agilent.com/en/technology/ multidimensional-gas-chromatography
- 36. ASTM D7059-09(2017) Standard Test Method for Determination of Methanol in Crude Oils by Multidimensional Gas Chromatography.
- 37. Tipler A., Marotta L, DiSanzo F., Grecsek H. Determination of low levels of methanol in crude oils by multi-

dimensional gas chromatography (MDGC) using novel micro channel flow technology // J. of Chromatographic Science. 2012. V. 50. № 3. P. 184–189. https://doi. org/10.1093/chromsci/bmr045

- https://www.restek.com/row/products/columns/gccolumns/plot-columns/8435/
- ГОСТ Р 8.919-2016 Государственная система обеспечения единства измерений. Эталонные комплексы для аттестации стандартных образцов состава природного газа магистрального и имитаторов природного газа.

142

УДК 541.124:541.128+542.943+544.47

ТОРМОЖЕНИЕ ХЛОРИДОМ КОБАЛЬТА(II) РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ КИСЛОРОДОМ ТРОЙНЫХ СИСТЕМ ЭПОКСИД–СuCl₂–α-НАФТОЛ

© 2022 г. Л. В. Петров^{1,*}, В. М. Соляников¹

¹ Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка Московской обл., 142432 Россия *E-mail: plv@icp.ac.ru

> Поступила в редакцию 9 июня 2021 г. После доработки 9 декабря 2021 г. Принята к публикации 10 декабря 2021 г.

Введение хлорида Co(II) в тройную систему эпоксид стирола–CuCl₂– α -нафтол тормозит расходование эпоксида и α -нафтола и поглощение кислорода системой в растворе метанола (305–330 K). Аналогично замедляется поглощение кислорода и введением CoCl₂ в тройную систему эпоксид циклогексена–CuCl₂– α -нафтол. При замене в тройных системах ароматического спирта α -нафтола на ионол, введение хлорида кобальта(II) не тормозит окисления.

Ключевые слова: окисление, катализ, ингибирование, молекулярный кислород, эпоксиды, α-нафтол, медь хлорная, хлорид кобальта(II), метанол

DOI: 10.31857/S0028242122010087

Три десятилетия назад общепринятым было мнение, что катализированные реакции эпоксидов являются по природе гетеролитическими [1–4], что радикальные механизмы превращения этих соединений с участием непосредственно оксирановых циклов проявляются в условиях жесткого воздействия: при пиролизе, при инициировании пероксидами, в ходе действия излучений высокой энергии [5]. Начало нашего века отмечено активным изучением тройных систем (ТрС) эпоксид-металл-амин, где металл – соли и комплексы церия, кобальта, меди, железа, хрома, висмута. Основной тренд этих работ – поиск условий синтеза практически ценных химикатов, в частности, исходных реагентов для получения медпрепаратов [6-8]. Гораздо реже в этот период появляются статьи, уточняющие механизм раскрытия оксиранового цикла О- и N-нуклеофилами [9]. В 90-ые гг. 20 в. было найдено, что классическая реакция кислотно-каталитического расщепления оксиранового цикла оксида стирола сопровождается поглощением кислорода с образованием продуктов окисления, бензальдегида и пероксида водорода [10]. Обычно окисление органических веществ протекает с участием свободных пероксидных радикалов. Кислотный катализ окисления фенилоксирана, как было установлено, идет через промежуточное образование карбена фенилметилена [11]. В развитие представлений о конкуренции радикальных и нерадикальных механизмов каталитических реакций эпоксидов было показано, что низкотемпературное (313-333 К) катализированное хлоридом меди(II) превращение эпоксидов в присутствии ароматических спиртов (фенолов, α-нафтола) идет с поглощением кислорода и предположительно связано с появлением свободных радикалов [12, 13]. Очевидна некая эксцентричность природы этой химической реакции, в которой ингибиторы радикально-цепного окисления – ароматические спирты ускоряют окисление в тройных системах (ТрС) эпоксид-Сu(II)-ароматический спирт. Аналогичный по сути пример описан в публикуемой ниже статье: хлорид двухвалентного кобальта тормозит окисление упомянутых тройных систем. Эффект этот новый и неожиданный, ранее в литературе никем не описанный и не упомянутый, хотя механизм катализа солями кобальта многосторонне и тщательно изучался в прошлом [14].



