

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАНОЛА ИЗ CO₂ НА Cu–Zn/Al₂O₃ И Cu–Zn/SiO₂ КАТАЛИЗАТОРАХ: ВЛИЯНИЕ НОСИТЕЛЯ И УСЛОВИЙ ПРОВЕДЕНИЯ РЕАКЦИИ

© 2023 г. К. О. Ким^а, А. А. Шестеркина^{а,б}, М. А. Тедеева^а, К. Е. Картавова^а,
П. В. Прибытков^а, С. Ф. Дунаев^а, А. Л. Кустов^{а,б,*}

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

^бРоссийская академия наук, Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского, 119991 Москва, Россия

*e-mail: kyst@list.ru

Поступила в редакцию 26.09.2022 г.

После доработки 18.10.2022 г.

Принята к публикации 19.10.2022 г.

Исследованы каталитические свойства Cu–Zn-катализаторов на носителях Al₂O₃ и SiO₂ (Acros) в реакции гидрирования CO₂ с получением метанола. Установлено, что более высокую селективность по метанолу показывает образец 30Cu15Zn/Al₂O₃; наибольшая производительность по метанолу у образца 30Cu15Zn/SiO₂; при повышении давления от 10 до 30 атм для образца 10Cu5Zn/Al₂O₃ производительность по метанолу увеличивается в 2 раза, а также наблюдается повышение селективности до 94%. Показано, что после использования образца катализатора 10Cu5Zn/SiO₂ в процессе каталитической реакции в течение 10 ч образец не теряет активности, и при повторном использовании происходит повышение производительности по метанолу.

Ключевые слова: биметаллические катализаторы, оксид меди, оксид цинка, силикагель, оксид алюминия, гидрирование диоксида углерода, получение метанола, утилизация диоксида углерода

DOI: 10.31857/S0044453723040179, **EDN:** TGBKPM

В последние два десятилетия много работ посвящено процессу гидрирования CO₂, который протекает с образованием различных химических соединений, таких как СО, метан [1], другие углеводороды [2–12] и метанол [11, 13–20]. Метанол находит широкое применение в качестве растворителя и служит 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 и низкой стоимостью [29–34]. Для данного процесса эффективны носители Al₂O₃ и SiO₂ благодаря наличию большой площади поверхности, хорошей механической устойчивости и доступности [35]. Повышение давления улучшает протекание реакции гидрирования CO₂ с получением метанола и продлевает срок службы катализатора [31, 36]. В нашей работе [37] при исследовании этой реакции использованы коммерческие носители фирмы Saint Gobain (SG) Al₂O₃, Al₂O₃ с добавкой SiO₂, SiO₂ с добавкой Al₂O₃ и SiO₂. Было показано, что

все катализаторы – эффективные катализаторы получения метанола; наибольшую селективность по метанолу показал образец на носителе Al₂O₃, наибольшая производительность по метанолу – у образца на носителе Al₂O₃ с добавкой SiO₂.

Существует большое разнообразие выпускаемых в промышленных масштабах других адсорбентов Al₂O₃, SiO₂. Цель данной работы – синтез катализаторов на основе меди и цинка, нанесенных на широко распространенные коммерческие адсорбенты Al₂O₃ и SiO₂ марки Acros (A), а также сравнительное исследование их каталитических свойств при различном давлении. Адсорбенты Al₂O₃ (A) и SiO₂ (A) более доступны и дешевле, чем адсорбенты Al₂O₃ (SG) и SiO₂ (SG), при этом SiO₂ (A) имеет даже большую площадь поверхности, чем SiO₂ (SG), но Al₂O₃ (A) имеет меньшую площадь поверхности, чем Al₂O₃ (SG).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез образцов

Биметаллические Cu–Zn-катализаторы готовили методом пропитки из водных растворов

Таблица 1. Текстуальные характеристики носителей (V – объем пор, ρ – насыпная плотность)

Носитель	$S_{\text{пов}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$V, \text{ см}^3/\text{г}$	$\rho, \text{ кг}/\text{м}^3$
Al_2O_3 (A)	150	0.15	490
SiO_2 (A)	747	0.43	710

смеси нитратов меди и цинка. В качестве носителя для приготовления образцов катализаторов использовали коммерческие гранулированные оксид алюминия Al_2O_3 (A) и силикагель SiO_2 (A). В табл. 1 приведены текстуальные характеристики данных носителей.

