

УДК 544.47:544.344:549.67

DOI: 10.17223/24135542/2/6

**П.Г. Мусич¹, Н.И. Косова¹, М.А. Абраменкова¹,
Л.П. Шилева¹, Л.Н. Курина¹, И.А. Курзина¹, А.В. Восмеригов²**

¹ *Национальный исследовательский*

Томский государственный университет (г. Томск, Россия)

² *Институт химии нефти, Сибирское отделение Российской академии наук
(г. Томск, Россия)*

Цеолитные катализаторы в реакции получения диметилового эфира из СО и Н₂

Работа выполнена при поддержке РФФИ № 13-08-98129 р_сибир_а
с привлечением оборудования ЦКП СКИ ТГУ.

В статье представлены результаты исследования активности цеолитных катализаторов ZSM-12, ЦВМ, Бета, морденит в качестве катализаторов дегидратации метанола до диметилового эфира (DME) в STD-process. Методами низкотемпературной адсорбции азота, термопрограммированной десорбции аммиака и ИК-спектроскопии охарактеризованы структурные и кислотные свойства цеолитных катализаторов. Показано, что каталитическая активность исследуемых образцов в процессе превращения синтез-газа в диметиловый эфир повышается с увеличением количества сильных кислотных центров.

Ключевые слова: диметиловый эфир; цеолит; синтез-газ; кислотно-основный катализ; дегидратация метанола.

Введение

В последнее время все более актуальными становятся получение и использование диметилового эфира (ДМЭ), который в качестве топлива и/или добавки к топливу улучшает его качество и снижает содержание в выхлопных газах дизельных двигателей вредных веществ. Перспективным направлением применения ДМЭ является его использование в качестве источника получения водорода для топливных элементов в автомобилях и другой технике или в качестве полупродукта при получении жидких углеводородов. ДМЭ позволяет решить ряд острых проблем, связанных с загрязнением окружающей атмосферы и истощением нефтяных ресурсов. В настоящее время диметиловый эфир производят в Дании, Японии, Великобритании, Китае, Иране и Монголии. В России его вырабатывают по двухстадийной технологии путем дегидратации метанола, получаемого из синтез-газа. В то же время уже имеются разработки по прямому синтезу ДМЭ из СО и Н₂, минуя стадии получения и очистки метанола, что является наиболее перспективным и экономически выгодным.

Существует несколько технологий получения ДМЭ: дистилляция метанола на ионообменных смолах (Haldor Topsoe) [1], сларри-процесс синтеза ДМЭ из

СО и H_2 на бифункциональном катализаторе [2], одностадийный синтез ДМЭ на бифункциональном катализаторе (Haldor Topsøe) [3], двухстадийный метод со стадией выделения, испарения и дегидратации жидкого метанола (Toyo Engineering Corp., Mitsubishi Gas Chemical, Mitsui) [4], двухстадийный метод без стадии выделения жидкого метанола (Haldor Topsøe) [5].

Однако основным способом получения ДМЭ остается дегидратация метанола. Источником для промышленного производства метанола является синтез-газ, получаемый путем переработки природного газа. Рассматривается возможность получения ДМЭ непосредственно из синтез-газа путем объединения в единый процесс стадий синтеза метанола и его дегидратации. Предлагается также прямой синтез ДМЭ из CO_2 и H_2 [6].

В мировой практике в производстве ДМЭ чаще всего используются катализаторы синтеза метанола в совокупности с $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ или молекулярными ситами типа ZSM-5. В работах [7–9] описаны цеолитные катализаторы типа ZSM-12, ЦВМ, Бета и морденит, используемые в процессах синтеза диметилового эфира и дегидратации метанола. В данной работе представлены результаты, полученные при совмещении двух стадий процесса – синтеза и дегидратации метанола – в одном реакторе и использовании различных промышленных катализаторов.

Экспериментальная часть

В работе использован промышленный катализатор синтеза метанола Katalco-58 фирмы «Johnson Matthey Catalysts», который согласно рентгенофазовому анализу имеет состав $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (R-1), и промышленные цеолитные катализаторы производства ОАО «Ангарский завод катализаторов и органического синтеза» – ZSM-12, ЦВМ, Бета, морденит, используемые для дегидратации метанола.

