

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ПЕРЕРАБОТКИ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ (ОБЗОР)

© 2022 г. К. И. Дементьев^{1,*}, О. С. Дементьева¹, М. И. Иванцов¹, М. В. Куликова¹, М. В. Магомедова¹, А. Л. Максимов¹, А. С. Лядов¹, А. В. Старожицкая¹, М. В. Чудакова¹

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

*E-mail: kdementev@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 28 февраля 2022 г.

После доработки 31 марта 2022 г.

Принята к публикации 1 апреля 2022 г.

В обзоре проведен анализ современной научно-технической литературы, посвященной методам химической переработки диоксида углерода с применением гетерогенных катализаторов. Рассмотрены основные направления использования диоксида углерода: исчерпывающее гидрирование; синтез углеводородов, в том числе легких олефинов; синтез оксигенатов; получение циклических карбонатов. Выделены основные подходы к дизайну катализаторов конверсии CO₂, сформулированы приоритетные направления декарбонизации с применением гетерогенно-каталитических реакций.

Ключевые слова: декарбонизация, переработка диоксида углерода, гетерогенный катализ, органические карбонаты, углеводороды, оксигенаты

DOI: 10.31857/S0028242122030017, **EDN:** IDNRVL

ВВЕДЕНИЕ

Техногенный углекислый газ (CO₂) – одна из главных причин климатических изменений и основной компонент парниковых газов. По разным оценкам вклад CO₂ в общий парниковый эффект составляет около 60% [1]. В настоящее время рассматриваются различные пути снижения выброса в атмосферу парниковых газов. Чтобы минимизировать влияние CO₂ на изменение климата и восстановить природный баланс, предлагается принять следующие решения [2, 3]: разработка энергетических стратегий, значительно сокращающих выбросы диоксида углерода и полное выведение CO₂ из общего баланса выбросов. Если первый подход в настоящее время реализуется путем введения дополнительных налогов на выбросы сверх нормы, повышения топливных налогов и стимуляции перехода на безуглеродное топливо, то второе направление требует разработки методов и подходов для улавливания образующегося в результате сжигания углеводородов диоксида углерода и его

консервации или переработки. Последний подход может быть реализован путем организации геологических хранилищ этого газа или его химической переработки с получением продуктов с высокой добавленной стоимостью, в процессе которой происходит утилизация кислорода из CO₂ в нейтральные для окружающей среды соединения – воду, молекулярный кислород, оксигенаты. Эти способы требуют создания эффективных технологий, разработка которых активно ведется с начала 2000 гг. и носит название процессов CCUS: улавливание и хранение углерода (CCS) и улавливание и использование углерода (CCU) [4]. Если аккумуляция и консервация диоксида углерода сопряжены с проблемами безопасности на этапах транспортировки и хранения, то его переработка гораздо более перспективна. В частности, при реализации технологий CCU углерод из CO₂ может быть превращен в полезные химические соединения различной направленности (карбонаты, цианаты, углеводороды, метанол, диметилловый эфир), что наряду со снижением вы-

бросов парникового газа позволит получить дополнительный доход. При этом подход ССУ исключает возможность утечки CO_2 , опасность которой существует при его хранении [5].

В основе переработки CO_2 лежит процесс каталитического гидрирования, промышленная реализация которого сопряжена с проблемами отсутствия дешевых источников водорода и невысокими селективностями по целевым продуктам синтеза. В зависимости от типа каталитической системы и условий осуществления процессы гидрирование CO_2 можно разделить на три основных категории: получение углеводородов (метан, жидкие углеводороды и олефины); производство оксигенатов (метанол, спирты C_{2+} , диметиловый эфир, органические карбонаты, карбоновые кислоты); конверсия диоксида углерода в монооксид (компонент синтез-газа) [6, 7].

СИНТЕЗ УГЛЕВОДОРОДОВ

Получение метана

Гидрирование до метана является одним из важнейших направлений переработки углекислого газа. «Географически» интерес к этому процессу преимущественно сосредоточен в Японии и Китае, где утилизация углекислого газа особенно актуальна. Производство углеводородов из диоксида углерода можно рассматривать как наиболее осуществимый и удобный способ хранения больших объемов энергии, получаемой из возобновляемых источников. В связи с этим значительное внимание привлекает так называемая концепция «превращения энергии в газ» (PtG). Так, в Копенгагене с 2016 г. успешно реализуется коммерческий проект PtG мощностью 1.0 МВт с использованием в качестве сырья CO_2 , получаемого в ходе производства биоэтанола, и водорода, производимого методом электролиза за счет возобновляемых источников энергии [8]. Кроме того, с 2009 по 2013 гг. в Германии было реализовано пять проектов по метанированию CO_2 на пилотных установках или в промышленных масштабах с мощностью от 25 до 6300 кВт [9]. Национальное управление по авиации и исследованию космического пространства (НАСА, США) проводит исследования по применению этой реакции в пилотируемой кос-

мической колонизации Марса для преобразования CO_2 , являющегося основным компонентом атмосферы планеты, в метан и воду для получения топлива и обслуживания систем жизнеобеспечения космонавтов [10, 11].

О метанировании CO_2 впервые сообщил французский химик Поль Сабатье в 1902 г. Эта реакция является экзотермической и протекает с высокой равновесной конверсией в диапазоне температур 25–400°C и атмосферном давлении в присутствии никелевого катализатора:



Процесс получения метана из диоксида углерода может быть осуществлен практически со 100%-ой селективностью при применении соответствующих катализаторов.

Гидрирование диоксида углерода до CH_4 осуществляют в присутствии каталитических систем на основе различных металлов, но наиболее распространенными все же являются никельсодержащие, проявляющие наибольшую активность среди прочих контактов [5, 12–29]. Кроме того, перспективны катализаторы на основе магния [22], рутения [23, 30], церия [26], железа, кобальта и меди [30, 31].

Исследование влияния параметров осуществления процесса гидрирования CO_2 на свойства Ni-содержащих систем, проведенное в работе [32], показывает, что максимальный выход метана и максимальная конверсия диоксида углерода достигаются при температуре осуществления процесса около 360°C для газа с соотношением $\text{H}_2:\text{CO}_2 = 4:1$ и объемной скорости реагентов $3000 \text{ мл}\cdot\text{ч}^{-1}\cdot\text{г}_{\text{кат}}^{-1}$. Авторами также установлено, что с повышением содержания активного металла активность Ni– Al_2O_3 -катализаторов проходит через максимум при его концентрации 10 мас. %: при конверсии CO_2 , равной 72–83%, селективность по метану составляла 96–98%. Данный эффект объясняется первоначальным увеличением количества активных центров и склонностью никеля к агрегации при более высоком содержании в составе каталитической системы [32, 33]. При варьировании соотношения $\text{H}_2:\text{CO}_2$ в диапазоне от 2:1 до 4:1 конверсия диоксида углерода и селективность катализатора по метану существенно увеличиваются: от 29 до 72 мол. % и от 89 до 96% соответственно; однако дальнейшее

повышение содержания водорода приводило к резкому снижению степени превращения CO_2 и выхода целевого продукта [32].

В работе [34] проведен обзор каталитических свойств никелевых систем, приготовленных различными методами, и показана возможность достижения 100%-ной селективности по метану при конверсии диоксида углерода 74–100%; при этом некоторые никелевые системы сохраняют высокую активность в течение 100 ч. Наибольшее влияние на активность и стабильность контактов оказывает влияние дисперсность металла и устойчивость каталитической поверхности к изменению структуры в ходе осуществления реакции [34–39].

Однако, несмотря на распространенность и удовлетворительные каталитические характеристики никельсодержащих катализаторов, они обладают рядом недостатков: склонностью к дезактивации из-за спекания частиц Ni, коксования и отравления серой [34, 40]. Большинство исследований в настоящее время направлено на разработку способов улучшения их наиболее важных свойств – дисперсности активного металла, величины удельной поверхности активной фазы и стабильности каталитической системы. Метод приготовления катализаторов для процесса метанирования диоксида углерода является одним из ключевых факторов, определяющих их каталитическую активность [34, 41, 42]. Для формирования катализаторов метанирования наиболее часто используют классический метод пропитки носителя прекурсорами [5, 12–18, 25–29, 43]. Несмотря на распространенность и простоту метода приготовления катализаторов путем пропитки носителя растворами прекурсоров активных металлов, одним из способов повышения активности и селективности контактов является подбор новых типов носителей и их комбинаций (Al_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 , ZrO_2 и CeO_2). Кроме того, активно изучаются новые типы каталитических систем, такие как структурированные катализаторы и контакты на основе металлоорганических каркасов (MOF). Например, в [14] рассматривается Ni-содержащий катализатор, нанесенный на наностержни CeO_2 или октаэдрический церий, а авторами [15] изучены Ni-содержащие катализаторы на основе кордиерита. Применение таких типов высокоструктурированных материалов позволяет значительно улучшить дисперсность активного

металла за счет их специфических свойств: повышенное взаимодействие никеля с носителем предотвращает его агломерацию в процессе гидрирования диоксида углерода, что положительно влияет как на активность катализатора, так и его стабильность. Например, структурирование промышленного октаэдрического оксида церия [14] позволило при сохранении высокой селективности по метану (95–99%) увеличить скорость реакции от 4 до 5.5 – 6.2 ммоль CO_2 $\text{мин}^{-1} \cdot \text{г}_{\text{Ni}}^{-1}$ при 30 $\text{л} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{г}_{\text{кат}}^{-1}$ и 300°C. При этом даже после 90 часов работы в нестабильных условиях дезактивация систем на основе модифицированного CeO_2 была незначительной, тогда как катализатор на основе промышленного носителя начинал терять свою активность уже через 15 ч.

В ряде работ сообщается о возможности применения в реакции получения метана из диоксида углерода кобальт- и железосодержащих контактов [8, 44–48]. Однако, хотя Co и проявляет высокую активность в реакции метанирования среди металлов VIII группы [44–47], в его присутствии скорость реакции водяного газа довольно мала, в связи с чем его обычно используют только в качестве добавки к никелевым катализаторам. Тем не менее, в работе [46] была показана возможность осуществления процесса при условиях $\text{H}_2/\text{CO}_2 = 4/1$, $\text{GHSV} = 3600 \text{ мл} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$, $p = 3 \text{ МПа}$, $T = 400^\circ\text{C}$ со степенью превращения диоксида углерода 92.5%; при этом селективность по метану составляла практически 100%. В другой работе [48] сообщается о превращении диоксида углерода на мезопористых Co-катализаторах, для которых селективность процесса по метану достигала 100% при конверсии сырья около 50%. В присутствии железосодержащих систем, которые, напротив, проявляют повышенную активность в реакции водяного газа [8, 44], достигается довольно низкая селективность по метану, поскольку данные катализаторы проявляют повышенную склонность к образованию углеводородов с более длинной цепью. В [32] показано, что для систем, содержащих 10% активного металла (Ni, Fe, Co, Mo), нанесенного на Al_2O_3 , активность катализаторов в оптимизированных условиях снижалась в порядке $\text{Ni} > \text{Co} > \text{Fe} > \text{Mo}$. Ni- и Co-катализаторы показали самую высокую конверсию диоксида углерода (72.1 и 50.3 мол. % при селективности по метану 96.1 и 81.1%, соот-

ветственно), тогда как в присутствии Fe- и Mo-контактов степень превращения сырья не превышала 10%.

Наряду с термокаталитическим процессом гидрирования диоксида углерода и водорода в метан в настоящее время приобретают нетрадиционные способы конверсии данных смесей, такие, как метанирование CO_2 в мембранных и плазмохимических реакторах, а также фотокаталитическое гидрирование диоксида углерода. Преимуществами таких подходов являются интенсификация процесса за счет удаления одного из продуктов реакции, активации реакции без внешнего нагрева и уменьшении энергетически расходов на осуществление процесса. Наиболее полно данные варианты осуществления процесса рассмотрены в работах [40, 49–52]. Отличительной особенностью мембранных вариантов осуществления процесса является возможность отвода продукта превращения из зоны реакции, что сдвигает равновесие в сторону продуктов в соответствии с принципом Ле-Шателье.

Поскольку молекула CO_2 отличается высокой стабильностью и даже в каталитическом процессе ее гидрирования необходима высокая температура, технология конверсии с помощью нетепловой плазмы (NTP) привлекает все большее внимание и рассматривается как многообещающая стратегия гидрирования CO_2 в мягких условиях [53–55]. В настоящее время исследуются различные типы плазменных реакторов – реактор СВЧ-разряда; реактор с диэлектрическими барьерными разрядами (ДБР); реактор со скользящими дугowymi разрядами; реактор с тлеющим разрядом. Среди них для конверсии CO_2 наиболее широко используются и исследуются реакторы ДБР – из-за их простоты в эксплуатации и низкой стоимости [56–58]. Кроме того, такие системы позволяют достигать при низких температурах (25–150°C) конверсий, близких к 80%, селективности по метану почти 100% [58]. Такие показатели при 150°C в условиях плазмы аналогичны характеристикам, полученным в термокаталитическом процессе при 320°C.

Получение жидких углеводородов

Исследования в области получения синтетических топлив из диоксида углерода были начаты еще в 70-х гг. прошлого столетия после публикаций М. Стейнбергом

с коллегами результатов работ по получению метанола из смесей H_2 и CO_2 [59]. Интерес к данному процессу в конце 80–90-х гг. прошлого века угас в первую очередь из-за его экономической нецелесообразности. Однако, начиная с середины 2000-х актуальность разработки технологии утилизация диоксида углерода в ценные продукты значительно возросла [60, 61]. Огромный интерес к данной тематике в настоящее время проявляют страны центральной Европы и США [62, 63]. Большое значение изучению процесса конверсии CO_2 в жидкие синтетические углеводороды уделяют китайские авторы, при этом во всех работах отмечается перспективность таких исследований. Основное внимание сосредоточено на одностадийном получении углеводородов с использованием бифункциональных катализаторов. В зависимости от природы активных центров реализуется один из двух механизмов превращения CO_2 в углеводороды [64–66]. Согласно первому механизму, первоначально протекает обратная реакция водяного газа с превращением CO_2 в монооксид углерода, затем происходит гидрирование CO в углеводороды. Вторым вероятным механизмом является образование метанола из CO_2 с последующим его превращением в углеводороды – преимущественно олефины. Так, авторами [64] проведен масштабный скрининг активности железо- и кобальтсодержащих каталитических систем с добавками различных промоторов, проявляющих активность в реакциях гидрирования CO_2 и показано, что первый механизм реализуется в присутствии биметаллических контактов, тогда как для конверсии диоксида углерода в углеводороды через стадию образования метанола необходимо наличие в составе катализатора цеолитной составляющей.

Еще один интересный механизм обсуждается в работе [65], авторами которой изучены оригинальные Co–Mn-катализаторы гидрирования CO_2 при реализации процесса в реакторе периодического действия при температуре 200°C и давлении 8 МПа. Селективность по углеводородам C_5 – C_{26} , в основном представленных *n*-парафинами, достигала 53.2 мол. %. Отличительная особенность протекающего процесса – отсутствие в продуктах реакции CO . Методом меченых атомов и ИК-Фурье спектроскопии *in situ* было установлено, что в присутствии описанных катализаторов конверсия

диоксида углерода в углеводороды протекает прямым гидрированием CO_2 без промежуточного образования CO : адсорбирующийся на поверхности катализатора CO_2 постепенно восстанавливается до фрагментов CH_2/CH_3 через промежуточные интермедиаты $\text{CO}_2^{\delta-}$, HCOO^- , $-\text{CH}_2\text{OH}$ и/или CH_3O^- .

В работе [63] представлены результаты исследования свойств Fe-систем для гидрирования CO_2 в реакторе со стационарным слоем и проведено масштабирование процесса до промышленного прототипа – модульного реактора с неподвижным слоем катализатора. Пилотные тесты были проведены при различных скоростях подачи исходного сырья в реактор и варьировании условий рециркуляции. Авторами показана возможность увеличения конверсии CO_2 от 26 до 66% за счет организации рецикла при незначительном увеличении селективности по метану с 6 до 9%. Селективность по углеводородам C_{2+} при этом возрастала от 48 до 78%, а отношение олефин/парафин не изменялось и было равно 4.

В работе [66] показана возможность конверсии CO_2 в углеводороды бензиновой фракции ($\text{C}_5\text{--C}_{11}$) с селективностью до 78% в присутствии высокоэффективных стабильных каталитических систем состава $\text{Na-Fe}_3\text{O}_4/\text{HZSM-5}$ с тремя типами активных центров (условия реакции: 320°C , 3 МПа). Активные центры контактов представлены двумя фазами железа (Fe_3O_4 и Fe_5C_2) и кислотными центрами цеолита, которые, находясь в непосредственной близости друг к другу и частично взаимодействуя между собой, обеспечивают синергетический эффект в последовательном превращении CO_2 в жидкие углеводороды. Конверсию исходного сырья в присутствии предлагаемых систем и распределение продуктов реакции можно контролировать варьированием состава синтез-газа: так, увеличение соотношения H_2/CO_2 приводит к повышению степени превращения диоксида углерода, тогда как уменьшение содержания водорода в составе реакционной смеси способствует подавлению метанообразования и увеличению производительности системы по бензиновой фракции углеводородов. Смеси углеводородов $\text{C}_5\text{--C}_{11}$, получаемые в присутствии изученных систем, состояли из *n*- и *изо*-алканов, ароматических соединений, нафтенов и небольшого количества олефинов. Уменьшение соотношения Si/Al в цеолите HZSM-5 от 300 до

27 способствовало повышению содержания ароматических углеводородов в продуктах реакции от 40 до 61% с одновременным уменьшением доли олефинов от 12 до 2% вследствие интенсификации реакций переноса водорода.

Создание эффективного контакта с активными центрами нескольких типов обсуждается также в работе [67]. Предложены биметаллические системы, сформированные комбинированным методом осаждения и пропитки и сочетающие Fe- и Co-содержащие активные центры. Синергия этих металлов дает возможность гидрировать CO_2 в углеводороды с высокой (до 87% по продуктам C_{2+}) селективностью: введение металлического кобальта, по мнению авторов, увеличивает адсорбционную способность каталитической системы в отношении диоксида углерода и способствует карбидизации железосодержащей фазы. В результате происходит как интенсификация обратной реакции водяного газа, так реакции образования C–C-связей, протекающей на карбидной фазе железа. Кроме бифункционального катализатора авторами разработано схемное решение для осуществления процесса в двухступенчатой реакторной системе. Такая схема предотвращает накопление воды в реакционной зоне, в результате чего конверсия CO_2 может достигать 70% при селективности катализатора по жидким углеводородам около 52%.

Стоит отметить, что активные в реакции превращения CO_2 биметаллические системы на основе железа могут быть сформированы при введении в состав катализатора в качестве второго компонента не только кобальта, но и меди, марганца, добавок щелочных и благородных металлов, а также структурных промоторов – оксидов алюминия, церия и кремния [64, 68]. Например, при добавлении меди и калия к железосодержащему катализатору интенсифицируется формирование металлической и/или карбидной фазы железа, на которой происходит рост цепи в процессе формирования жидких углеводородов из CO , образующегося по обратной реакции водяного газа [68]. Расчеты электронной структуры показали, что в присутствии сплава Fe–Cu на каталитической поверхности гидрирование CO_2 усиливается вне зависимости от пути реакции. Согласно проведенным авторами расчетам, роль K как промотора заключается в увеличении энергии C–C-связи и уменьшении энергии

связи С–Н. Такая модификация поверхности, вероятно, увеличивает поверхностную плотность углерода и объясняет высокую селективность изученных контактов по углеводородам с длинной цепью. В результате каталитических исследований Fe–Cu-систем было показано, что введение калия в состав Fe–Cu-катализатора приводило к повышению селективности по углеводородам C_{5+} до 50.7%, что в восемь раз превышало значение, полученное на образце без добавки (6.4%). Одновременно с этим наблюдали увеличение содержания олефинов во фракции углеводородов C_2 – C_4 от 10.3 до 72.7%. Таким образом, К играет ключевую роль в стимулировании роста углеводородной цепи путем подавления гидрирования углеродных фрагментов, образующихся при гидрировании оксида углерода.

В [69] рассмотрен ряд оригинальных подходов по совмещению процесса получения метанола из CO_2 и процесса получения углеводородов. Два реактора, соединенных последовательно, были использованы для гидрирования CO_2 до метанола и алифатических углеводородов путем объединения процессов синтеза метанола и обратной реакции водяного газа в присутствии медных катализаторов и синтеза Фишера–Тропша на Co– TiO_2 -системах. Ранее было показано, что совместная подача даже небольших количеств CO с исходной смесью H_2/CO_2 может значительно изменить селективность процесса Фишера–Тропша. Отходящие газы синтеза метанола, содержащие смесь оксидов углерода, подавали в реактор синтеза Фишера–Тропша. В результате такого схемного решения общая конверсия CO_2 существенно увеличивалась, однако наблюдалось повышение выхода метана и уменьшение показателя ШФ-а (вероятности роста углеводородной цепи) для жидких углеводородов [70]. В ходе исследования комбинированной схемы конверсии диоксида углерода были достигнуты следующие показатели процесса: при степени превращения CO_2 , равной 36%, селективность по метану составила 43%, а по смеси метанола и углеводородов C_{5+} – 45%.

В последнее время большое внимание уделяется не только повышению эффективности каталитических систем для конверсии CO_2 , но и созданию новых подходов к осуществлению этого процесса [70]. В частности, один из таких подходов основан на разработке нового фотоэлектрокаталитического реактора, реализующего газофазное гидрирование.

В данной работе в целом представлен крайне оригинальный подход к осуществлению превращения CO_2 – так называемый природоподобный процесс. Цель состоит в том, чтобы создать своего рода «искусственный лист» – фотохимический реактор, который мог бы аккумулировать солнечную энергию, как это делается в природных условиях, путем прямого улавливания и конвертации CO_2 в топливо. По мнению авторов, такой тип реактора существенно отличается от традиционных для современной промышленности реакторов в положительном отношении. Работа в газовой фазе в условиях отсутствия растворителя имеет много преимуществ (легкое извлечение продуктов, отсутствие проблем с растворимостью CO_2 и т.д.). Авторы утверждают, что в этом случае реализуется иной механизм сорбции и превращения CO_2 с получением более длинноцепочечных продуктов.

Получение олефинов

Отдельный практический интерес представляет селективное получение легких олефинов – этилена и пропилена – из диоксида углерода. Такой подход позволит реализовать стратегию снижения зависимости от ископаемого сырья также в газо- и нефтехимической промышленности. Несмотря на общие черты с классическим синтезом Фишера–Тропша, катализаторы синтеза олефинов из оксида углерода имеют некоторые особенности.

В работе [31] исследованы каталитические свойства в синтезе олефинов из CO_2 и H_2 систем состава Fe–M/K– Al_2O_3 (M – Cu, Zn, V, Co, Mn), приготовленных методом пропитки. Конверсию исходного газа проводили на предварительно активированных в токе водорода катализаторах при температуре 320°C и давлении 2.0 МПа. Степень превращения исходного диоксида углерода в присутствии изученных контактов достигала 40% при селективности образования углеводородных продуктов 80–90%; при этом соотношение олефин/парафин в зависимости от состава каталитической системы варьировалось в диапазоне 5.4–7.4. Авторами показано, что введение в состав каталитической системы в качестве второго компонента Mn приводило к увеличению соотношения олефин/парафин, но отрицательно сказывалось на активности катализатора – конверсия CO_2 в присутствии

данной добавки уменьшалась на 15%. Добавка кобальта, напротив, способствовала повышению степени превращения CO_2 с одновременным увеличением суммарного выхода легких олефинов, тогда как Cu , Zn и V не оказывали значительного влияния на конверсию сырья, однако повышали гидрирующую способность каталитической системы.