Навеску носителя (Al_2O_3 или SiO_2) массой 2 г фракции 0.25–0.5 мм пропитывали совместным раствором предшественников металлов объемом 5 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%, Acros) и нитрат цинка гексагидрат $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (98%, Acros). Полученные пропитанные образцы сушили на воздухе при температуре 50°C при непрерывном перемешивании, далее при 100°C в течение 10 ч, а затем прокаливали при 450°C в течение 4 ч. Полученные биметаллические катализаторы содержали 10, 20, 30 мас. % меди и столько цинка, чтобы мольное отношение составляло $\text{Cu} : \text{Zn} = 2 : 1$. Таким образом были получены образцы нанесенных катализаторов на носителях Al_2O_3 и SiO_2 , такие как $10\text{Cu}5\text{Zn}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $20\text{Cu}10\text{Zn}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $30\text{Cu}15\text{Zn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $10\text{Cu}5\text{Zn}/\text{SiO}_2$, $20\text{Cu}10\text{Zn}/\text{SiO}_2$, $30\text{Cu}15\text{Zn}/\text{SiO}_2$ соответственно.

Каталитические испытания

Гидрирование CO_2 проводили при давлении 10, 20, 30 атм в интервале температур 170–210°C в проточной 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 массой 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, ПИД и колонками М ss316 NaX 80/100 меш 2 м × 2 мм, HayeSep R 80/100 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

Основные продукты гидрирования диоксида углерода – метанол и вода. В то же время в результате протекания конкурирующих реакций обра-

зовывались побочные продукты реакции, такие как монооксид углерода, метан и диметиловый эфир. Отметим, что поскольку во всем наблюдаемом температурном диапазоне выход диметилэфира составлял менее 1%, то при расчетах селективностей продуктов реакции его вклад в общую селективность не учитывали.

Гидрирование CO_2 на биметаллических катализаторах $\text{Cu-Zn}/\text{Al}_2\text{O}_3$

На рис. 1 показана зависимость селективности по метанолу от температуры реакции для серии катализаторов $\text{CuZn}/\text{Al}_2\text{O}_3$. При температурах реакции 170–190°C селективность по целевому продукту метанолу на всех синтезированных катализаторах составила 92–95%, что несколько ниже (на 3–4%), чем на аналогичных катализаторах на основе коммерческих носителей SG [37]. В этом же температурном диапазоне селективности по метану на полученных образцах составляют 2–6%, а селективности по CO 1–4%. В интервале температур 170–180°C прослеживаются следующие закономерности: чем выше содержание меди и цинка, тем выше селективность по метанолу и ниже селективность по метану. При повышении температуры до 200°C все образцы катализаторов демонстрируют снижение селективности по метанолу и метану, причем чем выше содержание металлов, тем больше снижение.

На рис. 2 показана зависимость селективности по метанолу от давления. На примере образца $10\text{Cu}5\text{Zn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ видно, что при повышении давления происходит нелинейное повышение селективности.

На рис. 3 показана зависимость производительности по метанолу (η) от температуры. Для всех синтезированных образцов катализаторов на основе Al_2O_3 (A) наблюдается повышение производительности с увеличением температуры реакции. Наиболее высокую производительность по метанолу демонстрирует катализатор $30\text{Cu}15\text{Zn}/\text{Al}_2\text{O}_3$. В то же время для худшего из трех указанных на рис. 3 катализаторов ($10\text{Cu}5\text{Zn}/\text{Al}_2\text{O}_3$) она увеличивается в ~2 раза при повышении давления от 10 до 30 атм (рис. 4). Следует отметить также, что производительность по метанолу для катализаторов на основе носителя Al_2O_3 (A) ниже на ~25%, чем для катализаторов на основе Al_2O_3 (SG).