Каталитические исследования процесса превращения смеси СО и H_2 в диметиловый эфир проводили на установке высокого давления с реактором проточного типа при следующих параметрах: насыпной объем катализатора – 5 см^3 , диапазон температур – от 200 до 280°C , рабочее давление – 3 МПа, скорость сырьевого потока $\text{CO} + \text{H}_2 = 48\text{ мл/мин}$, молярное отношение $\text{H}_2 : \text{CO} = 2 : 1$. В реактор катализаторы загружали послойно с заданным объемным соотношением: первый слой – катализатор синтеза метанола R-1 (2 см^3), второй слой – 1 см^3 механической смеси катализатора R-1 и катализатора дегидратации (цеолит или $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), третий слой – 2 см^3 цеолита или $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Способ загрузки катализатора подробно описан в работе [10].

Удельная поверхность и пористая структура образцов определены методом низкотемпературной адсорбции азота (БЭТ) с помощью автоматического газоадсорбционного анализатора Tristar 3020 производства Micromeritics (США). Образцы предварительно подвергали дегазации в вакууме при 300°C в течение 3 ч. Значение удельной поверхности образцов определяли из изотерм адсорбции азота, объем и размер их пор – по модели ВЖН (Barett–Joyner–Halenda) из изотерм десорбции азота при относи-

тельном давлении $P/P_0 = 0,99$. Структура катализаторов изучена методом ИК-спектроскопии на ИК-Фурье спектрометре Nicolet 5700 фирмы Thermo electron corporation (США) в области $4\,000\text{--}400\text{ см}^{-1}$. Подготовка образцов осуществлялась прессованием в виде таблеток с КВг.

Кислотные свойства катализаторов исследовали методом термодесорбции аммиака (ТПД– NH_3). Предварительно образец нагревали до 600°C в потоке гелия. Аммиак адсорбировали при 100°C до полного насыщения образца. Десорбцию аммиака проводили с линейной скоростью нагрева образца 10 град/мин до 600°C . Силу кислотных центров катализаторов оценивали по температурным максимумам на термодесорбционных кривых, а их концентрацию определяли по количеству аммиака, десорбирующегося в момент фиксации десорбционных пиков, и выражали в мкмольях на 1 г катализатора.

Хроматографический анализ продуктов реакции проводили на газовом хроматографе «Кристалл 5000.2».

Результаты и их обсуждение

Кислотные свойства катализаторов. Кислотные свойства катализаторов являются важной характеристикой, так как именно они во многом определяют их активность и селективность. На рис. 1 приведены ТД-спектры исследуемых цеолитов, из которых видно, что все образцы характеризуются наличием двух максимумов на термодесорбционных кривых: низко- и высокотемпературных пиков, что свидетельствует о присутствии слабых и сильных кислотных центров.

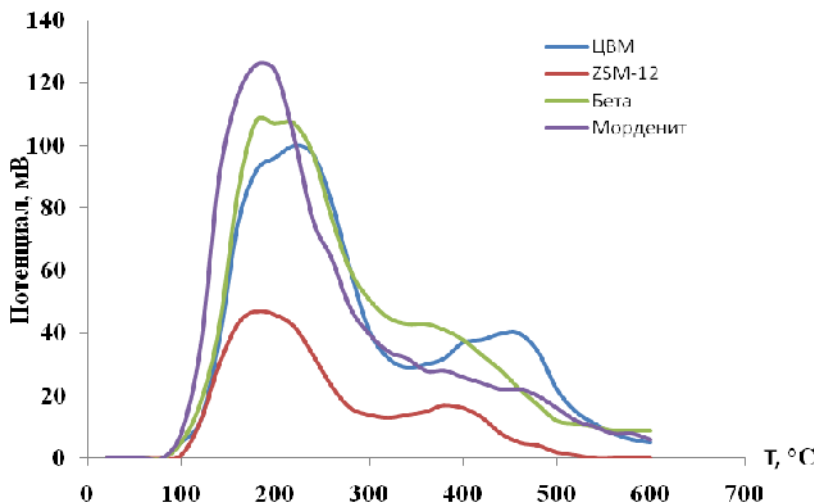


Рис. 1. ТД-спектры цеолитных катализаторов

В табл. 1 приведены данные по кислотности исследуемых образцов. Высокотемпературный пик обычно относят к Бренстедовским кислотным

центрам, которые ответственны за активность цеолитов в реакциях превращения углеводородов. Низкотемпературный пик на ТД-кривой относится к процессу десорбции аммиака со слабых кислотных, преимущественно Льюисовских центров.