В работе [43] изучены железо-марганцевые системы, промотированные калием, полученные методом пропитки углеродных нанотрубок. Активацию контактов так же проводили в токе водорода, конверсию смеси CO_2 и H_2 осуществляли при 2.0 МПа и 360°C. Конверсия CO_2 для всех Fe-катализаторов на основе нанотрубок составляла 30–35%. В работе также изучено влияние добавки К на селективность катализатора по непредельным углеводородам и спиртам. Так, на образце, полученном пропиткой углеродных нанотрубок нитратом железа без введения калия, в продуктах реакции наблюдался главным образом метан. Введение калия в состав контакта привело к значительному изменению селективности каталитической системы: наблюдалось образование газообразных олефинов $\text{C}_3\text{--C}_4$ (35–45%) и этилена (15–20%). Добавка калия также оказывала влияние на состав жидких продуктов синтеза: наряду с олефинами происходило образование небольшого количества этанола. При работе с данным типом каталитических систем авторы зафиксировали интересный факт: в присутствии добавок калия наблюдалось устойчивое образование 1-бутена.

Формирование каталитических систем для конверсии диоксида углерода и водорода в жидкие углеводороды также производится методом осаждения. В [71] проведен скрининг активности осажденных систем следующего состава: $10\text{Fe}\cdot 0.8\text{K}$; $10\text{Fe}\cdot 2.4\text{K}$; $10\text{Fe}\cdot 4.8\text{K}$; $10\text{Fe}\cdot 0.8\text{K}\cdot 0.53\text{Co}$; $10\text{Fe}\cdot 0.8\text{K}\cdot 1.11\text{Co}$; $10\text{Fe}\cdot 0.8\text{K}\cdot 0.53\text{Ru}$. Предварительно активированные в токе водорода контакты были изучены в синтезе углеводородов из CO_2 и H_2 при температуре 300°C и давлении 2.5 МПа. Авторами проведено сравнение активности осажденных катализаторов и систем, полученных методом пропитки (в качестве носителя использовали SiC). Установлено, что катализаторы, приготовленные методом пропитки, проявили гораздо меньшую активность в реакции конверсии диоксида углерода и водорода, чем катализаторы, приготовленные осаждением. В присут-

ствии Fe–K–Co-катализаторов, нанесенных на SiC , конверсия диоксида углерода не превышала 30.3%, в то время как на осажденных железокобальтовых контактах с добавкой калия этот показатель достигал 55–57%. Жидкие продукты синтеза, полученные на осажденных и нанесенных катализаторах, представляли собой углеводороды C_{5+} , обогащенные олефинами; в газообразных продуктах синтеза содержание непредельных углеводородов $\text{C}_2\text{--C}_4$ составляло 70–76%.

Интересные подходы к синтезу углеводородов из CO_2 и H_2 описаны в работе, посвященной промотированным калием железо-цинковым катализаторам, полученным различными методами: соосаждением, сольвотермическим и гидротермальным методами [72]. Авторами показано существенное влияние метода приготовления катализаторов на селективность процесса конверсии диоксида углерода и водорода по ненасыщенным углеводородам. Процесс осуществляли при 320°C под давлением 2.0 МПа. Все образцы катализаторов проявили высокую активность и селективность по олефинам: при степени превращения CO_2 46–55% и селективности по углеводородам около 90% отношение олефин/парафин в продуктах реакции составляло 6.2–6.8. При этом катализатор, приготовленный гидротермальным методом, проявлял повышенную селективность по углеводородам C_{5+} , тогда как в присутствии системы, полученной соосаждением, содержание олефинов $\text{C}_2\text{--C}_4$ достигало 57% от общего количества полученных углеводородов. Авторы объясняют полученный эффект влиянием метода приготовления на содержание фазы ZnO на поверхности катализатора: при увеличении соотношения Fe/Zn склонность системы к производству низкомолекулярных продуктов возрастает.

Нестандартный метод для приготовления катализаторов конверсии CO_2 описан в статье [73]: методом искрового плазменного спекания углеродных нанотрубок (УНТ), декорированных наночастицами оксида железа, синтезирован новый тип катализаторов гидрирования CO_2 в углеводороды. В результате были получены инкапсулированные углеродом нанокристаллы железа, внедренные в плотный каркас УНТ. Активность этих сложных каталитических систем была сопоставлена с показателями пропиточных катализаторов аналогичного состава, в качестве носителя для которых

использовали углеродные нанотрубки. Спеченные катализаторы были испытаны без предварительного восстановления в реакции гидрирования CO_2 в сверхкритических условиях (350°C , 8.5 МПа) и показали высокую удельную активность $(5.4\text{--}12.2)\cdot 10^{-5}$ моль $_{\text{CO}_2}/\text{г}_{\text{Fe}}\cdot\text{с}$ и селективность по углеводородам C_{2+} , равную 40–50 мол. %. Активность катализатора сравнения, полученного методом пропитки, без предварительной активации была незначительна и составляла $1.7\cdot 10^{-5}$ моль $_{\text{CO}_2}/\text{г}_{\text{Fe}}\cdot\text{с}$. Предварительно восстановленный образец проявил активность, сопоставимую со спеченными катализаторами – $11.2\cdot 10^{-5}$ моль $_{\text{CO}_2}/\text{г}_{\text{Fe}}\cdot\text{с}$, однако демонстрировал наибольшую селективность по метану и наименьшую – по углеводородам C_{5+} (36 и 9 мол. % соответственно). Высокую эффективность катализаторов, полученных методом спекания, авторы объясняют стабилизацией металлических наночастиц углеродными оболочками и повышенной плотностью носителя УНТ, что приводит к высокой степени взаимодействия металл–носитель и усилению карбидизации железосодержащей фазы катализатора и, как следствие, повышению ее активности в реакции гидрирования CO .

Целый спектр работ в области конверсии диоксида углерода и водорода в олефиновые углеводороды посвящен катализаторам с цеолитным компонентом. В частности, была синтезирована серия нанесенных Fe/Co-катализаторов, промотированных K, Ce или La с цеолитом типа Y, используемым в качестве носителя [74], для гидрирования CO_2 до линейных α -олефинов (ЛАО). Показано, что метод ионного обмена и используемые гетероатомы оказывают влияние на кислотно-основные свойства исходного катализатора и последующее формирование активного карбида железа (Fe_5C_2), что, в свою очередь, определяет активность формируемых систем в реакции превращения смесей H_2 и CO_2 в ЛАО. На биметаллическом катализаторе Fe/Co–Y с добавкой калия в качестве промотора были достигнуты следующие показатели синтеза: при конверсии CO_2 25.9% селективность по олефинам составляла 71%, а доля ЛАО в составе ненасыщенных углеводородов была равна 78%. Введение Ce или La в состав цеолита приводило к увеличению количества его сильных кислотных центров и негативно сказывалось на активности Fe/Co-ката-

лизатора: степень превращения сырья и селективность по олефинам снижалась до 8 и 3–6%, а селективность по метану увеличивалась до 78–86%.

Авторами [75] были изучены композиты, сформированные на основе цеолитов H-RUB-13, синтезированных гидротермальным методом из смеси $100\text{SiO}_2 : 1.0\text{H}_3\text{BO}_3 : x\text{Al}_2\text{O}_3 : 10\text{Na}_2\text{O} : 50$ Пентаметилпиперидин : 200 Этилендиамин : 1000 H_2O ($x = 1.0, 0.5, 0.25$ и 0.167), и твердых растворов $\text{Zn}_{0.5}\text{Ce}_{0.2}\text{Zr}_{1.8}\text{O}_4$, приготовленных золь–гель методом. В присутствии каталитической системы, состоящей из твердого раствора $\text{Zn}_{0.5}\text{Ce}_{0.2}\text{Zr}_{1.8}\text{O}_4$ и цеолита, при температуре 350°C и 3.5 МПа конверсия CO_2 составляла 30%, а селективность по олефинам $\text{C}_2\text{--C}_4$ достигала 73%. Отличительной особенностью контакта являлась его высокая селективность по пропену и бутену – их доля в составе газообразных олефинов достигала 90%. Авторы считают, что специфическая структура контактов позволяет реализовать процесс синтеза олефинов через стадию образования метанола. Результаты ИК-Фурье-спектроскопии, РФС, ^{13}C ЯМР и DFT (теория функционала плотности)-расчетов позволили установить, что метанол, быстро образующийся в твердом растворе $\text{Zn}_{0.5}\text{Ce}_{0.2}\text{Zr}_{1.8}\text{O}_4$ по формиат-метоксильному механизму, на H-RUB-13 превращается в алкены, тогда как образование CO по обратной реакции водяного газа существенно подавляется. Выход пропена и бутена при этом зависит от количества, силы и распределения кислотных центров в H-RUB-13: с увеличением отношения Si/Al в каркасе цеолита интенсивность реакции превращения метанола в олефины возрастает.

В работе [76] описаны бифункциональные цеолитсодержащие каталитические системы прямого гидрирования CO_2 в легкие олефины на основе SAPO-34, содержащие оксиды индия и циркония. Установлено, что именно циркониевый компонент в составе контактов играет решающую роль в определении физико-химических и каталитических свойств бифункциональных катализаторов. Расчеты по теории функционала плотности показали, что включение определенного количества циркония может создать больше кислородных вакансий, стабилизировать промежуточные соединения при гидрировании CO_2 и предотвратить спекание активных наночастиц, что приводит к значительному повышению каталитической активности и

селективности системы по углеводородам при относительно высокой температуре реакции (380°C). Авторы считают, что данные системы обеспечивают протекание реакции гидрирования диоксида углерода в олефины через стадию образования метанола, а кислородные вакансии на поверхности оксида индия являются активными центрами гидрирования CO₂ до метанола. В присутствии In–Zr–SAPO-34-катализаторов степень превращения диоксида углерода составляла 23–26%, а селективность по углеводородам не превышала 36%. Отличительной особенностью изученных систем являлась их низкая активность в реакции метанирования – не более 3% от общего количества углеводородов – и высокая селективность по олефинам C₂–C₄, которая достигала 80.5%.

Применение гидротермального метода синтеза CoFe₂O₄ и Na–CoFe₂O₄-катализаторов прямой конверсии диоксида углерода и водорода в олефины [77] позволяет сформировать высокодисперсные каталитической системы, в которых наличие близлежащих железных и кобальтовых центров помогает ингибировать образование метана и способствует повышению селективности контактов по углеводородам C₂₊, особенно низшим олефинам. Промотирование контакта натрием дополнительно способствует росту цепи и подавляет прямое гидрирование промежуточных ненасыщенных фрагментов (CH₂)_n, образующихся на железосодержащем активном центре каталитической поверхности. Так, конверсия диоксида углерода при 320°C и 3 МПа для CoFe₂O₄-катализатора составляла 56.7%, а селективность по метану и углеводородам – 32 и 65%, соответственно. Введение натрия в состав системы приводило к уменьшению степени превращения сырья до 42%, однако селективность по углеводородам C₂₊ возрастала до 70% с одновременным снижением селективности по метану до 20%. Добавка натрия также способствовала существенному увеличению производительности катализатора по газообразным олефинам: данный показатель возрастал от 0.49 до 2.88 мкмоль_{C₂–C₄}/г_{кат}·с. По мнению авторов, подобные каталитические системы имеют высокий потенциал для промышленного применения, поскольку они продемонстрировали превосходную стабильность в течение более, чем 100 часов эксплуатации.

В работе [78] изучено влияние добавки щелочного металла на активность катализаторов прямого гидрирования CO₂ в углеводороды, а также ее влияние на формирование активных фаз железа. Превращение смеси CO₂ и H₂ в данной работе осуществлялось в присутствии Fe₅C₂ и K-модифицированного Fe₅C₂ при 320°C и 3 МПа. На непромотированном карбиде железа при конверсии CO₂ 49.8% основными продуктами синтеза являлись алканы. При введении калия в состав каталитической системы селективность по непредельным газообразным углеводородам C₂–C₄ возрастала от 3.8 до 38%.

Превращение забалластированных смесей оксидов углерода на соосажденных катализаторах Fe–Cu–K изучено в [79]. Такие газообразные смеси (54%H₂/10%CO/29%CO₂/7%N₂) весьма типичны для состава синтез-газа, полученного окислительной/паровой конверсии биомассы. В работе проведено изучение возможности совместной адсорбции CO и CO₂ и проведен подбор каталитической системы для осуществления подобных превращений. Для увеличения каталитической активности Fe–Cu–K-катализатора в качестве структурных промоторов использовали диоксид кремния и оксид алюминия в различных комбинациях. Степень превращения CO при осуществлении процесса при 300°C и 2 МПа в присутствии изученных систем достигала 90%, тогда как конверсия CO₂ не превышала 25%. Содержание олефинов в составе газообразных и жидких углеводородов составляло ок. 90% и 81–82%, исключением являлся образец, промотированный одновременно оксидами алюминия и кремния: доля олефинов C₂–C₄ была равна 82%, а непредельных углеводородов C₅₊ – 77%. Интересной особенностью предложенных катализаторов являлась их низкая селективность по метану – 7–8 мол. %.

Для процессов гидрирования оксидов углерода перспективными представляются трехфазные сларри-реакторы, в которых успешно нивелируется ярко выраженный экзотермический эффект реакций за счет хорошего теплообмена, осуществляющегося в дисперсионной среде. В работе [80] проведено изучение активности контактов на основе железа (Fe–Cu–K–Al, размер зерна 45–75 мкм) в процессе гидрирования CO₂ в условиях трехфазного реактора с суспендированным катализатором.

Температуру осуществления процесса варьировали в диапазоне 230–300°C, давление – в пределах 1–2.5 МПа. В работе изучено влияние технологических параметров осуществления процесса – объемной и линейной скорости подачи сырьевого газа, скорости перемешивания суспензии, температуры и давления осуществления процесса, а также мольного соотношения H_2/CO_2 – на эффективность конверсии диоксида углерода. Сравнение каталитической активности Fe–Cu–K–Al-контакта при осуществлении процесса в сларри-системе и в реакторе со стационарным слоем катализатора при 300°C и 1 МПа показало, что суспендированный катализатор позволяет осуществлять процесс с несколько большей эффективностью. Так, конверсия CO_2 при таком режиме осуществления процесса достигала 39.4%, тогда как для реактора с фиксированным слоем этот показатель не превышал 35%, при этом селективность суспензии по метану была ниже и составляла 7.7% против 8.5%, зарегистрированной для трубчатого реактора. Содержание олефинов в составе углеводородов, полученных на катализаторе в обеих системах, было практически идентично и составляло 71.7–72.4%, однако осуществление процесса в сларри-реакторе приводило к сдвигу молекулярно-массового распределения в сторону образования длинноцепочечных углеводородов, и селективность по продуктам C_{5+} возрастала от 45 (стационарный слой) до 67%. Данный эффект достигается за счет высокой эффективности теплоотвода в сларри-системе, что устраняет локальные перегрев зерен катализатора и подавляет реакцию диспропорционирования CO.

Интересные работы по сравнению каталитической активности промотированных железосодержащих катализаторов в реакциях гидрирования CO и CO_2 в сларри-системе были проведены авторами [81]. Исследование Fe–Cu-контактов с добавками K, Rb, Cs, приготовленных методом осаждения, проводили в сларри-реакторе при температуре 270°C и 1.3 МПа на предварительно активированных в токе CO катализаторах (270°C, 24 ч, 0.1 МПа). Для всех образцов, кроме промотированного калием, регистрировали значительное снижение степени превращения сырья после 50 часов непрерывной эксплуатации: конверсия CO_2 уменьшалась от 20–27 до 13–17%. Данный эффект авторы объясняют накоплением углеродистых

отложений на поверхности катализатора, которое интенсифицируется с увеличением основности добавки. Для системы, промотированной калием, зарегистрировано наибольшее начальное значение селективности по метану – более 42%, которое в течение 240 ч эксплуатации равномерно снижалось до 25% за счет повышения селективности по углеводородам C_{5+} , селективность по углеводородам C_2 – C_4 при этом практически не изменялась и составляла 60%. Промотирование Rb и Cs позволило подавить метанообразование до 10–15%, однако из-за высокой начальной селективности по жидким углеводородам селективность по газам C_2 – C_4 не превышала 45%, возрастая до 55 и 68% через 200 ч для образцов с добавками Cs и Rb, соответственно. Максимальное зарегистрированное отношение олефин/парафин для фракции углеводородов C_1 – C_{25} возрастало в ряду: Fe–Cu–K (1.27) > Fe–Cu–Rb (1.92) > Fe–Cu–Cs (2.17) и снижалось с увеличением длительности оценки каталитической активности.

СИНТЕЗ ОКСИГЕНАТОВ

Синтез спиртов и диметилового эфира

Синтез метанола. Теоретические основы синтеза метанола методом гидрирования CO_2 в настоящее время достаточно подробно изучены и широко представлены в литературе.

Подходы к описанию кинетики реакции очень близки к процессу получения метанола из синтез-газа, реализованному в промышленности. Реакцию гидрирования CO_2 проводят при давлении 3.0–5.0 МПа, температуре 240–300°C [82, 83].

Современное состояние исследований в области гетерогенных катализаторов гидрирования CO_2 в метанол отражено в недавних обзорах [84–86]. Основная часть работ посвящена изучению активности принципиально новых каталитических систем, разрабатываемых для процесса, влияния условий синтеза Cu-содержащих прекурсоров на активность катализаторов, поиску эффективных носителей и промоторов, повышению стабильности работы Cu-содержащих катализаторов, исследованию возможностей регенерации дезактивированного катализатора.

Для исследования реакции используют катализаторы, которые по своему составу близки к промышленным катализаторам синтеза метанола. Наиболее часто в качестве основного активного гидрирующего компонента таких катализаторов используют медь (рис. 1), реже – палладий [87–89], золото [90, 91] или биметаллические сплавы типа Pd–Cu, Pd–Zn, Ni–Ga, Cu–Ag [92–95]. В качестве носителя для медьсодержащих катализаторов применяют Al_2O_3 или ZrO_2 , реже – оксиды Ce [96], Ga [97], Ti [98]. Использование оксида циркония в качестве носителя позволяет не только обеспечить стабильность работы катализатора в широком диапазоне температур, но и увеличить активность катализатора за счет формирования на границе раздела Cu/ ZrO_2 частиц меди с переходной степенью окисления $\text{Cu}^{\delta+}$ [99, 100]. Применение оксида графена или углеродных нанотрубок позволяет увеличить активность катализатора за счет увеличения количества активных центров благодаря развитой удельной поверхности [101–105].

В большинстве случаев для исследования реакции применяют катализаторы на основе CuO [82, 85]. Производительность по метанолу на медьсодержащих катализаторах при умеренных нагрузках и давлениях составляет 300–400 г/г_{кат}·ч. Согласно [106], их активность определяется удельной поверхностью металлической меди, а основной причиной снижения активности при отсутствии в сырье каталитических ядов является агломерация кристаллитов меди, вызванная подвижностью атомов меди при температуре осуществления реакции [107, 108]. Поэтому основным способом улучшения термической стабильности контактов является повышение дисперсности меди, для чего катализатор модифицируют ZnO, который выполняет функцию структурного промотера и повышает устойчивость катализатора к отравлению примесями сульфидов и хлоридов в смеси реагентов. Его введение способствует дополнительному образованию ионов меди с переходной степенью окисления $\text{Cu}^{\delta+}$. Помимо оксида цинка для улучшения стабильности применяют такие промотирующие агенты, как Zr, Ce, Al, Si, V, Ti, Ga, B, Cr [84, 109]. Сравнительные данные по различным катализаторам синтеза метанола из газа на основе H_2/CO_2 представлены в обзорах [85, 110].

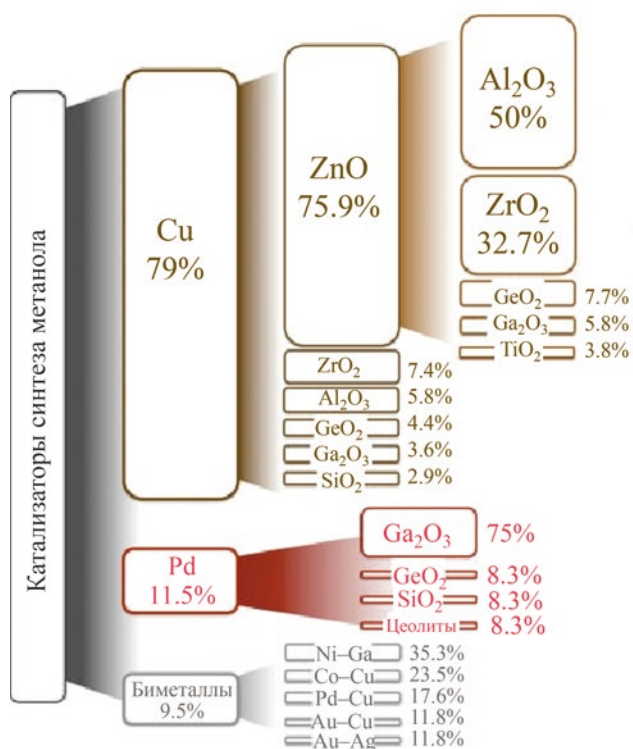


Рис. 1. Состав катализаторов синтеза метанола [82].

В качестве оксидов металлов, активирующих молекулу CO_2 , рассматриваются ZrO_2 [110], TiO_2 [111], CeO_2 [7], In_2O_3 [112–114], которые имеют поверхностные кислородные вакансии, действующие как каталитически активные центры для дополнительной адсорбции CO_2 . Так, например, для катализатора 10% $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ скорость синтеза метанола при 573 К составляет 0.465 г/г_{кат}·ч, что выше показателей Cu-содержащего катализатора в сопоставимых условиях [112, 113]. Вместе с тем, высокая стоимость оксида индия вызывают сомнения в практической реализации промышленной технологии изготовления катализаторов на его основе.

Введение Ga в Cu-содержащие катализаторы также приводит к увеличению селективности образования метанола на 7–10% [115, 116]. Однако, и в отношении галлия препятствием к его использованию является высокая стоимость в сравнении с медью. В то же время, использование оксидов, склонных к образованию кислородных вакансий в условиях гидрирования CO_2 до метанола, представляет безусловный научный интерес, поскольку

Таблица 1. Каталитическая активность би- и интерметаллических катализаторов

Катализаторы	$T, ^\circ\text{C}$	$P, \text{МПа}$	$\text{H}_2/\text{CO}_2, \text{мол.}$	Об. скорость, ч^{-1}	Конверсия $\text{CO}_2, \%$	Селективность по метанолу, $\%$	Производительность по метанолу, $\text{г/кг кат} \cdot \text{ч}$	Ссылка
Pd–Cu/SiO ₂	250	4.1	3	3600	6.6	34	35.7	[7]
Pd–Cu/SBA-15	250	4.1	3	3600	6.5	23	23	[7]
PdCuZnO/SiC	200	0.1	9	7500	–	80.9	–	[84]
PdZnAl	250	3.0	3	15000	0.6	60	–	[85]
NiGa/SiO ₂	200	0.1	3	6000	–	–	90–125	[7]
Ni _{3.5} In _{5.3} Al/SiO ₂	260	0.1	3	12000	3/8	2/3	–	[84]
Cu ₁₁ In ₉ –In ₂ O ₃	280	3.0	3	7500	11/4	80/5	196	[85]
Cu–Zn–Ga	270	3.0	3	–	15/9	29/7	135/9	[7]
Cu–Zn/Al ₂ O ₃	280	5.0	4	–	19/5	37	311	[7]
CuO–ZnO/Al ₂ O ₃ (пром.)	250	3.0		7900	–	–	430–500	

возможна реализация технологии синтеза метанола в присутствии безмедных катализаторов.