Гидрирование CO_2 на биметаллических катализаторах $\text{Cu-Zn}/\text{SiO}_2$

На рис. 5 показана зависимость селективности по метанолу от температуры реакции для серии катализаторов CuZn/SiO_2 . Все синтезированные катализаторы показывают селективность по ме-

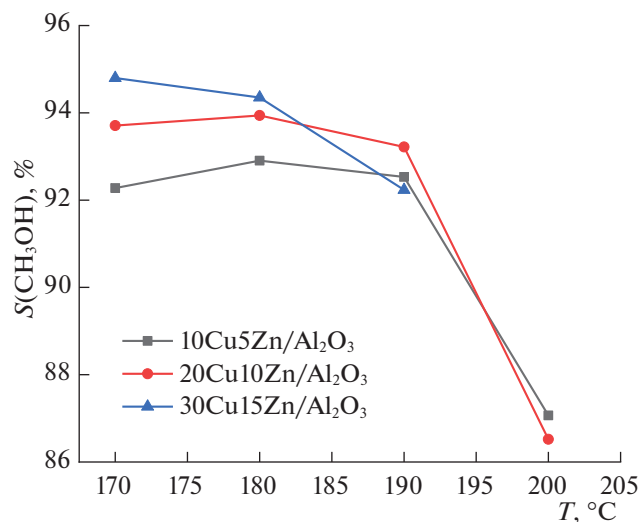


Рис. 1. Зависимости селективности по CH₃OH от температуры реакции при $P = 20$ атм для образцов CuZn/Al₂O₃.

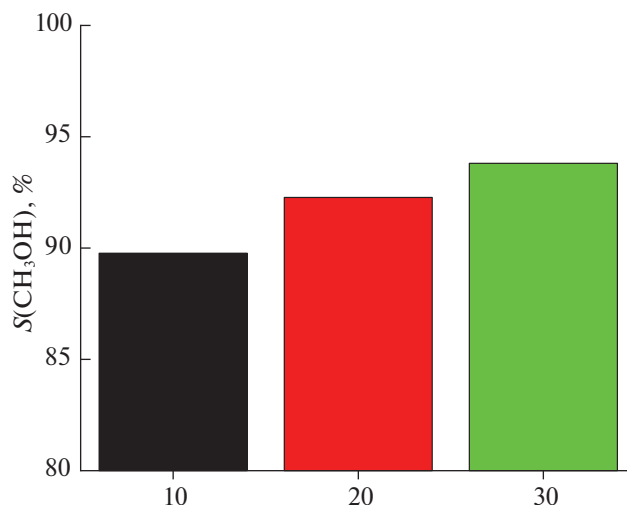


Рис. 2. Зависимость селективности по CH₃OH от давления (атм) для образца 10Cu5Zn/Al₂O₃ при 170°C.

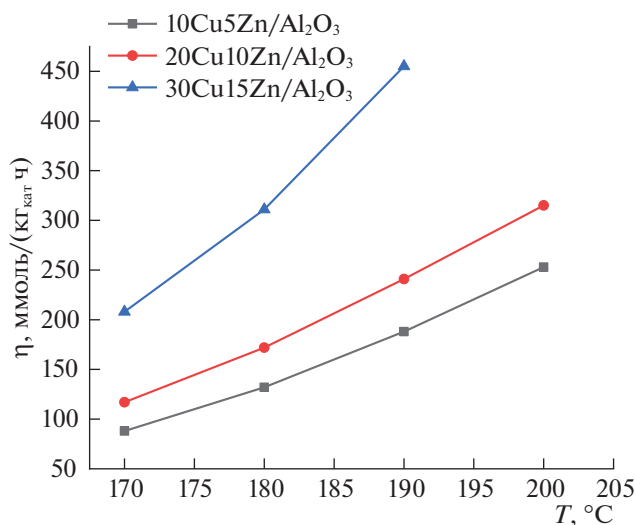


Рис. 3. Зависимости производительности по CH₃OH (η) от температуры при $P = 20$ атм для образцов CuZn/Al₂O₃.