Рис. 1. Кинетические кривые окисления двух тройных систем эпоксид–хлорид меди(II)– α -нафтол в отсутствие (1, 2) и в присутствии (3, 4) 0.005 моль/л хлорида кобальта(II) при концентрациях компонентов тройных систем: (1, 3) – [ЦЭ] = 0.4, [CuCl₂·2H₂O] = 0.005, [α -H Φ] = 0.018 моль/л; (2, 4)–[ЭС] = 0.35, [CuCl₂·2H₂O] = 0.0034, [α -H Φ] = 0.036 моль/л. Метанол, 323 К.

Изложенная ниже работа посвящена изучению эффекта торможения окисления двух тройных систем эпоксид–хлорид меди(II)–α-нафтол.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Кристаллогидраты CoCl₂·6H₂O и CuCl₂·2H₂O (далее в статье CoCl₂ и CuCl₂) квалификации «ч.» и растворитель метанол марки «х.ч.» использовали в работе без какой-либо предварительной обработки. Эпоксид стирола (ЭС) дважды ректифицировали в вакууме для очистки. Ароматические спирты α -нафтол (α HΦ) и ионол (ИОЛ) с этой же целью перекристаллизовывали по стандартным методикам: α HΦ – из подкисленного водного раствора, ИОЛ – из этилового спирта. Эпоксид циклогексена (ЦЭ), реактив «Aldrich», содержащий 98% основного продукта, использовали без предварительной обработки.

В работе была применена стандартная методика эксперимента по измерению скоростей поглощения кислорода на манометрической установке постоянного давления. Скорости окисления (V) рассчитаны как тангенсы наклона кинетических кривых. За расходованием ЭС и αНФ следили, проводя опыты



Рис. 2. Зависимости (*1*–4) скорости окисления систем эпоксид–хлорид меди(II)–ароматический спирт от концентрации введенного хлорида кобальта(II) при концентрациях: *1*–[ЭС] = 0.35, [CuCl₂] = 0.0034, [α-HΦ] = 0.036 моль/л; *2*–[ЭС] = 0.44, [CuCl₂] = 0.005, [ИОЛ] = 0.017 моль/л; *3*–[ЦЭ] = 0.39, [CuCl₂] = 0.005, [α-HΦ] = 0.018 моль/л; *4*–[ЦЭ] = 0.30, [CuCl₂] = 0.0025, [ИОЛ] = 0.02 моль/л. Метанол, 323 К.

в барботажной ячейке и анализируя пробы на жидкостном хроматографе «ГПЦ» с УФ-детектором ($\lambda = 313$ нм); колонка с наполнителем – обращенной фазой «Separon SGX C18», элюент метанол : вода (65 : 35) об. %.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Новизна работы состоит в обнаружении способности CoCl₂ тормозить окисление двух тройных систем эпоксид–CuCl₂– α HФ. На рис. 1 приведены две пары кинетических кривых, фиксирующих это наблюдение: две тройные системы, с ЭС и с ЦЭ, при введении CoCl₂ окисляются медленнее. Эффект торможения в опытах с ТрС (ЭС–CuCl₂– α HФ) выражен на рис. 1 отчетливей, чем с ТрС (ЦЭ–CuCl₂– α HΦ): $V_2/V_4 \approx 7$, $V_1/V_3 \approx 2.5$.

Из данных рис. 2, впрочем, ясно, что активность $CoCl_2$ в торможении окисления тройных систем с ЭС и ЦЭ близка: тангенсы углов наклона $\Delta V/\Delta[Co]$ линейных участков кривых l и 3 равны, т.е. равным приращениям $\Delta[Co]$ отвечают одинаковые уменьшения скорости окисления ΔV в двух ТрС с разными эпоксидами, компонентами тройных систем. Замена ароматического спирта α -нафтола на


Рис. 3. Кинетические кривые расходования в атмосфере кислорода эпоксида стирола (а) и α -нафтола (б) в тройной системе (ЭС–хлорид меди(II)– α HФ) в зависимости от [CoCl₂], моль/л: 1 - 0.005; 2 - 0.003; 3 - 0.0015; 4 - 0. Концентрации компонентов тройной системы, моль/л: 0.35 ЭС, 0.0034 CuCl₂, 0.036 α HФ. Метанол, 323 К.

ионол в тройной системе отчетливо отразилась на способности $CoCl_2$ влиять на скорость окисления: скорость его для TpC (ЭС–CuCl₂–ИОЛ) не меняется при введении $CoCl_2$ (рис. 2, кривая 2); чуть заметно замедление окисления при увеличении [CoCl₂] в TpC (ЦЭ–CuCl₂–ИОЛ) (рис. 2, кривая 4).

