

УДК:544.42

ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАНОЛА ИЗ CO₂ НА Cu–Zn-КАТАЛИЗАТОРАХ, НАНЕСЕННЫХ НА КОММЕРЧЕСКИЕ НОСИТЕЛИ: ВЛИЯНИЕ НОСИТЕЛЯ И УСЛОВИЙ ПРОВЕДЕНИЯ РЕАКЦИИ

© 2025 г. А. М. Баткин^а, М. А. Тедеева^б, К. Б. Калмыков^б, А. В. Леонов^б, Н. А. Давшан^а, П. В. Прибытков^{а, б}, С. Ф. Дунаев^б, И. П. Белецкая^б, А. Л. Кустов^{а, б, *}

^аИнститут органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, 119991 Москва, Россия

^бМосковский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Химический факультет, 119991 Москва, Россия

* e-mail: kyst@list.ru

Поступила в редакцию 15.05.2024 г.

После доработки 15.05.2024 г.

Принята к публикации 27.05.2024 г.

Исследованы каталитические свойства Cu–Zn-катализаторов на различных коммерческих носителях, таких как Al₂O₃, SiO₂, ZrO₂(La), TiO₂, ZnO, активированный уголь, в реакции гидрирования CO₂ с получением метанола. Установлено, что наиболее высокую конверсию CO₂ показывает CuZn/Al₂O₃ катализатор; наибольшая селективность по метанолу 99% и 97,5% наблюдается на CuZn/ZrO₂(La)- и CuZn/SiO₂-катализаторах соответственно и высокие значения селективности по CH₃OH 90–95% достигаются в интервале температур 175–275°C; наибольшая производительность по метанолу 547 г/(кг_{кат} ч) была у CuZn/ZrO₂(La)-катализатора. Синтезированные катализаторы охарактеризованы методами низкотемпературной адсорбции азота, РФА, СЭМ–РСМА.

Ключевые слова: Cu–Zn-катализаторы, оксид алюминия, силикагель, оксид циркония, оксид титана, уголь, гидрирование диоксида углерода, получение метанола, утилизация диоксида углерода

DOI: 10.31857/S0044453725020072, **EDN:** DDYNKM

За последние два десятилетия много работ посвящено процессу гидрирования CO₂ [1–5], в том числе с образованием метанола [6–12], и в последние годы интерес к этой теме не ослабевает [13–20], что связано в первую очередь с актуальностью проблемы утилизации CO₂ и поиском новых источников углерода для получения ценных химических продуктов, таких как метанол. Метанол находит широкое применение в качестве растворителя и является ценным химическим сырьем для производства формальдегида [21, 22], олефинов [23, 24], ароматических соединений [25, 26] и биодизельного топлива [27, 28]. Перспективными катализаторами реакции получения метанола из CO₂ являются нанесенные Cu–Zn-каталитические системы, что связано с их эффективностью [29–35] и низкой стоимостью. Для данного процесса эффективны носители Al₂O₃ и SiO₂, благодаря наличию большой площади поверхности, хорошей механической устойчивости и доступности [36]. Повышение давления улучшает протекание реакции гидрирования CO₂ в реакции образования метанола и продлевает срок службы катализатора [37–39].

В [40] были использованы коммерческие носители фирмы Saint Gobain (SG) Al₂O₃, Al₂O₃ с добавкой SiO₂, SiO₂ с добавкой Al₂O₃ и SiO₂. На основе этих носителей были получены нанесенные катализаторы, содержащие 15 мас. % меди и ~7.7 мас. % Zn (мольное отношение Cu: Zn = 2:1). Гидрирование CO₂ проводили в интервале температур 170–270°C при давлении 40 атм. Было показано, что все катализаторы являются эффективными катализаторами получения метанола; наибольшую селективность по метанолу 96% показал образец на носителе Al₂O₃, наибольшая производительность по метанолу была у образца на носителе Al₂O₃ с добавкой SiO₂. В [41] для получения нанесенных CuZn катализаторов использовали коммерческие носители Al₂O₃ и SiO₂ фирмы Acros (A). Полученные биметаллические катализаторы содержали 10, 20, 30 мас. % меди и столько цинка, чтобы мольное отношение было Cu: Zn = 2:1. Гидрирование CO₂ проводили в интервале температур 170–210°C при давлении 20 атм. Полученные катализаторы являются эффективными катализаторами получения метанола. Наибольшую селективность по метанолу 95% продемонстрировал образец 30Cu15Zn/Al₂O₃;

наибольшая производительность по метанолу была у образца $30\text{Cu}15\text{Zn}/\text{SiO}_2$. На примере $10\text{Cu}5\text{Zn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ было показано, что при повышении давления от 10 до 30 атм. наблюдается небольшое увеличение селективности по метанолу и значительное увеличение производительности по CH_3OH , примерно в 2 раза.

В данной работе синтезированы катализаторы, на основе меди и цинка, нанесенные на различные коммерческие носители Al_2O_3 , силикагель SiO_2 , оксид циркония с добавкой лантана ZrO_2 (La), оксид титана TiO_2 , оксид цинка ZnO и активированный уголь С. Исследованы физико-химические свойства полученных катализаторов методами низкотемпературной адсорбции азота, РФА, СЭМ–РСМА, а также изучены их каталитические свойства в диапазоне температур 150–300 °С и при давлении 50 атм.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез образцов

Биметаллические Cu – Zn -катализаторы готовили методом пропитки из водных растворов смеси нитратов меди и цинка. В качестве носителя для приготовления образцов катализаторов использовали коммерческие оксид алюминия Al_2O_3 (Гонконг), силикагель SiO_2 (Saint Gobain), оксид циркония с добавкой лантана ZrO_2 (La) (Saint Gobain), оксид титана TiO_2 (Saint Gobain), оксид цинка ZnO (Acros Organics) и активированный уголь С. Навеску носителя массой 0.5 г фракцией 0.25–0.5 мм пропитывали совместным раствором предшественников металлов объемом 2 мл. В качестве предшественников активных металлов использовали нитрат меди (II) тригидрат $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (99.5%, ABCR GmbH) и нитрат цинка гексагидрат $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (98%, Acros Organics). Полученные пропитанные образцы сушили на воздухе при температуре 50 °С при непрерывном перемешивании, далее при 100 °С в течение 10 ч, а затем прокачивали в токе водорода при 450 °С в течение 4 часов. Полученные биметаллические катализаторы содержали 15 мас. % меди и столько цинка, чтобы мольное отношение составляло $\text{Cu} : \text{Zn} = 2 : 1$, т.е. примерно 7.7 мас. % Zn . Таким образом были получены образцы нанесенных катализаторов, обозначенные как $\text{CuZn}/\text{Al}_2\text{O}_3$, CuZn/SiO_2 , $\text{CuZn}/\text{ZrO}_2(\text{La})$, CuZn/TiO_2 , CuZn/ZnO и CuZn/C .

