

Вестник Евразийской науки / The Eurasian Scientific Journal <https://esj.today>

2021, №2, Том 13 / 2021, No 2, Vol 13 <https://esj.today/issue-2-2021.html>

URL статьи: <https://esj.today/PDF/03NZVN221.pdf>

Ссылка для цитирования этой статьи:

Салаватов Т.Ш., Байрамова А.С., Воробьев К.А. Использование диоксида углерода в качестве химического сырья // Вестник Евразийской науки, 2021 №2, <https://esj.today/PDF/03NZVN221.pdf> (доступ свободный). Загл. с экрана. Яз. рус., англ.

For citation:

Salavatov T.Sh., Bayramova A.S., Vorob'ev K.A. (2021). Using carbon dioxide as a chemical raw material. *The Eurasian Scientific Journal*, [online] 2(13). Available at: <https://esj.today/PDF/03NZVN221.pdf> (in Russian)

Салаватов Тулпархан Шарабудинович

Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности, Баку, Азербайджан
Заведующий кафедрой «Нефтегазовая инженерия»
Доктор технических наук, профессор
E-mail: petrotech@asoju.az
РИНЦ: https://elibrary.ru/author_profile.asp?id=427877

Байрамова Айгюн Сеймур кызы

Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности, Баку, Азербайджан
Инженер научно-исследовательской лаборатории «Новые химические материалы и технологии»
E-mail: aygun.b74@mail.ru

Воробьев Кирилл Александрович

ФГАОУ ВО «Российский университет дружбы народов», Москва, Россия
Магистр департамента недропользования и нефтегазового дела
E-mail: k.vorobyev98@mail.ru
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5792-3979>
РИНЦ: https://elibrary.ru/author_profile.asp?id=887256
SCOPUS: <https://www.scopus.com/authid/detail.url?authorId=57193517186>

Использование диоксида углерода в качестве химического сырья

Аннотация. Выбросы углекислого газа в атмосферу растут с каждым годом. В 2019 году они достигли рекордного значения в 37,3 млрд т. Такие высокие показатели вынуждают правительства разных стран осуществлять стратегии сокращения выбросов CO₂. К примеру, Европейский Союз поставил долгосрочную цель сокращения выбросов парниковых газов к 2050 году на 80–95 % по отношению к уровню 1990 года. Эта цель может быть достигнута путем внедрения различных технологий, направленных либо на улавливание и хранение, либо на улавливание и утилизацию диоксида углерода. В данной статье рассмотрены технологии использования и применения диоксида углерода в качестве химического сырья. Диоксид углерода не считается вредным загрязнителем, а является ценным химическим веществом и источником углерода. Технологии улавливания и разделения CO₂, которые в настоящее время применяются или разрабатываются, могут обеспечить нужное количество CO₂ высокой чистоты для производства химикатов и синтетического топлива.

Ключевые слова: диоксид углерода; переработка; синтетическое топливо; химическое сырье; катализаторы

Диоксид углерода – бесцветный газ (в нормальных условиях), почти без запаха (в больших концентрациях с кисловатым «содовым» запахом), с химической формулой CO_2 .

При нормальном давлении и температуре ниже $78,5^\circ\text{C}$ углекислый газ становится твердым веществом (сухой лед).

Физические и химические свойства CO_2 приведены в таблице 1.

Таблица 1

Физико-химические свойства диоксида углерода

| Свойства | Показатель | Свойства | Показатель |
|--|----------------------------|---------------------------|--------------------------|
| Молекулярная формула | CO_2 | Критическая температура | $31,1^\circ\text{C}$ |
| Молекулярный вес | 44.0059 г/моль | Критическое давление | 73.9 bar |
| Состав | С (27.29 %) О (72.71 %) | Критическая плотность | 467 кг/м ³ |
| Молярный объем | 44.7 см ³ | Температура тройной точки | $-56,5^\circ\text{C}$ |
| Число электронов | 16 | Давление тройной точки | 5.18 бар |
| Длина связи | 1.16 пм | Температура кипения | $-78,5^\circ\text{C}$ |
| Углы связей $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ | 180° | Растворимость в воде | 1.716 об./об. |
| Потенциал ионизации | 13.73 эВ | Плотность газа | 1.976 кг/м ³ |
| Энергия сродства к электрону | 3.8 эВ | Удельный объем газа | 0.506 м ³ /кг |