В ряде работ рассмотрены катализаторы Pd/In₂O₃ [117–119] и Pd/Ga₂O₃ [120] в качестве перспективных систем для конверсии диоксида углерода в метанол, поскольку замена традиционных носителей на In₂O₃ или Ga₂O₃ приводит к увеличению степени превращения CO₂ и выхода метанола. Частицы палладия способны диссоциативно адсорбировать H₂, облегчая образование кислородных вакансий, что приводит к увеличению активности катализатора, вероятно, за счет спилловера атомарного водорода от металлического Pd к Ga₂O₃ [121]. Интерметаллические Ni–Ga-катализаторы, разработанные как катализаторы для получения метанола при атмосферном давлении [92], проявляют стабильность, схожую с промышленными Cu–Zn-системами.

Результаты оценки каталитической активности ряда би- и интерметаллических контактов в сравнении с используемыми в промышленности Cu–Zn/Al₂O₃ представлены в табл. 1 [84, 85].

Отдельно следует упомянуть о Zn–Zr катализаторах, которые проявляют активность в реакции образования метанола в отсутствие меди или пал-

ладия в их составе. Так, например, в работе [122] было показано, что при использовании твердого раствора ZnO–ZrO₂ может быть достигнута селективность образования метанола 86% при конверсии CO₂ за проход 9%. Предлагаемая каталитическая система проявляет довольно высокую стабильность (не менее 500 ч) и не чувствительна к примесям SO₂ и H₂S в количествах 50 ppm.

Для описания кинетики реакции гидрирования CO₂ в метанол применяют модели, разработанные для получения метанола из синтез-газа, наиболее известными среди которых являются модели Граафа Ванден Буша и Фрома, Скшипика и Ляховска, Розовского и Лин [123–126]. Несмотря на практическую значимость кинетического описания реакции, в настоящее время выделить модель, обладающую хорошей предсказательной силой, не удастся, поскольку определение кинетических параметров ограничено набором экспериментальных данных, полученным в заданных условиях [127, 128]. В открытой литературе работ по исследованию и описанию кинетики реакции гидрирования CO₂ достаточно мало [99, 100, 129]. Как правило, при математическом моделировании используют модель Граафа.

Работа [127] сфокусирована на изучении скорости прямой и обратной реакции «водяного газа» и ее вклада в кинетику гидрирования смеси CO/CO_2 , а также на изучении термодинамических ограничений реакции. В качестве исходного массива экспериментальных данных приняты результаты, полученные на $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторе при температуре 180–220°C, давлении 1.0–3.5 МПа и варьировании соотношения CO/CO_2 в диапазоне от 1 до 10 мол/мол. Исходный газ характеризовался высоким содержанием водорода и азота (H_2 – 67 об. %, N_2 – 27–30 об. %). Моделирование изотермического реактора идеального вытеснения в проточном режиме работы проведено с использованием трех кинетических моделей – Ванден Буша и Фрома, Мочалина, Граафа. При моделировании экспериментальный массив в соответствие с условиями реакции «водяного газа» разделен на две группы: 1 – условия протекания прямой реакции, 2 – условия протекания обратной реакции. Наименьшие отклонения при описании экспериментальных значений получены при использовании модели Граафа. Однако наилучшая согласованность констант для двух массивов, достигнута при использовании микрокинетической модели Ванден Буша и Фрома. Данная модель была использована авторами для описания экспериментов в режиме динамического пуска смеси на свежевосстановленный катализатор. Было показано, что реакция «водяного газа» начинает протекать в начальный момент времени – на поверхности катализатора CO_2 диссоциирует на CO и адсорбированный кислород, который в дальнейшем является активным центром синтеза метанола. Результаты динамического моделирования согласуются с результатами, полученными в стационарном режиме работы катализатора.

В работе [130] исследование кинетики реакции гидрирования CO_2 проведено на $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ - и $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{ZrO}_2$ -катализаторах при температурах 200–230°C и давлениях 5.0–8.0 МПа с использованием смесей H_2/CO_2 (мольное соотношение 2:6), не содержащих CO . Для описания эксперимента была использована модель Граафа. Согласно представленным корреляционным зависимостям, модель описывает выход метанола при высоких температурах с относительной ошибкой до 30%. Полученный результат авторы объясняют тем, что выбранные условия близки к термодинамическому

равновесию, из-за чего трудно получить достоверные данные.

Одной из наиболее часто цитируемых статей является работа [131], в которой исследован волокнистый $\text{Cu}/\text{Zn}/\text{Al}/\text{Zr}$ катализатор при температуре 210–270°C, давлении 2.0–5.0 МПа, соотношении $\text{H}_2/\text{CO}_2 = 3/1$ мол/мол. Моделирование проведено с использованием модели Граафа. Корреляционный график показывает хорошую сходимость экспериментальных результатов с моделью, однако кинетические кривые не представлены.

Работа [132] посвящена математическому моделированию и расчету реакции гидрирования CO_2 с получением метанола на основе кинетических моделей, разработанных с учетом различного представления о механизме реакции. В частности, рассмотрены механизмы Граафа и Розовского–Лин. Для независимого массива данных [133] проведен расчет обратной задачи химической кинетики и найдены численные значения кинетических параметров моделей. Показано, что в проточных условиях для изотермического реактора идеального вытеснения при $P = 5.0$ МПа обе модели достаточно точно описывают изменение концентраций веществ от времени контакта при разных температурах. В проточно-циркуляционных условиях [134] более точное описание выхода продукта при изменении давления и температуры может быть получено при использовании модели на основе механизма Граафа.

Процесс переработки CO_2 в метанол уже реализован на уровне пилотных/демонстрационных (1 т/сут по метанолу) и промышленных установок (10–11 т/сут по метанолу). Источником CO_2 могут быть дымовые газы электростанции, как, например, в случае демонстрационной установки MeFCO_2 в Германии (Угольная Электростанция, г. Люнен) и опытном заводе имени Дж. Ола в Исландии (Геотермальная Электростанция Сварценги) [135, 136]. Извлечение CO_2 из дымовых газов осуществляют методом аминовой очистки, а требуемый для синтеза водород получают электролизом воды за счет использования избыточной электроэнергии, вырабатываемой электростанцией.

В качестве источника CO_2 могут быть использованы дымовые газы доменных и коксовых печей, например, в Швеции (металлургический завод Swerea) успешно эксплуатируется установка FReSMe мощностью 3600 т/год [136]. Кроме того,

в открытом источнике опубликована информация о строительстве завода по синтезу метанола из CO_2 мощностью 110 тыс. т/год в Китае (Шунли, провинция Хенан) [136]. Сравнение параметров работы установок представлено в обзоре [137]. Для всех указанных заводов расходный коэффициент по сырью составляет 1.37 т CO_2 /т метанола.

Синтез ДМЭ. Одностадийный синтез ДМЭ из CO_2 осуществляют при температурах 240–280°C и давлениях 3.0–5.0 МПа с использованием бифункциональных катализаторов, в которых присутствует два компонента. Один компонент отвечает за синтез метанола («метанольный»), второй – за дегидратацию метанола в ДМЭ («кислотный»). В качестве «метанольного» компонента наиболее часто применяют медь-цинковый катализатор, в качестве «кислотного» – $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; SiO_2 в смеси с $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; AlPO_4 в смеси с $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; цеолиты типа MFI (H-ZSM-5).

Выбор «метанольного» компонента (гидрирующий центр, промотеры, носитель), может быть проведен на основе характеристик, представленных выше. Выбор кислотного компонента зависит от его стабильности в условиях присутствия в системе большого количества водяных паров. С этой точки зрения, согласно работе [138], использование цеолита H-ZSM-5 в качестве кислотного компонента является предпочтительным в сравнении с $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Вместе с тем, при повышенных температурах на цеолите HZSM-5 возможна конверсия ДМЭ в углеводороды и дезактивация «кислотного» компонента в результате отложения на поверхности кокса. Применение Na-формы цеолита позволяет снизить вероятность образования углеводородов за счет снижения количества и силы центров Бренстеда. Так, например, хорошую стабильность показывает Cu–ZnO/NaH-ZSM-5, на котором выход ДМЭ составляет 21% при селективности 48 мол. % [139].

Катализатор прямого синтеза ДМЭ может быть приготовлен механическим смешением двух компонентов, или путем совместного или последовательного осаждения активных компонентов на выбранный носитель [138, 140–147]. При использовании физической смеси двух катализаторов содержание «кислотного» компонента составляет 33–50 мас. %. Катализаторы, полученные осаждением активных компонентов на носитель, обладают более низкой каталитической активностью в отношении ДМЭ по

сравнению с физическими смесями, поскольку при их приготовлении происходит перераспределение или даже разрушение активных центров дегидратации [140, 148].

Применение бифункциональных катализаторов типа Cu–Zn–(Zr, Ti)/HZSM-5 позволяет достичь конверсии CO_2 за проход около 20%, при этом селективность образования ДМЭ составляет 45–48 мол. %, метанола – 12–14 мол. %, CO – 40–44 мол. % ($T = 240\text{--}260^\circ\text{C}$, $P = 3.0\text{--}5.0$ МПа) [142–144, 149–151]. Модифицирование таких систем палладием приводит к увеличению селективности образования ДМЭ до 75 мас. % [146].

Интересными работами в направлении синтеза бифункциональных катализаторов для получения ДМЭ из CO_2 является синтез инкапсулированных (core-shell) катализаторов, в которых метанольный компонент (Cr–Zn, Cu) помещен внутрь кислотного компонента – Al_2O_3 [146], цеолита HZMS-5 [152, 153], или силикоалюмофосфатов типа SAPO-11, SAPO-18, SAPO-34 [154, 155]. В сравнении с механически приготовленными или соосажденными бифункциональными катализаторами, инкапсулированные контакты позволяют увеличить конверсию сырья и селективность образования ДМЭ как из синтез-газа, так и смеси H_2/CO_2 [152, 155, 156]. Вместе с тем, следует отметить, что высокая селективность образования CO (22–28%) приводит к тому, что даже для инкапсулированных катализаторов выход ДМЭ составляет всего 20–22%. Инкапсулированные катализаторы на основе силикоалюмофосфатов в сравнении с катализаторами на основе HZSM-5 характеризуются более низким выходом ДМЭ (на уровне 8–9% при селективности образования 80%), что связано с невысокой конверсией CO_2 (4–6%) и более быстрой их дезактивацией [154].

Несмотря на то, что осуществление одностадийного синтеза ДМЭ позволяет снять термодинамические ограничения, характерные для синтеза метанола [157], существуют препятствия для эффективной реализации процесса в промышленности, которые связаны прежде всего с несоответствием оптимальных температурных диапазонов, обеспечивающих стабильную работу «метанольного» компонента и высокую активность «кислотного» компонента.

Кинетика синтеза ДМЭ из CO_2 -содержащего синтез-газа исследована в ряде работ для катализаторов типа Cu-Zn/SAPO [158–160]. Катализатор $\text{CuO-ZnO-MnO/SAPO-18}$ исследован при температуре 250–350°C, давлении 1.0–4.0 МПа для газа с соотношением $\text{CO}_2/\text{CO} = 0-1$, $\text{H}_2/\text{CO}_x = 3/1$ и 4/1 мол./мол. [158]. Для описания реакции синтеза ДМЭ авторами разработана модель, которая включает в себя реакции синтеза метанола из CO и CO_2 , дегидратации метанола, реакцию «водяного газа», образование алканов и углерода. Для металлических центров в уравнениях учтена конкурентная адсорбция CO с CO_2 и водой. Для отражения снижения дезактивации катализатора в результате отложения кокса в уравнение дезактивации включены парциальные давления метанола и ДМЭ, воды и CO_2 , которые конкурируют за адсорбцию на центрах. В ходе исследования показано, что синтез метанола является скоростью лимитирующей стадией (константа образования метанола на 5 порядков ниже константы его дегидратации), что согласуется с выводами авторов работы [161]. Результаты моделирования изотермического реактора идеального вытеснения показали, что увеличение концентрации CO_2 в сырьевом потоке снижает выход ДМЭ, но увеличивает конверсию CO_2 .

В другой работе [159] авторы использовали набор экспериментальных данных, полученный на инкапсулированном катализаторе $\text{CuO-ZnO-ZrO}_2/\text{SAPO-11}$ при температурах 250–325°C и давлении 1.0–5.0 МПа для газа с соотношением $\text{CO}_2/\text{CO} = 0-1$, $\text{H}_2/\text{CO}_x = (2.5-4)/1$ мол./мол. Для описания кинетики рассмотрено 12 возможных наборов уравнений скоростей реакций, отражающих влияние конкурентной адсорбции воды и CO_2 . Проведено математическое моделирование реактора идеального вытеснения и его оптимизация. Показано, что оптимальными условиями процесса с точки зрения высокой конверсии CO_2 и максимального выхода ДМЭ являются температура 305°C, давление 7.0 МПа, соотношение $\text{H}_2/\text{CO}_x = 3/1$ мол./мол. В этих условиях указанные показатели достигают 23 мас. % (в расчете на углерод) каждый. Выбранная в работе [159] модель использована для моделирования мембранного реактора [160]. Показано, что в мембранном реакторе в сравнении с реактором с неподвижным слоем катализатора выход ДМЭ, конверсия CO и CO_2 выше, что достигается

за счет смещения термодинамического равновесия при удалении воды из реакционной среды с помощью гидрофильной мембраны. Представленный результат качественно согласуется с результатами работы [162], в которой проведено моделирование мембранного реактора с катализатором $\text{Cu-ZnO-Al}_2\text{O}_3/\text{HZSM-5}$.

Математическая модель [162] основана на результатах работы [163], включает в себя реакции образования метанола только из CO_2 , реакцию «водяного газа» и дегидратации метанола. Модель учитывает адсорбцию водорода, CO и CO_2 . Параметрами адсорбции воды, а также реакции образования углеводородов и углерода авторы [162] пренебрегли. Было показано, что оптимальными условиями достижения максимального выхода ДМЭ в мембранном реакторе с $\text{Cu-ZnO-Al}_2\text{O}_3/\text{HZSM-5}$ являются температура 200°C, давление 7.0 МПа, $\text{CO}_2/\text{CO} = 3$, $\text{H}_2/\text{CO}_x = 3/1$ мол./мол. Выход ДМЭ в оптимальных условиях составляет 75 мас. % (в расчете на углерод) при конверсии CO_2 69%. В то время как в реакторе с неподвижным слоем катализатора расчетные показатели составляют 57 и 53 мас. % соответственно. Недостатком работ [162, 163] является отсутствие корреляционных зависимостей, подтверждающих точность применяемой модели.

Совместный анализ работ [160, 163] показывает некоторую их противоречивость в аспекте дезактивации. Согласно [160] дезактивация происходит за счет образования углерода из оксигенатов, при этом присутствие в системе воды и CO снижает скорость дезактивации благодаря конкурентной адсорбции на каталитических центрах. В работе [163], наоборот, утверждается, что удаление из реакционной системы воды за счет применения мембраны позволяет снизить скорость дезактивации.

Еще одной достаточно спорной работой по моделированию реакции синтеза ДМЭ из CO_2 является работа [161], в которой кинетические исследования проведены для $\text{Cu-ZnO-Al}_2\text{O}_3/\text{феррьерит}$ при температуре 180–250°C, давлении 2.0–5.0 МПа, соотношении $\text{CO}_2/\text{CO} = 0.42$, $\text{H}_2/(2\text{CO} + 3\text{CO}_2) = (0.96-2.1)/1$ мол./мол. Для описания кинетики использована модель Граафа [123] в сочетании с моделью Берчича [164]. Согласно представленным корреляционным графикам, конверсия CO и селективность образования ДМЭ опи-

Таблица 2. Энергопотребление и капитальные затраты на получение метанола

Параметр	[170]	[171]	[171]	[170] ^a	[172]
Сырье	синтез-газ	синтез-газ	CO ₂	CO ₂	CO ₂
Электроэнергия, МВт/т метанола	0.15	0.147	11.954	0.16	-0.06
Охлаждающая вода, т/т метанола	90.00	90.000	92.260	26.39	1.73
Specific Capital Cost, евро/(т метанола/год)	846.73	862.280	1281.770	451.16	555.55
Переменные ОРЕХ, евро/т метанола	358.08	364.660	1120.450	641.48	670.49
Постоянные ОРЕХ, евро/т метанола	42.84	43.630	70.440	24.57	115.03

^a Без учета стоимости стадий выделения CO₂ и получения H₂.

сывается в пределах 20% ошибки, при этом ошибка описания конверсии CO₂ в некоторых случаях превышает 100%, а точность описания селективности образования метанола определить невозможно. Сомнения вызывают большие доверительные интервалы, приведенные авторами для рассчитанных значений кинетических параметров.

Активное обсуждение темы исследования и реализации процесса переработки CO₂ в ДМЭ в одну стадию проводят в Исландии, Германии, Франции [165–167]. В 2019–2020 гг. в инновационном центре RWE в Германии в исследовательском центре Power-to-X-to-Power (проект ALIGN-CCUS) проведены испытания по переработке выбросов CO₂ от электростанции Niederaussem, работающей на буром угле [167–169]. Мощность установки составила до 50 кг ДМЭ в сутки, при этом водород получали методом электролиза воды. По оценкам различных авторов общая эффективность процесса переработки CO₂ в ДМЭ составляет 52–55%, включая стадии улавливания CO₂ методом абсорбции МЭА, электролиз воды, реактор RWGS, прямой синтез ДМЭ [167].

Важным аспектом при оценке экономической эффективности технологии переработки CO₂ в метанол (ДМЭ) является оценка затрат на сырье – выделение CO₂ и получение H₂. Согласно [137], расходы на выделение CO₂ из дымовых газов для большинства пилотных проектов варьируются в диапазоне от 10–15 евро/т(CO₂). С учетом расходного коэффициента по сырью 1.37–1.6 т CO₂/1 т метанола [170–173], вклад стоимости выделения CO₂ в стоимость 1 т метанола составляет 14–24 евро. Однако, при введении «углеродного налога» (налога на выбросы углекислого газа в атмосферу) в размере 30 евро/т (CO₂) [174] это показатель станет отрицательным. Затраты на по-

лучение водорода вносят наибольший вклад в стоимость метанола, при этом помимо собственно себестоимости водорода следует учитывать также его углеродный след и необходимость применения методов CCUS. Наиболее предпочтительным видом водорода в долгосрочной перспективе является электролизный водород [172]. Расходы электроэнергии на его производство составляют 4.8–5.0 кВт [175]. При средней стоимости электроэнергии 40–60 евро/МВт [172, 176] и с учетом стехиометрии реакции гидрирования CO₂ (H₂/CO₂ = 3), вклад себестоимости получения водорода в себестоимость 1 т метанола составляет 400 евро.

Суммарно оценка себестоимости на получение метанола различными методами проведена в работе [173]. Показано, что с учетом выделения CO₂ из дымовых газов и получением водорода электролизом себестоимость метанола составляет 576 евро/т. Таким образом, переменные затраты на получение метанола из CO₂ без учета данных стадий могут быть оценены на уровне 154 евро/т, что находится на уровне технологий получения метанола из природного газа и угля.

Сопоставление энергопотребления и капитальных затрат представлено в табл. 2. В работе [171] показано, что капитальные затраты при получении метанола из CO₂ составляют 1282 евро/т, что в 1.5 раза выше в сравнении с традиционным методом получения из синтез-газа (862 евро/т).

Согласно расчетам [171], для постройки установки получения метанола из CO₂ мощностью 435 тыс. т/год более 55% стоимости составит блок электролиза. Второй по значимости статьей затрат является блок компримирования синтез-газа. Представленные цифры не являются оптимистичными для частных компаний и малотоннажных произ-

водств. Даже для реализации проекта в Исландии, где существуют горячие источники, проект переработки CO_2 в метанол/ДМЭ считается осуществимым только при целенаправленной поддержке правительства [165]. Однако принимая во внимание, что развитие технологий переработки CO_2 позволяет сократить выбросы CO_2 на 76%, очевидно, что она является необходимой.

Синтез спиртов C_{2+} . Спирты C_{2+} , помимо традиционного применения в качестве нефтехимического сырья, в последнее время привлекают все больше внимания как альтернативные виды топлива. Кроме того, в свете реализации перехода к низкоуглеродной экономике, рециркуляция CO_2 в ценные химические вещества и топливо является многообещающей стратегией с точки зрения достижения углеродной нейтральности [160]. Спирты также обладают высоким потенциалом в качестве носителей водорода для топливных элементов.

В литературе накоплен значительный объем знаний по синтезу спиртов C_{2+} из синтез-газа [177–179], однако в области гидрирования диоксида углерода до спиртов присутствуют лишь отрывочные сведения [180, 181]. Основными проблемами этой реакции является низкая селективность по спиртам и невысокая производительность катализаторов [182, 183].

В настоящее время считается, что в ходе гидрирования CO_2 на поверхности катализатора образуются промежуточные одноуглеродные соединения, такие как CO , CO_3 , COOH , HCOH и CO_x , которые далее олигомеризуются и гидрируются с конкурентным образованием углеводородов и оксигенатов [184]. Состав продуктов реакции в немалой степени определяется соотношением скоростей реакций гидрирования CO_2 до CH_x фрагментов и скоростью образования $\text{C}-\text{C}$ -связей с образованием интермедиатов типа $\text{CO}/\text{CO}_2/\text{CO}_3-\text{CO}_x$, $\text{COOH}-\text{CO}_x$, $\text{HCOH}-\text{HCOH}$ и CO_x-CH_x . Предполагается [184], что преобладание конкретного маршрута реакции существенно зависит от типа металла в составе катализатора. Основные типы используемых катализаторов рассмотрены ниже.

В работе [185] исследовали Rh-содержащие катализаторы на основе наностержней TiO_2 (нс). На основе результатов *in situ* спектроскопии авторы сделали выводы о важности наличия гидроксиль-

ных групп на поверхности катализатора, которые способны протонировать образующийся в реакции метанол, который легко диссоциирует с образованием CH_3CO^* , с последующим гидрированием до этанола. Для родиевых катализаторов отмечена существенная зависимость селективности от размера частиц активного металла [184, 186]: увеличение размера кристаллитов родия способствует интенсификации метанирования. Повышение дисперсности родия на поверхности носителя позволяет достигать селективности по этанолу 32% при конверсии CO_2 15%.