Из данных рис. За, б явствует, что введение CoCl₂ в TpC (ЭС–CuCl₂– α H Φ) не только замедляет окисление системы, но и сложным образом тормозит расходование эпоксида и α-нафтола. Действие соли кобальта отчетливей проявляется на кинетике расходования ароматического спирта: в тройной системе без CoCl₂ α-нафтол полностью расходуется за ~ 40 мин (рис. 3б, кривая 4), в присутствии 5×10⁻³ моль/л CoCl₂ расходование аНФ после мин опыта практически прекращается. 10 Рисунки За, б демонстрируют четкую корреляцию: чем больше $[CoCl_2]$ в растворе, тем медленнее расходование α-нафтола, тем меньше итоговое количество израсходованного в ходе опыта эпоксида стирола.

Какова природа торможения (рис. 2, кривые 1, 3) и отсутствия его (рис. 2, кривые 2, 4)? Проще всего попытаться объяснить влияние CoCl₂ его ассоциацией (комплексообразованием) с каким-либо компонентом системы и снижением при этом эффективной концентрации этого компонента в растворе. Предположения об ассоциации такого рода

НЕФТЕХИМИЯ том 62 № 1 2022

Со–ЭС (Со–ЦЭ) или Со– α НФ (рис. 2, кривые 1, 3) в этом плане отпадают. В самом деле, введение 5×10⁻³ моль/л CoCl₂ снижает скорость в ~7 раз (рис. 2, кривая *I*). Исходные [ЭС] и [аНФ] при этом равны соответственно 0.35 и 0.036 моль/л. Даже при полном связывании CoCl₂ в предположительно неактивные в окислении ассоциаты ЭС-Со и (или) αНФ-Со скорость окисления не может снизиться больше, чем на ~15% из-за возможной дезактивации части растворенного αНФ; эффектом дезактивации такого рода эпоксида пренебрегаем из-за $[\exists C] >> [\alpha H \Phi] >> [CoCl_2]$. Более перспективна, видимо, попытка объяснения торможения окисления кобальтом тем, что в его присутствии изменяется активность медного катализатора. Концентрации медной и кобальтовой солей в окисляющейся системе сопоставимы, и если возможно взаимовлияние или просто взаимодействие солей меди и кобальта в растворе метанола, то возможно и изменение каталитической активности меди, в нашем случае оно проявляется как уменьшение ее (рис. 2). Закономерен вопрос: связано ли такое дезактивирующее медный катализатор взаимодействие с контактом двух солей или процесс сложнее и число участников больше двух? Сравнение результатов опытов с системами, включающими α-нафтол и ионол, можно трактовать как доказательство влияния строения ароматического спирта на активность медного катализатора, т.е. на участие ароматиче-



Рис. 4. Температурная зависимость в Аррениусовских координатах скорости окисления тройной системы (ЭС–CuCl₂– α -H Φ) в присутствии CoCl₂. Концентрации соответственно: [ЭС] = 0.35, [CuCl₂·2H₂O] = 0.0034, [α -H Φ] = 0.036, [CoCl₂·6H₂O] = 0.0035 моль/л. Метанол.

ских спиртов во взаимодействии солей меди и кобальта в ходе реакции. В частности, можно предположить, что α -нафтол участвует во взаимодействии двух солей, снижая активность CuCl₂, а ионол не влияет (или слабо влияет, см. кривую 4, рис. 2) на скорость окисления вследствие неучастия во взаимодействии двух хлоридов.

Возможность образования комплекса Си···αНФ···Со с понижением каталитической активности медного катализатора и невозможность комплексообразования Си-ИОЛ-Со из-за стерических затруднений, связанных с наличием в молекуле ионола двух орто-трет-бутильных заместителей – такова пробная версия объяснения природы торможения хлоридом кобальта окисления тройных систем эпоксид-CuCl2-а-нафтол и отсутствия торможения при введении CoCl₂ в ТрС (эпоксид-CuCl₂-ионол). Изучение температурной зависимости скорости окисления заторможенной хлоридом кобальта реакции окисления, попытка измерения энергии активации окисления квартета CoCl₂-ЭС-CuCl₂-а-нафтол не подтвердила этой версии. На рис. 4 представлена непривычная по форме кривая температурной зависимости скорости окисления квартета в координатах Аррениуса, температурный диапазон измерений 305-330 К.