Диоксид углерода может быть превращен в жидкость путем сжатия его до соответствующего давления сжижения и удаления, выделяемого тепла при температурах между температурой тройной точки и критической температурой. Диоксид углерода находится в сверхкритическом состоянии (scCO_2), обладая свойствами газа, при температурах выше $31,1^\circ\text{C}$ и давлениях выше 73,9 бар.

CO_2 – это линейная молекула, которая содержит две полярные связи $\text{C}=\text{O}$, при этом вся молекула неполярна с двумя наборами ортогональных π -орбиталей.

Две связи между атомами С и О имеют расстояние 1,16 пм. CO_2 имеет потенциал ионизации 13.73 эВ и сродство к электронам 3.8 эВ, следовательно, это плохой донор, но хороший акцептор электронов.

Углекислый газ является очень стабильной молекулой, и поэтому его активация требует высоких энергетических затрат и высокоактивных металлических катализаторов, обычно переходных металлов.

В молекуле углекислого газа присутствуют два различных реакционных участка. Атом углерода, имеющий кислотный характер, является электрофильным центром, а атом кислорода, имеющий слабый основной характер Льюиса, является нуклеофильным центром.

Большинство каталитических реакций требуют активации как кислотных, так и основных центров, так что атомы углерода и кислорода могут взаимодействовать с металлическими катализаторами.

Кроме того, π -электроны в связях $\text{C}=\text{O}$ также могут взаимодействовать с d -электронами переходных металлов.

Активация углекислого газа включает в себя принятие электрона в π -орбиталь CO_2 , что вызывает изгиб молекулы (угол $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ близок к 133°), что приводит к изменению молекулярной энергии и увеличению длины связи между атомом углерода и атомом кислорода.

Углекислый газ является самым низким по энергии из всех углеродсодержащих бинарных нейтральных видов соединений. CO_2 также, как и вода – является конечным продуктом любого процесса горения органических соединений и поэтому находится в потенциальной энергетической яме, как показано в таблице 2.

Таблица 2

Энергия образования химических веществ, относящихся к CO₂

| Свойства | Показатель | Свойства | Показатель |
|------------------------------|----------------------------|---------------------------|--------------------------|
| Молекулярная формула | CO ₂ | Критическая температура | 31.1°C |
| Молекулярный вес | 44.0059 г/моль | Критическое давление | 73.9 бар |
| Состав | С (27.29 %) О (72.71 %) | Критическая плотность | 467 кг/м ³ |
| Молярный объем | 44.7 см ³ | Температура тройной точки | -56.5°C |
| Число электронов | 16 | Давление тройной точки | 5.18 бар |
| Длина связи | 1.16 пм | Температура кипения | -78.5 °C |
| Углы связей O=C=O | 180° | Растворимость в воде | 1.716 об./об. |
| Потенциал ионизации | 13.73 эВ | Плотность газа | 1.976 кг/м ³ |
| Энергия сродства к электрону | 3.8 эВ | Удельный объем газа | 0.506 м ³ /кг |

В целом реакции, в которых CO₂ взаимодействует с ионами, аминами или олефинами (CO₂ встроен в органическую молекулу, а атом углерода не изменяет его окислительное состояние), являются примерами экзотермических процессов, не требующих энергозатрат.

Таким образом, соответствующие катализатором преобразования CO₂ в полезные органические вещества, такие как карбоксилаты и лактоны, карбаматы, мочевины или карбонаты.

С другой стороны, реакции, в которых восстановленный CO₂ получается в виде продукта, являются эндотермическими процессами и, следовательно, требуют ввода энергии в виде тепла, электронов или другого излучения.

Применяя эти процессы, можно получить формиаты, оксалаты, формальдегид, монооксид углерода, метанол, диметиловый эфир и метан.

