

СИНТЕЗ ЖИДКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ ИЗ CO₂ В ОДНУ СТАДИЮ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГИБРИДНЫХ СОКРИСТАЛЛИЗОВАННЫХ ЦЕОЛИТНЫХ СТРУКТУР

© 2023 г. М. В. Магомедова¹, А. В. Старожицкая^{1,*}, Е. Г. Галанова¹, Д. В. Матевосян¹,
С. В. Егазьянц², А. Л. Максимов¹

¹ Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, 119991 Россия

² Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, 119991 Россия

*E-mail: av-star@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 16 октября 2023 г.

После доработки 23 ноября 2023 г.

Принята к публикации 8 декабря 2023 г.

Проведено исследование реакции конверсии CO₂ в жидкие углеводороды (Emission to Liquid) в одну стадию при температуре 340°C и давлении 10.0 МПа. Катализатор представлял собой послойно загруженный оксидный медь-цинковый компонент tandemного катализатора, отвечающий за синтез метанола из CO₂, и цеолитный компонент катализатора, отвечающий за конверсию метанола в жидкие углеводороды. Изучено влияние структуры гибридного сокристаллизованного цеолита в составе цеолитного компонента на выход и углеводородный состав жидких продуктов. Показано, что именно текстурные свойства цеолитного компонента определяют состав получаемых жидких углеводородов. Использование гибридных сокристаллических структур MFI/MEL и MFI/MCM-41 с большим количеством мезопор существенно увеличивают содержание ароматических соединений в составе жидких углеводородов не только за счет снижения диффузионных ограничений отвода продукта из пор цеолита, но и за счет активации вторичных реакций ароматизации в мезопорах катализатора.

Ключевые слова: жидкие углеводороды из CO₂, Emission to Liquid, сокристаллизованные цеолиты, гибридные цеолиты, MEL, MCM-41, MFI

DOI: 10.31857/S0028242123060060, **EDN:** RTLOTA

Один из активно развивающихся подходов решения проблемы переработки углекислого газа – конверсия CO₂ на гетерогенных катализаторах в ценные нефтехимические продукты, такие как оксигенаты, олефины и жидкие углеводороды (УВ) [1–5]. Несмотря на весьма активные исследования в данной области, прямое гидрирование углекислого газа все еще является сложной задачей ввиду термодинамической стабильности и химической инертности молекулы CO₂ [6]. На сегодняшний день в промышленном масштабе реализовано только получение метанола в качестве товарного продукта, в то время как разработка технологии синтеза жидких УВ находятся на уровне лабораторных и расчетных исследований поиска оптимальных со-

става катализатора и условий протекания реакции [7–9].

Синтез углеводородов из CO₂ может протекать по двум принципиально разным механизмам.

Первый путь, так называемый модифицированный синтез Фишера–Тропша, включает в себя на первой стадии конверсию CO₂ в CO по обратной реакции водяного газа (RWSGR – reverse water shift gas reaction), который на второй стадии вовлекается в реакции синтеза УВ по методу Фишера–Тропша [10–14]. Таким образом, монооксид углерода, согласно данному механизму, является промежуточным продуктом. Для синтеза УВ по этому пути используют tandemные катализаторы на основе оксидов переходных металлов Fe, Co, Mn, содержа-

щих в качестве промотеров щелочные металлы Na, K. Поскольку селективность образующихся продуктов на оксидных системах ограничена распределением Андерсона–Шульца–Флори, то для получения ароматических соединений в tandemный катализатор дополнительно вводят цеолитный компонент для инициации реакций переноса водорода и ароматизации [15–17]. Недостатки такого подхода – быстрая дезактивация катализатора и высокая селективность образования метана [16].

Второй путь, так называемый метанольный, включает протекание последовательных реакций получения метанола на оксидной составляющей и конверсию метанола в УВ МТН-реакции (Methanol-to-Hydrocarbons-реакции) на цеолитной составляющей tandemного катализатора [18–26]. В качестве метанольного компонента, как правило, используют медь–цинковые катализаторы $\text{CuO-ZnO/Al}_2\text{O}_3$, которые наряду с синтезом метанола участвуют в обратной реакции водяного газа с образованием СО. В отличие от модифицированной реакции Фишера–Тропша, монооксид углерода является не промежуточным, а побочным продуктом. В связи с этим, исследовательские работы в этой области направлены на поиск оптимального состава оксидного (метанольного) компонента, при котором селективность образования СО минимальна. Для этого медь–цинковый катализатор промотируют металлами – Zr, Ga, Ge, In [18–20, 22, 25, 26]. При этом в литературе исследования влияния структуры цеолитного компонента tandemного катализатора на состав и выход жидких УВ встречаются редко [18, 24, 27]. Как правило, в качестве кислотного компонента используют промышленные образцы катализаторов на основе структур типа MFI или CHA, а также их аналоги, синтезированные в лаборатории [15, 19, 20, 28, 29]. Однако, именно молекулярно-ситовые свойства катализатора МТН-реакции определяют селективность образующихся продуктов. Так, при использовании силикоалюмофосфатов с топологией CHA возможно только образование низших олефинов и алканов; при этом высокомолекулярные продукты не образуются – диффузионные затруднения внутри пор катализатора ограничивают их выход из поры и они подвергаются реакциям крекинга с образованием низших алканов и олефинов и/или реакциям ароматизации с образованием насыщенных углеродных молекул (кокса) [30].

Ранее [31] нами было исследовано влияние гибридной структуры цеолитов MFI-MEL, MFI-MCM-41 на селективность образования продуктов при синтезе олефинов в условиях атмосферного давления. Цеолиты гибридной структуры характеризуются наличием дополнительных микро- и мезопор, которые представляют собой полости, находящиеся на пересечениях каналов и межчастичных групп цеолитов разной структуры [32–35]. Было показано, что использование катализатора на основе MFI-MEL с большим по сравнению MFI объемом микропор приводит к росту селективности образования этилена, что, вероятнее всего, связано со стабилизацией ароматических интермедиатов в микропорах катализатора [31, 36].

Использование катализатора на основе MFI-MCM-41, характеризующегося наличием кислотных центров средней силы, приводит к увеличению вклада реакций переноса водорода и росту селективностей образования ароматических соединений и алканов. Таким образом, было показано, что использование цеолитов гибридной структуры в МТН-реакции снижает влияние диффузионных ограничений внутри пор цеолитов, поэтому образующиеся низшие олефины активно вступают во вторичные реакции димеризации, ароматизации, метилирования с образованием ароматических соединений и углеводородов бензинового ряда [37].