Методы исследования

Текстурные характеристики катализаторов определяли исходя из изотерм адсорбции азота, измеренных при 77 К с помощью установки ASAP 2020 Plus фирмы “Micromeritics”. Удельную поверхность рассчитывали по методу БЭТ (ISO 9277); распределение пор по размерам определяли

из десорбционной ветви изотермы по методу Баррета, Джойнера и Халленды (ВЖН).

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре ДРОН-2 с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения (35 кВ, 25 мА). Сканирование образцов катализаторов производили в области $2\theta = 10^\circ - 60^\circ$ с шагом $0,1^\circ$. Пробоподготовку проводили по методике, описанной в [42].

Морфологию и элементный состав поверхности катализатора исследовали методом сканирующей электронной микроскопии, совмещенной с рентгеноспектральным микроанализом, (СЭМ–РСМА) на электронном микроскопе LEO EVO 50 XVP фирмы Carl Zeiss, оснащенного энергодисперсионным анализатором INCA-energy 450 фирмы Oxford Instruments. Некоторые технические характеристики прибора представлены в [43].

Каталитические испытания

Гидрирование CO_2 проводили при давлении 50 атм. в интервале температур 150–300 °С в точной каталитической установке со стальным реактором с внутренним диаметром 6 мм. Газовую смесь подавали в реактор в объемном соотношении $\text{H}_2 : \text{CO}_2 = 3 : 1$, общий поток газовой смеси 80 мл/мин. Перед загрузкой в реактор навеску катализатора весом 0.1 г разбавляли кварцем до 1.4 мл (~1.9 г кварца). Анализ продуктов реакции осуществляли с помощью газового хроматографа Хроматэк-Кристалл 5000 с тремя детекторами по теплопроводности и ПИД и колонками М ss316 NaX 80/100 меш 2 м × 2 мм, HayeSep R80/100 меш 1 м × 2 мм, М ss316 HayeSep Q 80/100 меш 2 м × 2 мм и Zebron® ZBFFAP, 50 м × 0.32 мм × 0.50 мкм.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Физико-химические свойства носителей и катализаторов

Текстурные характеристики катализаторов $\text{CuZn}/\text{носитель}$ были исследованы методом низкотемпературной адсорбции азота. Изотермы адсорбции–десорбции азота представлены на рис. 1, текстурные характеристики в табл. 1.

CuZn/ZnO - и CuZn/C -катализаторы практически не адсорбируют азот и соответственно имеют малые значения удельной поверхности и общего объема пор. Остальные катализаторы адсорбировали достаточно небольшие количества азота и имеют небольшие значения удельной поверхности и общего объема пор. Это, по-видимому, связано с достаточно высокой концентрацией нанесенных меди и цинка, которые могли заполнить большое количество пор в носителях.

Кристаллическая структура синтезированных катализаторов была исследована методом РФА.

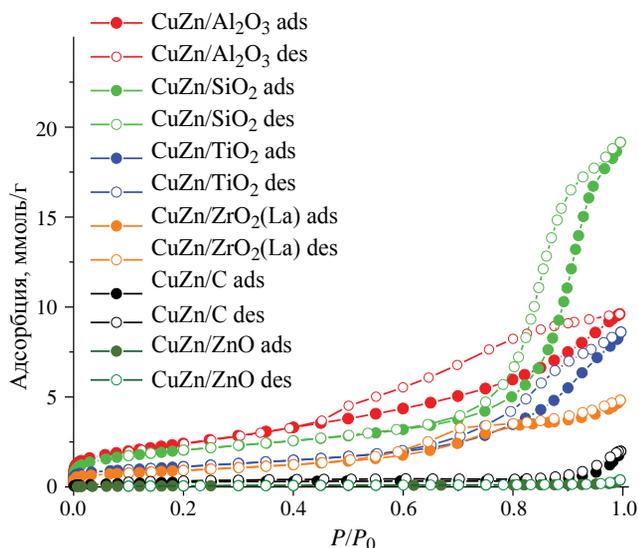


Рис. 1. Изотермы адсорбции–десорбции азота катализаторов CuZn/носитель.

Таблица 1. Текстуальные характеристики катализаторов CuZn/носитель

Образец	$S_{\text{ВЕТ}}, \text{ м}^2/\text{Г}$	$V_{\text{пор}}, \text{ см}^3/\text{Г}$
CuZn/Al ₂ O ₃	199	0.33
CuZn/SiO ₂	165	0.66
CuZn/TiO ₂	91	0.30
CuZn/ZrO ₂ (La)	75	0.17
CuZn/C	23	0.07
CuZn/ZnO	5	0.01

На рис. 2 представлены полученные дифрактограммы для катализаторов CuZn/носитель. На дифрактограмме образца катализатора CuZn/Al₂O₃ присутствуют рефлексы, соответствующие CuO и носителю Al₂O₃ (рис. 2а). При этом некоторые рефлексы, соответствующие носителю Al₂O₃, стали меньшей интенсивности, а часть рефлексов практически не видны. На дифрактограмме образца катализатора CuZn/SiO₂ присутствуют рефлексы, соответствующие CuO, и гало, соответствующее аморфному носителю SiO₂ (рис. 2б). На дифрактограмме образца катализатора CuZn/TiO₂ присутствуют рефлексы, соответствующие CuO и носителю TiO₂ (рис. 2в).

На дифрактограмме образца катализатора CuZn/ZrO₂(La) присутствуют рефлексы, соответствующие CuO и носителю ZrO₂(La), а также пики малой интенсивности, соответствующие ZnO (рис. 2г). На дифрактограмме образца катализатора CuZn/C присутствуют рефлексы, соответствующие

CuO и ZnO и не наблюдаются рефлексы носителя C (рис. 2д). На дифрактограмме образца катализатора CuZn/ZnO присутствуют рефлексы, соответствующие оксиду меди CuO и оксиду цинка ZnO (рис. 2е). Исходя из дифрактограммы исходного носителя ZnO, можно утверждать, что рефлексы ZnO на дифрактограмме катализатора CuZn/ZnO принадлежат носителю, а присутствует ли цинк в составе катализатора в виде кристаллического ZnO не известно.

Структура и состав поверхности нанесенных катализаторов были изучены методом сканирующей электронной микроскопии с использованием рентгеноструктурного микроанализа (СЭМ-РСМА).

На микрофотографиях образцов катализаторов, за исключением катализатора CuZn/SiO₂, не видно частиц оксидов меди и цинка, что может свидетельствовать о том, что диапазон размеров частиц оксидов металлов находится ниже разрешающей способности микроскопа, т.е. размер частиц оксидов меди и цинка составляет менее 10 нм (рис. 3). В случае CuZn/SiO₂ наблюдались достаточно крупные сферические частицы оксида металла.

На картах распределения меди и цинка на поверхности CuZn/SiO₂ видно, что эти сферические частицы оксида металла состоят из CuO (рис. 4б), а ZnO равномерно распределен по поверхности носителя SiO₂ в виде мелких нанометровых частиц (рис. 4б').