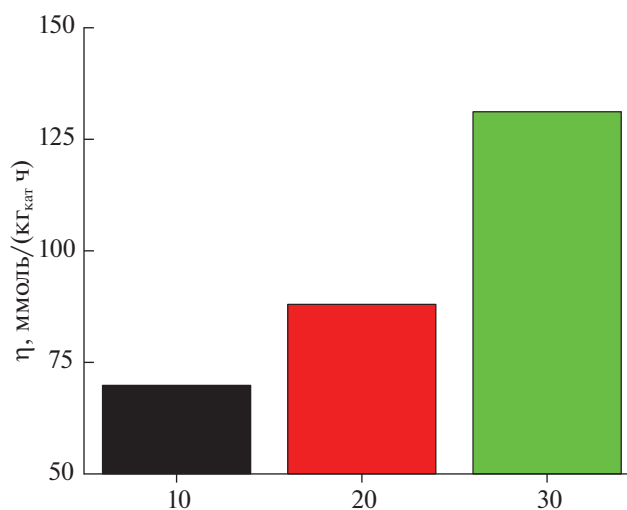


Рис. 4. Зависимость производительности по CH₃OH (η) от давления (атм) для образца 10Cu5Zn/Al₂O₃ при 170°C.

танолу 87–93% при температурах 170–190°C, что несколько ниже, чем на катализаторах, нанесенных на носители Al₂O₃ (A) и SiO₂ (SG). В этом же температурном диапазоне селективности по метану составляют 1–4%, а селективности по СО 4–11%. В интервале температур 170–180°C прослеживаются следующие закономерности: чем выше содержание меди и цинка, тем выше селективность по метанолу и ниже селективность по метану. При повышении температуры до 210°C все образцы катализаторов демонстрируют заметное снижение селективности по метанолу и метану,

причем чем выше содержание металлов, тем больше снижение.

На рис. 6 показана зависимость производительности катализаторов на основе SiO₂ по метанолу от температуры. Производительность катализаторов на основе SiO₂, как и катализаторов на основе Al₂O₃, увеличивается при повышении температуры. Наибольшая производительность наблюдается для катализатора 30Cu15Zn/SiO₂. Производительности по метанолу для катализаторов на основе носителя SiO₂ (A) ниже, чем для катализаторов на основе SiO₂ (SG).

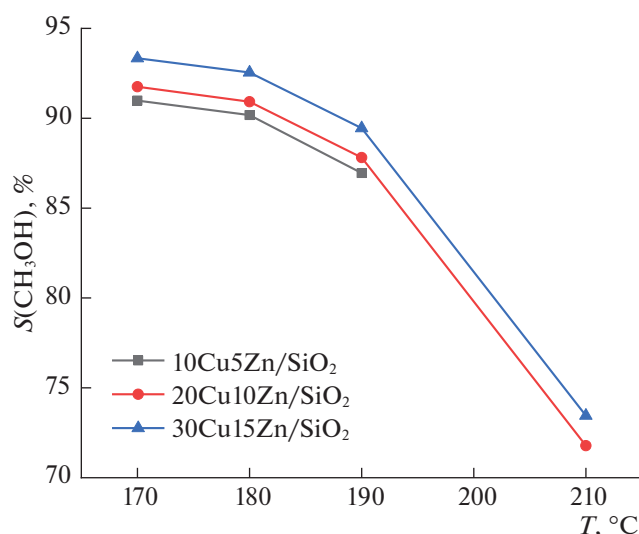


Рис. 5. Зависимости селективности по CH_3OH от температуры при $P = 20$ атм для образцов CuZn/SiO_2 .

На рис. 7 показана зависимость производительности по метанолу от температуры при повторном использовании образца катализатора $10\text{Cu}5\text{Zn/SiO}_2$ в реакции гидрирования CO_2 с получением метанола. На примере образца $10\text{Cu}5\text{Zn/SiO}_2$ показано, что после использования данного катализатора в реакции гидрирования CO_2 с получением метанола в течение 10 ч не происходит снижения каталитической активности. Причем при повторном использовании образца катализатора в реакции в температурном диапазоне $170\text{--}190^\circ\text{C}$ наблюдается повышение производительности по метанолу.