Цель настоящей работы – изучение влияния структуры цеолитного компонента tandemного катализатора синтеза жидких УВ из CO_2 в одну стадию на распределение продуктов и выход жидких УВ. Для этого в условиях проточно-циркуляционной работы установки при давлении 10.0 МПа были исследованы гибридные цеолиты MFI-MEL и MFI-MCM-41. Полученные результаты сопоставлены с показателями, достигаемыми на традиционном цеолитном компоненте на основе MFI.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Катализаторы

Оксидный медь–цинковый компонент tandemного катализатора. В качестве оксидного компонента использовали промышленный медь–цинковый катализатор синтеза метанола марки MegaMax507 (Clariant, Швейцария). Катализатор представляет

Таблица 1. Текстульные свойства цеолитного компонента tandemного катализатора [31]

№	Цеолитный компонент	$S_{БЭТ}$, м ² /г(кат)	$V_{пор}$, см ³ /г(кат.)		
			общий	микро-	мезо-
1	MFI-MEL/Al ₂ O ₃	361	0.286	0.088 (30.8%)	0.198 (69.2%)
2	MFI-MCM-41/Al ₂ O ₃	250	0.340	0.040 (11.8%)	0.300 (88.2%)
3	MFI/Al ₂ O ₃	293	0.198	0.057 (28.7%)	0.142 (71.3%)

Таблица 2. Кислотные свойства цеолитного компонента tandemного катализатора [31]

№	Катализатор	Кислотность свежих образцов, мкмоль NH ₃ /г(кат.)				
		Общая кислотность	слабые КЦ	средние КЦ	сильные КЦ	
			$T_1 = 170-180^{\circ}\text{C}$ $T_2 = 215-230^{\circ}\text{C}$	$T_3 = 290^{\circ}\text{C}$	$T_4 = 350-380^{\circ}\text{C}$	$T_5 = 570^{\circ}\text{C}$
1	MFI-MEL/Al ₂ O ₃	339	200 (59.0%)	–	139 (41.0%)	–
2	MFI-MCM-41/Al ₂ O ₃	550	223 (40.5%)	79 (14.4%)	219 (39.8%)	29 (5.3%)
3	MFI/Al ₂ O ₃	885	495 (55.9%)	–	377 (42.6%)	12.8 (1.4%)

собой таблетки размером 5 × 5 мм и содержит (по паспортным данным) оксиды меди, цинка и алюминия в расчете на прокаленное при 540°C вещество, мас. %: CuO – 59–63; ZnO – 30–33, Al₂O₃ – 6–8. При загрузке в реактор использовали фракцию 2 × 3 мм.

Цеолитный компонент tandemного катализатора. Цеолитный компонент tandemного катализатора представляет собой цеолит выбранной структуры, который был пептизирован в смеси с бёмитом в соотношении 70/30% по массе (цеолит/Al₂O₃). Смесь формовали методом экструзии через фильеры диаметром 1 мм. Полученные экструдаты сушили при комнатной температуре в течение 24 ч, затем – в муфельной печи в токе воздуха при 60, 80, 140 и 160°C по 2 ч, после чего прокаливали при 500°C в течение 4 ч.

Цеолит структуры MFI и гибридные сокристаллизованные цеолиты MFI-MEL, MFI-MCM-41 были синтезированы в МГУ имени М.В. Ломоносова [31, 38, 39]. Соотношение Si/Al для MFI, MFI-MEL и MFI-MCM-41 составляет 48, 53 и 55 моль/моль соответственно. Подтверждение наличия указанных цеолитных структур в синтезированных образцах методом РФА, а также подтверждение гибридной природы полученных образцов с помощью ПЭМ приведены в работе [31] и патенте [38].

Исследования и описание физико-химических свойств цеолитного компонента катализаторов

представлено в нашей работе [31]. Кислотные свойства и текстульные характеристики приведены в табл. 1 и 2.

Tandemный катализатор. Tandemный катализатор представляет собой смесь двух компонентов, которая была загружена в реактор послойно: нижний слой – цеолитный компонент (K2), верхний слой – оксидный медь-цинковый компонент (K1) (табл. 3). Соотношение компонентов K1/K2 во всех экспериментах было одинаковым и составляло 75/25 мас. %, общая загрузка катализатора составляла 12 г.

Проведение эксперимента

Схема установки синтеза жидких УВ из CO₂ представлена в работе [40]. Для поддержания стабильной работы катализатора и достижения выхода целевых продуктов выше термодинамически

Таблица 3. Условные обозначения tandemных катализаторов с различным цеолитным компонентом

Обозначение	Состав tandemного катализатора
K1	CuO/ZnO/Al ₂ O ₃ + MFI-MEL/Al ₂ O ₃
K2	CuO/ZnO/Al ₂ O ₃ + MFI-MCM-41/Al ₂ O ₃
K3	CuO/ZnO/Al ₂ O ₃ + MFI/Al ₂ O ₃

равновесного (7.6 мас. %) эксперимент проводили в проточно-циркуляционном режиме по газу. Исходную газовую смесь подавали на установку из буферной емкости высокого давления через регулятор расхода газа при давлении 10.0 МПа. На установку подавали смесь состава, об. %: CO_2 – 23.0; H_2 – 75.8; N_2 – 1.1; CO – 0.1. Объемный расход свежего газа составлял 17.9–22.9 л/ч; объемный расход циркулирующего газа – 180–185 л/ч. Отбор пробы жидких продуктов осуществляли каждые 2 ч, измеряли ее количество и определяли состав. Объемный расход газа сдувки измеряли с помощью газовых часов. Состав жидкой фазы и газа сдувки определяли хроматографически. При проведении опытных пробегов в течение 100–120 ч дезактивации каталитических систем не наблюдали.

Для каждого эксперимента на основе состава и количества образующихся продуктов рассчитывали материальный баланс. Методика проведения эксперимента позволила свести материальный баланс с погрешностью в пределах 15%. Небаланс вызван в первую очередь неполным учетом УВ C_1 – C_5 , диметилового эфира (ДМЭ) и метанола, которые не удавалось собрать при дегазации жидкой фазы.