На картах распределения меди и цинка на поверхности других катализаторов видно, что частицы CuO и ZnO находятся в микродиспергированном состоянии и достаточно равномерно распределены по поверхности носителей.

С помощью РСМА осуществлен элементный анализ поверхности образцов. На рис. 5 показаны спектры характеристического рентгеновского излучения для образцов катализаторов CuZn/носитель.

На всех спектрах присутствуют пики, соответствующие линиям меди и цинка, что свидетельствует о наличии наночастиц оксидов этих металлов на поверхности носителя. Также присутствуют пики, соответствующие линиям элементов входящих в состав носителей. На спектре CuZn/C-катализатора дополнительно присутствуют линии алюминия, кремния, серы, калия, кальция и железа. По-видимому, это примеси, которые были в исходном активированном угле.

Соотношение элементов на поверхности носителя для образцов катализаторов представлено в табл. 2.

Следует отметить, что фактическое содержание меди в образцах значительно превышает номинальное, так массовое содержание Cu

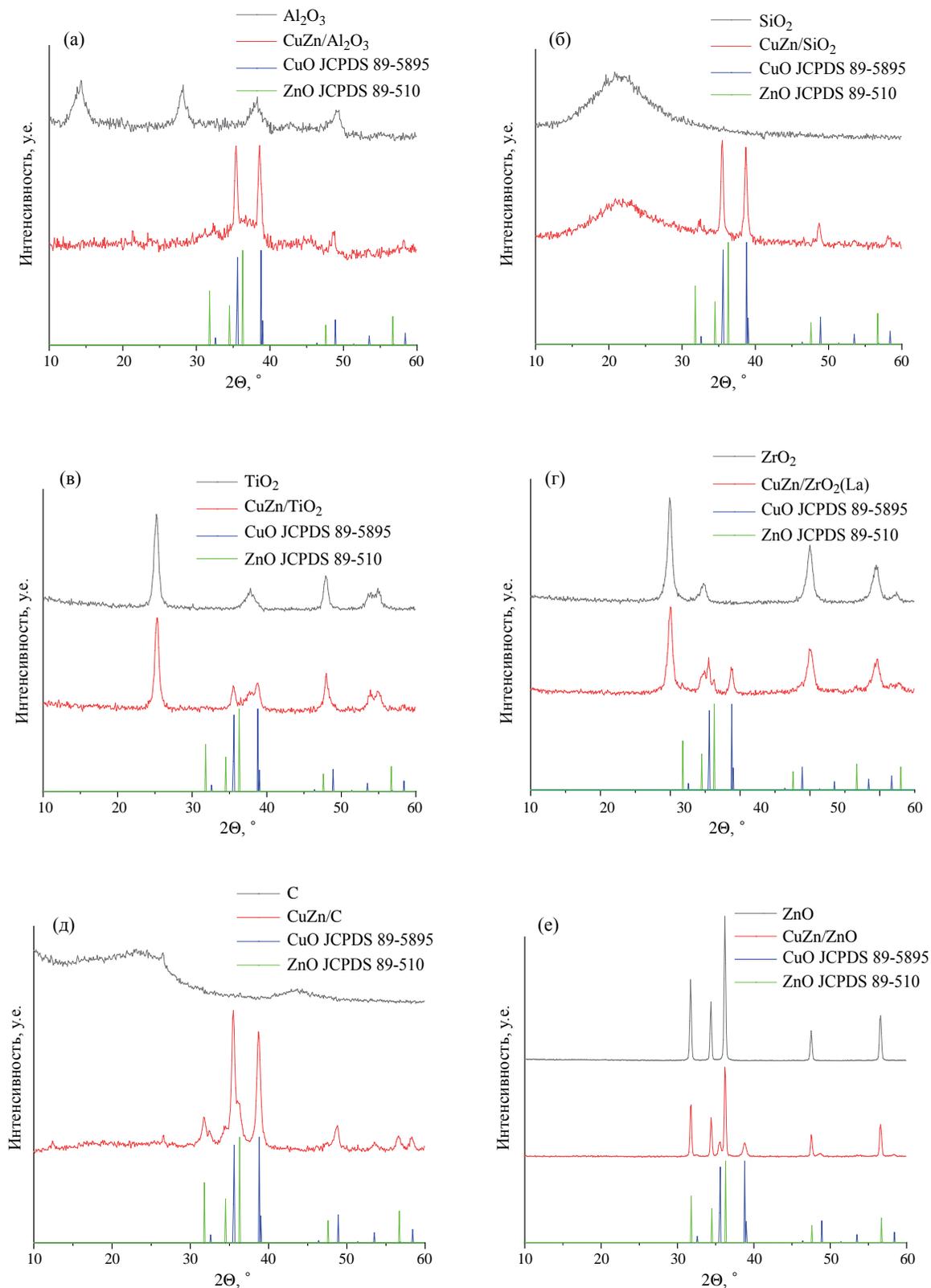


Рис. 2. Дифрактограммы образцов носителя Al_2O_3 и катализатора $\text{CuZn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (а), носителя SiO_2 и катализатора CuZn/SiO_2 (б), носителя TiO_2 и катализатора CuZn/TiO_2 (в), носителя $\text{ZrO}_2(\text{La})$ и катализатора $\text{CuZn}/\text{ZrO}_2(\text{La})$ (г), носителя C и катализатора CuZn/C (д), носителя ZnO и катализатора CuZn/ZnO (е), а также данные из базы данных JCPDS для кристаллических CuO (JCPDS89–5895) и ZnO (JCPDS33783).