На данный момент существуют технологические процессы большого объема (на нефтеперерабатывающих заводах, производство аммиака, производство этиленоксида, переработка газа, производство H₂, сжиженного природного газа, на биоперерабатывающих заводах), которые можно рассматривать как источник получения и применения чистого CO₂.

Диоксид углерода уже находит ряд промышленных применений. Однако его использование в качестве химического сырья по-прежнему имеет огромный потенциал с рядом промышленных возможностей и преимуществ:

1. диоксид углерода становится принципиально новым сырьем с нулевыми или почти отрицательными затратами;
2. технологии улавливания и утилизации диоксида углерода могут создать положительный общественно-экологический имидж компаний, т. к. с усиливающимся политическим и социальным влиянием по сокращению выбросов CO₂, полученный углекислый газ будет использоваться для производства ценных продуктов;
3. вместо хранения, CO₂ будет рециркулироваться, это также сократит расходы на транспортировку CO₂;
4. с производством новых химических веществ и синтетического топлива из диоксида углерода компании могут получить новые доли рынка;
5. технология улавливания и утилизации диоксида углерода дает возможность производить органические химические вещества более безопасным способом, т. к. для многих органических синтезов применяются опасные вещества, то использование CO₂ является «зеленой» альтернативой для токсичного фосгена

(COCl₂) – бесцветного чрезвычайно токсичного и удушливого газа, применяющегося в органическом синтезе поликарбонатов [1].

На рис. 1 представлены современные и потенциальные технологии, использующие диоксид углерода для производства синтетических топлив и химических веществ. Процессы, связанные с конверсией CO₂, будут развиваться в промышленных масштабах в ближайшие десятилетия, создавая новую экономическую модель, основанную на использовании углекислого газа. Поскольку все эти реакции требуют присутствия катализаторов, то необходимо проведение каталитических исследований этих химических реакций в лабораторных и экспериментальных масштабах [2].

Конверсия CO₂ в синтетическое топливо является основополагающей частью в стратегии регулирования выбросов CO₂, в отличие от конверсии в органические химические вещества. Во-первых, это связано с тем, что рынок топлива намного больше рынка органических химикатов. Во-вторых, выбросы CO₂ в основном связаны с производством энергии из ископаемых видов топлива: около 5–10 % текущих общих выбросов CO₂ пригодны для производства синтетического топлива, что соответствует снижению на 1.75–3.5 Гт выбросов CO₂ в год. Поскольку процессы преобразования CO₂ в синтетическое топливо требуют больших энергетических затрат, необходимо применять и развивать возобновляемые технологии для обеспечения энергией этих химических реакций. Таким образом, углекислый газ и технологии улавливания и хранения диоксида углерода являются ключевым элементом устойчивого развития [2].

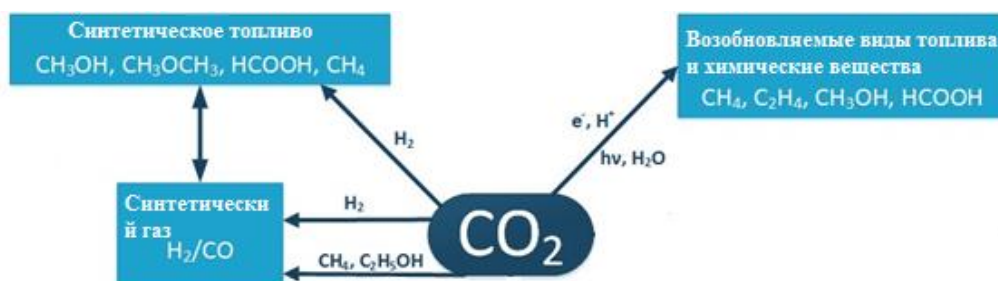


Рисунок 1. Каталитические пути превращения CO₂ в синтетическое топливо и органические химические вещества