Таблица 1

Кислотные характеристики цеолитных катализаторов

Образец	Температура максимума пика, °С		Концентрация кислотных центров, мкмоль/г			Количество кислотных центров, мкмоль/м ²	Доля сильных кислотных центров, %
	T _{max1}	T _{max2}	Слабые	Сильные	Сумма		
Морденит	185	470	1064	285	1349	4,4	21,1
Бета	195	410	1002	321	1323	4,3	24,2
ZSM-12	190	385	403	135	538	1,7	25,1
ЦВМ	215	445	936	393	1329	2,4	29,5

Наибольшим суммарным количеством кислотных центров обладают два цеолита: Бета и ЦВМ, причем содержание сильных кислотных центров выше у цеолита типа ЦВМ.

ИК-спектры исследуемых цеолитов. В ИК-спектрах исследуемых цеолитов (рис. 2) наблюдаются полосы поглощения, которые можно отнести к двум типам колебаний: 1 – колебания по внешним связям тетраэдров AlO_4 , SiO_4 – зависят от структуры цеолита, характера сочленения тетраэдров во вторичные структурные единицы, а также в структуры, образующие входные отверстия в полости цеолита; 2 – колебания внутри тетраэдров SiO_4 и AlO_4 , являющихся структурными первичными единицами.

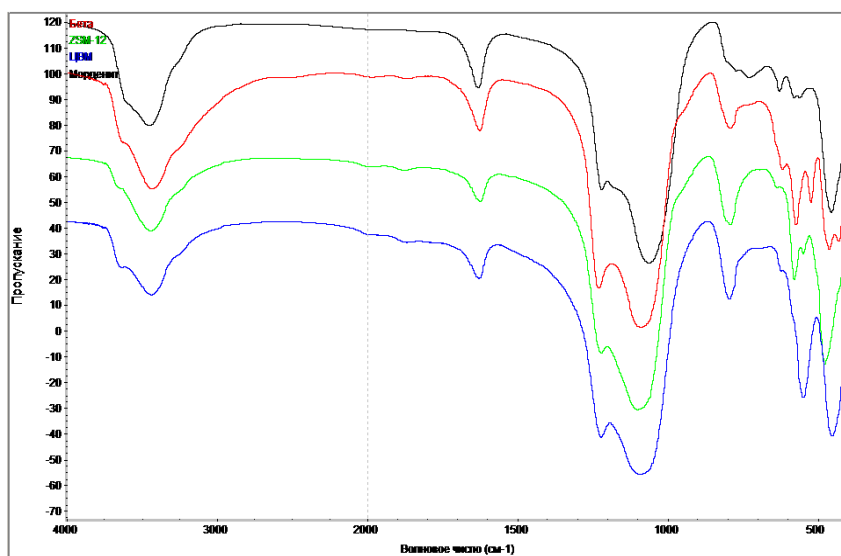


Рис. 2. ИК-спектры исследованных цеолитов

Первому типу колебаний соответствует полоса поглощения с максимумом при 550 см^{-1} . Она обусловлена присутствием сдвоенных четырех-, пяти- и шестичленных колец в каркасе и определяет структуру цеолита типа пентасила (табл. 2).

Т а б л и ц а 2

Данные ИК-спектроскопии

Образец	Кислотные OH-группы, см^{-1}	Связанные водородной связью OH-группы, см^{-1}	Деформационные колебания молекул воды, см^{-1}	Антисимметричные валентные колебания по внешним связям тетраэдров Si и Al, см^{-1}	Антисимметричные валентные колебания тетраэдров Si и Al, см^{-1}	Валентные колебания тетраэдров Si и Al, см^{-1}	Характерная полоса поглощения кристаллита, см^{-1}	Степень кристалличности, %	Колебания сдвоенных шестичленных колец, см^{-1}	Деформационные колебания внутри тетраэдров Si и Al, см^{-1}
ЦВМ	3 635	3 438	1 630	1 223	1 095	795		96	546	452
Бета		3 431	1 628	1 230	1 091	791	617	95	573, 523	462, 431
Морденит		3 450	1 637	1 222	1 061	774	628	–	580, 561	455
ZSM-12		3 440	1 626	1 223	1 100	792	637	–	578, 547	475