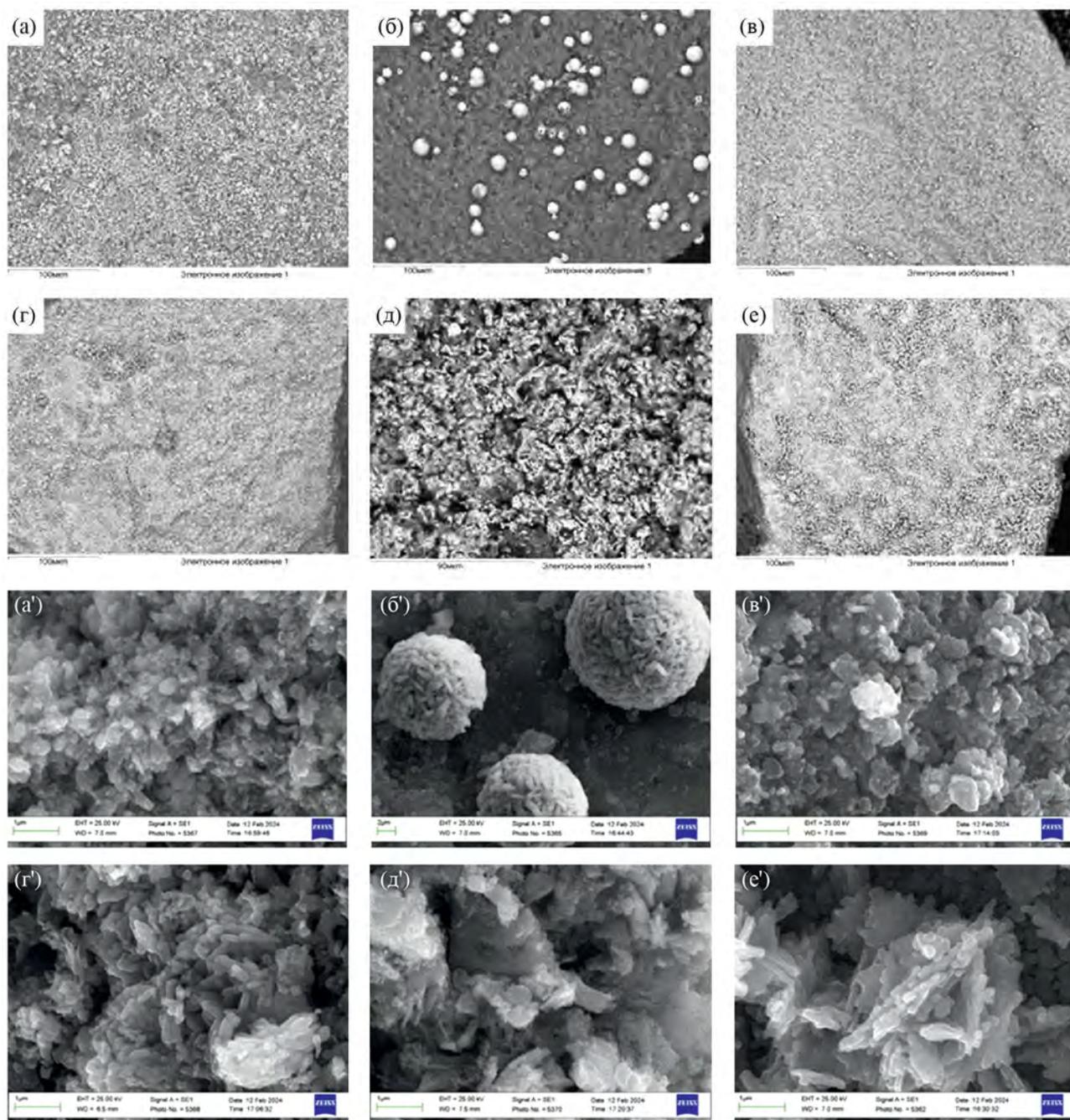


Рис. 3. Микрофотографии образцов катализаторов $\text{CuZn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (а, а'), CuZn/SiO_2 (б, б'), CuZn/TiO_2 (в, в'), $\text{CuZn}/\text{ZrO}_2(\text{La})$ (г, г'), CuZn/C (д, д') и CuZn/ZnO (е, е') при увеличении в 500 и 50000 (') раз. В случае б' – в 25000 раз.

в катализаторе CuZn/TiO_2 было больше по сравнению с номинальным в ~ 1.3 раза, в $\text{CuZn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CuZn}/\text{ZrO}_2(\text{La})$ больше в ~ 2 раза, в CuZn/SiO_2 в ~ 2.5 раза, а в CuZn/C в ~ 2.7 раза. Тогда как массовое содержание Zn в CuZn/TiO_2 катализаторе меньше по сравнению с номинальными в ~ 1.3 раза, в CuZn/SiO_2 и $\text{CuZn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ близко к номинальному, а в $\text{CuZn}/\text{ZrO}_2(\text{La})$ и CuZn/C больше в ~ 2 раза.

Гидрирование CO_2 на биметаллических катализаторах $\text{CuZn}/\text{носитель}$

Основные продукты гидрирования диоксида углерода – метанол и вода. В то же время в результате протекания конкурирующих реакций образовывались побочные продукты реакции, такие как метан, монооксид углерода, и диметилвый эфир.