В таблице 3 обобщены различные пути химической утилизации CO₂ с учетом шести критериев, влияющих на внедрение технологий утилизации CO₂ в промышленном масштабе, а также их преимущества и недостатки, а также данная таблица позволяет сделать обзор степени развития существующих и перспективных технологий. Критерии, которые использовались для анализа различных вариаций валоризации CO₂ были следующими:

- потенциальное развитие: указывается время, необходимое для открытия первого промышленного объекта, которое в основном зависит от научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ;
- экономическая перспектива: она указывает на перспективы достижения экономической отдачи и отражает сложность устранения существующих в настоящее время экономических блоков;
- внешнее использование энергии: указывает на стоимость потребления энергии в расчете на стоимость продукта (потребление энергии является серьезной проблемой и поэтому может сильно ограничить возможное промышленное применение технологии, в основном эндотермических процессов, таких как сухой риформинг метана);

- потенциальный объем использования CO₂: указывает максимальное годовое количество CO₂, которое может быть использовано к 2050 году;
- время улавливания: представляет собой время улавливания и фиксации CO₂ до его выброса в атмосферу;
- иные воздействия на окружающую среду: указывают на применение токсичных химических веществ, экологически опасных катализаторов и т. д.

Таблица 3

Различные пути использования и утилизации CO₂ [3; 4]

| Текущее состояние технологии | Методы, применяющиеся в данной технологии | Потенциальное развитие | Экономические перспективы | Внешнее использование энергии | Потенциальный объем использования CO ₂ | Время улавливания | Иное воздействие на ОС |
|---|---|------------------------|---------------------------|-------------------------------|---|-------------------|------------------------|
| Введено в промышленность | Третичный метод нефтедобычи | 4 | 4 | 3 | 2 | 4 | 4 |
| | Промышленное использование | 4 | 4 | 3 | 2 | 1.5 | 4 |
| | Органический синтез | 4 | 3 | 2 | 3 | 3 | 3 |
| Потенциальный объем использования CO ₂ | Гидрогенезация | 3 | 3 | 2 | 4 | 2 | 3 |
| | Переработка в химические вещества | 3 | 3 | 4 | 4 | 2 | 4 |
| Среднесрочная перспектива | Реформинг углеводородов | 2 | Нет данных | 1 | 4 | 2 | 1 |
| | Реактор для преобразования | 2 | 2 | 4 | 4 | 2 | 4 |
| Долгосрочная перспектива | Минерализация | 1 | 1 | 1 | 3 | 4 | 3 |
| | Электролиз | 1 | Нет данных | 2 | 4 | 2 | 2 |
| | Биокатализаторы | 1 | Нет данных | 4 | 4 | 2 | 2 |
| | Нанокатализаторы | 1 | Нет данных | 4 | 4 | 2 | 3 |

Потенциал развития: 1 – более 10 лет → 4 – введено в промышленность

Экономические перспективы: 1 – трудно оценить → 4 – имеются промышленные данные

Внешнее использование энергии: 1 – трудно уменьшить → 4 – нет необходимости

Потенциальный объем. CO₂: 1 – меньше чем 10 Мт → 4 – больше чем 500 Мт

Время улавливания: 1 – очень короткое → 4 – длительное

Другие виды воздействия на окружающую среду: 1 – значительное → 4 – низкое

На данный момент, диоксид углерода активно используется в третичном методе нефтедобычи (метод увеличения нефтеотдачи), являющимся одним из методов нефтедобычи, повышающим продуктивность нефтяных скважин. Этот метод осуществляется при искусственном поддержании энергии пласта и изменении физико-химических свойств нефти.

Все источники CO_2 делятся на стационарные и передвижные. Основные стационарные источники выбросов диоксида углерода в атмосферу относятся к следующим отраслям:

- Энергетика (угольные, нефтяные, газовые электростанции).
- Производство цемента.
- Переработка нефти и газа.
- Чёрная металлургия.
- Химическая промышленность (производства аммиака, водорода, метанола и т. д.).

Именно их следует рассматривать в качестве сырьевых источников углекислого газа в крупнотоннажных нефтехимических производствах.