Второму типу колебаний отвечают интенсивные полосы поглощения при $950\text{--}1\,250$ и 450 см^{-1} . Полосы поглощения в области $950\text{--}1250\text{ см}^{-1}$ и $1\,089\text{ см}^{-1}$ обусловлены антисимметричными валентными колебаниями тетраэдров алюминия и кремния. Полоса поглощения в области $1\,230\text{ см}^{-1}$ отвечает за антисимметричные валентные колебания по внешним связям тетраэдров алюминия и кремния. Полоса поглощения при 450 см^{-1} относится к деформационным колебаниям внутри тетраэдров SiO_4 и AlO_4 . Полосу поглощения при $1\,640\text{ см}^{-1}$ относят к деформационным колебаниям молекул воды. Полоса поглощения при $3\,600\text{--}3\,650\text{ см}^{-1}$ обусловлена присутствием OH-групп, а полоса поглощения при $3\,400\text{ см}^{-1}$ относится к колебаниям, связанных водородной связью OH-групп. Таким образом, данные ИК-спектроскопии свидетельствуют о том, что исследуемые цеолиты имеют структуру пентасила и отличаются по степени кристалличности: максимальную степень кристалличности имеют образцы Бета и ЦВМ.

Каталитические исследования. Исследуемый каталитический процесс получения ДМЭ из синтез-газа описывается следующей реакцией: $2\text{CO} + 4\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$. На рис. 3, 4 представлены зависимости конверсии CO и выхода диметилового эфира от температуры процесса.

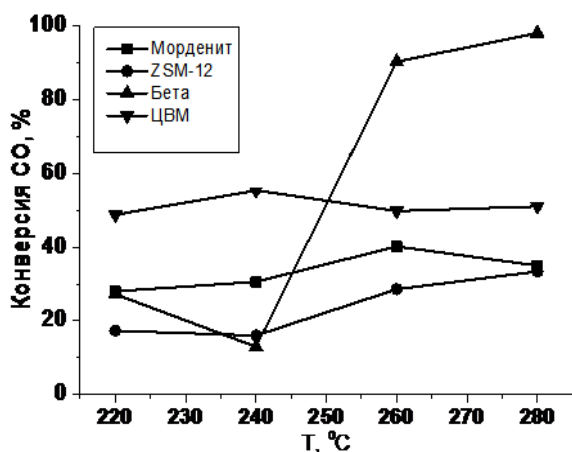


Рис. 3. Зависимость конверсии СО от температуры процесса превращения синтез-газа в ДМЭ на различных катализаторах

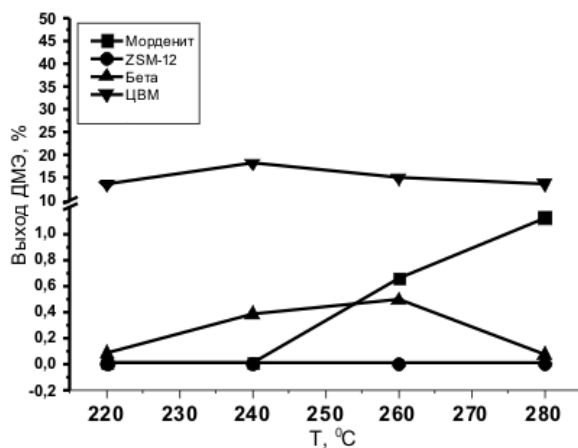


Рис. 4. Зависимость выхода диметилового эфира от температуры процесса превращения синтез-газа в ДМЭ на различных катализаторах

Максимальная конверсия СО (99%) наблюдается для цеолита типа Бета при температуре 280°C, однако при этом выход целевого продукта – диметилового эфира – составляет доли процентов, что объясняется интенсивным образованием побочных продуктов, образование которых происходит на сильных кислотных центрах. Образцы морденит, Бета и ZSM-12 оказались неактивными в реакции дегидратации метанола до диметилового эфира в совмещенном процессе синтеза диметилового эфира. Цеолит ЦВМ при 60%-ной конверсии СО проявляет невысокий, но достаточно стабильный, не зависящий от температуры в исследованном интервале выход целевого продукта.