Необычность кривой рис. 4 очевидна: в интервале величин $(10^3/T) \times (3.1-3.3)$ скорость реакции практически не изменяется. Дальнейшему увеличению температуры, (интервал $10^3/T \times (3.1-3.03)$), отвечает падение скорости окисления в ~1.6 раза. Тут не простое указание на сложность механизма окисления, но и явная нестыковка экспериментальных данных с изложенной выше гипотезой механизма торможения окисления солью кобальта.

Обратимся к простой схеме комплексообразования, при котором, предположительно, уменьшается активность в окислении медного катализатора:

$$Cu + \alpha - H\Phi + Co \xleftarrow{k_1}{k_2} X,$$
$$k_1/k_2 = [X]/([Cu][\alpha Nf][Co]) =$$

$$K_{\rm p} = \{A_{\underline{1}} \exp(-E_1/RT)\} / \{A_2 \exp(-E_2/RT)\} = A_{\rm p} \exp(Q/RT).$$

В схеме [Си], [Со] и [α-НΦ] суть символы равновесных свободных концентраций, Х - обозначение комплекса, включающего неактивную в окислении медь, Е1 и Е2 – энергии активации прямой и обратной реакции комплексообразования. Активная концентрация [Cu] = [X]exp $(-Q/RT)/(A_n[\alpha Nf][Co])$. После подстановки значения [Cu] в выражение для скорости окисления тройной системы V = k[Cu][α Nf][\exists C] Vимеем: = $\{A\exp(-E/RT)\}$ $[\alpha Nf][\Im C]$ [X]exp(-Q/RT)/($A_n[\alpha Nf][Co]$) \approx const [X] $\exp\{-(E+Q)/RT\}/[Co],$ где E = 44 кДж/моль [9]. Приблизительность, нестрогость этого вывода очевидна, но бесспорен результат его: энергия активации заторможенной кобальтом реакции окисления, даже если тепловой эффект О образования комплекса Х мал, не может быть меньше 44 кДж/моль, величины энергии активации окисления тройной системы без кобальта. Тут уместно пояснение: если предлагаемый комплекс Х в окислении неактивен, а окисление в присутствии CoCl₂ катализирует лишь свободная медная соль, то измерение величины энергии активации окисления квартета СоСl₂-ЭС-СuСl₂-аНФ неизбежно должно дать величину Е, несколько превышающую 44 кДж/моль из-за частичной диссоциации Х с ростом температуры и увеличения при этом концентрации свободного хлорида меди, катализатора.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, экспериментально обнаруженная нулевая величина энергии активации окисления тройной системы в присутствии хлорида кобальта, отрицательное значение ее в области повышенных температур (рис. 4) есть следствие иных

НЕФТЕХИМИЯ том 62 № 1 2022

сложностей окисления, чем предложенное выше обратимое комплексообразование с участием двух хлоридов и ароматического спирта. Не исключено, что конструктивная версия объяснения тормозящего эффекта хлорида кобальта связана с предположением об изменении в присутствии кобальтового катализатора характера и состава продуктов окисления. Возможно, в частности, образование при этом медьорганического производного, инертного в окислении, т.е. дезактивация, отравление медного катализатора.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена по теме Государственного задания, № государственной регистрации ААА-А-А19-119071890015-6.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Петров Лев Васильевич, ORCID: https://orcid. org/0000-0001-9598-3748

Соляников Вячеслав Маркович, ORCID: https:// orcid.org/0000-0001-8118-9367

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Parker R.E., Isaacs N.S. Mechanisms of Epoxide Reactions // Chem. Revs. 1959. V. 59. № 4. P. 737–799.
- Berti G., Bottari F., Ferrarini P.L., Macchia B. Stereochemistry of the Addition of Acids to Stilbene and Styrene Oxides // J. Org. Chem. 1965. V. 30. № 12. P. 4091–4096. https://doi.org/10.1021/jo0123a26
- Blumenstein J.J., Ukachukwu V.C., Mohan R.S., Whalen D.L. Para-Substituents on the Mechanisms of Solvolysis of Styrene Oxides // J. Org. Chem. 1993.
 V. 58. № 4. P. 924–932. https://doi.org/10.1021/ jo00056a027
- Biggs J., Chapman N.B., Finch A.F., Wray V. Mechanism of Acid-catalyzed Alcoholysis of Epoxides. Part I. Reactions of Substituted (1,2-Epoxyethyl)benzenes // J. Chem. Soc. (B). 1971. V. 1. P. 55–63. https://doi. org/10.1039/J29710000055

 Мелешевич А.П. Реакции эпоксидных соединений, идущие по радикальному механизму // Успехи химии. 1970. Т. XXXIX. № 3. С. 444–470 [Meleshevish A.P. Reaction of Epoxy-compounds by a Radical Mechanism // Russ. Chem. Rev. 1970. V. 39. № 3. Р. 213–226].