Методы выделения CO_2 из дымовых газов, которые в основном применяются в системе улавливания после сжигания, а также в улавливании из промышленных процессов, основаны на физико-химических процессах, таких как абсорбция, адсорбция, применение мембран, криогенное разделение и химические реакции.

В процессе химической абсорбции обычно используют амины, например, МЭА (моноэтаноламин). Поток дымовых газов проходит через раствор МЭА, в результате чего образуется уретан (карбамат). CO_2 и МЭА регенерируются нагреванием.

Метод имеет некоторые недостатки, т. к. данный метод является высокоэнергетичным, имеет небольшую емкость загрузки CO_2 и МЭА, а также ухудшается другими компонентами дымовых газов, такими как SO_2 , NO_2 , HCl , O_2 .

Вместо МЭА можно использовать другие амины, например, диэтаноламин (ДЭА), метилдиэтаноламин (МДЭА) или другие материалы, к примеру активированный уголь (Silcarbon).

Абсорбция водным раствором аммиака возможна, при параллельном окислении других компонентов дымовых газов (SO_2 в SO_3 , NO в NO_2), что приводит к снижению энергозатрат процесса (снижение на 40 %). Методы физической абсорбции используют, например, в диметиловых эфирах полиэтиленгликоля [5].

При методах адсорбции применяют твердые материалы, такие как активированный уголь, молекулярные сита, полимеры, силлафины, материалы с сильным сродством к CO_2 и с хорошей адсорбционной/десорбционной способностью [5].

Циклы адсорбции/десорбции осуществляются изменением давления (АКД – адсорбцию с колебанием давления) или температуры (АКТ – адсорбцию с колебанием температуры).

Данные процессы считаются низкоэнергетичными и экономически эффективными, но их недостатком является большое количество необходимого адсорбента, связанное с большими объемами дымовых газов в стационарных электростанциях [6].

Другой метод разделения CO_2 включает мембраны, которые позволяют прониканию диоксида углерода через них. Движущей силой в мембранном методе является разность давлений, поэтому данный метод может быть применен для дымовых газов высокого давления [7].

Такие материалы, как полимеры, металлы или керамика нашли применение в качестве мембран в промышленных процессах для отделения H_2 , CO_2 или O_2 из дымовых газов.

Мембранные методы разделения CO_2 еще не применялись для улавливания диоксида углерода в больших масштабах из-за проблем с надежностью и низкой стоимостью, требуемой для улавливания CO_2 .

Криогенная дистилляция, которая применяется для отделения O_2 от воздуха, может также использоваться для отделения CO_2 от дымовых газов.

Этот процесс требует конденсации газа в жидкость путем последовательного сжатия, охлаждения и расширения и последующей дистилляции газа. Недостатком данного способа является его высокая стоимость и высокая энергоемкость. Однако, при этом возможно получить чистый поток CO_2 .

Технологии сжигания с организацией циклов химических реакций также могут применяться для разделения CO_2 . Процессы сжигания с организацией циклов химических реакций требуют применения оксидов металлов, например, NiO , CuO , Fe_2O_3 или Mn_2O_3 (носитель кислорода).

Оксид металла циркулирует между двумя реакторами, содержащими воздух и топливо. В воздушном реакторе носитель окисляется и подвергается последующему восстановлению в топливном реакторе, в результате чего происходит окисление топлива и образование H_2O и CO_2 . Поток дымовых газов, содержащих воду и диоксид углерода, затем обезвоживается и сжимается.

Таким образом, многолетние широкомасштабные и многоплановые научные исследования, проектно-конструкторские и опытно-промышленные разработки, представленные в данной статье, обеспечили достижение важнейших результатов в области использования диоксида углерода в качестве ценного сырья [8; 9]. Используя методы системного анализа, сформулирована концепция нового научного направления – единой системы применения диоксида углерода в энергетической. Выявлены закономерности взаимодействия, функционирования и развития технологических процессов, основанных на взаимодействии катализаторов с диоксидом углерода в стабильных или изменяющихся фазовых состояниях, что позволило разработать научные основы инженерных решений в области техники и технологии использования CO_2 .