Пористость образцов. В табл. 3 приведены результаты исследований удельной поверхности и параметров пористой структуры образцов до и после каталитических испытаний в процессе превращения синтез-газа в диметиловый эфир. Видно, что после проведения реакции наблюдаются значительное уменьшение удельной поверхности морденита, ЦВМ и ZSM-12, а также уменьшение объема их пор, при этом средний диаметр пор этих цеолитов увеличивается.

Т а б л и ц а 3

**Характеристика исходных катализаторов и после реакции дегидратации метанола
($P = 3$ МПа, $T = 180\text{--}300^\circ\text{C}$, $H_2/CO = 2$, объемная скорость 576 ч^{-1})**

Образец		Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$	Объем пор, $\text{см}^3/\text{г}$	Средний диаметр пор, нм
Морденит	Исходный	305	0,1	9
	После реакции	12	0,07	49
Бета	Исходный	305	0,06	5
	После реакции	434	0,14	6
ЦВМ	Исходный	544	0,12	5
	После реакции	17	0,04	24
ZSM-12	Исходный	309	0,08	5
	После реакции	69	0,07	9

Для цеолита типа Бета, при использовании которого значение конверсии CO достигало максимального значения 99%, наблюдается увеличение удельной поверхности, объема и диаметра пор, что может быть связано с воздействием на него в ходе реакции окислительно-восстановительной среды.

Заключение

Получение диметилового эфира из CO и H_2 возможно на цеолитных катализаторах. Предполагается, что активными в реакции прямого получения диметилового эфира из синтез-газа могут быть цеолиты с достаточно развитой поверхностью, обладающие высокой степенью кристалличности, а наличие сильных кислотных центров на поверхности катализатора обеспечит высокую конверсию оксида углерода. Пористость цеолитов обеспечит селективность в целевой реакции.

Литература

1. Глебов М.Б., Мошняков Е.А. Исследование получения диметилового эфира с использованием совмещенной технологии // Химическая технология. 2004. Т. 2. С. 34.
2. Takashi Ogawa [et al.]. Direct Dimethyl Ether Synthesis // Journal of Natural Gas Chemistry. 2003. Vol. 12. P. 219–227.
3. Hansen J.B. [et al.]. Large scale manufacture of dimethyl ether – a new alternative diesel fuel from natural gas // SAE Paper 950063. 1995.

4. *Tatsuya Ohira*. Status and Prospects for the Development of Synthetic Liquid Fuels – Liquefied Fuels Produced from Natural Gas and Biomass // *Science and Technology Trends – Quarterly Review*. 2005. Vol. 17. P. 48–62.
5. *Norgaard T.* Optimum technology for DME manufacturing. Haldor Topsoe AG // First International DME Conference. Paris. Oct. 2004.
6. *Hirano M. [et al.]*. Dimethyl ether Synthesis from Carbon Dioxide by Catalytic Hydrogenation (Part 2) Hybrid Catalyst Consisting of Methanol Synthesis and Methanol Dehydration Catalyst // *Journal of the Japan Petroleum Institute*. 2004. Vol. 48, is. 1. P. 11–18.
7. *Khandan N. [et al.]*. Synthesis of dimethyl ether over modified H-mordenite zeolites and bifunctional catalysts composed of Cu/ZnO/ZrO₂ and modified H-mordenite zeolite in slurry phase // *Catal Lett*. 2009. Vol. 129. P. 111–118.
8. *Плахотник В.А., Ермаков Р.В.* Конверсия метанола на отечественном пентасиле типа ЦВМ: получение высокооктановых компонентов бензина // *Нефтегазовое дело*. 2008. № 1. С. 1–8.
9. *Mikkelsen Ø., Kolboe S.* The conversion of methanol to hydrocarbons over zeolite H-beta // *Microporous and Mesoporous Materials*. 1999. Vol. 29. P. 173–184.
10. *Kosova N.I., Musich P.G., Kurzina I.A., Vosmerikov A.V.* Complex Catalysts for Direct Synthesis of Dimethyl Ether From Synthesis Gas. Part I Study of the Catalytic Properties // *Advanced Materials Research*. 2014. No. 872. P. 15–23.