Таким образом, можно заключить, что по сравнению с катализаторами на основе носителей Al_2O_3 и SiO_2 (SG) синтезированные биметаллические Cu-Zn -катализаторы, нанесенные на носители Al_2O_3 и SiO_2 (A), являются такими же эффективными катализаторами в реакции гидрирования CO_2 в отношении селективности образования метанола и менее эффективными по производительности катализаторов по метанолу. Наибольшая селективность по метанолу получена в присутствии образца $30\text{Cu}15\text{Zn/Al}_2\text{O}_3$. В диапазоне температур $170\text{--}190^\circ\text{C}$ селективность по метанолу для этого катализатора составила $92\text{--}95\%$. Наибольшая производительность по метанолу получена для образца $30\text{Cu}15\text{Zn/SiO}_2$ при температуре реакции 210°C . Показано, что при повышении давления от 10 до 30 атм для образца $10\text{Cu}5\text{Zn/Al}_2\text{O}_3$ происходит повышение производительности по метанолу в 2 раза и небольшое повышение селективности до 94% . После использования образца катализатора $10\text{Cu}5\text{Zn/SiO}_2$ в реакции гидрирования CO_2 с получением метанола в

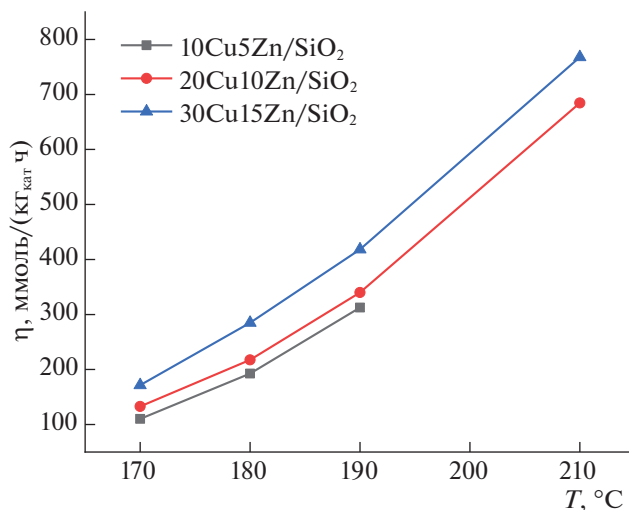


Рис. 6. Зависимости производительности по CH_3OH (η) от температуры при $P = 20$ атм для образцов CuZn/SiO_2 .

течение 20 ч не наблюдается снижения каталитической активности, а повторное использование образца катализатора приводит к повышению производительности по метанолу.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-73-10106) в части, связанной с каталитическими исследованиями и в рамках госбюджетной темы “Фундаментальные основы создания металлических и композиционных материалов” (ЦИТИС: АААА-А21-121011590083-9) в части, связанной с приготовлением катализаторов.