Состав компонентов синтез-газа и жидкой фазы определяли с использованием хроматографа «Кристалл-2000М», в конструкции которого предусмотрены две набивные колонки с адсорбентами: активированный уголь (СТК) (5 м × 2 мм) для определения концентраций N_2 , CO , CO_2 и CH_4 ; Porapak Q (3 м × 3 мм) для определения концентрации метанола, ДМЭ и воды. Детектор – катарометр, газ-носитель – водород, режим работы – изотермический при 90°C.

Анализ жидкой органической фазы проводили также с использованием хроматографа «Кристаллюкс-4000М» с пламенно-ионизационным детектором и капиллярной колонкой с неполярной фазой Petrocol (100 м × 0.325 × 0.5 мкм) в режиме термoprogrammирования (35–250°C, скорость нагрева 2°C/мин), газ-носитель – гелий (скорость – 2 мл/мин).

Анализ газовой фазы C_1 – C_5 осуществляли с применением газового хроматографа «Chrom5», в котором предусмотрена комбинированная набивная колонка с сорбентом Полисорб1, модифицированным Carbowax3000; детектор – пламенно-ионизационный, газ-носитель – гелий, режим программированного подъема температуры колонки от 50 до 180°C.

Обработка результатов эксперимента

Основные показатели для характеристики процесса – общая конверсия CO_2 , конверсия метанола на цеолитном компоненте и выход продуктов в расчете на углерод.

Конверсию CO_2 (X_{CO_2} , %) рассчитывали по формуле:

$$X_{\text{CO}_2} = \frac{m_{\text{вх}}(\text{CO}_2) - m_{\text{вых}}(\text{CO}_2)}{m_{\text{вх}}(\text{CO}_2)} \times 100, \quad (1)$$

где $m_{\text{вх}}(\text{CO}_2)$ и $m_{\text{вых}}(\text{CO}_2)$ – масса входящего и выходящего CO_2 , г/ч.

Массу углерода в метаноле, образующемся на оксидном медь-цинковом катализаторе, ($m(\text{C})_{\text{обр}}(\text{MeOH})$, г/ч) рассчитывали по формуле:

$$m(\text{C})_{\text{обр}}(\text{MeOH}) = m(\text{C})_{\text{вх}}(\text{CO}_2) + m(\text{C})_{\text{вх}}(\text{CO}) - m(\text{C})_{\text{вых}}(\text{CO}_2) - m(\text{C})_{\text{вых}}(\text{CO}), \quad (2)$$

где $m_{\text{вх}}(\text{CO}_2)$ и $m_{\text{вых}}(\text{CO}_2)$ – масса углерода входящего и выходящего CO_2 , г/ч; $m(\text{C})_{\text{вых}}(\text{CO})$ и $m(\text{C})_{\text{вх}}(\text{CO})$ – масса углерода входящего и выходящего CO , г/ч.

Выход метанола на оксидном компоненте катализатора (Y_{MeOH}^* , мас. % с %) рассчитывали по формуле:

$$Y_{\text{MeOH}}^* = \frac{m(\text{C})_{\text{обр}}(\text{MeOH})}{m_{\text{вх}}(\text{CO}_2)} \times 100, \quad (3)$$

где $m(\text{C})_{\text{обр}}(\text{MeOH})$ – масса углерода в метаноле после слоя оксидного медь-цинкового катализатора, г/ч; $m_{\text{вх}}(\text{CO}_2)$ – масса входящего CO_2 , г/ч.

Конверсию метанола (X_{MeOH}^* , %) рассчитывали по формуле:

$$X_{\text{MeOH}}^* = \frac{m(\text{C})_{\text{обр}}(\text{MeOH}) - m(\text{C})_{\text{вых}}(\text{MeOH})}{m(\text{C})_{\text{обр}}(\text{MeOH})} \times 100, \quad (4)$$

где $m(\text{C})_{\text{обр}}(\text{MeOH})$ – масса углерода в метаноле после слоя оксидного медь-цинкового катализатора, г/ч; $m(\text{C})_{\text{вых}}(\text{MeOH})$ – масса метанола, выходящего из реактора, г/ч.

Таблица 4. Конверсия реагентов и выход промежуточных продуктов. $T=340^{\circ}\text{C}$, $P=10.0$ МПа

Образец	X_{CO_2} , %	Y_{CO} , мас. С %	Y_{MeOH} , мас. С %	X_{MeOH} , %	$Y_{\text{ДМЭ}}$, мас. С %
K1	84.0	9.2	74.8	71.8	1.0
K2	84.4	11.1	73.3	26.9	3.0
K3	86.8	13.2	73.6	78.6	1.0

Выход углеродсодержащих продуктов в расчете на углерод (Y_i , мас. С %) рассчитывали по формуле:

$$Y_i = \frac{m(\text{C})_{i \text{ вых}}}{m(\text{C})_{\text{вх}(\text{CO}_2)}} \times 100, \quad (5)$$

где $m(\text{C})_{i \text{ вых}}$ – масса углерода i -го продукта на выходе из реактора, г/ч; $m(\text{C})_{\text{вх}(\text{CO}_2)}$ – масса входящего и выходящего CO₂, г/ч.

Суммарный выход жидких углеводородов ($Y_{\text{ЖУВ}}$, мас. С %) рассчитывался как сумма выходов углеводородов с длиной цепи 5 и более:

$$Y_{\text{ЖУВ}} = \sum_{k=5}^{11} Y_k, \quad (6)$$

где Y_k – выход углеводорода с длиной цепи 5 и более.

Массовую долю углеродсодержащего компонента в составе жидких углеводородов (ω_i , мас. С %) рассчитывали по формуле:

$$\omega_i = \frac{m(\text{C})_i}{\sum_i m(\text{C})_i} \times 100, \quad (7)$$

где $m(\text{C})_i$ – масса углерода i -го продукта, г/ч; $\sum_i m(\text{C})_i$ – суммарная масса жидких углеводородов, г/ч.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Конверсия реагентов и влияние кислотности цеолитного компонента

Конверсию CO₂ в жидкие УВ на tandemном катализаторе, где компоненты загружены в реак-

тор послойно и разделены в пространстве, можно рассматривать как два независимых процесса: конверсию CO₂ в метанол и конверсию метанола в диметилловый эфир и жидкие УВ. При этом реакции с вовлечением и образованием СО и CO₂ протекают только на оксидном компоненте tandemного катализатора. Поэтому при заданном неизменном количестве оксидного компонента для разных каталитических систем наблюдаются близкие значения конверсий CO₂ – 84–87% и выхода СО – 9–13 мас. С % (табл. 4).