Авторский коллектив:

Мусич Павел Григорьевич – младший научный сотрудник Национального исследовательского Томского государственного университета (г. Томск, Россия). E-mail: mr.mpg@mail.ru.

Косова Наталья Ивановна – канд. хим. наук, снс Национального исследовательского Томского государственного университета (г. Томск, Россия). E-mail: kosovanatalia@yandex.ru.

Абраменкова Мария Алексеевна – студент Национального исследовательского Томского государственного университета (г. Томск, Россия). E-mail: mar69wa@mail.ru.

Шилыева Любовь Павловна – канд. хим. наук, доцент кафедры физической и коллоидной химии Национального исследовательского Томского государственного университета (г. Томск, Россия). E-mail: shilyaeva45@gmail.com.

Курина Лариса Николаевна – д-р хим. наук, профессор кафедры физической и коллоидной химии Национального исследовательского Томского государственного университета (г. Томск, Россия). E-mail: lnkurina@mail.ru.

Курзина Ирина Александровна – д-р физ.-мат. наук, доцент кафедры физической и коллоидной химии Национального исследовательского Томского государственного университета (г. Томск, Россия). E-mail: kurzina99@mail.ru.

Восмериков Александр Владимирович – д-р хим. наук, директор по научной работе Института химии нефти СО РАН (г. Томск, Россия). E-mail: pika@ipc.tsc.ru.

Tomsk State University Journal of Chemistry, 2015, 2, 59–68. DOI: 10.17223/24135542/2/6

**P.G. Musich¹, N.I. Kosova¹, M.A. Abramenkova¹, L.P. Shilyaeva¹, L.N. Kurina¹,
I.A. Kurzina¹, A.V. Vosmerikov²**

¹ *National Research Tomsk State University (Tomsk, Russia)*

² *Institute of Petroleum Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (Tomsk, Russia)*

Zeolite catalysts in reaction of dimethyl ether production from CO and H₂

Dimethyl ether (DME) is an important chemical raw material for many chemical compounds, such as dimethyl sulfate, methyl acetate and light olefins. DME is also used as a propellant for aerosol containers since it is environmentally safe. Dimethyl ether is similar to Liquefied Petroleum Gas by physical properties, accordingly, it can

be easily transported, stored and processed in the same conditions. Perspective directions of application of the dimethyl ether are its use as a source of hydrogen for fuel cells in cars and other technics.

The increasing demand for producing dimethyl ether from synthesis gas explains the renewed interest in studying the activity and stability of catalysts. In world practice most commonly used methanol catalysts and γ - Al_2O_3 or molecular sieve type ZSM-5 for the production of dimethyl ether. According to the literature data Zeolite catalyst type ZSM-12, MFI, mordenite and beta are used in the synthesis of dimethyl ether and methanol dehydration.

This paper presents the results obtained by combining of two process steps - the synthesis of methanol and methanol dehydration - in a single reactor and use a variety of industrial catalysts. We used an industrial methanol synthesis catalyst Katalco-58 firm «Johnson Matthey Catalysts», which, according to X-ray diffraction has a composition $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (R-1), and industrial zeolite catalysts produced by «Angarsk plant of catalysts and organic synthesis OAO» (Open Joint-stock Company) – ZSM-12, MFI, Beta, mordenite used for the dehydration of methanol. Catalytic activity of zeolite catalyst ZSM-12, MFI, beta, mordenite as catalysts for the dehydration of methanol to dimethyl ether was investigated. Structural and acidic properties of zeolite catalysts were characterized by low-temperature adsorption of nitrogen, temperature-programmed desorption of ammonia and IR spectroscopy.

It has been established that the production of dimethyl ether from CO and H_2 , is possible using industrial zeolite catalysts. It has been shown that the catalytic activity of the samples in the conversion of synthesis gas to dimethyl ether increases with the number of strong acid sites. It is suggested that zeolites having a sufficiently a developed surface, with high degree of crystallinity can be active in the reaction of the direct production of dimethyl ether from synthesis gas, and the presence of strong acid sites on the catalyst surface will provide a high conversion of carbon monoxide. The porosity of the zeolite provides selectivity to the desired reaction.