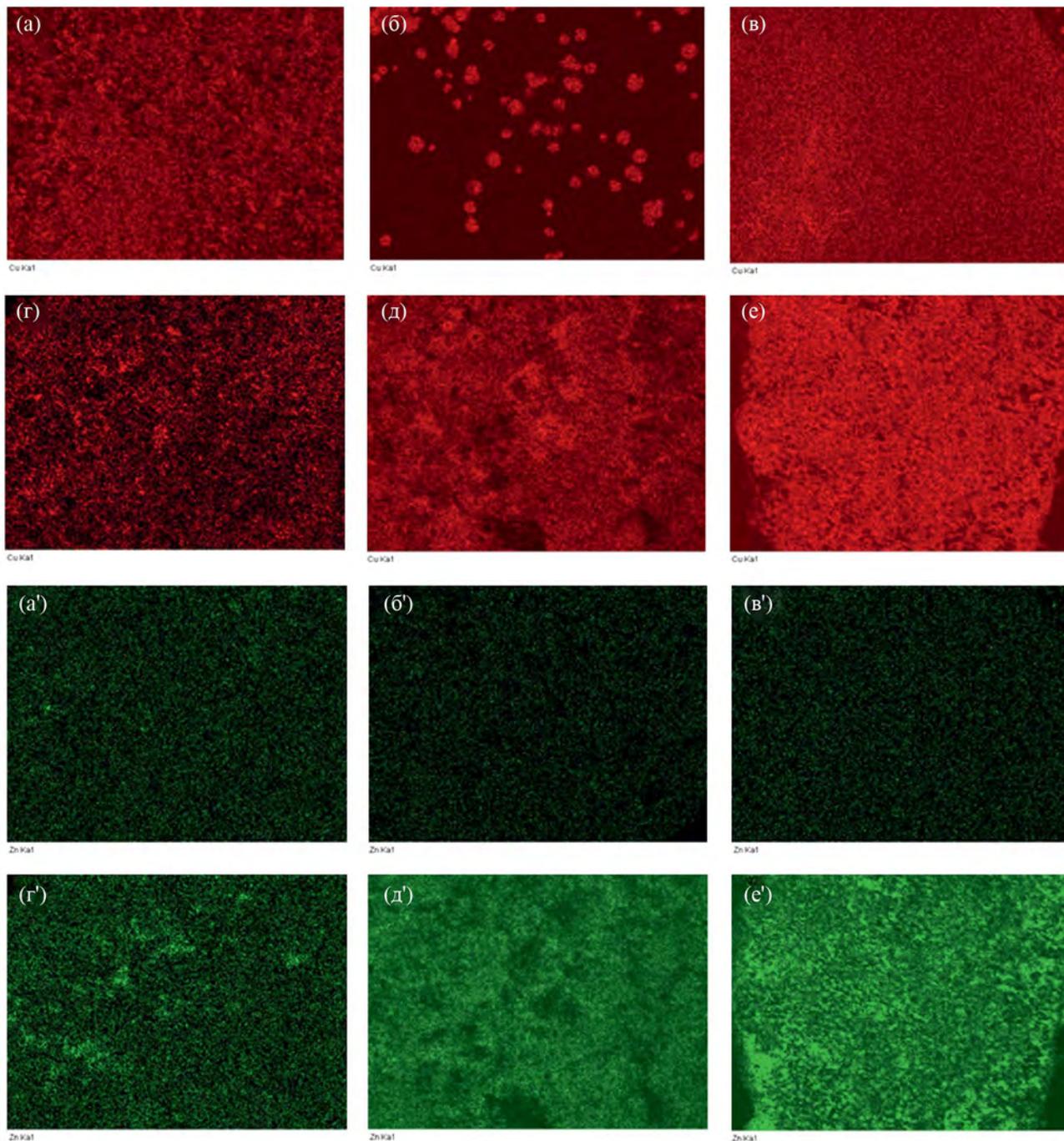


Рис. 4. Карты распределения меди и цинка (') на поверхности катализаторов CuZn/Al₂O₃ (а), CuZn/SiO₂ (б), CuZn/TiO₂ (в), CuZn/ZrO₂(La) (г), CuZn/C (д) и CuZn/ZnO (е).

На рис. 6 показаны зависимости конверсии CO₂ и селективности по целевому продукту метанолу CH₃OH от температуры реакции для серий CuZn катализаторов на различных носителях.

Наибольшая конверсия ~6–7% была на CuZn/Al₂O₃- и CuZn/ZrO₂(La)-катализаторах, наименьшая (1% и менее) – у катализаторов на носителях

TiO₂, ZnO и активированный уголь C (рис. 6а). Образование метанола наблюдалось на CuZn/Al₂O₃- и CuZn/SiO₂-катализаторах уже начиная с ~150°C, на CuZn/ZrO₂(La) – с ~165°C, на CuZn/TiO₂ – с ~220°C, на CuZn/C – с ~230°C, на CuZn/ZnO – с ~240°C. Наибольшая селективность по метанолу 98–99% наблюдалась на CuZn/ZrO₂(La) и CuZn/

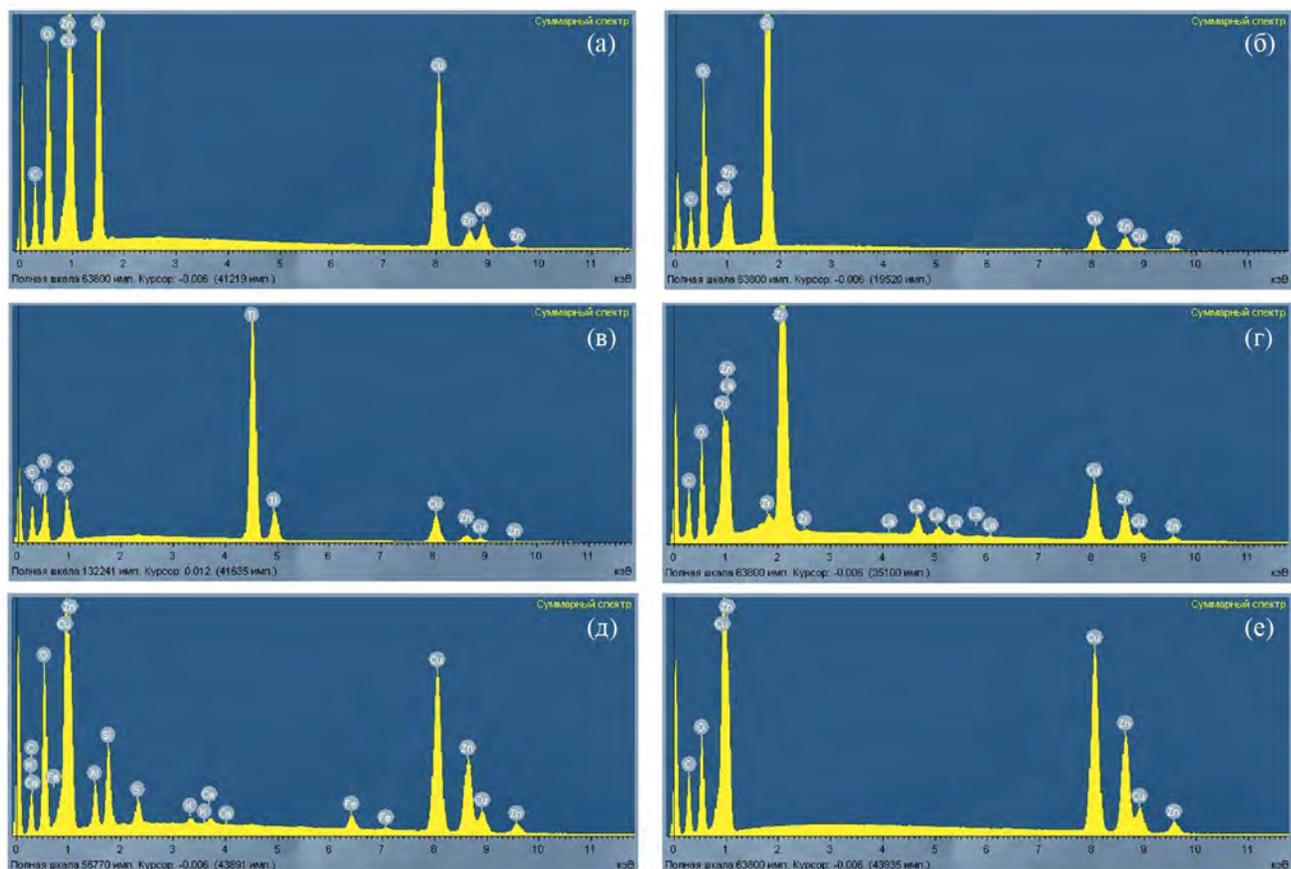


Рис. 5. Данные PCMA поверхности катализаторов CuZn/Al₂O₃ (а), CuZn/SiO₂ (б), CuZn/TiO₂ (в), CuZn/ZrO₂(La) (г), CuZn/C (д) и CuZn/ZnO (е).