Важным показателем стабильной работы оксидной компоненты является выход метанола на границе метанольного и цеолитного компонентов tandemного катализатора, который был определен расчетным методом и также остается постоянным для исследованных каталитических систем – 73–75 мас. С %.

На основе расчетного значения выхода метанола как промежуточного продукта на оксидном компоненте, и массы полученных УВ на выходе из реактора рассчитана конверсия метанола на цеолитном компоненте, которая характеризует активность каталитических систем в МТН-реакции.

Самая высокая конверсия метанола 78.6% наблюдается на образце К3, для которого цеолитный компонент включает в себя традиционный цеолит MFI. Близкая по значению конверсия метанола 71.8% наблюдается на образце К1, на основе гибридной структуры MFI-MEL. Самая низкая конверсия метанола 26.9% – на образце К2, на основе алюмосиликата MFI-MCM-41.

Активность цеолитного компонента в реакции образования жидких УВ из CO₂ коррелирует с результатами, полученными нами ранее для реакции синтеза олефинов из ДМЭ при атмосферном давлении, где катализаторы MFI-MEL/Al₂O₃ и MFI/Al₂O₃ показали близкую активность: конверсия ДМЭ составляла 80 и 75% при условном

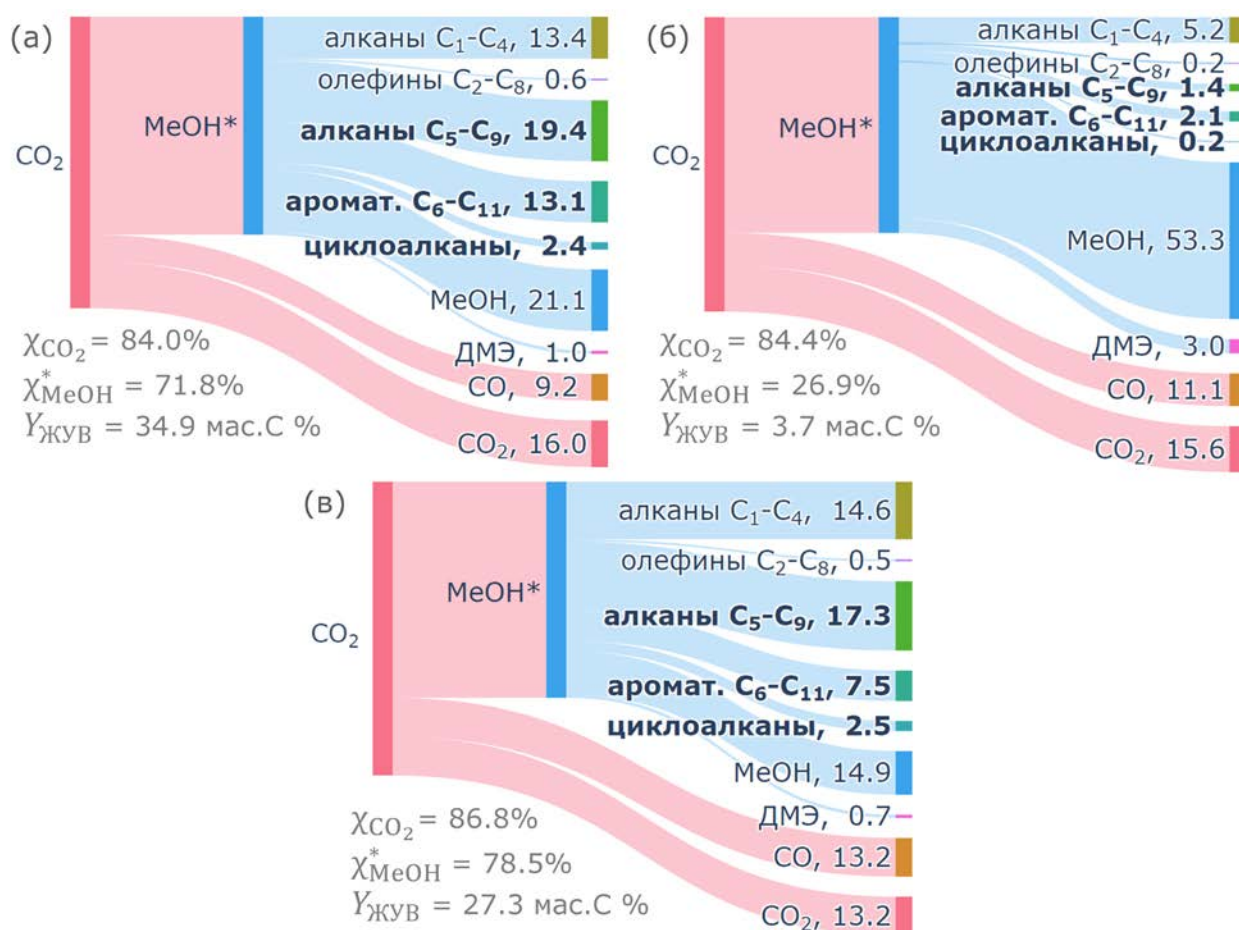


Рис. 1. Выходы продуктов синтеза жидких углеводородов из CO₂ в одну стадию, мас. С %. $T = 340^\circ\text{C}$, $P = 10.0 \text{ МПа}$. (а) K1, (б) K2, (в) K3.

времени контакта $0.8 \text{ ч} \cdot \frac{\Gamma_{\text{кат}}}{\Gamma_{\text{С}}}$, а катализатор MFI-MCM-41/Al₂O₃ характеризовался значительно меньшей активностью – конверсия ДМЭ 60% при таком же значении времени контакта [31]. Если бы структура цеолита MEL не принимала участие в реакции конверсии ДМЭ в УВ, то на цеолитном компоненте MFI-MEL при заданной загрузке катализатора наблюдалось бы снижение активности в два раза. А поскольку этого не происходит, то очевидно, что кислотные центры MEL не просто принимают участие в реакции, а их количество сопоставимо с количеством активных центров MFI. Мало того, для двух цеолитов распределение по силе кислотных центров, участвующих в реакции, сопоставимо.

Влияние топологии цеолита на выход продуктов

Выход углеродсодержащих продуктов на изученных катализаторах представлен на рис. 1. Суммарный выход компонентов меньше 100%, что связано с наличием небаланса в системе. Но можно достоверно сказать, что реально достигаемые выходы каждого компонента на tandemных катализаторах не ниже выходов, указанных на рис. 1.