В работе [187] изучены кобальтсодержащие катализаторы типа $\text{Co}/\text{La}_2\text{O}_3-\text{La}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$ на основе перовскита $\text{LaCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$, модифицированные различными металлами. В присутствии немодифицированных композитного катализатора авторы наблюдали высокий выход метана, который в существенной степени удалось подавить модифицированием катализатора галлием. Авторы объясняют данный эффект синергетическим эффектом активных центров Co^0 и $\text{Co}^{\delta+}$. Диссоциация адсорбированного водорода и CO_2 протекает на центрах Co , ассоциативная адсорбция CO_2 протекает на центрах $\text{Co}^{\delta+}$, а галлий стабилизирует активные центры $\text{Co}^{\delta+}$. Тем самым селективность достигает 74.7% по спиртам с содержанием этанола в смеси продуктов до 88% при конверсии CO_2 10%.

В работе [182] монометаллический железный катализатор промотировали натрием и серой для увеличения активности катализатора. Установлено, что железосодержащие катализаторы, не содержащие благородных металлов, проявляют высокую активность: конверсия CO_2 составляла 40%, а содержание этанола во фракции оксигенатов достигала 70%. Показано, что введение натрия способствует диссоциации CO с образованием $^*\text{CH}_2$ фрагментов, тогда как сера ингибирует диссоциативную адсорбцию CO на ближайших атомах железа с увеличением ассоциативной адсорбции CO с образованием $^*\text{CO}$ фрагментов. Поскольку механизм образования спиртов предполагает внедрение CO в углеводородную цепь, то такой подход обеспечивает высокий выход спиртов.

В работе [188] исследовали K-Co-катализаторы, нанесенные на In_2O_3 . Установлено, что на катализаторе $\text{Co}/\text{In}_2\text{O}_3$ выход спиртов невелик и составляет $0.4 \text{ г} \cdot \text{кг}_{\text{кат}}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$, тогда как введение калия в

состав катализатора позволяет увеличить данный показатель до $169.6 \text{ г} \cdot \text{кг}_{\text{кат}}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$, при этом содержание этанола в смеси достигает 87.4%. Такое различие в активности объясняется различным фазовым составом катализатора: в случае $\text{Co}/\text{In}_2\text{O}_3$ активная фаза представляет собой смесь Co^0 и CoO , а промотирование калием приводит к образованию фазы $\text{KCoO}_2 + \text{CoO}$. Наличие связей $\text{K}-\text{O}-\text{Co}$ увеличивает силу адсорбции водорода на поверхности катализатора, за счет чего частично подавляется гидрирование промежуточных алкильных соединений с образованием углеводородных продуктов и интенсифицируется внедрение CO в цепь $\text{C}-\text{C}$, что приводит к значительному увеличению выхода спиртов.

Авторы [189] использовали в качестве катализаторов высокоупорядоченные наночастицы $\text{Pd}-\text{Cu}$ различного состава, нанесенные на коммерческий наноразмерный диоксид титана P25. В присутствии наиболее активного катализатора $\text{Pd}_2\text{Cu}/\text{P25}$ селективность по $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ достигала 92% за счет усиления гидрирования адсорбированного CO до $^*\text{HCO}$, стадии, определяющей скорость гидрирования CO_2 до $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

Учитывая большую роль носителя в обеспечении селективности реакции гидрирования, определенный интерес в этом качестве представляют металло-органические каркасы (МОК). Так, в работе [190] использовали в качестве носителя биметаллического $\text{Cu}-\text{Cs}$ катализатора на основе металлоорганических каркасов (MOF) и бифенилдикарбоновой кислоты (bpdc): $\text{Zr}_{12}\text{-bpdc MOF} [\text{Zr}_{12}\text{O}_8(\mu_3\text{-OH})_8(\mu_2\text{-OH})_6(\text{bpdc})_9]$. Процесс вели в жидкой фазе в среде тетрагидрофурана при соотношении $\text{H}_2/\text{CO}_2 = 3$ в температурном диапазоне $85\text{--}100^\circ\text{C}$ при давлении $2\text{--}35$ МПа. Установлено, что использование МОК позволяет значительно увеличить селективность по этанолу с 10 до 99% с конверсией диоксида углерода $50\text{--}96\%$.

Подводя итог, необходимо отметить, что высокая селективность по спиртам C_2+ требует обеспечения баланса скоростей реакции образования поверхностных интермедиатов CH_x и кислородсодержащих интермедиатов CO или HCOH . Несмотря на наличие отдельных работ, посвященных изучению механизма гидрирования CO_2 до спиртов, требуется гораздо более глубокое изучение механизма с применением *in situ* методов, а также проведение

теоретических квантово-химических расчетов. Накопленный массив данных позволит разработать бифункциональные эффективные катализаторы, не содержащие благородных металлов. Кроме того, можно отметить, что увеличение селективности по спиртам и повышение конверсии может быть достигнуто за счет перехода к жидкофазной организации процесса в растворителях, однако, в деталях роль растворителя пока неясна.

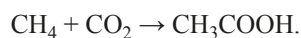
Синтез карбоновых кислот

Низшие карбоновые кислоты – крупнотоннажные химические продукты, применяемые в ряде отраслей. Наибольшее практическое значение имеют уксусная и пропионовая кислоты. Уксусная кислота является важнейшим химическим сырьем либо растворителем для производства высокомаржинальных продуктов: винулацетат, алкилацетаты, уксусный ангидрид и терефталевая кислота, широко используемые в полимерной, химической, текстильной и электронной промышленности. Уксусная кислота производится в основном карбонилированием метанола на гомогенных катализаторах на основе Rh или Ir с использованием специальных реакторных систем. Пропионовая кислота также является важным химическим сырьем, применяемым при производстве полимеров и фармацевтических препаратов. Основной метод синтеза пропионовой кислоты заключается в гидрокарбоксилировании этилена с использованием карбонила никеля в качестве катализатора. Разумеется, разработка методов производства карбоновых кислот из диоксида углерода имеет важнейшее значение для достижения углеродной нейтральности мировой экономики.

Прямому гидрированию диоксида углерода в уксусную кислоту посвящено крайне небольшое число работ [191, 192]. Основным препятствием для селективного гидрирования CO_2 является крайне высокая химическая стойкость его молекулы и сложность контроля селективности реакции гидрирования. Так, в более поздней работе [192] в присутствии соосажденных оксидных $\text{Ni}-\text{Zn}$ -катализаторов достигнута селективность по уксусной и пропионовой кислоте свыше 70%. Авторы предполагают, что Ni способствует гидрированию CO_2 до CO и далее в частицы HCOH в то время, как Zn увеличивает число кислородных вакансий, на которых

сорбируется CO_2 . К сожалению, конверсия диоксида углерода в присутствии изученных катализаторов крайне низка и не превышает 10% при высокой селективности по монооксиду углерода.

Другим подходом к конверсии CO_2 в уксусную кислоту является его применение в качестве окислителя и карбонилирующего агента в реакции карбонилирования метана:



Эта реакция во всем диапазоне температур характеризуется положительным значением изменения энергии Гиббса (58.1 кДж/моль) и, таким образом, не может быть эффективно осуществлена без применения специальных подходов. Хотя в литературе имеется ряд сообщений об успешном применении катализаторов на основе Cu- и Zn-замещенных алюмосиликатов для синтеза уксусной кислоты из метана и диоксида углерода [193, 194], однако, стабильность катализаторов во времени невелика. Причиной дезактивации катализаторов, вероятно, является изменение валентного состояния металлов, участвующих в реакции и тем самым изменяющих маршрут протекания стадий реакции. Кроме того, производительность изученных катализаторов по уксусной кислоте крайне низка и не превышает 200 мкмоль/(г_{кат}·ч). В качестве перспективных методов осуществления реакции карбонилирования метана диоксидом углерода можно предложить использование отдельного окислителя (кислород [195] или водяной пар [196]) либо организация реакции в замкнутых химических циклах с циркуляцией катализатора карбонилирования и непрерывной регенерацией его состояния. Тем не менее, даже с учетом специальных подходов для перехода процесса хотя бы на пилотную стадию необходима разработка высокопроизводительных катализаторов карбонилирования метана диоксидом углерода.

Синтез органических карбонатов

Циклические карбонаты (ЦК) – класс органических соединений, который находит широкое применение в различных областях: химии углеводов, производстве литий-ионных аккумуляторов в качестве растворителя и экологически безопасных растворителей и обезжиривателей / отраслях народного хозяйства. Наибольшее практическое значение

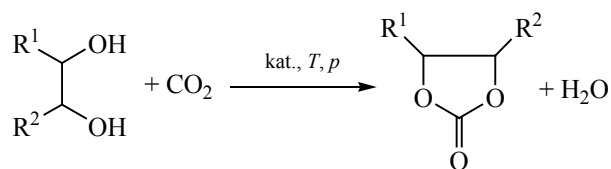


Схема 1. Совместное превращение многоатомных спиртов и диоксида углерода.

имеют этиленкарбонат и глицеринкарбонат вследствие того, что эти соединения обладают значительным дипольным моментом, они находят применение в качестве высокополярных растворителей при производстве продуктов тонкого органического синтеза, фармацевтических субстанций, а также в полимерной промышленности. В последнее время эти соединения все чаще стали использовать в качестве электролитов при создании литий-ионных батарей с увеличенным ресурсом эксплуатации, что способствует значительному росту объемов их потребления. В промышленности ЦК получают карбоксилированием эпоксилов в условиях гомогенного катализа. Использование токсичных каталитических систем и осуществление процесса в достаточно жестких условиях (температура выше 150°C, давление 2–8 МПа) делает перспективным поиск новых альтернативных способов получения ЦК. Одним из способов получения циклических карбонатов, который имеет потенциал промышленного внедрения, является взаимодействие многоатомных спиртов с диоксидом углерода (схема 1) в присутствии гетерогенных катализаторов. Такой способ получения ЦК является наиболее удобным и экологически безопасным [197].

Исследование большого количества различных типов катализаторов для этого процесса показало, что оксидные системы способны катализировать взаимодействие многоатомных спиртов с диоксидом углерода, однако их активность в отношении образования ЦК незначительна. В работах [197, 198] были изучены особенности получения ЦК с использованием катализатора $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ в присутствии ацетонитрила. Авторам удалось получить этиленкарбонат из этиленгликоля и диоксида углерода при температуре 150°C, давление 10 МПа и времени реакции 2 ч, но выход целевого продукта при этом не превышал 1%. Пропиленкарбонат

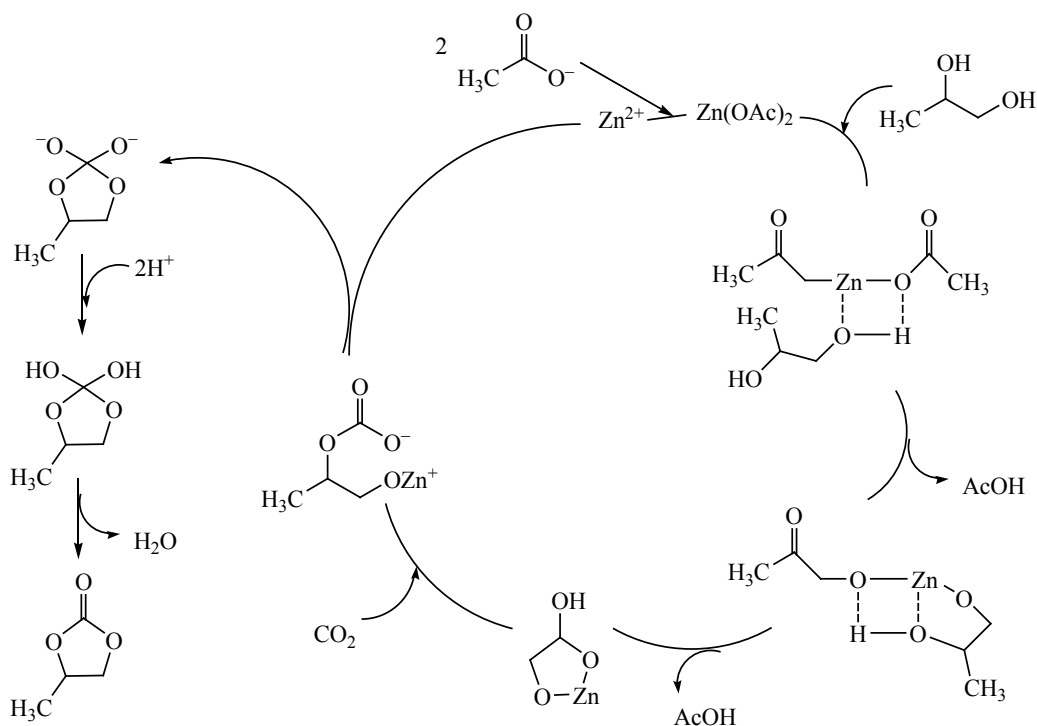


Схема 2. Механизм взаимодействия пропиленгликоля с диоксидом углерода в присутствии ацетата цинка.

в аналогичных условиях был получен с выходом 2%. Оксид магния позволяет получать ЦК с селективностью, достигающей 100%, но выход при этом составляет менее 4% (температура 180°C, давление 15 МПа) [199].

Модификация оксидных катализаторов неорганическими солями позволяет повышать выход целевых продуктов. Так использование катализаторов, содержащих оксид цинка и галогенид щелочного металла позволили получить пропиленкарбонат с выходом 26% при селективности в отношении целевого продукта 62% [200]. Показано, что катализатор ZnO/KI может быть использован повторно без существенной потери активности.

В работе [201] был описан способ получения пропиленкарбоната из пропиленгликоля и диоксида углерода в присутствии карбонатов щелочных металлов. Установлено, что выход ЦК зависит от природы используемого карбоната. Наибольшую активность проявил карбонат цезия, выход пропиленкарбоната составил 16%, для повышения селективности до 100% в реакционную систему был введен карбонат аммония, но при этом выход про-

пиленкарбоната снизился до 11%. Подбирая растворитель для проведения реакции, можно увеличить выход целевого продукта, так, использование нитрила бензойной кислоты позволило получить пропиленкарбонат с выходом 20% в присутствии карбоната калия (температура 175°C, давление 10 МПа, время 18 ч) [202].

В работе [203] изучена каталитическая активность ацетатов различных металлов. Среди испытанных катализаторов безводный ацетат цинка оказался наиболее активным, выход по целевому продукту составлял 24%. Механизм реакции взаимодействия многотомных спиртов с диоксидом углерода в присутствии ацетата цинка описан в работе [204] (схема 2).

Предложен электрохимический метод синтеза циклических карбонатов из диолов и диоксида углерода в ацетонитриле при комнатной температуре и атмосферном давлении в присутствии катионов тетраалкиламмония, данный способ позволил получать ЦК с выходами до 30% [205, 206].

Большое количество работ посвящено изучению взаимодействия глицерина с диоксидом

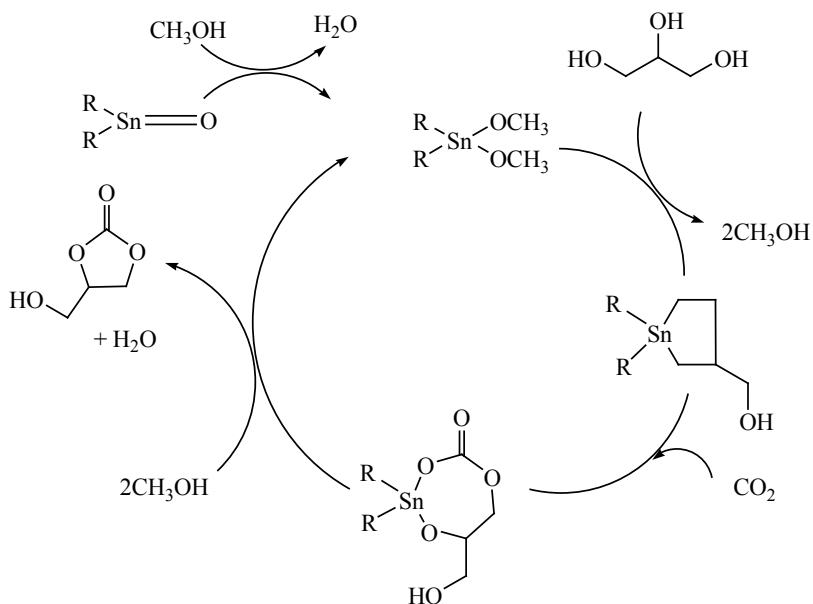


Схема 3. Взаимодействие глицерина с диоксидом углерода в присутствии метанола и *n*-Bu₂SnO.

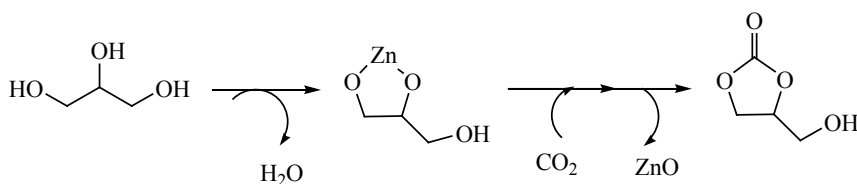


Схема 4. Совместное превращение глицерина и диоксида углерода в присутствии катализатор La₂O₂CO₃/ZnO.

углерода для получения глицеринкарбоната. Каталитические системы на основе соединений олова (*n*-Bu₂Sn(OCH₃)₂, *n*-Bu₂SnO и Sn(OCH₃)₂) позволяют получать глицеринкарбонат с выходом, не превышающим 10% [207]. Введение метанола в реакционную систему в присутствии *n*-Bu₂SnO позволило увеличить выход целевого продукта до 30% (температура 180°C, давление 5МПа) [208]. Введение других спиртов (этанол, пропанол, бутанол) наоборот приводило к снижению выхода глицеринкарбоната. Было установлено, что метанол не только является растворителем, но и сам участвует в реакции (схема 3).

Смешанные оксидные каталитические системы (CeO₂/Al₂O₃, CeO₂/Nb₂O₅) проявляли активность в реакции глицерина с диоксидом углерода [209]. Синтез глицеринкарбоната проводили при температуре 180°C и давлении 5 МПа и в течение 15 ч,

с использованием диметилтригликоля в качестве растворителя. Конверсии глицерина составила всего 2.5%.

Катализатор La₂O₂CO₃/ZnO позволяет получать глицеринкарбонат с выходом 14% (конверсия глицерина 30% и селективность в отношении глицеринкарбоната 47%, температура 170°C, давление 4 МПа, время реакции 12 ч) [210]. В работе [211] показано, что превращение глицерина на катализаторе La₂O₂CO₃/ZnO состоит из двух стадий (схема 4).

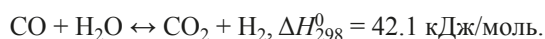
Взаимодействие диоксида углерода, глицерина в присутствии 2-цианопиридина и диметилформамида с использованием CeO₂ в качестве катализатора позволяет получать глицеринкарбонат с выходом около 33% [212], реакцию проводили в относительно мягких условиях (150°C, 4 МПа, 5 ч). Катализаторы с общей формулой Ce_{1-x}Zr_xO₂ (0 ≤ x ≤ 0.2), полученные гидротермальным ме-

тодом позволяли достигать конверсии глицерина 40%, а выхода глицеринкарбоната 36%, установлено, что катализатор можно регенерировать прокаливанием в токе воздуха при 400°C в течение 5 ч [213]. Использование катализаторов $ZnWO_4-ZnO$ с различным содержанием ванадия, полученных гидротермальным методом, не позволило получить глицеринкарбонат с выходом более 10% (150°C, 5 МПа, 6 ч) [214].

Анализ литературных данных показал, что взаимодействие многоатомных спиртов с углекислым газом в присутствии гетерогенных катализаторов различной природы не позволяет получать ЦК с высоким выходом (~30%). Повышение эффективности процесса может быть связано с подбором растворителей и дегидратирующих агентов введение которых в реакционную систему позволит сместить равновесие в сторону образования циклических карбонатов.

КОНВЕРСИЯ CO_2 В CO ПО ОБРАТНОЙ РЕАКЦИИ ВОДЯНОГО ГАЗА

Интерес к способам утилизации CO_2 с использованием обратной реакции водяного газа стремительно возрастает в последние несколько лет [215–222]. Обратная реакция водяного газа является равновесной и протекает при высоких температурах ввиду ее эндотермичности:



Реакция конверсии характеризуется следующей зависимостью константы равновесия от температуры [215]:

$$K_p = e^{4577.8/T - 4.33}.$$

Для интенсивного протекания обратной реакции при стехиометрическом соотношении исходных веществ требуются температуры ~800°C и выше. Для повышения равновесной степени конверсии CO_2 необходимо использовать избыток водорода, а также применять технологии пространственного или временного разделения компонентов реакции (окислительно-восстановительное химическое циклическое превращение, мембранный катализ).

В современной научной литературе представлено многообразие катализаторов обратной реакции

водяного газа, которые должны отвечать задачам достижения больших скоростей превращения CO_2 , подавления побочных реакций (метанирование, образование метанола и высших углеводородов) и обладать высокой стабильностью. Как правило, данные каталитические системы содержат переходные металлы VIII-й группы (Fe, Ni, Co, Pd, Pt), медь, оксиды индия и редкоземельных металлов, карбиды молибдена или вольфрама, некоторые другие активные соединения. Варьирование состава катализаторов подразумевает использование различных носителей, промотирующих добавок (в т.ч. представляющих собой гетероатомы, внедряемые в кристаллическую структуру оксидных носителей); часто используются биметаллические сочетания многих названных элементов и их оксидов [223]. В качестве наиболее интересных современных направлений повышения эффективности катализаторов этого типа можно выделить:

- разработка донорно-акцепторных по кислороду каталитических систем, позволяющих вводить реагенты в реакционную зону по очереди в режиме химического циклического превращения и позволяющих преодолеть ограничения, накладываемые равновесием реакции [223];

- исследование карбидов переходных металлов, блокирующих реакции зауглероживания и спекания, сочетающих свойства как благородных металлов, так и оксидов CeO_2 или In_2O_3 [218];

- создание усовершенствованных медьсодержащих катализаторов [222];

- использование Ni или Fe в сочетании с оксидными компонентами (такими, как CeO_2 , ZnO , In_2O_3) при добавлении меди [216, 223].

Свойство ряда оксидных катализаторов активировать CO_2 посредством кислородных вакансий широко изучается с начала текущего столетия, при этом большой интерес привлекали ZnO- и CeO_2 -содержащие катализаторы [216]. Их стабильность по отношению к избыточному восстановлению, количество кислородных вакансий в поверхностных слоях, подвижность избыточных атомов пытались совершенствовать путем формирования смешанных оксидов и поверхностных твердых растворов ($Zn_xZr_{1-x}O_{2-y}$ [223], $Ce_{0.75}Zr_{0.25-0.5}O_2$ [224]). Обнаружены интересные свойства In_2O_3 , который, помимо эффективной активации CO_2 , обнаруживает

наличие на поверхности пар льюисовских кислот (In) и оснований (ОН-группы), способствующие гетеролитической диссоциации молекул водорода. Его эффективность в формировании и стабилизации кислородных вакансий возрастает при сочетании с CeO_2 [225]. Наибольшее внимание в этой категории катализаторов привлекают сейчас перовскитоподобные системы – смешанные оксиды переходных и щелочноземельных либо лантаноидных металлов с характерной «псевдокубической» кристаллической решеткой. Наличие подвижного кислорода в структуре некоторых перовскитов делает их перспективными катализаторами для проведения обратной реакции водяного сдвига в замкнутых химических циклах. Реализация обратной реакции конверсии водяного газа на таких катализаторах может допускать множество вариантов и состава и методов формирования, в т.ч. с использованием носителей, позволяющих достичь эффективной сегрегации частиц перовскита без интенсивной дезактивации. Наиболее показательный пример – использование мезопористого оксида кремния для формирования системы $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{FeO}_3/\text{SiO}_2$ [226], в присутствии которой при 800°C достигается 10-кратный рост активности по отношению к исходному перовскиту. Также продемонстрирована возможность атомарного замещения медью соединения, способствующего формированию кислородных вакансий при более низких температурах ($\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_{x-1}\text{O}_3$ [227]). Наиболее активной и стабильной считается комбинация $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{FeO}_3/\text{Co}_3\text{O}_4\text{-NiO}$ [228]. Аналогичными каталитическими свойствами обладает, например, гексаалюминат бария с частичным или полным замещением Al^{3+} на Fe^{3+} [229].