ЛИТЕРАТУРА

1. Афанасьев С.В., Рощенко О.С., Сергеев С.П. Технология получения синтез-газа паровой конверсией углеводородов. // Химическая техника. Межотраслевой журнал для главных специалистов предприятий. 2016. №6. С. 30–32.
2. Афанасьев С.В., Садовников А.А., Гартман В.Л. и др. Промышленный катализ в газохимии. Монография. Под ред. д.т.н. С.В. Афанасьева. – Самара. Изд. СНЦ РАН. 2018. – 160 с.
3. Воробьев А.Е., Воробьев К.А. Наноматериалы и нанотехнологии: Особенности протекания физико-химических процессов в наносистемах. – Издательство: Palmarium Academic Publishing, Место издания: 17 Meldrum Street, Beau Bassin 71504, Mauritius. ISBN: 978-620-2-38144-4. 2018. – 113 с.
4. Воробьев А.Е., Воробьев К.А., Джумагалиев Н.И. Пути развития солнечной энергетики и нанотехнологии // В сборнике: Лазерно-информационные технологии в медицине, биологии, геоэкологии и на транспорте труды XXVII Международной Конференции. 2019. С. 78–82.
5. Капитонова И.Л., Воробьев К.А. Экологическое значение и экономическая эффективность применения ионных жидкостей в нефтехимической промышленности // Всероссийская, с международным участием, научно-практическая конференция LXXII Герценовские чтения. Санкт-Петербург. 2019. с. 109–113.
6. Лавренченко Г.К., Копытин А.В. Новые технологии извлечения CO₂ из дымовых газов тепловых станций // Научно-технический журнал. Технические газы. 2011. №2. С. 32–42.
7. Vorob'ev A., Chekushina T., Vorob'ev K., 2017. Russian national technological initiative in the sphere of mineral resource usage. Rudarsko Geolosko Naftni Zbornik. 2, 1–8.
8. Lyashenko V., Vorob'ev A., Nebohin V., Vorob'ev K., 2018. Improving the efficiency of blasting operations in mines with the help of emulsion explosives. Mining of Mineral Deposits. 1, 95–102.
9. Ozhogina E.G., Shadrunkova I.V., Chekushina T.V., 2017. Mineralogical rationale for solving environmental problems of mining regions. Gornyi zhurnal. 11, 105–110.

Salavatov Tulparkhan Sharabudinovich

Azerbaijan state university of oil and industry, Baku, Azerbaijan
E-mail: petrotech@asoiu.az
РИИЦ: https://elibrary.ru/author_profile.asp?id=427877

Bayramova Aygyun Seymur kyzy

Azerbaijan state university of oil and industry, Baku, Azerbaijan
E-mail: aygun.b74@mail.ru

Vorob'ev Kirill Aleksandrovich

Peoples' friendship university of Russia, Moscow, Russia
E-mail: k.vorobyev98@mail.ru
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5792-3979>
РИИЦ: https://elibrary.ru/author_profile.asp?id=887256
SCOPUS: <https://www.scopus.com/authid/detail.url?authorId=57193517186>

Using carbon dioxide as a chemical raw material

Abstract. Carbon dioxide emissions into the atmosphere are increasing every year. In 2019, they reached a record value of 37.3 billion tons. Such high figures force governments of different countries to implement strategies to reduce CO₂ emissions. For example, the European Union has set a long-term goal of reducing greenhouse gas emissions by 80–95 % by 2050 compared to 1990 levels. This goal can be achieved by implementing various technologies aimed at either capturing and storing or capturing and disposing of carbon dioxide. This article discusses the technologies of using and applying carbon dioxide as a chemical raw material. Carbon dioxide is not considered a harmful pollutant, but is a valuable chemical and a source of carbon. The CO₂ capture and separation technologies currently in use or under development can provide the right amount of high-purity CO₂ for the production of chemicals and synthetic fuels.

Keywords: carbon dioxide; processing; synthetic fuel; chemical raw materials; catalysts