Таблица 2. Соотношение элементов на поверхности катализаторов CuZn/носитель

Общий спектр	Cu	Zn	Al		O	Total	Cu _{PCMA} / Cu _{расчет.} %	Zn _{PCMA} / Zn _{расчет.} %
CuZn/Al ₂ O ₃	31.7	6.6	28.4		33.3	100	211	86
Общий спектр	Cu	Zn	Si		O	Total	Cu _{PCMA} / Cu _{расчет.} %	Zn _{PCMA} / Zn _{расчет.} %
CuZn/SiO ₂	36.6	7.4	22.4		33.6	100	244	96
Общий спектр	Cu	Zn	Ti		O	Total	Cu _{PCMA} / Cu _{расчет.} %	Zn _{PCMA} / Zn _{расчет.} %
CuZn/TiO ₂	20.1	5.1	40.8		34	100	134	66
Общий спектр	Cu	Zn	Zr	La	O	Total	Cu _{PCMA} / Cu _{расчет.} %	Zn _{PCMA} / Zn _{расчет.} %
CuZn/ZrO ₂ (La)	31.8	16.4	25.3	3.5	23	100	212	213
Общий спектр	Cu	Zn	C	Al, Si, S, Fe	O	Total	Cu _{PCMA} / Cu _{расчет.} %	Zn _{PCMA} / Zn _{расчет.} %
CuZn/C	41	16.6	16.6	6.9	18.9	100	273	216
Общий спектр	Cu	Zn			O	Total	Cu _{PCMA} / Cu _{расчет.} %	Zn _{PCMA} / Zn _{расчет.} %
CuZn/ZnO	1.8	46.7			51.5	100		

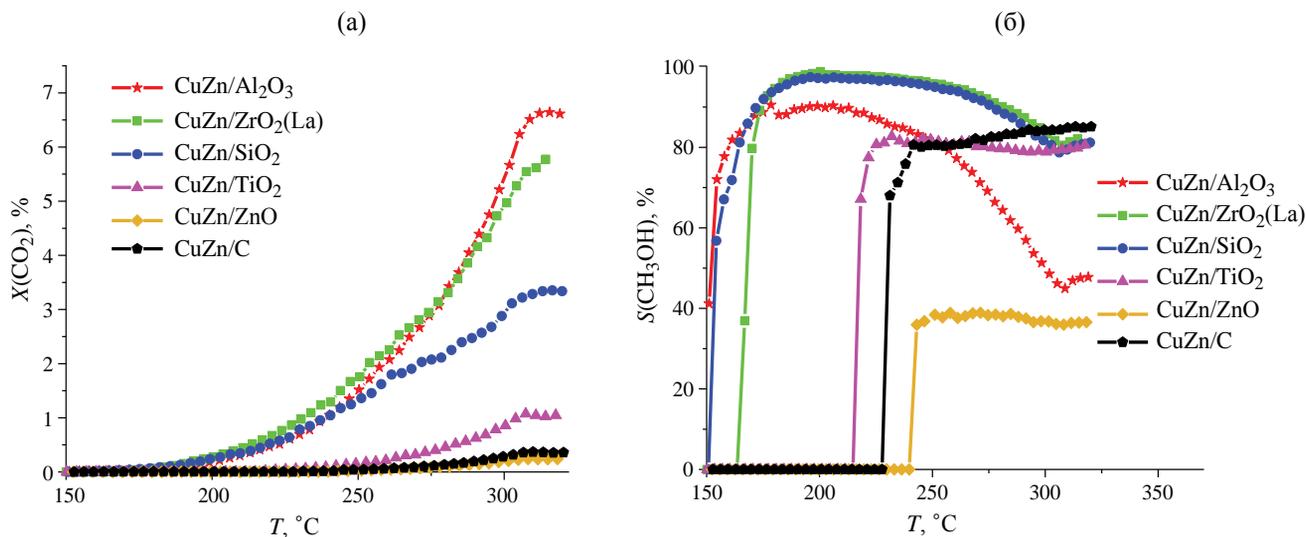


Рис. 6. Зависимости конверсии CO₂ (а) и селективности по CH₃OH (б) от температуры реакции при P = 50 атм. для образцов CuZn/носитель.

SiO₂-катализаторах и составляла более 90% в широком интервале температур 175–275 °C (рис. 6б). Также достаточно высокие селективности по метанолу 80–90% были на CuZn/Al₂O₃-катализаторе в интервале температур 160–255 °C, 80–85% были на CuZn/C-катализаторе в интервале температур 240–320 °C и ~80% на CuZn/TiO₂-катализаторе в интервале температур 225–315 °C. Ранее на примере образца 10Cu5Zn/Al₂O₃ (Acros) было показано, что при повышении давления происходит повышение селективность по метанолу [41]. Поэтому представляет интерес сравнить селективность по метанолу при разных давлениях на образце CuZn-катализатора на основе SiO₂. На рис. 7 показана зависимость селективности по CH₃OH от давления для образца CuZn/SiO₂ при разных температурах. Данные селективности по CH₃OH при 40 атм. взяты из работы [40].

При 40 атм. до 200 °C селективность по CH₃OH около 100%, после начинает заметно снижаться и при 270 °C уже составляет менее 40%, тогда как при 50 атм. уже при температуре 170 °C селективность по CH₃OH достигает ~90%, и при дальнейшем нагревании во всем диапазоне 190–270 °C практически не снижается и остается на уровне 90–95%.

На рис. 8 показаны зависимости селективности побочных продуктов реакции, таких как метан CH₄ и монооксид углерода CO, от температуры реакции для серии CuZn-катализаторов на различных носителях.

Катализатор CuZn/TiO₂ показывает 100% селективность по CH₄ в диапазоне температур от 150 до 215 °C, а CuZn/C и CuZn/ZnO вплоть до 230 °C. При

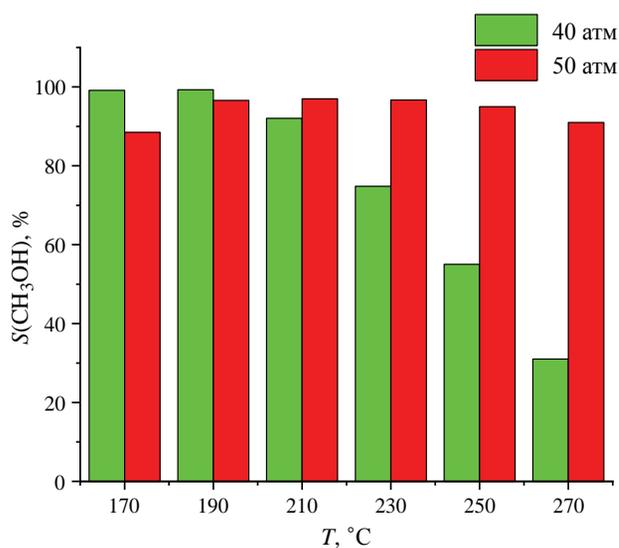


Рис. 7. Зависимость селективности по CH₃OH от температуры для CuZn/SiO₂-катализатора в интервале температур 170–270 °C при двух различных давлениях 40 и 50 атм.

дальнейшем нагревании селективность по CH₄ стремительно падает почти до 0, кроме катализатора CuZn/ZnO, у которого остается на уровне ~30%.