Карбиды молибдена – наиболее известные среди карбидов переходных металлов катализаторы обратной реакции водяного газа. Эти соединения способны расщеплять связи в молекулах и водорода, и CO_2 . Из четырех известных кристаллических форм активны $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ и $\alpha\text{-MoC}_{1-x}$, причем β -форма применяется чаще [217]. В разное время рассматривались варианты модификации этого материала такими металлами, как Ni, Co, Cu [230]. В некоторых случаях при введении металлов 8-й группы наблюдали увеличение активности систем и снижение их селективности [231], тогда как в сочетании с Cu и Cs отмечена не только высокая конверсия и

селективность, но и достаточно высокая стабильность – отсутствие дезактивации в течении 10 сут [217]. Поликристаллический $\alpha\text{-Mo}_2\text{C}$ при 400°C продемонстрировал практически исчерпывающую конверсию диоксида углерода [232], причем образование малых количеств CO наблюдалось даже при 35°C . Достижение высокой селективности для $\alpha\text{-MoC}_{1-x}$ различного состава, полученного при варьировании методов приготовления и изученного при разных температурах осуществления процесса отмечалось и в [233]. В [234] нанесение нанодисперсного MoC на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с высокой удельной поверхностью обратимым микроэмульсионным методом позволяло сохранять 100%-ю селективность при практически равновесных степенях конверсии и высокой активности ($54\text{--}58\%$ при 600°C и $60\ 000\ \text{мл/г}\cdot\text{ч}^{-1}$).

Помимо карбидов молибдена в последнее время в качестве перспективных каталитических систем внимание исследований привлекают карбиды вольфрама [235, 236] и ванадия [237]. Карбид вольфрама на носителе с высокоразвитой поверхностью – $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [235] или активный углерод [236] – может проявлять достаточно высокую активность уже при 350°C , обеспечивая конверсию CO_2 на уровне 20% и выше ([235], 2.0 МПа, $3650\ \text{мл/г}\cdot\text{ч}^{-1}$), при этом промотирование калием повышает целевую селективность с 88 до 98%. Наличие вакантных позиций по атомам углерода на поверхности весьма важно для эффективной работы карбидных катализаторов обратной конверсии водяного газа. Подобный эффект был зарегистрирован и для карбида ванадия – углерод-дефицитный образец по сравнению со стехиометрически правильным характеризуется большей склонностью к диссоциации H_2 и CO_2 , более активен и селективен по CO.

Медьсодержащие катализаторы, применяемые для рассматриваемой реакции, обычно подвержены спеканию, поэтому их используют при возможно более низких температурах [221]. Преимущественно внимание в этой области уделялось медь-цинковым катализаторам синтеза метанола, но в последние годы разнообразие исследуемых систем становится все более значительным. О введении меди в структуру катализатора типа перовскита [227] или модификации ею Mo_2C [230] уже говорилось выше. Наиболее значительное повышение активности за счет синергетического воздей-

ствия компонентов катализатора на кислородные вакансии достигалась при нанесении Cu на мезопористый [238] или наносферический [239] CeO_2 , который среди целого ряда носителей (Al_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 , ZrO_2) в наибольшей степени способствует интенсификации обратной реакции водяного газа при температурах 280–360°C [240]. Очень высокая активность отмечена и для $\text{Cu/In}_2\text{O}_3$, на котором формируется фаза сплава Cu-In , включающаяся в окислительно-восстановительное взаимодействие с исходной структурой катализатора [241]. Помимо разработки принципиально новых каталитических систем для процесса конверсии диоксида углерода не прекращаются исследования, направленные на усовершенствование «классического» катализатора Cu/ZnO : так, использование в ходе приготовления тримезиновой кислоты [242] позволяет сформировать биметаллические углерод-капсулированные наночастицы на поверхности SiO_2 и регулировать их состав, активность и селективность изменением соотношения количеств металлов и последовательностью введения прекурсоров.

Сочетание Ni с носителем CeO_2 в качестве каталитической системы для осуществления обратной реакции водяного газа изучалось чаще многих других пар металл–оксид. Хорошо известны результаты по достижению практически 100%ной селективности по CO в диапазоне температур 400–750°C при содержании Ni в составе контакта ок. 3% при его высокой дисперсности. Если же содержание Ni превышает данную концентрацию, селективность существенно снижается. Использование Fe в качестве компонента катализатора, способствующего эффективной координации и диссоциации CO_2 , также оказывается достаточно эффективным, в первую очередь в Mo-содержащих системах. Молибден обеспечивает стабильность функционирования Fe за счет увеличения железных электронных вакансий. Наблюдения аналогичного характера известны и для сочетаний Mo с Ni или Co [222]. Из последних результатов стоит обратить внимание на коксоустойчивость систем вида Fe, Ni/ CeO_2 вплоть до 800°C, достигающуюся при введении Al_2O_3 благодаря образованию предотвращающей отложения углерода на Ni фазе CeAlO_3 [243, 244]. Положительное влияние Cu на железосодержащие ($\text{Fe/CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ [244], Fe-Cr [245]) системы, выражающееся не только в улучшении

сочетания общей активности и селективности катализатора при сравнительно низких температурах (за счет формирования активных кислородсодержащих интермедиатов на межфазных контактах $\text{Cu-Fe}_3\text{O}_4$), но и из-за повышения стабильности контактов. Если в качестве стабилизирующего агента для никельсодержащего катализатора используется мыльный камень в качестве носителя, то использование меди в качестве модификатора также позволяет получить преимущество в селективности по CO над непрототипированным Ni и NiCo на этом носителе [246]. Сообщается об осуществлении каталитического превращения CO_2 в CO в присутствии системы $\text{Fe}_x\text{Co}_y\text{Mg}_{10}\text{CaO}$ [247], на которой в присутствии осуществляющих химическое закливание редокс-пар $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ и $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ и пористого композита CaO/MgO достигаются конверсия около 90% и селективность по CO, близкая к 100%.

Наиболее показательные результаты, достигнутые с использованием катализаторов, принадлежащих к указанным направлениям, сведены в табл. 3.

На преодоление термодинамических и кинетических ограничений данной реакции направлены исследования в области мембранных реакторов [221], а также использования сторонней свободной энергии при электро- и фотохимических превращениях [220].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Интерес к химическим процессам переработки диоксида углерода в последнее время существенно вырос на фоне декларируемого стремления к декарбонизации мировой экономики. Единственным процессом конверсии CO_2 , реализованным в промышленности, является синтез метанола – крупнотоннажного продукта, имеющего, однако, ограниченное применение и рынок сбыта.

Для развития химии CO_2 необходима прежде всего разработка катализаторов и технологических решений для синтеза химического сырья – этилена, пропилена, органических карбонатов, высших спиртов, – а также жидких углеводородов как основы для производства «зеленых» моторных топлив. Развитие этих методов возможно как в варианте прямой конверсии CO_2 , так и с промежуточным получением диметилового эфира – исходного «строительного блока» для процессов типа DTO и DTG.

Таблица 3. Показатели активности каталитических систем в обратной реакции водяного газа

Катализатор	T , °C	P , МПа ^a	CO ₂ :H ₂	OC, мл/г·ч ⁻¹	X_{CO_2} , %	S_{CO_2} , %
55In ₂ O ₃ :45CeO ₂ [225]	500	0.050	1:1	48 000	20.0	–
6%K/BaFeHA1-30 [227]	550	0.015	1:2 ^b	9 000	6.0	–
Cu/Mo ₂ C [230]	300	1.900	1:5	9 000	19.0	38.0
Co/Mo ₂ C [230]	300	1.900	1:5	9 000	31.0	19.0
K–Mo ₂ C/γ-Al ₂ O ₃ [231]	300	2.100	1:3	66 000	2.1	95.7
K–Mo ₂ C/γ-Al ₂ O ₃ [231]	600	2.100	1:3	66 000	59.2	98.5
α-Mo ₂ C [232]	300	0.025	1:1	3 000	4.0	97.5
α-Mo ₂ C [232]	400	0.025	1:1	3 000	15.0	99.5
VC _x [237]	400	0.080	1:3	3 000	5.0	99.0
VC _x [239]	600	0.080	1:3	3 000	45.0	100.0
Cu/CeO ₂ [239]	500	0.100	1:3	300 000	40.0	–
Cu–ZnO/CeO ₂ [242]	400	3.000	1:3	3 000	32.0	100.0
Ni/CeO ₂ –γ-Al ₂ O ₃ [243]	550	0.100	1:4	3 000	40.0	20.0
Ni/CeO ₂ –γ-Al ₂ O ₃ [243]	850	0.100	1:4	3 000	60.0	90.0
Ni–Cu/сапонит [246]	500	0.100	1:4	15 000	53.0	89.0
Fe _x Co _y Mg ₁₀ CaO [247]	600	0.01–0.1	1:1–1:6 ^a	12 000	90.0	100.0

^a Без учета инертных разбавителей.

^b Компоненты подаются поочередно.

Важнейшим классом химических продуктов, доступных к получению из CO₂, являются карбоновые кислоты, в частности, уксусная кислота. Работы в этой области находятся на начальном этапе; активность и производительность разработанных катализаторов оставляет желать лучшего. Вероятно, прогресс в этой области будет связан с разработкой технологических методов непрерывной регенерации катализаторов для поддержания их активности на постоянном уровне.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект №17-73-30046П).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

А.Л. Максимов – главный редактор журнала «Нефтехимия», К.И. Дементьев – зам. гл. редактора, М.В. Куликова – ответственный секретарь. Остальные авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Дементьев Константин Игоревич, в.н.с., к.х.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8102-8624>

Дементьева Оксана Сергеевна, с.н.с., к.х.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6801-0158>

Иванцов Михаил Иванович, н.с., к.х.н., ORCID:
<https://orcid.org/0000-0003-2528-3978>

Куликова Майя Валерьевна, в.н.с., д.х.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2235-8989>

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

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

Лядов Антон Сергеевич, в.н.с., к.х.н., ORCID:
<https://orcid.org/0000-0001-9969-7706>

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

Чудакова Мария Владимировна, с.н.с., к.х.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9211-9970>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kweku D.W., Odum B., Addae M., Koomson A.D., Kwakye B.D., Ewurabena A.O.-M., Asenso T.Q., Buanya B.A.* Greenhouse effect: greenhouse gases and their impact on global warming // *J. of Scientific Research and Reports*. 2017. V. 17. № 6. P. 1–9. <https://doi.org/10.9734/JSRR/2017/3963>
2. *Bocin D.A. Perez Fortes M., Tzimas E., Sveen T.* Carbon capture and utilisation workshop: background and proceedings. EUR 26403. Luxembourg (Luxembourg): Publications Office of the European Union. 2013. JRC86324. <https://doi.org/10.2790/12012>
3. *Hansen J., Sato M., Ruedy R., Lo K., Lea D. W., Medina-Elizade M.* Global temperature change // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 2006. V. 103. № 39. P. 14288–14293. <https://doi.org/10.1073/PNAS.0606291103>
4. *Tapia J.F.D., Lee J.Y., Ooi R.E.H., Foo D. C.Y., Tan R.R.* A review of optimization and decision-making models for the planning of CO₂ capture, utilization and storage (CCUS) systems // *Sustainable Production and Consumption*. 2018. V. 13. P. 1–15. <https://doi.org/10.1016/J.SPC.2017.10.001>
5. *Golovanova V., Spadaro M.C., Arbiol J., Golovanov V., Rantala T.T., Andreu T., Morante J.R.* Effects of solar irradiation on thermally driven CO₂ methanation using Ni/CeO₂-based catalyst // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2021. V. 291. № 120038. P. 1–12. <https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2021.120038>
6. *Li W., Wang H., Jiang X., Zhu J., Liu Z., Guo X., Song C.* A short review of recent advances in CO₂ hydrogenation to hydrocarbons over heterogeneous catalysts // *RSC Advances*. 2018. V. 8. № 14. P. 7651–7669. <https://doi.org/10.1039/C7RA13546G>
7. *Porosoff M.D., Yan B., Chen J.G.* Catalytic reduction of CO₂ by H₂ for synthesis of CO, methanol and hydrocarbons: challenges and opportunities // *Energy & Environmental Science*. 2016. V. 9. № 1. P. 62–73. <https://doi.org/10.1039/C5EE02657A>
8. *Younas M., Kong L.L., Bashir M.J. K., Nadeem H., Shehzad A., Sethupathi S.* Recent advancements, fundamental challenges, and opportunities in catalytic methanation of CO₂ // *Energy and Fuels*. 2016. V. 30. № 11. P. 8815–8831. <https://doi.org/10.1021/ACS.ENERGYFUELS.6B01723>
9. *Rönsch S., Schneider J., Matthischke S., Schlüter M., Götz M., Lefebvre J., Prabhakaran P., Bajohr S.* Review on methanation – from fundamentals to current projects // *Fuel*. 2016. V. 166. P. 276–296. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2015.10.111>
10. *Lunde P.J., Kester F.L.* Carbon dioxide methanation on a ruthenium catalys // *Industrial and engineering chemistry process design and development*. 2002. V. 13. № 1. P. 27–33. <https://doi.org/10.1021/I260049A005>
11. *Park J.N., McFarland E.W.* A highly dispersed Pd–Mg/SiO₂ catalyst active for methanation of CO₂ // *J. of Catalysis*. 2009. V. 266. № 1. P. 92–97. <https://doi.org/10.1016/J.JCAT.2009.05.018>
12. *Muroyama H., Tsuda Y., Asakoshi T., Masitah H., Okanishi T., Matsui T., Eguchi K.* Carbon dioxide methanation over Ni catalysts supported on various metal oxides // *J. of Catalysis*. 2016. V. 343. P. 178–184. <https://doi.org/10.1016/J.JCAT.2016.07.018>
13. *Cárdenas-Arenas A., Cortés H.S., Bailón-García E., Davó-Quiñonero A., Lozano-Castelló D., Bueno-López A.* Active, selective and stable NiO–CeO₂ nanoparticles for CO₂ methanation // *Fuel Processing Technology*. 2021. V. 212. № 106637. P. 1–8. <https://doi.org/10.1016/J.FUPROC.2020.106637>
14. *García-Moncada N., Navarro J.C., Odriozola J.A., Lefferts L., Faria J.A.* Enhanced catalytic activity and stability of nanoshaped Ni/CeO₂ for CO₂ methanation in micro-monoliths // *Catalysis Today*. 2022. V. 383. P. 205–215. <https://doi.org/10.1016/J.CATTOD.2021.02.014>
15. *Huynh H.L., Tucho W.M., Yu Z.* Structured NiFe catalysts derived from in-situ grown layered double hydroxides on ceramic monolith for CO₂ methanation // *Green Energy & Environment*. 2020. V. 5. № 4. P. 423–432. <https://doi.org/10.1016/J.GEE.2020.09.004>
16. *Fang X., Xia L., Li S., Hong Z., Yang M., Xu X., Xu J., Wang X.* Superior 3DOM Y₂Zr₂O₇ supports for Ni to fabricate highly active and selective catalysts for CO₂ methanation // *Fuel*. 2021. V. 293. № 120460. P. 1–13. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2021.120460>
17. *Ye R.P., Liao L., Reina T.R., Liu J., Chevella D., Jin Y., Fan M., Liu J.* Engineering Ni/SiO₂ catalysts for enhanced CO₂ methanation // *Fuel*. 2021. V. 285. № 119151. P. 1–10. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2020.119151>
18. *Yan Z., Liu Q., Liang L., Ouyang J.* Surface hydroxyls mediated CO₂ methanation at ambient pressure over attapulgite-loaded Ni–TiO₂ composite catalysts with high activity and reuse ability // *J. of CO₂ Utilization*. 2021. V. 47. № 101489. P. 1–12. <https://doi.org/10.1016/J.JCOU.2021.101489>
19. *Riani P., Valsamakis I., Cavattoni T., Escribano V.S., Busca G., Garbarino G.* Ni/SiO₂–Al₂O₃ catalysts for CO₂ methanation: effect of La₂O₃ addition // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2021. V. 284. № 119697. P. 1–12. <https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2020.119697>
20. *Gao Y., Dou L., Zhang S., Zong L., Pan J., Hu X., Sun H., Ostrikov K., Shao T.* Coupling bimetallic Ni–Fe catalysts and nanosecond pulsed plasma for synergistic low-temperature CO₂ methanation // *Chemical Engi-*

- neering J. 2021. V. 420. № 127693. P. 1–13. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2020.127693>
21. *Darouhegi R., Meshkani F., Rezaei M.* Enhanced low-temperature activity of CO₂ methanation over ceria-promoted Ni-Al₂O₃ nanocatalyst // *Chemical Engineering Science*. 2021. V. 230. № 116194. P. 1–13. <https://doi.org/10.1016/J.CES.2020.116194>
 22. *Karam L., Bacariza M.C., Lopes J.M., Henriques C., Massiani P., El Hassan N.* Assessing the potential of xNi-yMg-Al₂O₃ catalysts prepared by EISA-one-pot synthesis towards CO₂ methanation: an overall study // *International J. of Hydrogen Energy*. 2020. V. 45. № 53. P. 28626–28639. <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2020.07.170>
 23. *Paviotti M.A., Faroldi B.M., Cornaglia L.M.* Ni-based catalyst over rice husk-derived silica for the CO₂ methanation reaction: Effect of Ru addition // *J. of environmental chemical engineering*. 2021. V. 9. № 3. 105173. P. 1–13. <https://doi.org/10.1016/J.JECE.2021.105173>
 24. *Gholami S., Alavi S.M., Rezaei M.* Synthesis of Cr₂O₃-Al₂O₃ powders with various Cr₂O₃/Al₂O₃ molar ratios and their applications as support for the preparation of nickel catalysts in CO₂ methanation reaction // *International J. of Hydrogen Energy*. 2021. V. 46. № 7. P. 5311–5322. <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2020.11.066>
 25. *Quan Y., Zhang N., Zhang Z., Han Y., Zhao J., Ren J.* Enhanced performance of Ni catalysts supported on ZrO₂ nanosheets for CO₂ methanation: Effects of support morphology and chelating ligands // *International J. of Hydrogen Energy*. 2021. V. 46. № 27. P. 14395–14406. <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2021.01.236>
 26. *Varvoutis G., Lykaki M., Stefa S., Papista E., Carabineiro S.A.C., Marnellos G.E., Konsolakis M.* Remarkable efficiency of Ni supported on hydrothermally synthesized CeO₂ nanorods for low-temperature CO₂ hydrogenation to methane // *Catalysis Communications*. 2020. V. 142. № 106036. P. 1–5. <https://doi.org/10.1016/J.CATCOM.2020.106036>
 27. *Wei L., Haije W., Kumar N., Peltonen J., Peurla M., Grenman H., de Jong W.* Influence of nickel precursors on the properties and performance of Ni impregnated zeolite 5A and 13X catalysts in CO₂ methanation // *Catalysis Today*. 2021. V. 362. P. 35–46. <https://doi.org/10.1016/J.CATTOD.2020.05.025>
 28. *Vrijburg W.L., Garbarino G., Chen W., Parastaev A., Longo A., Pidko E.A., Hensen E.J.M.* Ni-Mn catalysts on silica-modified alumina for CO₂ methanation // *J. of Catalysis*. 2020. V. 382. P. 358–371. <https://doi.org/10.1016/J.JCAT.2019.12.026>
 29. *Lee C.H., Sim J., Lim D.H.* A conducting polymer coated perovskite supported on glass fiber substrate for gas-phase CO₂ conversion to methane // *Energy Procedia*. 2019. V. 158. P. 534–540. <https://doi.org/10.1016/J.EGY-PRO.2019.01.148>
 30. *Iqbal M.M.A., Bakar W.A.W.A., Toemen S., Razak F.I.A., Azelee N.I.W.* Optimization study by Box-Behnken design (BBD) and mechanistic insight of CO₂ methanation over Ru-Fe-Ce/γ-Al₂O₃ catalyst by in-situ FTIR technique // *Arabian Journal of Chemistry*. 2020. V. 13. № 2. P. 4170–4179. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2019.06.010>
 31. *Chaipraditgul N., Numpilai T., Cheng C.K., Siri-Nguan N., Sornchamni T., Wattanakit C., Limtrakul J., Witoon T.* Tuning interaction of surface-adsorbed species over Fe/K-Al₂O₃ modified with transition metals (Cu, Mn, V, Zn or Co) on light olefins production from CO₂ hydrogenation // *Fuel*. 2021. V. 283. № 119248. P. 1–8. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2020.119248>
 32. *Jaffar M.M., Nahil M.A., Williams P.T.* Parametric study of CO₂ methanation for synthetic natural gas production // *Energy Technology*. 2019. V. 7. № 11. №1900795. P. 1–12. <https://doi.org/10.1002/ENTE.201900795>
 33. *Zhen W., Li B., Lu G., Ma J.* Enhancing catalytic activity and stability for CO₂ methanation on Ni@MOF-5 via control of active species dispersion // *Chemical Communications*. 2015. V. 51. № 9. P. 1728–1731. <https://doi.org/10.1039/C4CC08733J>
 34. *Gao J., Liu Q., Gu F., Liu B., Zhong Z., Su F.* Recent advances in methanation catalysts for the production of synthetic natural gas // *RSC Advances*. 2015. V. 5. № 29. P. 22759–22776. <https://doi.org/10.1039/C4RA16114A>
 35. *Qin Z., Ren J., Miao M., Li Z., Lin J., Xie K.* The catalytic methanation of coke oven gas over Ni-Ce/Al₂O₃ catalysts prepared by microwave heating: Effect of amorphous NiO formation // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2015. V. 164. P. 18–30. <https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2014.08.047>
 36. *Andersson M.P., Abild-Pedersen F., Remediakis I.N., Bligaard T., Jones G., Engbæk J., Lytken O., Horch S., Nielsen J.H., Sehested J., Rostrup-Nielsen J.R., Nørskov J.K., Chorkendorff I.* Structure sensitivity of the methanation reaction: H₂-induced CO dissociation on nickel surfaces // *J. of Catalysis*. 2008. V. 255. № 1. P. 6–19. <https://doi.org/10.1016/J.JCAT.2007.12.016>
 37. *Rostrup-Nielsen J.R., Pedersen K., Sehested J.* High temperature methanation: Sintering and structure sensitivity // *Applied Catalysis A: General*. 2007. V. 330. № 1–2. P. 134–138. <https://doi.org/10.1016/J.APCA-TA.2007.07.015>
 38. *Shido T., Lok M., Prins R.* Characterization of highly dispersed Ni/Al₂O₃ catalysts by EXAFS analysis of higher shells // *Topics in Catalysis*. 1999. V. 8. № 3. P. 223–236. <https://doi.org/10.1023/A:1019173413914>
 39. *He S., Li C., Chen H., Su D., Zhang B., Cao X., Wang B., Wei M., Evans D.G., Duan X.* A surface defect-promoted