Использование в качестве цеолитного компонента катализатора гибридной структуры MFI-MEL вместо стандартного MFI позволяет увеличить выход жидких УВ с 27.3 до 34.9 мас. С % в основном за счет дополнительного образования ароматических соединений, выход которых увеличился

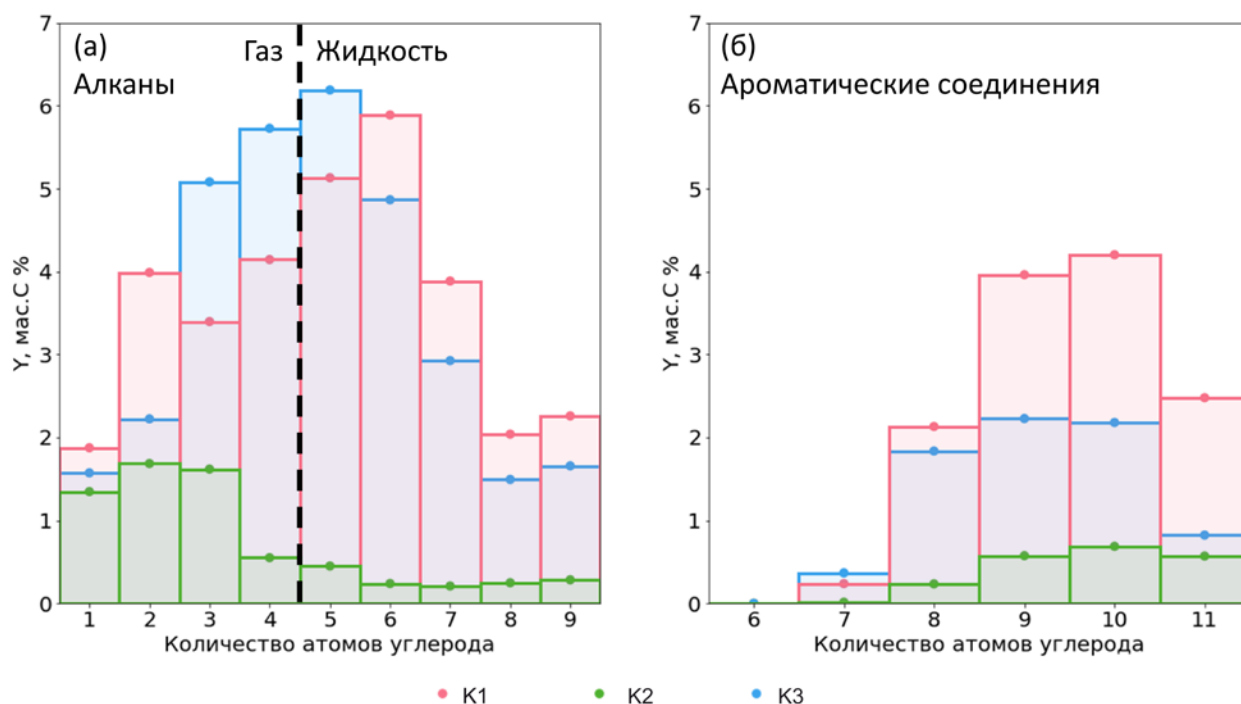


Рис. 2. Выход углеводородов с различной длиной углеродной цепи. $T = 340^{\circ}\text{C}$, $P = 10.0$ МПа. (а) – алканы, (б) – ароматические соединения.

более чем в 1.5 раза – с 7.5 до 13.1 мас. С %. Выход жидких УВ на tandemном катализаторе на основе MFI-MCM-41 составляет всего 3.7 мас. С %, что связано с низкой активностью цеолитного компонента (табл. 4).

Интересной особенностью катализатора на основе MFI-MCM-41 является относительно высокий выход алканов $\text{C}_1\text{--C}_4$, при котором соотношение выходов алканы $\text{C}_1\text{--C}_4$ /алканы $\text{C}_5\text{--C}_9$ составляет 3.7 (рис. 1). Следует отметить, что при испытании этого катализатора в условиях атмосферного давления и подаче ДМЭ он также характеризовался наибольшим выходом алканов $\text{C}_1\text{--C}_4$ среди исследованных образцов, из чего можно заключить, что гибридная структура MFIMCM-41 способствует активации переноса водорода первичных реакций. Кроме того, на катализаторе на основе MFI-MCM-41 наблюдается наибольший выход ДМЭ – 3.0 мас. С %, что связано с высокой активностью кислотных центров средней силы атомов алюминия, интегрированных в структуру MCM-41 (табл. 4).

На рис. 2 представлены абсолютные выходы алканов и ароматических соединений, как основных продуктов синтеза, в расчете на поданный углерод

CO₂ в соответствии с рис. 1. На рис. 2 полупрозрачные гистограммы наложены друг на друга в одной координатной плоскости, и график не является аддитивным. Пунктирной линией отмечено разделение на газообразные и жидкие углеводороды в стандартных условиях ($T = 25^{\circ}\text{C}$, $P = 0.1$ МПа).

Полученные распределения продуктов не могут быть описаны распределением Пуассона. Это свидетельствует о том, что в системе нет приоритетного маршрута образования одного единственного УВ.

Распределение алканов $\text{C}_1\text{--C}_9$ для исследованных образцов значительно отличается, в то время как распределение выходов ароматических соединений (%-ное соотношение компонентов) для разных катализаторов сохраняется – наибольший выход наблюдается для веществ с 9–11 атомами углерода, в меньшем количестве образуются соединения с 7–8 атомами углерода.

Закономерности между длиной углеродной цепи алканов $\text{C}_1\text{--C}_9$ и объемом микро- и мезопор не наблюдается, и длина углеродной цепи образующихся алканов не определяется диффузионными

Таблица 5. Массовые доли компонентов в составе жидкого продукта на катализаторах K1, K2 и K3

Групповой состав	K1	K2	K3
Алканы C ₅ –C ₉ :			
<i>изо</i> -	53.1	36.4	59.6
<i>н</i> -	2.0	4.1	3.6
<i>цикло</i> -	6.3	3.9	8.9
Σ	61.4	44.4	72.2
Олефины C ₅ –C ₈	0.6	0.8	0.6
Ароматические соединения C ₆ –C ₁₁	38.0	54.8	27.2
Расчетное ОЧИ	83.1	85.5	82.2

ограничениями, а зависит от скорости реакции. Так, например, для K2 на основе MFI-MCM-41 с наибольшим объемом мезопор 0.300 см³/г(кат.) с максимальным выходом образуются алканы C₂–C₃, хотя для него следовало бы ожидать высокого выхода алканов C₅–C₇. Для катализаторов K1 и K3 наблюдается обратная закономерность: несмотря на низкий объем мезопор для них характерно образование длинноцепочечных алканов.