Большинство катализаторов показало довольно низкую селективность по CO, при температуре выше 200 °C составила 10–20%. За исключением CuZn/ZnO у которого при температурах выше 230 °C наблюдалась селективность по CO ~35%, и CuZn/Al₂O₃, у которого селективность по CO

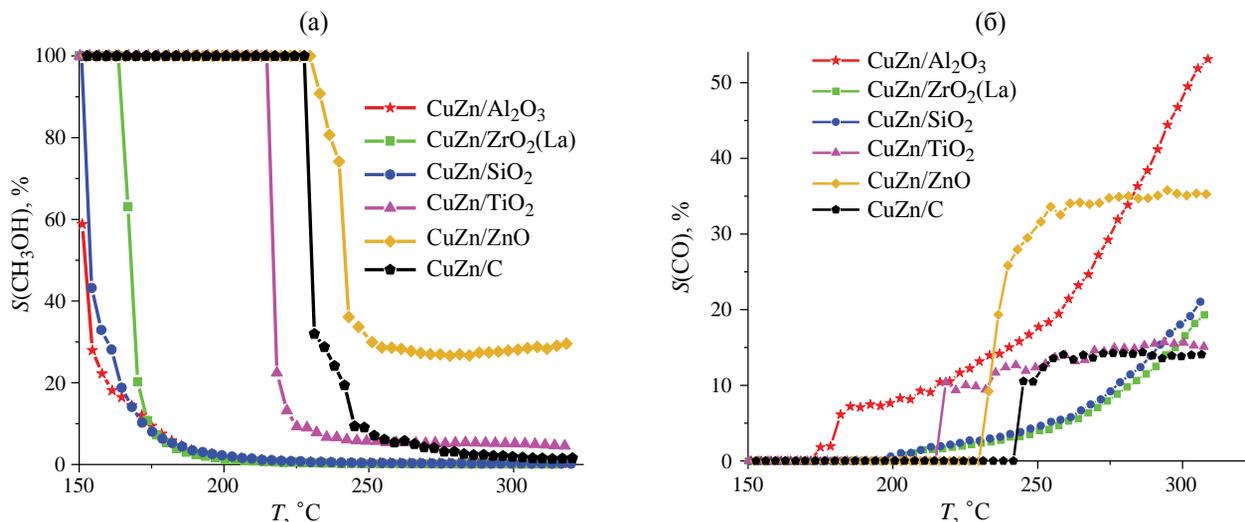


Рис. 8. Зависимости селективности по CH₄ (а) и CO (б) от температуры реакции при $P = 50$ атм. для образцов CuZn/носитель.

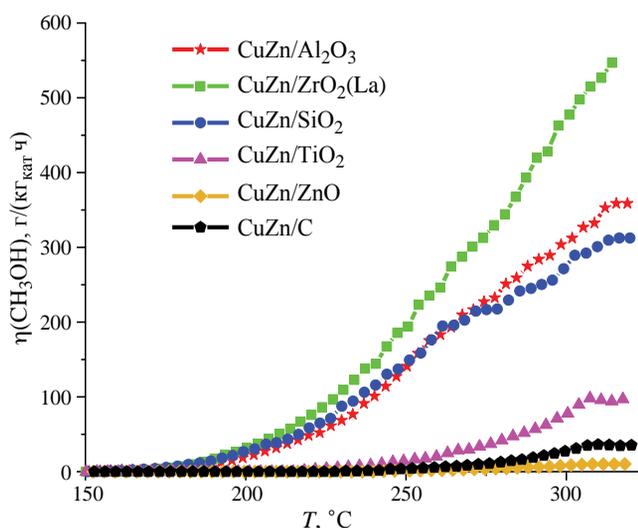


Рис. 9. Зависимости производительности по CH₃OH от температуры реакции при $P = 50$ атм. для образцов CuZn/носитель.

плавно поднималась от ~10% до ~50% в интервале 180–300 °С.

На катализаторах CuZn/Al₂O₃ и CuZn/TiO₂ образование диметилового эфира происходило в температурном диапазоне выше 215 °С и 280 °С, с селективностью 1.7% и 0.4% соответственно. А на катализаторах CuZn/ZrO₂(La) и CuZn/SiO₂ образование диметилового эфира наблюдалось при температурах выше 285 °С и 295 °С соответственно, с селективностью менее 0.1%. На катализаторах CuZn/ZnO и CuZn/C не наблюдалось образование

диметилового эфира во всем исследуемом температурном диапазоне.

На рис. 9 показаны зависимости производительности по метанолу (η) от температуры для серии CuZn-катализаторов.

Достаточно большие производительности по метанолу ~300–350 г/(кг_{кат}·ч) наблюдались на CuZn/Al₂O₃- и CuZn/SiO₂-катализаторах, наибольшая производительность по CH₃OH 547 г/(кг_{кат}·ч) была достигнута на катализаторе CuZn/ZrO₂(La) при 320 °С.

Таким образом, можно заключить, что среди синтезированных биметаллических Cu–Zn-катализаторов, нанесенных на различные промышленные носители эффективными катализаторами в реакции гидрирования CO₂ в метанол, являются катализаторы, нанесенные на носители Al₂O₃, SiO₂ и ZrO₂(La). Наибольшие селективности по метанолу 99% и 97.5% наблюдались на CuZn/ZrO₂(La) и CuZn/SiO₂-катализаторах соответственно при температуре ~200 °С и составляли более 90% в широком интервале температур 175–275 °С. При повышении давления от 40 до 50 атм. для образца CuZn/SiO₂ значение селективности по CH₃OH в интервале температур 170–270 °С практически не снижается и остается на уровне 90–95%. Наибольшая производительность по метанолу 547 г/(кг_{кат}·ч) наблюдалась на катализаторе CuZn/ZrO₂(La) при 320 °С. Кроме этого, Cu–Zn-катализаторы, нанесенные на промышленные носители TiO₂, ZnO и C, показали высокую каталитическую активность в реакции гидрирования CO₂ в метан: 100% селективность по CH₄ в широком интервале температур от 150 до 215 °С на CuZn/TiO₂-катализаторе и до 230 °С на CuZn/ZnO- и CuZn/C-катализаторах.