- Ni nanocatalyst with simultaneously enhanced activity and stability // *Chemistry of Materials*. 2013. V. 25. № 7. P. 1040–1046. <https://doi.org/10.1021/CM303517Z>
40. Ashok J., Pati S., Hongmanorom P., Tianxi Z., Junmei C., Kawi S. A review of recent catalyst advances in CO₂ methanation processes // *Catalysis Today*. 2020. V. 356. P. 471–489. <https://doi.org/10.1016/J.CAT-TOD.2020.07.023>
 41. Chang F.W., Tsay M.T., Liang S.P. Hydrogenation of CO₂ over nickel catalysts supported on rice husk ash prepared by ion exchange // *Applied Catalysis A: General*. 2001. V. 209. № 1–2. P. 217–227. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(00\)00772-9](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(00)00772-9)
 42. Weatherbee G.D., Bartholomew C.H. Hydrogenation of CO₂ on group VIII metals: I. Specific activity of NiSiO₂ // *J. of Catalysis*. 1981. V. 68. № 1. P. 67–76. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(81\)90040-3](https://doi.org/10.1016/0021-9517(81)90040-3)
 43. Kangvansura P., Chew L.M., Saengsui W., Santawaja P., Poarporn Y., Muhler M., Schulz H., Worayingyong A. Product distribution of CO₂ hydrogenation by K- and Mn-promoted Fe catalysts supported on N-functionalized carbon nanotubes // *Catalysis Today*. 2016. V. 275. P. 59–65. <https://doi.org/10.1016/J.CATTOD.2016.02.045>
 44. Sreedhar I., Varun Y., Singh S.A., Venugopal A., Reddy B.M. Developmental trends in CO₂ methanation using various catalysts // *Catalysis Science and Technology*. 2019. V. 9. № 17. P. 4478–4504. <https://doi.org/10.1039/C9CY01234F>
 45. Weatherbee G.D., Bartholomew C.H. Hydrogenation of CO₂ on group VIII metals: IV. Specific activities and selectivities of silica-supported Co, Fe, and Ru // *J. of Catalysis*. 1984. V. 87. № 2. P. 352–362. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(84\)90196-9](https://doi.org/10.1016/0021-9517(84)90196-9)
 46. Li W., Nie X., Jiang X., Zhang A., Ding F., Liu M., Liu Z., Guo X., Song C. ZrO₂ support imparts superior activity and stability of Co catalysts for CO₂ methanation // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2018. V. 220. P. 397–408. <https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2017.08.048>
 47. Li W., Liu Y., Mu M., Ding F., Liu Z., Guo X., Song C. Organic acid-assisted preparation of highly dispersed Co/ZrO₂ catalysts with superior activity for CO₂ methanation // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2019. V. 254. P. 531–540. <https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2019.05.028>
 48. Zhou G., Wu T., Xie H., Zheng X. Effects of structure on the carbon dioxide methanation performance of Co-based catalysts // *International J. of Hydrogen Energy*. 2013. V. 38. № 24. P. 10012–10018. <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2013.05.130>
 49. Ohya H., Fun J., Kawamura H., Itoh K., Ohashi H., Aihara M., Tanisho S., Negishi Y. Methanation of carbon dioxide by using membrane reactor integrated with water vapor permselective membrane and its analysis // *J. of Membrane Science*. 1997. V. 131. № 1–2. P. 237–247. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(97\)00055-0](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(97)00055-0)
 50. Marwaha B., Luss D. Hot zones formation in packed bed reactors // *Chemical Engineering Science*. 2003. V. 58. № 3–6. P. 733–738. [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(02\)00602-4](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(02)00602-4)
 51. Schäfer R., Noack M., Kölsch P., Stöhr M., Caro J. Comparison of different catalysts in the membrane-supported dehydrogenation of propane // *Catalysis Today*. 2003. V. 82. № 1–4. P. 15–23. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(03\)00198-6](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(03)00198-6)
 52. Pati S., Ashok J., Dewangan N., Chen T., Kawi S. Ultra-thin (~1 μm) Pd–Cu membrane reactor for coupling CO₂ hydrogenation and propane dehydrogenation applications // *J. of Membrane Science*. 2020. V. 595. № 117496. P. 1–8. <https://doi.org/10.1016/J.MEMSCI.2019.117496>
 53. Chen G., Britun N., Godfroid T., Georgieva V., Snyders R., Delplancke-Ogletree M.P. An overview of CO₂ conversion in a microwave discharge: the role of plasma-catalysis // *J. of Physics D: Applied Physics*. 2017. V. 50. № 8. № 084001. P. 1–11. <https://doi.org/10.1088/1361-6463/AA5616>
 54. Chen G., Gao R., Zhao Y., Li Z., Waterhouse G.I.N., Shi R., Zhao J., Zhang M., Shang L., Sheng G., Zhang X., Wen X., Wu L.-Z., Tung C.-H., Zhang T. Alumina-supported CoFe alloy catalysts derived from layered-double-hydroxide nanosheets for efficient photothermal CO₂ hydrogenation to hydrocarbons // *Advanced Materials*. 2018. V. 30. № 3. № 1704663. P. 1–8. <https://doi.org/10.1002/ADMA.201704663>
 55. Benrabbah R., Cavaniol C., Liu H., Ognier S., Cavadias S., Gálvez M.E., Costa P.D. Plasma DBD activated ceria-zirconia-promoted Ni-catalysts for plasma catalytic CO₂ hydrogenation at low temperature // *Catalysis Communications*. 2017. V. 89. P. 73–76. <https://doi.org/10.1016/J.CATCOM.2016.10.028>
 56. Puliyalil H., Jurković D.L., Dasireddy V.D.B.C., Likožar B. A review of plasma-assisted catalytic conversion of gaseous carbon dioxide and methane into value-added platform chemicals and fuels // *RSC Advances*. 2018. V. 8. № 48. P. 27481–27508. <https://doi.org/10.1039/C8RA03146K>
 57. Bogaerts A., Kozák T., van Laer K., Snoeckx R. Plasma-based conversion of CO₂: Current status and future challenges // *Faraday Discussions*. 2015. V. 183. P. 217–232. <https://doi.org/10.1039/C5FD00053J>
 58. Amouroux J., Cavadias S. Electrocatalytic reduction of carbon dioxide under plasma DBD process // *J. of Physics D: Applied Physics*. 2017. V. 50. № 46. P. 1–20. <https://doi.org/10.1088/1361-6463/AA8B56>
 59. Steinberg M. Synthetic carbonaceous fuels and feedstocks from oxides of carbon and nuclear power //

- Fuel. 1978. V. 57. № 8. P. 460–468. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(78\)90154-0](https://doi.org/10.1016/0016-2361(78)90154-0)
60. Zhan Z., Kobsiriphat W., Wilson J.R., Pillai M., Kim I., Barnett S.A. Syngas production by coelectrolysis of CO₂/H₂O: The basis for a renewable energy cycle // Energy and Fuels. 2009. V. 23. № 6. P. 3089–3096. <https://doi.org/10.1021/EF900111F>
61. Graves C., Ebbesen S.D., Mogensen M., Lackner K.S. Sustainable hydrocarbon fuels by recycling CO₂ and H₂O with renewable or nuclear energy // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2011. V. 15. № 1. P. 1–23. <https://doi.org/10.1016/J.RSER.2010.07.014>
62. Schiebahn S., Grube T., Robinius M., Tietze V., Kumar B., Stolten D. Power to gas: Technological overview, systems analysis and economic assessment for a case study in Germany // International J. of Hydrogen Energy. 2015. V. 40. № 12. P. 4285–4294. <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2015.01.123>
63. Willauer H.D., Bradley M.J., Baldwin J.W., Hartvigsen J.J., Frost L., Morse J.R., DiMascio F., Hardy D.R., Hasleret D.J. Evaluation of CO₂ hydrogenation in a modular fixed-bed reactor prototype // Catalysts. 2020. V. 10. № 9. P. 970. <https://doi.org/10.3390/CATAL10090970>
64. Yang H., Zhang C., Gao P., Wang H., Li X., Zhong L., Wei W., Sun Y. A review of the catalytic hydrogenation of carbon dioxide into value-added hydrocarbons // Catalysis Science & Technology. 2017. V. 7. № 20. P. 4580–4598. <https://doi.org/10.1039/C7CY01403A>
65. He Z., Cui M., Qian Q., Zhang J., Liu H., Han B. Synthesis of liquid fuel via direct hydrogenation of CO₂ // Proceedings of the National Academy of Sciences. 2019. V. 116. № 26. P. 12654–12659. <https://doi.org/10.1073/PNAS.1821231116>
66. Wei J., Ge Q., Yao R., Wen Z., Fang C., Guo L., Xu H., Sun J. Directly converting CO₂ into a gasoline fuel // Nature Communications. 2017. V. 8. № 1. P. 1–9. <https://doi.org/10.1038/ncomms15174>
67. Guo L., Cui Y., Zhang P., Peng X., Yoneyama Y., Yang G., Tsubaki N. Enhanced liquid fuel production from CO₂ hydrogenation: catalytic performance of bimetallic catalysts over a two-stage reactor system // Chemistry-Select. 2018. V. 3. № 48. P. 13705–13711. <https://doi.org/10.1002/SLCT.201803335>
68. Hwang S.M., Han S.J., Min J.E., Park H.G., Jun K.W., Kim S.K. Mechanistic insights into Cu and K promoted Fe-catalyzed production of liquid hydrocarbons via CO₂ hydrogenation // J. of CO₂ Utilization. 2019. V. 34. P. 522–532. <https://doi.org/10.1016/J.JCOU.2019.08.004>
69. Yao Y., Sempuga B.C., Liu X., Hildebrandt D. Production of fuels and chemicals from a CO₂/H₂ mixture // Reactions. 2020. V. 1. № 2. P. 130–146. <https://doi.org/10.3390/reactions1020011>
70. Genovese C., Ampelli C., Perathoner S., Centi G. A gas-phase electrochemical reactor for carbon dioxide reduction back to liquid fuels // Chemical Engineering Transactions. 2013. V. 32. P. 289–294. <https://doi.org/10.3303/CET1332049>
71. Jiang F., Liu B., Geng S., Xu Y., Liu X. Hydrogenation of CO₂ into hydrocarbons: enhanced catalytic activity over Fe-based Fischer–Tropsch catalysts // Catalysis Science & Technology. 2018. V. 8. № 16. P. 4097–4107. <https://doi.org/10.1039/C8CY00850G>
72. Wang X., Zhang J., Chen J., Ma Q., Fan S., Zhao T. Effect of preparation methods on the structure and catalytic performance of Fe–Zn/K catalysts for CO₂ hydrogenation to light olefins // Chinese J. of Chemical Engineering. 2018. V. 26. № 4. P. 761–767. <https://doi.org/10.1016/J.CJCHE.2017.10.013>
73. Chernyak S. A., Ivanov A.S., Stolbov D.N., Maksimov S.V., Maslakov K.I., Chernavskii P.A., Pokusaeva Y.A., Koklin A.E., Bogdan V.I., Saviolov S.V. Sintered Fe/CNT framework catalysts for CO₂ hydrogenation into hydrocarbons // Carbon. 2020. V. 168. P. 475–484. <https://doi.org/10.1016/J.CARBON.2020.06.067>
74. Guo L., Cui Y., Li H., Fang Y., Prasert R., Wu J., Yang G., Yoneyama Y., Tsubaki N. Selective formation of linear-alpha olefins (LAOs) by CO₂ hydrogenation over bimetallic Fe/Co–Y catalyst // Catalysis Communications. 2019. V. 130. № 105759. P. 1–5. <https://doi.org/10.1016/J.CATCOM.2019.105759>
75. Wang S., Zhang L., Zhang W., Wang P., Qin Z., Yan W., Dong M., Li J., Wang J., He L., Olsbye U., Fan W. Selective conversion of CO₂ into propene and butene // Chem. 2020. V. 6. № 12. P. 3344–3363. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMPR.2020.09.025>
76. Dang S., Gao P., Liu Z., Chen X., Yang C., Wang H., Zhong L., Li S., Sun Y. Role of zirconium in direct CO₂ hydrogenation to lower olefins on oxide/zeolite bifunctional catalysts // J. of Catalysis. 2018. V. 364. P. 382–393. <https://doi.org/10.1016/J.JCAT.2018.06.010>
77. Yuan F., Zhang G., Zhu J., Ding F., Zhang A., Song C., Guo X. Boosting light olefin selectivity in CO₂ hydrogenation by adding Co to Fe catalysts within close proximity // Catalysis Today. 2021. V. 371. P. 142–149. <https://doi.org/10.1016/J.CATTOD.2020.07.072>
78. Liu J., Zhang G., Jiang X., Wang J., Song C., Guo X. Insight into the role of Fe₅C₂ in CO₂ catalytic hydrogenation to hydrocarbons // Catalysis Today. 2021. V. 371. P. 162–170. <https://doi.org/10.1016/J.CATTOD.2020.07.032>
79. Rafati M., Wang L., Shahbazi A. Effect of silica and alumina promoters on co-precipitated Fe–Cu–K based catalysts for the enhancement of CO₂ utilization during Fischer–Tropsch synthesis // J. of CO₂ Utiliza-

- tion. 2015. V. 12. P. 34–42. <https://doi.org/10.1016/J.JCOU.2015.10.002>
80. Kim J.S., Lee S.-B., Kang M.-C., Lee K.-W., Choi M.-J., Kang Y. Promotion of CO₂ hydrogenation to hydrocarbons in three-phase catalytic (Fe–Cu–K–Al) slurry reactors // *Korean J. of Chemical Engineering*. 2003. V. 20. № 5. P. 967–972. <https://doi.org/10.1007/BF02697307>
 81. Shafer W.D., Jacobs G., Graham U.M., Hamdeh H.H., Davis B.H. Increased CO₂ hydrogenation to liquid products using promoted iron catalysts // *J. of Catalysis*. 2019. V. 369. P. 239–248. <https://doi.org/10.1016/J.JCAT.2018.11.001>
 82. Álvarez A., Bansode A., Urakawa A., Bavykina A.V., Wezendonk T.A., Makkee M., Gascon J., Kapteijn F. Challenges in the greener production of formates/formic acid, methanol, and DME by heterogeneously catalyzed CO₂ hydrogenation processes // *Chemical Reviews*. 2017. V. 117. № 14. P. 9804–9838. <https://doi.org/10.1021/ACS.CHEMREV.6B00816>
 83. Bowker M. Methanol synthesis from CO₂ hydrogenation // *Chemcatchem*. 2019. V. 11. № 17. P. 4238–4246. <https://doi.org/10.1002/CCTC.201900401>
 84. Dang S., Yang H., Gao P., Wang H., Li X., Wei W., Sun Y. A review of research progress on heterogeneous catalysts for methanol synthesis from carbon dioxide hydrogenation // *Catalysis Today*. 2019. V. 330. P. 61–75. <https://doi.org/10.1016/J.CATTOD.2018.04.021>
 85. Zhong J., Yang X., Wu Z., Liang B., Huang Y., Zhang T. State of the art and perspectives in heterogeneous catalysis of CO₂ hydrogenation to methanol // *Chemical Society Reviews*. 2020. V. 49. № 5. P. 1385–1413. <https://doi.org/10.1039/C9CS00614A>
 86. Guil-López R., Mota N., Llorente J., Millán E., Pawelec B., Fierro J.L.G., Navarro R.M. Methanol synthesis from CO₂: A Review of the latest developments in heterogeneous catalysis // *Materials*. 2019. V. 12. № 3902. P. 1–24. <https://doi.org/10.3390/MA12233902>
 87. Melián-Cabrera I., Granados M.L., Fierro J.L.G. Effect of Pd- on Cu–Zn-catalysts for the hydrogenation of CO₂ to methanol: stabilization of Cu metal against CO₂ oxidation // *Catalysis Letters*. 2002. V. 79. № 1. P. 165–170. <https://doi.org/10.1023/A:1015316610657>
 88. Bahruji H., Bowker M., Hutchings G., Dimitratos N., Wells P., Gibson E., Jones W., Brookes C., Morgan D., Lalev G. Pd/ZnO catalysts for direct CO₂ hydrogenation to methanol // *J. of Catalysis*. 2016. V. 343. P. 133–146. <https://doi.org/10.1016/J.JCAT.2016.03.017>
 89. Xu J., Su X., Liu X., Pan X., Pei G., Huang Y., Wang X., Zhang T., Geng H. Methanol synthesis from CO₂ and H₂ over Pd/ZnO/Al₂O₃: catalyst structure dependence of methanol selectivity // *Applied Catalysis A: General*. 2016. V. 514. P. 51–59. <https://doi.org/10.1016/J.APCA-TA.2016.01.006>
 90. Wu C., Zhang P., Zhang Z., Zhang L., Yang G., Han B. Efficient Hydrogenation of CO₂ to methanol over supported subnanometer gold catalysts at low temperature // *ChemCatChem*. 2017. V. 9. № 19. P. 3691–3696. <https://doi.org/10.1002/CCTC.201700872>
 91. Hartadi Y., Widmann D., Behm R.J. Methanol formation by CO₂ hydrogenation on Au/ZnO catalysts – Effect of total pressure and influence of CO on the reaction characteristics // *J. of Catalysis*. 2016. V. 333. P. 238–250. <https://doi.org/10.1016/J.JCAT.2015.11.002>
 92. Studt F., Sharafutdinov I., Abild-Pedersen F., Elkjær C.F., Hummelshøj J.S., Dahl S., Chorkendorff I., Nørskov J.K. Discovery of a Ni–Ga-catalyst for carbon dioxide reduction to methanol // *Nature Chemistry*. 2014. V. 6. № 4. P. 320–324. <https://doi.org/10.1038/nchem.1873>
 93. Jiang X., Nie X., Wang X., Wang H., Koizumi N., Chen Y., Guo X., Song C. Origin of Pd–Cu bimetallic effect for synergetic promotion of methanol formation from CO₂ hydrogenation // *J. of Catalysis*. 2019. V. 369. P. 21–32. <https://doi.org/10.1016/J.JCAT.2018.10.001>
 94. Li X., Zeng Z., Hu B., Qian L., Hong X. Surface-atom dependence of ZnO-supported Ag@Pd Core@Shell nanocatalysts in CO₂ hydrogenation to CH₃OH // *ChemCatChem*. 2017. V. 9. № 6. P. 924–928. <https://doi.org/10.1002/CCTC.201601119>
 95. Tada S., Watanabe F., Kiyota K., Shimoda N., Hayashi R., Takahashi M., Nariyuki A., Igarashi A., Satokawa S. Ag addition to CuO–ZrO₂ catalysts promotes methanol synthesis via CO₂ hydrogenation // *J. of Catalysis*. 2017. V. 351. P. 107–118. <https://doi.org/10.1016/J.JCAT.2017.04.021>
 96. Angelo L., Kobl K., Tejada L.M.M., Zimmermann Y., Parkhomenko K., Roger A.C. Study of CuZnMO_x oxides (M = Al, Zr, Ce, CeZr) for the catalytic hydrogenation of CO₂ into methanol // *Comptes Rendus Chimie*. 2015. V. 18. № 3. P. 250–260. <https://doi.org/10.1016/J.CR-CI.2015.01.001>
 97. Słoczyński J., Grabowski R., Olszewski P., Kozłowska A., Stoch J., Lachowska M., Skrzypek J. Effect of metal oxide additives on the activity and stability of Cu/ZnO/ZrO₂ catalysts in the synthesis of methanol from CO₂ and H₂ // *Applied Catalysis A: General*. 2006. V. 310. № 1–2. P. 127–137. <https://doi.org/10.1016/J.APCA-TA.2006.05.035>
 98. Bahruji H., Bowker M., Jones W., Hayward J., Ruiz Esquiús J., Morgan D.J., Hutchings G.J. PdZn catalysts for CO₂ hydrogenation to methanol using chemical vapour impregnation (CVI) // *Faraday Discussions*. 2017. V. 197. № 0. P. 309–324. <https://doi.org/10.1039/C6FD00189K>
 99. Guo X., Mao D., Wang S., Wu G., Lu G. Combustion synthesis of CuO–ZnO–ZrO₂ catalysts for the hydrogenation of carbon dioxide to methanol // *Catalysis Communications*. 2009. V. 10. № 13. P. 1661–1664. <https://doi.org/10.1016/J.CATCOM.2009.05.004>