Ранее нами было показано, что микропоры определяют скорость образования первичных продуктов [31]. Поскольку MFI-MCM-41 характеризуется наименьшим содержанием микропор, можно предположить, что на данном гибридном цеолите скорость реакций метилирования и димеризации олефинов существенно ниже скорости реакции ароматизации. В результате чего в реакцию ароматизации вступают олефины с меньшей длиной цепи, и в ходе переноса водорода преимущественно образуются легкие алканы.

Влияние топологии цеолита на состав жидких углеводородов

Состав образующегося в ходе конверсии CO₂ жидкого продукта и расчетное октановое число по исследовательскому методу (ОЧИ) представлены в табл. 5. Для всех исследованных катализаторов расчетные значения ОЧИ жидкого продукта составляют 82.2–85.5. При этом, состав жидкого продукта существенно отличается: для катализаторов K1 и K3 продукт характеризуется высоким содержанием *изо*-алканов 53.1–59.6 мас. С %, для K2 – высоким содержанием ароматических соединений 54.8 мас. С %.

Массовая доля ароматических соединений в составе жидкого продукта коррелирует с объемом мезопор цеолитного компонента tandemного катализатора (табл. 1, 5). Содержание ароматических соединений в составе жидких углеводородов увеличивается в ряду K3 < K1 < K2 и составляет 27.2 < 38.0 < 54.8 мас. С %, соответственно; при этом объем мезопор в данном ряду увеличивается 0.142 < 0.198 < 0.300 см³/г(кат.).

Наблюдаемая нами линейная закономерность «объем мезопор»–«содержание ароматических соединений» не может быть объяснена только с позиции наличия диффузионных ограничений. Действительно, чем меньше объем мезопор и, соответственно, больше объем микропор, тем сложнее «объемным» ароматическим молекулам покинуть поры катализатора, и тем ниже должно быть их содержание в жидком продукте. В таком случае, внутри пор цеолита должны были бы активно протекать вторичные реакции деалкилирования и образования конденсированных структур (кокса), что отражалось бы на скорости дезактивации катализатора и распределении ароматических соединений. Но при проведении опытного пробега в течение 100–120 ч снижение активности каталитических систем не наблюдалось. Кроме того, во всех экспериментах наибольшее количество ароматических соединений образуется с числом атомов углерода 9–10 и даже для образцов K1 и K3 с малым объемом мезопор не наблюдается перераспределения продуктов в пользу более легких ароматических соединений. Таким образом, при высоком давлении для вторичных реакций образования жидких углеводородов, важную роль играет объем мезопор цеолитного катализатора.

ВЫВОДЫ

Проведено исследование синтеза жидких углеводородов из углекислого газа в одну стадию на tandemных катализаторах в проточно-циркуляционном режиме при давлении 10.0 МПа и температуре 340°C. Катализаторы на основе цеолита структуры MFI и гибридных сокристаллизованных структур MFI-MEL и MFI-MCM-41 были использованы в качестве цеолитного компонента tandemного катализатора.

Показано, что в условиях послойной загрузки компонентов tandemного катализатора, цеолитный

компонент не участвует в реакциях гидрирования CO и CO₂.

Активность цеолитного компонента катализатора в условиях синтеза жидких УВ из CO₂ через метанол при высоком давлении коррелирует с активностью цеолитного компонента такого же состава в реакции синтеза низших олефинов из диметилового эфира при атмосферном давлении. Наибольшую активность в МТН-реакции проявляет цеолитный компонент на основе структуры MFI, наименьшую активность – на основе структуры MFI-MCM-41.

При высоком давлении кислотные свойства не играют роли в распределении продуктов, поскольку в условиях высокого давления скорости вторичных реакций играют более важную роль, чем скорость образования первичных этилена и пропилена. Поэтому при высоком давлении все определяют текстурные свойства, а именно – объем мезопор.

Применение гибридных сокристаллических структур цеолита MFI-MCM-41 и MFI-MEL за счет увеличения объема мезопор позволяет увеличить содержание ароматических соединений в составе жидких углеводородов.

Полученные результаты о влиянии текстурных свойств гибридных цеолитных структур на распределение продуктов одностадийного синтеза жидких углеводородов из CO₂ являются важными для общего понимания механизма МТН-реакции. Кроме того, полученные закономерности могут быть использованы для разработки селективных катализаторов синтеза жидких углеводородов по метанольному пути.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках гранта РНФ № 17-73-30046.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

А.Л. Максимов является главным редактором журнала «Нефтехимия», остальные авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Магомедова Мария Владимировна, к.т.н., зав. сектором, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1008-1580>

Старожицкая Анастасия Васильевна, к.х.н., н.с. ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1322-9037>

Галанова Екатерина Геннадьевна, к.х.н., н.с., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4570-0548>

Матевосян Давид Варданович, м.н.с., ORCID: <https://orcid.org/0009-0000-5146-3695>

Егазьянц Сергей Владимирович, д.х.н., проф., в.н.с, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9160-4050>