Keywords: dimethyl ether; zeolite; synthesis gas, the acid-alkaline catalysis, dehydration of methanol.

References

1. Glebov, M.B. & Moshnyakov E.A. (2004) Dimethyl Ether Production Using Combined Technology. *Khimicheskaya tehnologiya*. 2. p. 34. (Russian).
2. Ogawa, T., Inoue, N., Shikada, T. & Ohno, Y. (2003) Direct Dimethyl Ether Synthesis. *Journal of Natural Gas Chemistry*. 12. pp. 219-227.
3. Hansen, J.B., Voss, B., Joensen, F. & Siguroardóttir, I.D. (1995) Large scale manufacture of dimethyl ether – a new alternative diesel fuel from natural gas. *SAE Paper 950063*. DOI: 10.4271/950063
4. Ohira, T. (2005) Status and Prospects for the Development of Synthetic Liquid Fuels – Liquis Fuels Produced from Natural Gas and Biomass. *Science and Technology Trends*. 17. pp. 48-62.
5. Norgaard, T. (2004) Optimum technology for DME manufacturing. Haldor Topsoe AG. *First International DME Conference*. Paris. October, 2004.
6. Hirano, M., Ima, T., Yasutake, T. & Kuroda, K. (2004) Dimethyl ether Synthesis from Carbon Dioxide by Catalytic Hydrogenation (Part 2) Hybrid Catalyst Consisting of Methanol Synthesis and Methanol Dehydration Catalyst. *Journal of the Japan Petroleum Institute*. 47(1). pp. 11-18. DOI: 10.1627/jpi.47.11
7. Khandan, N., Kazemeini, M. & Aghaziarati, M. (2009) Synthesis of dimethyl ether over modified H-mordenite zeolites and bifunctional catalysts composed of $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{ZrO}_2$ and modified H-mordenite zeolite in slurry phase. *Catalysis Letters*. 129. pp. 111-118. DOI: 10.1007/s10562-008-9779-8

8. Plahotnik, V.A. & Ermakov, R.V. (2008) CONVERSION OF METHANOL TO GASOLINE ON COMMONLY USED RUSSIAN PENTASIL TSVM. *Neftegazovoe delo – Oil and Gas Business*. 1. pp. 1-8.
9. Mikkelsen, O. & Kolboe, S. (1999) The conversion of methanol to hydrocarbons over zeolite H-beta. *Microporous and Mesoporous Materials*. 29. pp. 173-184. DOI: 10.1016/S1387-1811(98)00329-1
10. Kosova, N.I., Musich, P.G., Kurzina, I.A. & Vosmerikov, A.V. (2014) Complex Catalysts for Direct Synthesis of Dimethyl Ether From Synthesis Gas. Part I Study of the Catalytic Properties. *Advanced Materials Research*. pp. 15-23. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.872.15

Information about authors:

Musich Pavel G., Researcher, Laboratory of catalytic research, National Research Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: mr.mpg@mail.ru.

Kosova Natalia I., Candidate of Chemical Sciences, Senior Researcher, Laboratory of catalytic research, National Research Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: kosovanatalia@yandex.ru.

Abramenkova Maria A., Student, Chemical Faculty, National Research Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: map69wa@mail.ru

Shilyaeva Lubov P., Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor, Department of Physical and Colloid Chemistry, Chemical Faculty, National Research Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: shilyaeva45@gmail.com.

Kurina Larisa N., Doctor of Chemical Sciences, Professor, Department of Physical and Colloid Chemistry, Chemical Faculty, National Research Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: lnkurina@mail.ru.

Kurzina Irina A., Doctor of Physical Mathematical Sciences, Head of the Laboratory of catalytic research, Associate Professor, Department of Physical and Colloid Chemistry, Chemical Faculty, National Research Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: kurzina99@mail.ru.

Vosmerikov Alexander V., Doctor of Chemical Sciences, Director of Science, Institute of Petroleum Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (Tomsk, Russian Federation). E-mail: pika@ips.tsc.ru.