100. *Raudaskoski R., Niemelä M.V., Keiski R.L.* The effect of ageing time on co-precipitated Cu/ZnO/ZrO₂ catalysts used in methanol synthesis from CO₂ and H₂ // *Topics in Catalysis*. 2007. V. 45. № 1. P. 57–60. <https://doi.org/10.1007/S11244-007-0240-9>
101. *Fan Y.J., Wu S.F.* A graphene-supported copper-based catalyst for the hydrogenation of carbon dioxide to form methanol // *J. of CO₂ Utilization*. 2016. V. 16. P. 150–156. <https://doi.org/10.1016/J.JCOU.2016.07.001>
102. *Díez-Ramírez J., Sánchez P., Rodríguez-Gómez A., Valverde J.L., Dorado F.* Carbon nanofiber-based palladium/zinc catalysts for the hydrogenation of carbon dioxide to methanol at atmospheric pressure // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 2016. V. 55. № 12. P. 3556–3567. <https://doi.org/10.1021/ACS.IECR.6B00170>
103. *Din I.U., Shaharun M.S., Subbarao D., Naeem A.* Synthesis, characterization and activity pattern of carbon nanofibers based copper/zirconia catalysts for carbon dioxide hydrogenation to methanol: Influence of calcination temperature // *J. of Power Sources*. 2015. V. 274. P. 619–628. <https://doi.org/10.1016/J.JPOW-SOUR.2014.10.087>
104. *Wang G., Chen L., Sun Y., Wu J., Fu M., Ye D.* Carbon dioxide hydrogenation to methanol over Cu/ZrO₂/CNTs: effect of carbon surface chemistry // *RSC Advances*. 2015. V. 5. № 56. P. 45320–45330. <https://doi.org/10.1039/C5RA04774A>
105. *Liang X.-L., Xie J.-R., Liu Z.-M.* A novel Pd-decorated carbon nanotubes-promoted Pd–ZnO catalyst for CO₂ hydrogenation to methanol // *Catalysis Letters*. 2015. V. 145. № 5. P. 1138–1147. <https://doi.org/10.1007/S10562-015-1505-8>
106. *Waugh K.C.* Methanol synthesis // *Catalysis Letters*. 2012. V. 142. № 10. P. 1153–1166. <https://doi.org/10.1007/S10562-012-0905-2>
107. *Twigg M.V., Spencer M.S.* Deactivation of copper metal catalysts for methanol decomposition, methanol steam reforming and methanol synthesis // *Topics in Catalysis*. 2003. V. 22. № 3. P. 191–203. <https://doi.org/10.1023/A:1023567718303>
108. *Riaz A., Zahedi G., Klemeš J.J.* A review of cleaner production methods for the manufacture of methanol // *J. of Cleaner Production*. 2013. V. 57. P. 19–37. <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2013.06.017>
109. *Din I.U., Shaharun M.S., Alotaibi M.A., Alharthi A.I., Naeem A.* Recent developments on heterogeneous catalytic CO₂ reduction to methanol // *J. of CO₂ Utilization*. 2019. V. 34. P. 20–33. <https://doi.org/10.1016/J.JCOU.2019.05.036>
110. *Yamaguchi T.* Application of ZrO₂ as a catalyst and a catalyst support // *Catalysis Today*. 1994. V. 20. № 2. P. 199–217. [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(94\)80003-0](https://doi.org/10.1016/0920-5861(94)80003-0)
111. *Liu C., Guo X., Guo Q., Mao D., Yu J., Lu G.* Methanol synthesis from CO₂ hydrogenation over copper catalysts supported on MgO-modified TiO₂ // *J. of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2016. V. 425. P. 86–93. <https://doi.org/10.1016/J.MOLCATA.2016.09.032>
112. *Martin O., Martín A.J., Mondelli C., Mitchell S., Segawa T.F., Hauert R., Drouilly C., Curulla-Ferré D., Pérez-Ramírez J.* Indium oxide as a superior catalyst for methanol synthesis by CO₂ hydrogenation // *Angewandte Chemie International Edition*. 2016. V. 55. № 21. P. 6261–6265. <https://doi.org/10.1002/ANIE.201600943>
113. *Chou C.Y., Lobo R.F.* Direct conversion of CO₂ into methanol over promoted indium oxide-based catalysts // *Applied Catalysis A: General*. 2019. V. 583. № 117144. P. 1–9. <https://doi.org/10.1016/J.APCATA.2019.117144>
114. *Sun K., Fan Z., Ye J., Yan J., Ge Q., Li Y., He W., Yang W., Liu C.-j.* Hydrogenation of CO₂ to methanol over In₂O₃ catalyst // *J. of CO₂ Utilization*. 2015. V. 12. P. 1–6. <https://doi.org/10.1016/J.JCOU.2015.09.002>
115. *Medina J.C., Figueroa M., Manrique R., Pereira J.R., Srinivasan P.D., Bravo-Suárez J.J., Medrano V.G.B., Jiménez R., Karelövic A.* Catalytic consequences of Ga promotion on Cu for CO₂ hydrogenation to methanol // *Catalysis Science & Technology*. 2017. V. 7. № 15. P. 3375–3387. <https://doi.org/10.1039/C7CY01021D>
116. *Saito M., Fujitani T., Takeuchi M., Watanabe T.* Development of copper/zinc oxide-based multicomponent catalysts for methanol synthesis from carbon dioxide and hydrogen // *Applied Catalysis A: General*. 1996. V. 138. № 2. P. 311–318. [https://doi.org/10.1016/0926-860X\(95\)00305-3](https://doi.org/10.1016/0926-860X(95)00305-3)
117. *Jiang H., Lin J., Wu X., Wang W., Chen Y., Zhang M.* Efficient hydrogenation of CO₂ to methanol over Pd/In₂O₃/SBA-15 catalysts // *J. of CO₂ Utilization*. 2020. V. 36. P. 33–39. <https://doi.org/10.1016/J.JCOU.2019.10.013>
118. *Rui N., Wang Z., Sun K., Ye J., Ge Q., Liu C.-J.* CO₂ hydrogenation to methanol over Pd/In₂O₃: Effects of Pd and oxygen vacancy // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2017. V. 218. P. 488–497. <https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2017.06.069>
119. *Ye J., Liu C.J., Mei D., Ge Q.* Methanol synthesis from CO₂ hydrogenation over a Pd₄/In₂O₃ model

- catalyst: A combined DFT and kinetic study // *Journal of Catalysis*. 2014. V. 317. P. 44–53. <https://doi.org/10.1016/J.JCAT.2014.06.002>
120. *Fujitani T., Saito M., Kanai Y., Watanabe T., Nakamura J., Uchijima T.* Development of an active Ga₂O₃ supported palladium catalyst for the synthesis of methanol from carbon dioxide and hydrogen // *Applied Catalysis A: General*. 1995. V. 125. № 2. P. L199–L202. [https://doi.org/10.1016/0926-860X\(95\)00049-6](https://doi.org/10.1016/0926-860X(95)00049-6)
 121. *Collins S.E., Baltanás M.A., Bonivardi A.L.* An infrared study of the intermediates of methanol synthesis from carbon dioxide over Pd/β-Ga₂O₃. // *J. of Catalysis*. 2004. V. 226. № 2. P. 410–421. <https://doi.org/10.1016/J.JCAT.2004.06.012>
 122. *Wang J., Li G., Li Z., Tang C., Feng Z., An H., Liu H., Liu T., Li C.* A highly selective and stable ZnO–ZrO₂ solid solution catalyst for CO₂ hydrogenation to methanol // *Science Advances*. 2017. V. 3. № e1701290. P. 1–10. <https://doi.org/10.1126/SCIADV.1701290>
 123. *Graaf G.H., Stamhuis E.J., Beenackers A.A.C.M.* Kinetics of low-pressure methanol synthesis // *Chemical Engineering Science*. 1988. V. 43. № 12. P. 3185–3195. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(88\)85127-3](https://doi.org/10.1016/0009-2509(88)85127-3)
 124. *Vanden Bussche K.M., Froment G.F.* A steady-state kinetic model for methanol synthesis and the water gas shift reaction on a commercial Cu/ZnO/Al₂O₃-catalyst // *J. of Catalysis*. 1996. V. 161. № 1. P. 1–10. <https://doi.org/10.1006/JCAT.1996.0156>
 125. *Skrzypek J., Lachowska M., Moroz H.* Kinetics of methanol synthesis over commercial copper/zinc oxide/alumina catalysts // *Chemical Engineering Science*. 1991. V. 46. № 11. P. 2809–2813. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(91\)85150-V](https://doi.org/10.1016/0009-2509(91)85150-V)
 126. *Rozovskii A.Ya., Lin G.I.* Fundamentals of methanol synthesis and decomposition // *Topics in Catalysis*. 2003. V. 22. № 3. P. 137–150. <https://doi.org/10.1023/A:1023555415577>
 127. *Wilkinson S.K., van de Water L.G.A., Miller B., Simmons M.J.H., Stitt E.H., Watson M.J.* Understanding the generation of methanol synthesis and water gas shift activity over copper-based catalysts – A spatially resolved experimental kinetic study using steady and non-steady state operation under CO/CO₂/H₂ feeds // *J. of Catalysis*. 2016. V. 337. P. 208–220. <https://doi.org/10.1016/J.JCAT.2016.01.025>
 128. *Peter M., Fichtl M.B., Ruland H., Kaluza S., Muhler M., Hinrichsen O.* Detailed kinetic modeling of methanol synthesis over a ternary copper catalyst // *Chemical Engineering J.* 2012. V. 203. P. 480–491. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2012.06.066>
 129. *Arena F., Italiano G., Barbera K., Bordiga S., Bonura G., Spadaro L., Frusteri F.* Solid-state interactions, adsorption sites and functionality of Cu-ZnO/ZrO₂ catalysts in the CO₂ hydrogenation to CH₃OH // *Applied Catalysis A: General*. 2008. V. 350. № 1. P. 16–23. <https://doi.org/10.1016/J.APCATA.2008.07.028>
 130. *Portha J.-F., Parkhomenko K., Kobl K., Roger A.-C., Arab S., Commenge J.-M., Falk L.* Kinetics of methanol synthesis from carbon dioxide hydrogenation over copper–zinc oxide catalysts // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 2017. V. 56. № 45. P. 13133–13145. <https://doi.org/10.1021/ACS.IECR.7B01323>
 131. *An X., Zuo Y., Zhang Q., Wang J.* Methanol synthesis from CO₂ hydrogenation with a Cu/Zn/Al/Zr fibrous catalyst // *Chinese Journal of Chemical Engineering*. 2009. V. 17. № 1. P. 88–94. [https://doi.org/10.1016/S1004-9541\(09\)60038-0](https://doi.org/10.1016/S1004-9541(09)60038-0)
 132. *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 СО₂ // *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.V., 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>]
 133. *Kubota T., Hayakawa I., Mabuse H., Mori K., Ushikoshi K., Watanabe T., Saito M.* Kinetic study of methanol synthesis from carbon dioxide and hydrogen // *Appl. Organometal. Chem*. 2001. V. 15. № 2. P. 121–126. [https://doi.org/10.1002/1099-0739\(200102\)15:2<121::AID-AOC106>3.0.CO;2-3](https://doi.org/10.1002/1099-0739(200102)15:2<121::AID-AOC106>3.0.CO;2-3)
 134. *Лин Г.И., Самохин П.В., Кипнис М.А.* Синтез метанола и диметилового эфира из СО₂ и Н₂ в проточно-циркуляционном режиме // *Катализ в промышленности*. 2019. Т. 19. №6. С. 436–444. <https://doi.org/10.18412/1816-0387-2019-6-436-444> [Lin G.I., Samokhin P.V., Kipnis M.A. Methanol and dimethyl ether synthesis from CO₂ and H₂ in the flow-circulation mode // *Catalysis in Industry*. 2020. V. 12. P. 101–109. <https://doi.org/10.1134/S2070050420020051>].
 135. Methanol fuel from CO₂ [accessed Oct. 26, 2021] <http://www.mefco2.eu/>.
 136. Projects: Emissions-to-liquids technology–CRI–carbon recycling international. [accessed Oct. 26, 2021]. <https://www.carbonrecycling.is/projects>.

137. Dieterich V., Buttler A., Hanel A., Spliethoff H., Fendt S. Power-to-liquid via synthesis of methanol, DME or Fischer–Tropsch-fuels: a review // *Energy & Environmental Science*. 2020. V. 13. № 10. P. 3207–3252. <https://doi.org/10.1039/D0EE01187H>
138. Wang W., Wang S., Ma X., Gong J. Recent advances in catalytic hydrogenation of carbon dioxide // *Chemical Society Reviews*. 2011. V. 40. № 7. P. 3703–3727. <https://doi.org/10.1039/C1CS15008A>
139. Aguayo A.T., Ereña J., Sierra I., Olazar M., Bilbao J. Deactivation and regeneration of hybrid catalysts in the single-step synthesis of dimethyl ether from syngas and CO₂ // *Catalysis Today*. 2005. V. 106. № 1–4. P. 265–270. <https://doi.org/10.1016/J.CATTOD.2005.07.144>
140. Jiang Q. Direct dimethyl ether synthesis from CO₂/H₂. [Accessed: Oct. 26, 2021] <http://www.theses.fr/2017STRAF04>.
141. Кипнис М.А., Самохин П.В., Белостоцкий И.А., Туркова Т.В. Синтез диметилового эфира из синтез-газа на катализаторе Мегамакс 507/γ-Al₂O₃ // *Катализ в промышленности*. 2017. Т. 17. № 6. С. 442–449. <https://doi.org/10.18412/1816-0387-2017-6-442-449> [Kipnis M.A., Samokhin P.V., Belostotskiy I.A., Turkova T.V. Synthesis of dimethyl ether from synthesis gas in the presence of a Megamax 507/γ-Al₂O₃ catalyst // *Catalysis in Industry*. 2018. V. 10. № 2. P. 97–104. <https://doi.org/10.1134/S2070050418020095>].
142. Naik S.P., Ryu T., Bui V., Miller J.D., Drinnan N.B., Zmiereczak W. Synthesis of DME from CO₂/H₂ gas mixture // *Chemical Engineering J.* 2011. V. 167. № 1. P. 362–368. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2010.12.087>
143. Wang S., Mao D., Guo X., Wu G., Lu G. Dimethyl ether synthesis via CO₂ hydrogenation over CuO–TiO₂–ZrO₂/HZSM-5 bifunctional catalysts // *Catalysis Communications*. 2009. V. 10. № 10. P. 1367–1370. <https://doi.org/10.1016/J.CATCOM.2009.02.001>
144. An X., Zuo Y.-Z., Zhang Q., Wang D., Wang J.-F. Dimethyl ether synthesis from CO₂ hydrogenation on a CuO–ZnO–Al₂O₃–ZrO₂/HZSM-5 bifunctional catalyst // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 2008. V. 47. № 17. P. 6547–6554. <https://doi.org/10.1021/IE800777T>
145. Qi G.-X., Fei J.-H., Zheng X.-M., Hou Z.-Y. DME synthesis from carbon dioxide and hydrogen over Cu–Mo/HZSM-5 // *Catalysis Letters*. 2001. V. 72. № 1. P. 121–124. <https://doi.org/10.1023/A:1009049513834>
146. Sun K., Lu W., Wang M., Xu X. Low-temperature synthesis of DME from CO₂/H₂ over Pd-modified CuO–ZnO–Al₂O₃–ZrO₂/HZSM-5 catalysts // *Catalysis Communications*. 2004. V. 5. № 7. P. 367–370. <https://doi.org/10.1016/J.CATCOM.2004.03.012>
147. Sun J., Yang G., Yoneyama Y., Tsubaki N. Catalysis chemistry of dimethyl ether synthesis // *ACS Catalysis*. 2014. V. 4. № 10. P. 3346–3356. <https://doi.org/10.1021/CS500967J>
148. Song D., Cho W., Park D.K., Yoon E.S. Comparison of the performance of a fixed bed reactor in the two cases, mixture of catalyst pellets and a hybrid catalyst, for dimethyl ether synthesis // *J. of Industrial and Engineering Chemistry*. 2007. V. 13. № 5. P. 815–826. [Accessed: Oct. 26, 2021]. [Online]. Available: <https://www.cheric.org/research/tech/periodicals/view.php?seq=583935>.
149. Frusteri F., Bonura G., Cannilla C., Drago Ferrante G., Aloise A., Catizzone E., Migliori M., Giordano G. Stepwise tuning of metal-oxide and acid sites of CuZnZr–MFI hybrid catalysts for the direct DME synthesis by CO₂ hydrogenation // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2015. V. 176–177. P. 522–531. <https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2015.04.032>
150. Liu R., Qin Z., Ji H., Su T. Synthesis of dimethyl ether from CO₂ and H₂ using a Cu–Fe–Zr/HZSM-5 catalyst system // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 2013. V. 52. № 47. P. 16648–16655. <https://doi.org/10.1021/IE401763G>
151. Zhang Y., Li D., Zhang S., Wang K., Wu J. CO₂ hydrogenation to dimethyl ether over CuO–ZnO–Al₂O₃/HZSM-5 prepared by combustion route // *RSC Advances*. 2014. V. 4. № 32. P. 16391–16396. <https://doi.org/10.1039/C4RA00825A>
152. Liu R., Tian H., Yang A., Zha F., Ding J., Chang Y. Preparation of HZSM-5 membrane packed CuO–ZnO–Al₂O₃ nanoparticles for catalysing carbon dioxide hydrogenation to dimethyl ether // *Applied Surface Science*. 2015. V. 345. P. 1–9. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2015.03.125>
153. Yang G., Thongkam M., Vitidsant T., Yoneyama Y., Tan Y., Tsubaki N. A double-shell capsule catalyst with core-shell-like structure for one-step exactly controlled synthesis of dimethyl ether from CO₂ containing syngas // *Catalysis Today*. 2011. V. 171. № 1. P. 229–235. <https://doi.org/10.1016/J.CATTOD.2011.02.021>
154. Sánchez-Contador M., Ateka A., Aguayo A.T., Bilbao J. Direct synthesis of dimethyl ether from CO and

- CO₂ over a core-shell structured CuO–ZnO–ZrO₂@SAPO-11 catalyst // *Fuel Processing Technology*. 2018. V. 179. P. 258–268. <https://doi.org/10.1016/J.FUPROC.2018.07.009>
155. *Sánchez-Contador M., Ateka A., Ibáñez M., Bilbao J., Aguayo A.T.* Influence of the operating conditions on the behavior and deactivation of a CuO–ZnO–ZrO₂@SAPO-11 core-shell-like catalyst in the direct synthesis of DME // *Renewable Energy*. 2019. V. 138. P. 585–597. <https://doi.org/10.1016/J.RENENE.2019.01.093>
156. *Tan L., Zhang P., Suzuki Y., Li H., Guo L., Yoneyama Y., Chen J., Peng X., Tsubaki N.* Bifunctional capsule catalyst of Al₂O₃@Cu with strengthened dehydration reaction field for direct synthesis of dimethyl ether from syngas // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2019. V. 58. № 51. P. 22905–22911. <https://doi.org/10.1021/ACS.IECR.9B04864>
157. *Кипнис М.А., Белостоцкий И.А., Волнина Э.А., Лин Г.И.* Синтез оксигенатов из синтез-газа на CuO/ZnO/Al₂O₃-катализаторе: роль дегидратирующего компонента // *Катализ в промышленности*. 2018. Т. 18. № 5. С. 12–18. <https://doi.org/10.18412/1816-0387-2018-5-12-18> [*Kipnis M.A., Belostotskiy I.A., Volnina E.A., Lin G.I.* Synthesis of oxygenates from syngas on the CuO/ZnO/Al₂O₃ catalyst: The role of the dehydrating component // *Catalysis in Industry*. 2019. V. 11. № 1. P. 53–58. <https://doi.org/10.1134/S2070050419010070>
158. *Ateka A., Ereña J., Bilbao J., Aguayo A.T.* Kinetic modeling of the direct synthesis of dimethyl ether over a CuO–ZnO–MnO/SAPO 18 catalyst and assessment of the CO₂ conversion // *Fuel Processing Technology*. 2018. V. 181. P. 233–243. <https://doi.org/10.1016/J.FUPROC.2018.09.024>
159. *Ateka A., Sánchez-Contador M., Portillo A., Bilbao J., Aguayo A.T.* Kinetic modeling of CO₂+CO hydrogenation to DME over a CuO–ZnO–ZrO₂@SAPO-11 core-shell catalyst // *Fuel Processing Technology*. 2020. V. 206. № 106434. P. 1–11. <https://doi.org/10.1016/J.FUPROC.2020.106434>
160. *Ateka A., Rodriguez-Vega P., Cordero-Lanzac T., Bilbao J., Aguayo A.T.* Model validation of a packed bed LTA membrane reactor for the direct synthesis of DME from CO/CO₂ // *Chemical Engineering J.* 2021. V. 408. № 127356. P. 1–11. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2020.127356>
161. *Park J., Woo Y., Jung H.S., Yang H., Lee W.B., Bae J.W., Park M.J.* Kinetic modeling for direct synthesis of dimethyl ether from syngas over a hybrid Cu/ZnO/Al₂O₃/ferrierite catalyst // *Catalysis Today*. 2020. <https://doi.org/10.1016/J.CATTOD.2020.06.023>
162. *De Falco M., Capocelli M., Basile A.* Selective membrane application for the industrial one-step DME production process fed by CO₂ rich streams: Modeling and simulation // *International J. of Hydrogen Energy*. 2017. V. 42. № 10. P. 6771–6786. <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2017.02.047>
163. *De Falco M., Capocelli M., Centi G.* Dimethyl ether production from CO₂ rich feedstocks in a one-step process: Thermodynamic evaluation and reactor simulation // *Chemical Engineering Journal*. 2016. V. 294. P. 400–409. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2016.03.009>
164. *Bercic G., Levec J.* Catalytic dehydration of methanol to dimethyl ether. Kinetic investigation and reactor simulation // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 2002. V. 32. № 11. P. 2478–2484. <https://doi.org/10.1021/IE00023A006>
165. The Ministry of Industry, Energy and Tourism, Orkustofnun / The National Energy Authority, The Innovation Center Iceland, Mitsubishi Heavy Industries, Ltd., Mitsubishi Corporation, Hekla hf., NordicBlueEnergy. A feasibility study report for a dme project in Iceland (summary). 2010. [accessed Oct. 26, 2021]. <https://nea.is/media/eldsneyti/A-DME-feasibility-study-in-Iceland-summary-report.pdf>
166. *Moser P., Wiechers G, Schmidt S, Stahl K, Majid M., Bosser S., Heberle A., Kakihira H., Maruyama M., Peters R., Weiske S., Zapp P., Troy S., Lehrheuer B., Neumann M., Schaub S., Vente J., Pieterse J.-P., Boon J., Goetheer E.* Demonstrating the CCU-Chain and sector coupling as part of ALIGN-CCUS – dimethyl ether from CO₂ as chemical energy storage, fuel and feedstock for industries // 14th Greenhouse Gas Control Technologies Conference Melbourne 21–26 October 2018 (GHGT-14). [accessed Oct. 26, 2021]. <https://ssrn.com/abstract=3366051>.
167. *Vibhatavata P., Borgard J.M., Tabarant M., Bianchi D., Mansilla C.* Chemical recycling of carbon dioxide emissions from a cement plant into dimethyl ether, a case study of an integrated process in France using a Reverse Water Gas Shift (RWGS) step // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2013. V. 38. № 15. P. 6397–6405. <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2013.03.053>

168. ALIGN-CCUS Making fuels from CO₂. [accessed Oct. 26, 2021]. <http://www.alignccus.eu/news/making-fuels-co2-rwe-unveils-new-synthesis-pilotplant-german>
169. ALIGN-CCUS - CO₂ Re-use. [accessed Oct. 26, 2021]. <https://www.alignccus.eu/about-project/work-package-4-co2-re-use-0>
170. *Kourkoupas D.S., Papadimou E., Atsonios K., Karel-las S., Grammelis P., Kakaras E.* Implementation of the power to methanol concept by using CO₂ from lignite power plants: techno-economic investigation // *International J. of Hydrogen Energy*. 2016. V. 41. № 38. P. 16674–16687. <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2016.07.100>
171. *Mar P.-F., Evangelos T.* Techno-economic and environmental evaluation of CO₂ utilisation for fuel production – Publications Office of the EU. 2016. [accessed Oct. 26, 2021]. <https://op.europa.eu/en/publication-detail/-/publication/080a6950-2c73-11e6-b497-01aa75ed71a1>
172. *Szima S., Cormos C.C.* Improving methanol synthesis from carbon-free H₂ and captured CO₂: A techno-economic and environmental evaluation // *J. of CO₂ Utilization*. 2018. V. 24. P. 555–563. <https://doi.org/10.1016/J.JCOU.2018.02.007>
173. *Galindo Cifre P., Badr O.* Renewable hydrogen utilisation for the production of methanol // *Energy Conversion and Management*. 2007. V. 48. № 2. P. 519–527. <https://doi.org/10.1016/J.ENCONMAN.2006.06.011>
174. *Reuters Staff.* Germany allows carbon tax exemptions for industry, with strings | Reuters. 2021. [accessed Oct. 26, 2021]. <https://www.reuters.com/article/us-germany-carbontax-industry-idUSKBN2BN1OH>
175. *Van-Dal É.S., Bouallou C.* Design and simulation of a methanol production plant from CO₂ hydrogenation // *Journal of Cleaner Production*. 2013. V. 57. P. 38–45. <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2013.06.008>
176. *Clausen L.R., Houbak N., Elmegaard B.* Technoeconomic analysis of a methanol plant based on gasification of biomass and electrolysis of water // *Energy*. 2010. V. 35. № 5. P. 2338–2347. <https://doi.org/10.1016/J.ENERGY.2010.02.034>
177. *Ao M., Pham G.H., Sunarso J., Tade M.O., Liu S.* Active Centers of catalysts for higher alcohol synthesis from syngas: a review // *ACS Catalysis*. 2018. V. 8. № 8. P. 7025–7050. <https://doi.org/10.1021/ACS-CATAL.8B0139>
178. *Sun K., Tan M., Bai Y., Gao X., Wang P., Gong N., Zhang T., Yang G., Tan Y.* Design and synthesis of spherical-plate-like ternary copper-cobalt-manganese catalysts for direct conversion of syngas to ethanol and higher alcohols // *J. of Catalysis*. 2019. V. 378. P. 1–16. <https://doi.org/10.1016/J.JCAT.2019.08.013>
179. *An Z., Ning X., He J.* Ga-promoted CO insertion and C–C coupling on Co catalysts for the synthesis of ethanol and higher alcohols from syngas // *J. of Catalysis*. 2017. V. 356. P. 157–164. <https://doi.org/10.1016/J.JCAT.2017.09.020>
180. *Zhang S., Wu Z., Liu X., Hua K., Shao Z., Wei B., Huang C., Wang H., Sun Y.* A short review of recent advances in direct CO₂ hydrogenation to alcohols // *Topics in Catalysis*. 2021. V. 64. № 5. P. 371–394. <https://doi.org/10.1007/S11244-020-01405-W>
181. *Xu D., Wang Y., Ding M., Hong X., Liu G., Tsang S.C.E.* Advances in higher alcohol synthesis from CO₂ hydrogenation // *Chem*. 2021. V. 7. № 4. P. 849–881. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMPR.2020.10.019>
182. *Yao R., Wei J., Ge Q., Xu J., Han Y., Ma Q., Xu H., Sun J.* Monometallic iron catalysts with synergistic Na and S for higher alcohols synthesis via CO₂ hydrogenation // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2021. V. 298. № 120556. P. 1–10. <https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2021.120556>
183. *An K., Zhang S., Wang J., Liu Q., Zhang Z., Liu Y.* A highly selective catalyst of Co/La₄Ga₂O₉ for CO₂ hydrogenation to ethanol // *J. of Energy Chemistry*. 2021. V. 56. P. 486–495. <https://doi.org/10.1016/J.JECHEM.2020.08.045>
184. *Zeng F., Mebrahtu C., Xi X., Liao L., Ren J., Xie J., Heeres H.J., Palkovits R.* Catalysts design for higher alcohols synthesis by CO₂ hydrogenation: Trends and future perspectives // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2021. V. 291. № 120073. P. 1–28. <https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2021.120073>
185. *Yang C., Mu R., Wang G., Song J., Tian H., Zhao Z.-J., Gong J.* Hydroxyl-mediated ethanol selectivity of CO₂ hydrogenation // *Chemical Science*. 2019. V. 10. № 11. P. 3161–3167. <https://doi.org/10.1039/C8SC05608K>
186. *Kusama H., Okabe K., Sayama K., Arakawa H.* The effect of rhodium precursor on ethanol synthesis by catalytic hydrogenation of carbon dioxide over silica supported rhodium catalysts // *Studies in Surface Science and Catalysis*. 1998. V. 114. P. 431–434. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(98\)80788-X](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(98)80788-X)
187. *Zheng J.N., An K., Wang J.M., Li J., Liu Y.* Direct synthesis of ethanol via CO₂ hydrogenation over the