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hua Z., Yang Y., Liu J. Direct hydrogenation of carbon dioxide to value-added aromatics // *Coord. Chem. Rev.* 2023. V. 478. P. 214982. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2022.214982>
2. Alli Y.A., Oladoye P.O., Ejeromedoghene O., Bankole O.M., Alimi O.A., Omotola E.O., Olanrewaju C.A., Philippot K., Adeleye A.S., Ogunlaja A.S. Nanomaterials as catalysts for CO₂ transformation into value-added products: a review // *Sci. Total Environ.* 2023. V. 868. P. 161547. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.161547>
3. Sholeha N.A., Holilah H., Bahruji H., Ayub A., Widias-tuti N., Ediat R., Jalil A.A., Ulfa M., Masruchin N., Nugraha R.E., Prasetyoko D. Recent trend of metal promoter role for CO₂ hydrogenation to C₁ and C₂₊ products // *South African J. Chem. Eng.* 2023. V. 44. P. 14–30. <https://doi.org/10.1016/j.sajce.2023.01.002>
4. Дементьев К.И., Дементьева О.С., Иванцов М.И., Куликова М.В., Магомедова М.В., Максимов А.Л., Лядов А.С., Старожицкая А.В., Чудакова М.В. Перспективные направления переработки диоксида углерода с использованием гетерогенных катализаторов (обзор) // *Нефтехимия.* 2022. Т. 62. № 3. С. 289–327. <https://doi.org/10.31857/S0028242122030017> [Dement'ev K.I., Dementeva O.S., Ivantsov M.I., Kulikova M.V., Magomedova M.V., Maximov A.L., Lyadov A.S., Starozhitskaya A.V., Chudakova M.V. Promising approaches to carbon dioxide processing using heterogeneous catalysts (a review) // *Petrol. Chemistry.* 2022. V. 62. № 5. P. 445–474. <https://doi.org/10.1134/S0965544122050012>].
5. Магомедова М.В., Старожицкая А.В., Афокин М.И., Перов И.В., Кипнис М.А., Лин Г.И. Математическое моделирование и расчет процесса получения метанола по реакции гидрирования CO₂ // *Нефтехимия.* 2020. Т. 60. № 6. С. 786–792. <https://doi.org/10.31857/S0028242120060143> [Magomedova M.V., Starozhitskaya A.V., Afokin M.I., Perov I., Kipnis M.A., Lin G.I.

- Mathematical modeling and calculation of the methanol production process via carbon dioxide hydrogenation // *Petrol. Chemistry*. 2020. V. 60. № 11. P. 1244–1250. <https://doi.org/10.1134/S0965544120110146>].
6. Kamkeng A.D.N., Wang M., Hu J., Du W., Qian F., Wang M., Hu J., Du W., Qian F. Transformation technologies for CO₂ utilisation: current status, challenges and future prospects // *Chem. Eng. J.* 2021. V. 409. P. 128138.
 7. CRI signs agreement with Jiangsu Sailboat for a 100 000 tons per year CO₂ to methanol plant [Electronic resource]. <https://www.carbonrecycling.is/news-media/cri-chemical-plant-project-in-china-will-recycle-150000-tons-of-co2-per-year-to-make-materials-for-solar-panels>.
 8. George olah renewable methanol plant: first production of fuel from CO₂ at industrial scale [Electronic resource]. URL: <https://www.carbonrecycling.is/project-goplant>.
 9. Pérez-Fortes M., Tzimas E. Techno-economic and environmental evaluation of CO₂ utilisation for fuel production. Synthesis of methanol and formic acid // *Scientific and Technical Research Series*. 2016. 85 p. <https://doi.org/10.2790/89238>
 10. Li Y., Zeng L., Pang G., Wei X., Wang M., Cheng K., Kang J., Serra J.M., Zhang Q., Wang Y. Direct conversion of carbon dioxide into liquid fuels and chemicals by coupling green hydrogen at high temperature // *Appl. Catal. B Environ.* 2023. V. 324. 122299. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2022.122299>
 11. Wen C., Jin K., Lu L., Jiang Q., Wu J., Zhuang X., Zhang X., Chen L., Wang C., Ma L. Insight into the direct conversion of syngas toward aromatics over the Cu promoter Fe-zeolite tandem catalyst // *Fuel*. 2023. V. 331. Part 2. P. 125855. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.125855>
 12. Song G., Zhai Y., Jiang Q., Liu D. Unraveling the Mn-promoted coke elimination mechanism by CO₂ over NaFeMn/ZSM-5 catalyst during CO₂ hydrogenation // *Fuel*. 2023. V. 338. P. 127185. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.127185>
 13. Jiang Y., Wang K., Wang Y., Liu Z., Gao X., Zhang J., Ma Q., Fan S., Zhao T.-S., Yao M. Recent advances in thermocatalytic hydrogenation of carbon dioxide to light olefins and liquid fuels via modified Fischer–Tropsch pathway // *J. CO₂ Util.* 2023. V. 67. P. 102321. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2022.102321>
 14. Wang W., Toshcheva E., Ramirez A., Shterk G., Ahmad R., Caglayan M., Cerrillo L., Dokania A., Clancy G., Shoinchorova T.B., Hijazi N., Cavallo L., Gascon J. Catalysis Science & technology bimetallic Fe–Co catalysts for the one step selective hydrogenation of CO₂ to liquid hydrocarbons // *Catal. Sci. Technol. Royal Society of Chemistry*. 2023. V. 13. P. 1527–1540. <https://doi.org/10.1039/d2cy01880b>
 15. Wei J., Ge Q., Yao R., Wen Z., Fang C., Guo L., Xu H., Sun J. Directly converting CO₂ into a gasoline fuel // *Nat. Commun.* 2017. V. 8. № 1. P. 15174. <https://doi.org/10.1038/ncomms15174>
 16. Nezam I., Zhou W., Gusmão G.S., Realff M.J., Wang Y., Medford A.J., Jones C.W. Direct aromatization of CO₂ via combined CO₂ hydrogenation and zeolite-based acid catalysis // *J. CO₂ Util.* 2021. V. 45. P. 101405. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2020.101405>
 17. Sibi M.G., Khan M.K., Verma D., Yoon W., Kim J. High-yield synthesis of BTEX over Na–FeAlO_x/Zn–HZSM-5@SiO₂ by direct CO₂ conversion and identification of surface intermediates // *Appl. Catal. B Environ.* 2022. V. 301. P. 120813. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.120813>
 18. Nezam I., Zhou W., Shah D.R., Bukhovko M.P., Ball M.R., Gusmão G.S., Medford A.J., Jones C.W. Role of catalyst domain size in the hydrogenation of CO₂ to aromatics over ZnZrO_x/ZSM-5 catalysts // *J. Phys. Chem. C*. 2023. V. 127. № 13. P. 6356–6370. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.3c01306>
 19. Parra O., Portillo A., Ereña J., Aguayo A.T., Bilbao J., Ateka A. Boosting the activity in the direct conversion of CO₂/CO mixtures into gasoline using ZnO–ZrO₂ catalyst in tandem with HZSM-5 zeolite // *Fuel Process. Technol.* 2023. V. 245. 107745. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2023.107745>
 20. Xie T., Ding J., Shang X., Zhang X., Zhong Q. Effective synergies in indium oxide loaded with zirconia mixed with silicoaluminophosphate molecular sieve number 34 catalysts for carbon dioxide hydrogenation to lower olefins // *J. Colloid Interface Sci.* 2023. V. 635. P. 148–158. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2022.12.086>
 21. To A.T., Arellano-Treviño M.A., Nash C.P., Ruddy D.A. Direct synthesis of branched hydrocarbons from CO₂ over composite catalysts in a single reactor // *J. CO₂ Util.* 2022. V. 66. 102261. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2022.102261>
 22. Tian H., Jiao J., Zha F., Guo X., Tang X., Chang Y., Chen H. Hydrogenation of CO₂ into aromatics over ZnZrO–Zn/HZSM-5 composite catalysts derived from ZIF-8 // *Catal. Sci. Technol.* 2022. V. 12. № 3. P. 799–811. <https://doi.org/10.1039/d1cy01570b>
 23. Li Y., Wang M., Liu S., Wu F., Zhang Q., Zhang S., Cheng K., Wang Y. Distance for communication between metal and acid sites for syngas conversion // *ACS Catal.* 2022. V. 12. № 15. P. 8793–8801. <https://doi.org/10.1021/acscatal.2c02125>
 24. Tian H., He H., Jiao J., Zha F., Guo X., Tang X., Chang Y. Tandem catalysts composed of different morphology HZSM-5 and metal oxides for CO₂ hydrogenation to aromatics // *Fuel. Elsevier Ltd.*