Также Cu–Zn-катализаторы, нанесенные на ZnO- и Al₂O₃-носители, при более высоких температурах показали достаточно высокую каталитическую активность в реакции гидрирования CO₂ в СО: 35% селективность по CH₄ на CuZn/ZnO-катализаторе и 50% селективность по CH₄ на CuZn/Al₂O₃-катализаторе.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 23-43-00069) в части, связанной с каталитическими исследованиями и в рамках государственного задания МГУ имени М.В. Ломоносова, регистрационный номер АААА-А21-121011590083-9 в части, связанной с приготовлением катализаторов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Bogdan V.I., Koklin A.E., Kustov A.L. et al. // *Molecules*. 2021. V. 26. P. 2883.
- Xin Q., Maximov A.L., Liu B.Y. et al. // *Russ. J. Appl. Chem.* 2022. V. 95. P. 296.
- Evdokimenko N.D., Kapustin G.I., Tkachenko O.P. et al. // *Molecules*. 2022. V. 27. P. 1065.
- Matieva Z.M., Kolesnichenko N.V., Snatenkova Yu.M. et al. // *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 2023. V. 147. P. 104929.
- Vikanova K.V., Kustov A.L., Makhov E.A. et al. // *Fuel*. 2023. V. 351. P. 128956.
- Saito M., Fujitani T., Takeuchi M. et al. // *Appl. Catal. A*. 1996. V. 138. P. 311.
- Kurtz M., Wilmer H., Genger T. et al. // *Catal. Lett.* 2003. V. 86. P. 77.
- Ma J., Sun N., Zhang X. et al. // *Catal. Today*. 2009. V. 148. P. 221.
- Wang W., Wang S., Ma X. et al. // *Chem. Soc. Rev.* 2011. V. 40. P. 3703.
- Smirnova E.M., Evdokimenko N.D., Reshetina M.V. et al. // *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2023. V. 97. P. 1395.
- Jiang Yi., Yang H., Gao P. et al. // *J. CO₂ Util.* 2018. V. 26. P. 642.
- Dasireddy V.D.B.C., Likožar B. // *Renew. Energ.* 2019. V. 140. P. 452.
- Meunier N., Chauvy R., Mouhoubi S. et al. // *Renew. Energ.* 2020. V. 146. P. 1192.
- Fang X., Xi Y., Jia H. et al. // *J. Ind. Eng. Chem.* 2020. V. 88. P. 268.
- Atsba T.A., Yoon T., Seongho P. et al. // *J. CO₂ Util.* 2021. V. 44. P. 101413.
- Dement'ev K.I., Dementeva O.S., Ivantsov M.I. et al. // *Pet. Chem.* 2022. V. 62. P. 445.
- Schwiderowski P., Ruland H., Muhler M. // *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.* 2022. V. 38. P. 100688.
- Niu J., Liu H., Jin Ya. // *Int. J. Hydrog. Energy* 2022. V. 47. P. 9183.
- Ren M., Zhang Ya., Wang Xu. et al. // *Catalysts*. 2022. V. 12. P. 403.
- Kuznetsov N.Yu., Maximov A.L., Beletskaya I.P. // *Russ. J. Org. Chem.* 2023. V. 58. P. 1681.
- Kropp T., Paier J., Sauer J. // *J. Catal.* 2017. V. 352. P. 382.
- Gribovskii A., Ovchinnikova E., Vernikovskaya N. et al. // *Chem. Eng. J.* 2017. V. 308. P. 135.
- Losch P., Pinar A.B., Willinger M.G. et al. // *J. Catal.* 2017. V. 345. P. 11.
- Wang X., Li R., Bakhtiar S. ul H. et al. // *Catal. Commun.* 2018. V. 108. P. 64.
- Niu X., Gao J., Wang K. et al. // *Fuel Process. Technol.* 2017. V. 157. P. 99.
- Yang L., Liu Z., Liu Z. et al. // *Chin. J. Catal.* 2017. V. 38 (4). P. 683.
- Jiménez-López A., Jiménez-Morales I., Santamaría-González J. et al. // *J. Mol. Catal. A*. 2011. V. 335. P. 205.
- Pirola C., Manenti F., Galli F. et al. // *Chem. Eng. Trans.* 2014. V. 37. P. 553.
- Sun Q., Zhang Yu-L., Chen H.-Y. // *J. Catal.* 1997. V. 167. P. 92.
- Mierczynski P., Maniecki T.P., Chalupka K. et al. // *Catal. Today*. 2011. V. 176. P. 21.
- Ren H., Xu C.-H., Zhao H.-Ya. et al. // *J. Ind. Eng. Chem.* 2015. V. 28. P. 261.
- Bukhtiyarova M., Lunkenbein T., Kähler K. et al. // *Catal. Lett.* 2017. V. 147. P. 416.
- Zhang C., Yang H., Gao P. et al. // *J. CO₂ Util.* 2017. V. 17. P. 263.
- Previtali D., Longhi M., Galli F. et al. // *Fuel*. 2020. V. 274. P. 117804.
- Vertepov A.E., Fedorova A.A., Batkin A.M. et al. // *Catalysts*. 2023. V. 13. P. 1231.
- Sloczynski J., Grabowski R., Kozłowska A. et al. // *Appl. Catal. A*. 2004. V. 278. P. 11.
- Bogdan V.I., Kustov L.M. // *Mendeleev Commun.* 2015. V. 25. P. 446.
- Evdokimenko N.D., Kim K.O., Kapustin G.I. et al. // *Catal. Ind.* 2018. V. 10. P. 288.
- Evdokimenko N.D., Kustov A.L., Kim K.O. et al. // *Mendeleev Commun.* 2018. V. 28. P. 147.
- Kim K.O., Evdokimenko N.D., Pribytkov P.V. et al. // *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2021. V. 95. P. 2422.
- Kim K.O., Shesterkina A.A., Tedeeva M.A. et al. // *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2023. V. 97. P. 582.
- Igonina M., Tedeeva M., Kalmykov K. et al. // *Catalysts*. 2023. V. 13. P. 906.
- Tedeeva M.A., Kustov A.L., Pribytkov P.V. et al. // *Fuel*. 2022. V. 313. P. 122698.

PRODUCTION OF METHANOL FROM CO₂ ON Cu-Zn-CATALYSTS APPLIED ON COMMERCIAL SUPPORTS: IMPACT OF SUPPORT AND REACTION CONDITIONS

A. M. Batkin^a, M. A. Tedeeva^b, K. B. Kalmykov^b, A. V. Leonov^b, N. A. Davshan^a,
P. V. Pribytkov^{a, b}, S. F. Dunaev^b, I. P. Beletskaya^b, and A. L. Kustov^{a, b, *}

^a*N. D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia*

^b*M. V. Lomonosov Moscow State University, Department of Chemistry, Moscow, 119991 Russia*

**e-mail: kyst@list.ru*

Abstract. Catalytic properties of Cu-Zn-catalysts on various commercial supports such as Al₂O₃, SiO₂, ZrO₂(La), TiO₂, ZnO, and activated carbon in the reaction of CO₂ hydrogenation with methanol production are studied. The CuZn/Al₂O₃ catalyst is found to show the highest CO₂ conversion; the highest selectivities to methanol equaling 99% and 97.5% are observed in CuZn/ZrO₂(La) and CuZn/SiO₂ catalysts, respectively, and high CH₃OH selectivities of 90–95% are achieved in the temperature range of 175–275°C; and the CuZn/ZrO₂(La) catalyst had the highest methanol productivity of 547 g/(kgcat h). The synthesized catalysts are characterized by methods of low-temperature nitrogen adsorption, X-ray phase analysis, and SEM-EDX.

Keywords: Cu-Zn catalysts, aluminum oxide, silica gel, zirconium oxide, titanium oxide, coal, carbon dioxide hydrogenation, methanol production, carbon dioxide utilization