- Co/La–Ga–O composite oxide catalyst // *J. of Fuel Chemistry and Technology*. 2019. V. 47. № 6. P. 697–708. [https://doi.org/10.1016/S1872-5813\(19\)30031-3](https://doi.org/10.1016/S1872-5813(19)30031-3)
188. *Witoon T., Numpilai T., Nijpanich S., Chanlek N., Kidkhunthod P., Cheng C.K., Ng K.H., Vo D.-V.N., Ittisanronnachai S., Wattanakit C., Chareonpanich M., Limtrakul J.* Enhanced CO₂ hydrogenation to higher alcohols over K–Co promoted In₂O₃ catalysts // *Chemical Engineering Journal*. 2022. V. 431. № 133211. P. 1–10. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2021.133211>
189. *Bai S., Shao Q., Wang P., Dai Q., Wang X., Huang X.* Highly active and selective hydrogenation of CO₂ to ethanol by ordered Pd–Cu nanoparticles // *J. of the American Chemical Society*. 2017. V. 139. № 20. P. 6827–6830. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b03101>
190. *An B., Li Z., Song Y., Zhang J., Zeng L., Wang C., Lin W.* Cooperative copper centres in a metal–organic framework for selective conversion of CO₂ to ethanol // *Nature Catalysis*. 2019. V. 2. № 8. P. 709–717. <https://doi.org/10.1038/s41929-019-0308-5>
191. *Noriyuki I., Kouji H., Atsushi S., Tadashi H., Yuichi M.* Unique temperature dependence of acetic acid formation in CO₂ hydrogenation on Ag-promoted Rh/SiO₂ Catalyst // *Chemistry Letters*. 1994. V. 23. № 2. P. 263–264. <https://doi.org/10.1246/CL.1994.263>
192. *Sibi M.G., Verma D., Setiyadi H.C., Khan M.K., Karanwal N., Kwak S.K., Chung K.Y., Park J.-H., Han D., Nam K.-W., Kim J.* Synthesis of monocarboxylic acids via direct CO₂ conversion over Ni–Zn intermetallic catalysts // *ACS Catalysis*. 2021. V. 11. P. 8382–8398. <https://doi.org/10.1021/ACSCATAL.1C00747>
193. *Rabie A.M., Betiha M.A., Park S.E.* Direct synthesis of acetic acid by simultaneous co-activation of methane and CO₂ over Cu-exchanged ZSM-5 catalysts // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2017. V. 215. P. 50–59. <https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2017.05.053>
194. *Shavi R., Ko J., Cho A., Han J.W., Seo J.G.* Mechanistic insight into the quantitative synthesis of acetic acid by direct conversion of CH₄ and CO₂: an experimental and theoretical approach // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2018. V. 229. P. 237–248. <https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2018.01.058>
195. *Huang W., Zhang C., Yin L., Xie K.* Direct synthesis of acetic acid from CH₄ and CO₂ in the presence of O₂ over a V₂O₅–PdCl₂/Al₂O₃ Catalyst // *J. of Natural Gas Chemistry*. 2004. V. 13. № 2. P. 113–115. <https://doi.org/10.1137/1.9780898718683.ch4>
196. *Zevenhoven R., Eloneva S., Teir S.* Chemical fixation of CO₂ in carbonates: Routes to valuable products and long-term storage // *Catalysis Today*. 2006. V. 115. № 1–4. P. 73–79. <https://doi.org/10.1016/J.CAT-TOD.2006.02.020>
197. *Tomishige K., Yasuda H., Nurunnabi M., Li B., Kunimori K.* Selective formation of ethylene carbonate from ethylene glycol and carbon dioxide over CeO₂–ZrO₂ Solid Solution Catalysts // *Studies in Surface Science and Catalysis*. 2004. V. 153. P. 165–168. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(04\)80239-8](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(04)80239-8)
198. *Tomishige K., Yasuda H., Yoshida Y., Nurunnabi M., Li B., Kunimori K.* Novel route to propylene carbonate: selective synthesis from propylene glycol and carbon dioxide // *Catalysis Letters*. 2004. V. 95. № 1. P. 45–49. <https://doi.org/10.1023/B:CATL.0000023720.39110.4E>
199. *Du Y., He L.N., Kong D.L.* Magnesium-catalyzed synthesis of organic carbonate from 1,2-diol/alcohol and carbon dioxide // *Catalysis Communications*. 2008. V. 9. № 8. P. 1754–1758. <https://doi.org/10.1016/J.CATCOM.2008.02.004>
200. *Huang S., Liu S., Li J., Zhao N., Wei W., Sun Y.* Modified zinc oxide for the direct synthesis of propylene carbonate from propylene glycol and carbon dioxide // *Catalysis Letters*. 2007. V. 118. № 3. P. 290–294. <https://doi.org/10.1007/S10562-007-9193-7>
201. *Huang S., Liu S., Li J., Zhao N., Wei W., Sun Y.* Effective synthesis of propylene carbonate from propylene glycol and carbon dioxide by alkali carbonates // *Catalysis Letters*. 2006. V. 112. № 3. P. 187–191. <https://doi.org/10.1007/S10562-006-0201-0>
202. *Da Silva E., Dayoub W., Mignani G., Raoul Y., Lemaire M.* Propylene carbonate synthesis from propylene glycol, carbon dioxide and benzonitrile by alkali carbonate catalysts // *Catalysis Communications*. 2012. V. 29. P. 58–62. <https://doi.org/10.1016/J.CATCOM.2012.08.030>
203. *Huang S.Y., Liu S.G., Li J.P., Zhao N., Wei W., Sun Y.H.* Synthesis of cyclic carbonate from carbon dioxide and diols over metal acetates // *J. of Fuel Chemistry and Technology*. 2007. V. 35. № 6. P. 701–705. [https://doi.org/10.1016/S1872-5813\(08\)60005-5](https://doi.org/10.1016/S1872-5813(08)60005-5)
204. *Zhao X., Sun N., Wang S., Li F., Wang Y.* Synthesis of propylene carbonate from carbon dioxide and 1,2-propylene glycol over zinc acetate catalyst // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 2008. V. 47. № 5. P. 1365–1369. <https://doi.org/10.1021/IE070789N>

205. *Casadei M.A., Cesa S., Feroci M., Inesi A.* Facile stereoselective conversion of 1,2-diols into alkane-1,2-diyl carbonates // *New J. of Chemistry*. 1999. V. 23. № 4. P. 433–436. <https://doi.org/10.1039/A900781D>
206. *Casadei M.A., Cesa S., Rossi L.* Electrogenated base-promoted synthesis of organic carbonates from alcohols and carbon dioxide // *European J. of Organic Chemistry*. 2000. V. 2000. № 13. P. 2445–2448. [https://doi.org/10.1002/1099-0690\(200007\)2000:133.0.CO;2-](https://doi.org/10.1002/1099-0690(200007)2000:133.0.CO;2-)
207. *Aresta M., Dibenedetto A., Nocito F., Pastore C.* A study on the carboxylation of glycerol to glycerol carbonate with carbon dioxide: The role of the catalyst, solvent and reaction conditions // *J. of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2006. V. 257. № 1–2. P. 149–153. <https://doi.org/10.1016/J.MOLCAT.2006.05.021>
208. *George J., Patel Y., Pillai S.M., Munshi P.* Methanol assisted selective formation of 1,2-glycerol carbonate from glycerol and carbon dioxide using $n\text{Bu}_2\text{SnO}$ as a catalyst // *J. of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2009. V. 304. № 1–2. P. 1–7. <https://doi.org/10.1016/J.MOLCAT.2009.01.010>
209. *Dibenedetto A., Angelini A., Aresta M., Ethiraj J., Fragale C., Nocito F.* Converting wastes into added value products: from glycerol to glycerol carbonate, glycidol and epichlorohydrin using environmentally friendly synthetic routes // *Tetrahedron*. 2011. V. 67. № 6. P. 1308–1313. <https://doi.org/10.1016/J.TET.2010.11.070>
210. *Li H., Gao D., Gao P., Wang F., Zhao N., Xiao F., Wei W., Sun Y.* The synthesis of glycerol carbonate from glycerol and CO_2 over $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3\text{-ZnO}$ catalysts // *Catalysis Science & Technology*. 2013. V. 3. № 10. P. 2801–2809. <https://doi.org/10.1039/C3CY00335C>
211. *Park C.-Y., Nguyen-Phu H., Shin E.W.* Glycerol carbonation with CO_2 and $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3/\text{ZnO}$ catalysts prepared by two different methods: Preferred reaction route depending on crystalline structure // *Molecular Catalysis*. 2017. V. 435. P. 99–109. <https://doi.org/10.1016/J.MCAT.2017.03.025>
212. *Liu J., Li Y., Zhang J., He D.* Glycerol carbonylation with CO_2 to glycerol carbonate over CeO_2 catalyst and the influence of CeO_2 preparation methods and reaction parameters // *Applied Catalysis A: General*. 2016. V. 513. P. 9–18. <https://doi.org/10.1016/J.AP-CATA.2015.12.030>
213. *Liu J., Li Y., Liu H., He D.* Transformation of CO_2 and glycerol to glycerol carbonate over CeO_2ZrO_2 solid solution – effect of Zr doping // *Biomass and Bioenergy*. 2018. V. 118. P. 74–83. <https://doi.org/10.1016/J.BIOMBIOE.2018.08.004>
214. *Liu J., He D.* Transformation of CO_2 with glycerol to glycerol carbonate by a novel $\text{ZnWO}_4\text{-ZnO}$ catalyst // *J. of CO_2 Utilization*. 2018. V. 26. P. 370–379. <https://doi.org/10.1016/J.JCOU.2018.05.025>
215. *Reddy G.K., Smirniotis P.G.* Water Gas Shift Reaction: Research Developments and Applications. 1st ed. Elsevier Inc., 2015. 269 p. <https://doi.org/10.1016/C2013-0-09821-0>
216. *Chen X., Chen Y., Song C., Ji P., Wang N., Wang W., Cui L.* Recent advances in supported metal catalysts and oxide catalysts for the reverse water-gas shift reaction // *Frontiers in Chemistry*. 2020. V. 8. № 709. P. 1–21. <https://doi.org/10.3389/FCHEM.2020.00709>
217. *Zhang Q., Pastor-Pérez L., Gu S., Reina R.* Transition metal carbides (TMCs) catalysts for gas phase CO_2 upgrading reactions: a comprehensive overview // *Catalysts*. 2020. V. 10. № 955. P. 1–21. <https://doi.org/10.3390/catal10090955>
218. *Omodolor I.S., Otor H.O., Andonegui J.A., Allen B.J., Alba-Rubio A.C.* Dual-function materials for CO_2 capture and conversion (A Review) // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 2020. V. 59. № 40. P. 17612–17631. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c02218>
219. *Zhu M., Ge Q., Zhu X.* Catalytic reduction of CO_2 to CO via reverse water gas shift reaction: recent advances in the design of active and selective supported metal catalysts // *Transactions of Tianjin University*. 2020. V. 26. № 3. P. 172–187. <https://doi.org/10.1007/S12209-020-00246-8>
220. *Nielsen D.U., Hu X.-M.* Chemically and electrochemically catalysed conversion of CO_2 to CO with follow-up utilization to value-added chemicals // *Nature Catalysis*. 2018. V. 1. P. 244–254. <https://doi.org/10.1038/s41929-018-0051-3>
221. *Saeidi S., Najari S., Fazlollahi F., Nikoo M.K., Sefidkon F., Klemeš J.J., Baxter L.L.* Mechanisms and kinetics of CO_2 hydrogenation to value-added products: A detailed review on current status and future trends // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2017. V. 80. P. 1292–1311. <https://doi.org/10.1016/J.RSER.2017.05.204>
222. *Daza Y.A., Kuhn J.N.* CO_2 conversion by reverse water gas shift catalysis: comparison of catalysts, mechanisms and their consequences for CO_2 conversion

- to liquid fuels // RSC Advances. 2016. V. 6. № 55. P. 49675–49691. <https://doi.org/10.1039/C6RA05414E>
223. *Silva-Calpa L. del R., Zonetti P.C., Rodrigues C.P., Alves O.C., Appel L.G., de Avelaz R.R.* The $Zn_xZr_{1-x}O_{2-y}$ solid solution on m -ZrO₂: Creating O vacancies and improving the m -ZrO₂ redox properties // *J. of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2016. V. 425. P. 166–173. <https://doi.org/10.1016/J.MOLCAT.2016.10.008>
224. *Wenzel M., Rihko-Struckmann L., Sundmacher K.* Continuous production of CO from CO₂ by RWGS chemical looping in fixed and fluidized bed reactors // *Chemical Engineering J.* 2018. V. 336. P. 278–296. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2017.12.031>
225. *Wang W., Zhang Y., Wang Z., Yan J.M., Ge Q., Liu C.J.* Reverse water gas shift over In₂O₃–CeO₂ catalysts // *Catalysis Today*. 2016. V. 259. № 2. P. 402–408. <https://doi.org/10.1016/J.CATTOD.2015.04.032>
226. *Brower J.C., Hare B.J., Bhethanabotla V.R., Kuhn J.N.* Mesoporous silica supported perovskite oxides for low temperature thermochemical CO₂ conversion // *ChemCatChem*. 2020. V. 12. P. 6317–6328. <https://doi.org/10.1002/cctc.202001216>
227. *Daza Y.A., Maiti D., Hare B.J., Bhethanabotla V.R., Kuhn J.N.* More Cu, more problems: decreased CO₂ conversion ability by Cu-doped La–0.75Sr–0.25FeO₃ perovskite oxides // *Surface Science*. 2016. V. 648. P. 92–99. <https://doi.org/10.1016/J.SUSC.2015.11.017>
228. *Lee M., Kim Y., Lim H.S., Jo A., Kang D., Lee J.W.* reverse water-gas shift chemical looping using a core-shell structured perovskite oxygen carrier // *Energies*. 2020. V. 13. № 5324. P. 1–12. <https://doi.org/10.3390/en13205324>
229. *Utsis N., Landau M.V., Erenburg A., Herskowitz M.* Reverse water gas shift by chemical looping with iron-substituted hexaaluminate catalysts // *Catalysts*. 2020. V. 10. № 1082. P. 1–18. <https://doi.org/10.3390/catal10091082>
230. *Xu W., Ramírez P.J., Stacchiola D., Brito J.L., Rodriguez J.A.* The carburization of transition metal molybdates (M_xMoO₄, M= Cu, Ni or Co) and the generation of highly active metal/carbide catalysts for CO₂ hydrogenation // *Catalysis Letters*. 2015. V. 145. P. 1365–1373. <https://doi.org/10.1007/s10562-015-1540-5>
231. *Juneau M., Vonglis M., Hartvigsen J., Frost L., Bayerl D., Dixit M., Mpourmpakis G., Morse J.R., Baldwin J.W., Willauer H.D., Porosoff M.D.* Assessing the viability of K–Mo₂C for reverse water-gas shift scale-up: molecular to laboratory to pilot scale // *Energy Environ. Sci.* 2020. V. 13. № 2524. P. 2524–2539. <https://doi.org/10.1039/d0ee01457e>
232. *Liu X., Kunkel C., Ramírez de la Piscina P., Homs N., Viñes F., Illas F.* Effective and Mo₂C highly selective CO generation from CO₂ using a polycrystalline α -Catalyst // *ACS Catalysis*. 2017. V. 7. № 7. P. 4323–4335. <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b00735>
233. *Liu X., Pajares A., Calinao Matienzo D.D., Ramírez de la Piscina P., Homs N.* Preparation and characterization of bulk MoXC catalysts and their use in the reverse water-gas shift reaction // *Catalysis Today*. 2020. V. 356. P. 384–389. <https://doi.org/10.1016/J.CATTOD.2019.11.011>
234. *Sun G., Mottaghi-Tabar S., Ricardez-Sandoval L., Simakov D.S.A.* Highly active, selective and stable reverse water gas shift catalyst based on high surface area MoC/ γ -Al₂O₃ synthesized by reverse microemulsion // *Topics in Catalysis*. 2021. V. 64. P. 414–430. <https://doi.org/10.1007/s11244-020-01411-y>
235. *Morse J.R., Juneau M., Baldwin J.W., Porosoff M.D., Willauer H.D.* Alkali promoted tungsten carbide as a selective catalyst for the reverse water gas shift reaction // *J. of CO₂ Utilization*. 2020. V. 35. P. 38–46. <https://doi.org/10.1016/J.JCOU.2019.08.024>
236. *Korbag S.M.S.O., Korbag I.M.S.O.* Reverse water gas shift reaction over tungsten carbide prepared catalyst from waste date palm fronds at low temperatures reverse water gas shift reaction // *Asian Journal of Green Chemistry*. 2020. V. 4. № 1. P. 60–74. <https://doi.org/10.33945/SAMI/AJGC/2020.1.5>
237. *Pajares A., Prats H., Romero A., Viñes F., Ramírez de la Piscina P., Sayós R., Homs N., Illas F.* Critical effect of carbon vacancies on the reverse water gas shift reaction over vanadium carbide catalysts // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2020. V. 267. № 118719. P. 1–10. <https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2020.118719>
238. *Zhou G., Xie F., Deng L., Zhang G., Xie H.* Supported mesoporous Cu/CeO₂^{- δ} catalyst for CO₂ reverse water–gas shift reaction to syngas // *International J. of Hydrogen Energy*. 2020. V. 45. № 19. P. 11380–11393. <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2020.02.058>
239. *Zhang Y., Liang L., Chen Z., Wen J., Zhong W., Zou S., Fu M., Chen L., Ye D.* Highly efficient Cu/CeO₂-hollow nanospheres catalyst for the reverse water-gas shift reaction: Investigation on the role of oxygen vacancies through in situ UV-Raman and DRIFTS // *Applied Sur-*

- face Science. 2020. V. 516. № 146035. P. 1–11. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2020.146035>
240. Jurkovic D.L., Prašnikar A., Pohar A., Likozar B. Surface structure-based CO₂ reduction reaction modelling over supported copper catalysts // J. of CO₂ Utilization. 2020. V. 41. № 101234. <https://doi.org/10.1016/J.JCOU.2020.101234>
241. Makiura J.-I., Higo T., Kurosawa Y., Murakami K., Ogo S., Tsuneki H., Hashimoto Y., Sato Y., Sekine Y. Fast oxygen ion migration in Cu-In-oxide bulk and its utilization for effective CO₂ conversion at lower temperature // Chemical Science. 2021. V. 12. P. 2108–2113. <https://doi.org/10.1039/D0SC05340F>
242. Hu X., Hu X., Guan Q., Li W. Adjusting the active sites of Cu and ZnO by coordination effect of H₃BTC and its influence on enhanced RWGS reaction // Sustainable Energy & Fuels. 2020. V. 4. P. 2937–2949. <https://doi.org/10.1039/D0SE00147C>
243. Belekar R.M. Suppression of coke formation during reverse water-gas shift reaction for CO₂ conversion using highly active Ni/Al₂O₃–CeO₂ catalyst material // Physics Letters A. 2021. V. 395. № 127206. P. 1–5. <https://doi.org/10.1016/J.PHYSLETA.2021.127206>
244. Yang L., Pastor-Pérez L., Villora-Pico J.J., Gu S., Sepúlveda-Escribano A., Reina T.R. CO₂ valorisation via reverse water-gas shift reaction using promoted Fe/CeO₂–Al₂O₃ catalysts: Showcasing the potential of advanced catalysts to explore new processes design // Applied Catalysis A: General. 2020. V. 593. № 117442. P. 1–9. <https://doi.org/10.1016/J.APCATA.2020.117442>
245. Zhu M., Tian P., Ford M.E., Chen J., Xu J., Han Y.-F., Wachs I.E. Nature of reactive oxygen intermediates on copper-promoted iron–chromium oxide catalysts during CO₂ activation // ACS Catalysis. 2020. V. 10. № 14. P. 7857–7863. <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c01311>
246. Nityashree N., Price C.A.H., Pastor-Perez L., Manohara G.V., Garcia S., Maroto-Valer M.M., Reina T.R. Carbon stabilised saponite supported transition metal-alloy catalysts for chemical CO₂ utilisation via reverse water-gas shift reaction // Applied Catalysis B: Environmental. 2020. V. 261. № 118241. P. 1–11. <https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2019.118241>
247. Shao B., Hu G., Alkebsi K.A.M., Ye G., Lin X., Du W., Hu J., Wang M., Liua H., Qian F. Heterojunction-redox catalysts of Fe_xCo_yMg₁₀CaO for high-temperature CO₂ capture and in situ conversion in the context of green manufacturing // Energy & Environmental Science. 2021. V. 14. № 4. P. 2291–2301. <https://doi.org/10.1039/D0EE03320K>