2022. V. 314. P. 123119. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.123119>
25. Wang T., Yang C., Gao P., Zhou S., Li S., Wang H., Sun Y. ZnZrO_x integrated with chain-like nanocrystal HZSM-5 as efficient catalysts for aromatics synthesis from CO₂ hydrogenation // *Appl. Catal. B Environ.* 2021. V. 286. P. 119929. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.119929>
26. Zhang X., Zhang A., Jiang X., Zhu J., Liu J., Li J., Zhang G., Song C., Guo X. Utilization of CO₂ for aromatics production over ZnO/ZrO₂-ZSM-5 tandem catalyst // *J. CO₂ Util. Elsevier*. 2019. V. 29. P. 140–145. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2018.12.002>
27. Ramirez A., Dutta Chowdhury A., Dokania A., Cnudde P., Caglayan M., Yarulina I., Abou-Hamad E., Gevers L., Ould-Chikh S., De Wispelaere K., Van Speybroeck V., Gascon J. Effect of zeolite topology and reactor configuration on the direct conversion of CO₂ to light olefins and aromatics // *ACS Catal.* 2019. V. 9. № 7. P. 6320–6334. <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b01466>
28. Zhou C., Shi J., Zhou W., Cheng K., Zhang Q., Kang J., Wang Y. Highly active ZnO–ZrO₂ aerogels integrated with H-ZSM-5 for aromatics synthesis from carbon dioxide // *ACS Catal.* 2020. V. 10. № 1. P. 302–310. <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b04309>
29. Ni Y., Chen Z., Fu Y., Liu Y., Zhu W., Liu Z. Selective conversion of CO₂ and H₂ into aromatics // *Nat. Commun.* 2018. V. 9. 3457. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-05880-4>
30. Yarulina I., Chowdhury A.D., Meirer F., Weckhuyzen B.M., Gascon J. Recent trends and fundamental insights in the methanol-to-hydrocarbons process // *Nat. Catal.* 2018. V. 1. № 6. P. 398–411. <https://doi.org/10.1038/s41929-018-0078-5>
31. Magomedova M. V., Starozhitskaya A. V., Davidov I.A., Tsaplin D.E., Maximov A.L. Dimethyl ether to olefins on hybrid intergrowth structure zeolites // *Catalysts*. 2023. V. 13. № 3. P. 570. <https://doi.org/10.3390/catal13030570>
32. Miao C., Shang K., Liang L., Chen S., Ouyang J. Efficient and stable Ni/ZSM-5@MCM-41 catalyst for CO₂ methanation // *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2022. V. 10. № 38. P. 12771–12782. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.2c03693>
33. Millward G.R., Ramdas S., Thomas J.M., Barlow M.T. Evidence for semi-regularly ordered sequences of mirror and inversion symmetry planes in ZSM-5/ZSM-11 shape-selective zeolitic catalysts // *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2 Mol. Chem. Phys.* 1983. V. 79. № 7. P. 1075–1082. <https://doi.org/10.1039/F29837901075>
34. Li P., Zhang W., Han X., Bao X. Conversion of methanol to hydrocarbons over phosphorus-modified ZSM-5/ZSM-11 intergrowth zeolites // *Catal. Letters*. 2010. V. 134. № 1–2. P. 124–130. <https://doi.org/10.1007/s10562-009-0214-6>
35. Kim J.J., Jeong D.J., Jung H.S., Hur Y.G., Choung J.W., Baik J.H., Park M.J., Chung C.H., Bae J.W. Dimethyl ether conversion to hydrocarbons on the closely interconnected FER@ZSM-5 nanostructures // *Microporous Mesoporous Mater.* 2022. V. 340. P. 112034. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2022.112034>
36. Magomedova M., Starozhitskaya A., Davidov I., Maximov A., Kravtsov M. Dual-cycle mechanism based kinetic model for dme-to-olefin synthesis on HZSM-5-type catalysts // *Catalysts*. 2021. V. 11. № 12. <https://doi.org/10.3390/catal11121459>
37. Olsbye U., Svelle S., Bjrgen M., Beato P., Janssens T.V.W., Joensen F., Bordiga S., Lillerud K.P. Conversion of methanol to hydrocarbons: how zeolite cavity and pore size controls product selectivity // *Angew. Chemie Int. Ed.* 2012. V. 51. № 24. P. 5810–5831. <https://doi.org/10.1002/ANIE.201103657>
38. Tsaplin D.E., Kulikov L.A., Maksimov A.L., Karakhanov E.A. Method for obtaining a composite material with a hierarchical structure // *Patent RU № 2773945C1*. 2022. https://yandex.ru/patents/doc/RU2773945C1_20220614
39. Maksimov A.L., Magomedova M.V., Afokin M.I., Tsaplin D.E., Kulikov L.A., Ionin D.A. Method for producing an HZSM-type zeolite (variants) and method for producing aromatic hydrocarbons of the C₆–C₁₁ fraction // *Patent RU № 2753263C1*. 2021.
40. Maximov A.L., Magomedova M. V., Galanova E.G., Afokin M.I., Ionin D.A. Primary and secondary reactions in the synthesis of hydrocarbons from dimethyl ether over a Pd–Zn–HZSM-5/Al₂O₃ catalyst // *Fuel Process. Technol.* 2020. V. 199. P. 106281. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2019.106281>