- 6. *Reddy L.R., Reddy M.A., Bhanumathi N., Rao K.R.* Cerium chloride-catalysed cleavade of epoxides with aromatic amines // Synthesis. 2001. № 6. P. 831–832. https://doi.org/10.1055/s-2001-13414
- Ollevier Th., Lavie-Compin G. Bismuth triflate-catalyzed mild and efficient epoxide opening by aromatic amines under aqueous conditions // Tetrahedron Lett. 2004. V. 45. P. 49–52. https://doi.org/10.1016/j.tetiet.2003.10.129
- *Zhang Y., Wang M., Li P. Wang L.* Iron-promoted tandem reaction of anilines with styrene oxides via C–C cleavage for the synthesis of quinolines // Org. Lett. 2012. V. 14. № 9. P. 2206–2209. https://doi.org/10.1021/ol300391t
- Крылов А.В., Мохаммед А.Х., Егорова В.В., Борисова Е.Я., Борисова Н.Ю., Флид В.Р. Влияние растворителя на региоселективность раскрытия эпоксидного кольца окиси стирола О- и N-нуклеофилами в нейтральных и основных средах // Изв. АН. Сер. хим. 2012. № 6. С. 1119–1123 [Krylov A.V., Mokhammad A.K., Yegorova V.V., Borisova E.Ya., Borisova Y.Yu., Flid V.R. Effect on Regioselectivity of epoxide ring opening in styrene by O- and N-nucleophiles in neutral and basic media // Russ. Chem. Bull. 2012. V. 61. № 6. Р. 1128–1132. https://doi.org/10.1007/s11172-012-0153-z].
- Петров Л.В., Соляников В.М. Кислотно-каталитическое превращение эпоксида стирола, сопровождаемое окислительным разрывом связи С-С // Нефтехимия. 1999. Т. З9. № 2. С. 107–112 [Petrov L.V., Solyanikov V.M. Acid-catalized transformation of styrene epoxide accompanied by oxidative C-C bond rupture // Petrol. Chemistry. 1999. V. 39. № 2. Р. 89–94].
- Спирин М.Г., Бричкин С.Б., Петров Л.В. Фенилметилен как промежуточная частица кислотно-катализируемого окисления эпоксида стирола // Изв. АН. Сер. хим. 2016. № 10. С. 2452–2457. [Spirin M.G., Brichkin S.B., Petrov L.V. Phenilmethylene as intermediate in acid-catalyzed oxidation of styrene epoxide // Russ. Chem. Bull. Int. Ed. 2016. V. 65. No. 10. P. 2452–2457. https://doi.org/10.1007/S11172-016-1605-7].
- Петров Л.В., Соляников В.М. Каталитическое поглощение кислорода тройной системой эпоксид стирола–гидрохинон–хлорид меди(II) в водном *трет*-

НЕФТЕХИМИЯ том 62 № 1 2022

бутаноле // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 1. С. 19–22. https://doi.org/10.31857/S0207401X20010112 [*Petrov L.V., Solyanikov V.M.* Catalytic oxygen absorption with the styrene epoxide–hydroquinone– copper(II) chloride ternary system in aqueous *tert*butanol // Russ. J. Phys. Chem. B. 2020. V. 14. № 1. P. 29–32. https://doi.org/10.1134/S199079312001011X].

13. Петров Л.В., Соляников В.М. Поглощение кислорода тройной системой оксид стирола-хлорид меди(II)– α -нафтол в спиртовых растворах // Изв. AH. Cep. хим. 2020. № 10. С. 1869–1872. https:// doi.org/10.1007/S11172-020-2972-7 [*Petrov L.V.*, *Solyanikov V.M.* Oxygen absorption by the ternary system styrene oxide–copper(II) chloride– α -naphtol in alcohole media // Russ. Chem. Bull. Int. Ed. 2020. V. 69. № 10. P. 1869–1872].

14. *Березин И.В., Денисов Е.Т., Эмануэль Н.М.* Окисление циклогексана. М.: Изд. МГУ, 1962. 302 с.