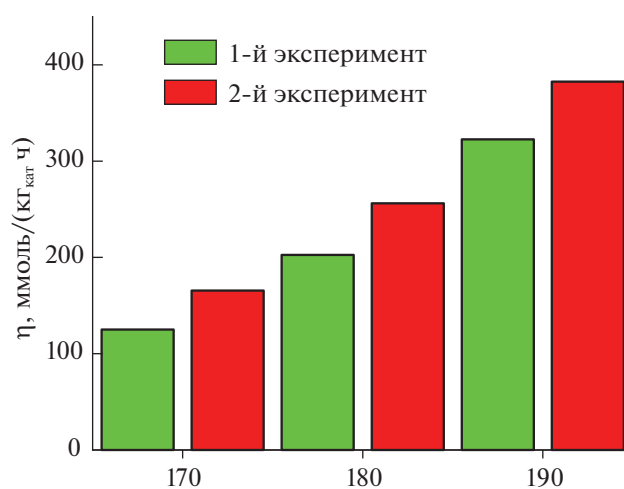


Рис. 7. Зависимости производительности по CH_3OH (η) от температуры при $P = 20$ атм для образца $10\text{Cu}5\text{Zn/SiO}_2$ при повторном использовании.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Evdokimenko N.D., Kustov A.L., Kim K.O. et al.* // *Mendeleev Commun.* 2018. V. 28. P. 147.
2. *Pokusaeva Y.A., Koklin A.E., Lunin V.V. et al.* // *Mendeleev Commun.* 2019. V. 29. P. 382.
3. *Evdokimenko N.D., Kustov A.L., Kim K.O. et al.* // *Funct. Matter. Lett.* 2020. V. 2040004. P. 1.
4. *Chernyak S.A., Ivanov A.S., Stolbov D.N. et al.* // *Carbon.* 2020. V. 168. P. 475.
5. *Bogdan V.I., Koklin A.E., Kustov A.L. et al.* // *Molecules.* 2021. V. 26. P. 2883.
6. *Konopatsky A.S., Firestein K.L., Evdokimenko N.D. et al.* // *J. Catal.* 2021. V. 402. P. 130.
7. *Kovalskii A.M., Volkov I.N., Evdokimenko N.D. et al.* // *Appl. Catal. B.* 2022. V. 303. P. 120891.
8. *Evdokimenko N.D., Kapustin G.I., Tkachenko O.P. et al.* // *Molecules.* 2022. V. 27. P. 1065.
9. *Zeolites and Zeolite-like Materials* / Ed. by B.F. Sels, L.M. Kustov. 2016. P. 1–459.
10. *Tursunov O., Kustov L., Tilyabaev Z.* // *J. Petroleum Sci. Eng.* 2019. V. 180. P. 773.
11. *Tursunov O., Kustov L., and Kustov A.* // *Oil and Gas Sci. Technol.* 2017. V. 72 (5). P. 30.
12. *Tursunov O., Kustov L., and Tilyabaev Z.* // *J. Taiwan Inst. Chem. Engineers* 2017. V. 78. P. 416.
13. *Kurtz M.* // *Catal. Lett.* 2003. V. 86. P. 77.
14. *Saito M.* // *Catal. Surv. From Asia.* 2004. V. 8. P. 285.
15. *Ma J., Sun N.N., Zhang X.L. et al.* // *Catal. Today.* 2009. V. 148. P. 221.
16. *Wang W., Wang S., Ma X. et al.* // *Chem. Soc. Rev.* 2011. V. 40. P. 3703.
17. *Jiang Y.* // *J. CO₂ Util.* 2018. V. 26. P. 642.
18. *Dasireddy V.D.B.C., Likoza B.* // *Ren. En.* 2019. V. 140. P. 452.
19. *Meunier N., Chauvy R., Mouhoubi S. et al.* // *Ren. En.* 2020. V. 146. P. 1192.
20. *Fang X., Xi Y., Jia H. et al.* // *J. Ind. Eng. Chem.* 2020. V. 88. P. 268.
21. *Kropp T., Paier J., Sauer J.* // *J. Catal.* 2017. V. 352. P. 382.
22. *Gribovskii A., Ovchinnikova E., Vernikovskaya N. et al.* // *Chem. Eng. J.* 2017. V. 308. P. 135.
23. *Losch P., Pinar A.B., Willinger M.G. et al.* // *J. Catal.* 2017. V. 345. P. 11.
24. *Wang X., Li R., Bakhtiar S. ul H. et al.* // *Catal. Commun.* 2018. V. 108. P. 64.
25. *Niu X., Gao J., Wang K. et al.* // *Fuel Process Technol.* 2017. V. 157. P. 99.
26. *Yang L., Liu Z., Liu Z. et al.* // *Chin. J. Catal.* 2017. V. 38 (4). P. 683.
27. *Pirola C., Galli F., Bianchi C.L. et al.* // *En. Fuels.* 2014. V. 28 (8). P. 5236.
28. *Boffito D.C., Galli F., Martinez P.R. et al.* // *Chem. Eng. Trans.* 2014. V. 43. P. 427.
29. *Sun Q.* // *J. Catal.* 1997. V. 167. P. 92.
30. *Mierczynski P.* // *Catal. Today.* 2011. V. 176. P. 21.
31. *Bogdan V.I., Kustov L.M.* // *Mendeleev Commun.* 2015. V. 25. P. 446.
32. *Ren H.* // *J. Ind. Eng. Chem.* 2015. V. 28. P. 261.
33. *Bukhtiyarova M.* // *Catal. Lett.* 2017. V. 147. P. 416.
34. *Zhang C.* // *J. CO₂ Util.* 2017. V. 17. P. 263.
35. *Sloczynski J., Grabowski R., Kozłowska A. et al.* // *Appl. Catal. A.* 2004. V. 278. P. 11.
36. *Evdokimenko N.D., Kim K.O., Kapustin G.I. et al.* // *Catal. Ind.* 2018. V. 10. P. 288.
37. *Kim K.O., Evdokimenko N.D., Pribytkov P.V. et al.* // *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2021. V. 95. P. 2422.