

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА
И КАТАЛИЗ

УДК 542.973:541

ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАНОЛА ИЗ CO_2 НА $\text{Cu-Zn}/x\text{Al}_2\text{O}_3-(1-x)\text{SiO}_2$ -
КАТАЛИЗАТОРАХ, ВЛИЯНИЕ СОСТАВА НОСИТЕЛЯ

© 2021 г. К. О. Ким^а, Н. Д. Евдокименко^б, П. В. Прибытков^{а,б}, М. А. Тедеева^а,
С. А. Борков^а, А. Л. Кустов^{а,б,*}

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

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

*e-mail: kyst@list.ru

Поступила в редакцию 11.05.2021 г.

После доработки 11.05.2021 г.

Принята к публикации 14.05.2021 г.

Проведено сравнительное исследование каталитических свойств нанесенных на носители различного состава Cu–Zn-катализаторов в реакции гидрирования CO_2 с получением метанола. В качестве носителей использованы коммерческие адсорбенты фирмы Saint Gobain Al_2O_3 , Al_2O_3 с добавкой SiO_2 , SiO_2 с добавкой Al_2O_3 и SiO_2 . Показано, что все катализаторы являются эффективными катализаторами получения метанола. Наибольшую селективность по метанолу показал образец на носителе Al_2O_3 . В диапазоне температур 170–210°C селективность по метанолу для этого катализатора составила более 96%. Наибольшая производительность по метанолу наблюдалась для образца на носителе Al_2O_3 с добавкой SiO_2 , особенно при температурах выше 210°C.

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

DOI: 10.31857/S0044453721120128

В последние годы наблюдается заметный рост научных работ по теме каталитического гидрирования диоксида углерода. Это связано в первую очередь с проблемой утилизации CO_2 и поиском новых источников углерода для получения химических продуктов [1]. В зависимости от условий проведения реакции гидрирование CO_2 может протекать с образованием различных соединений, в том числе монооксида углерода [2–4], муравьиной кислоты [5], диметилового эфира, мочевины, углеводородов [6–8], а также с образованием метанола [4, 9, 10]. Метанол является ценным продуктом, поскольку используется в качестве растворителя, как альтернативный вид топлива и в качестве исходного сырья для получения целого ряда ценных химических соединений. Для получения метанола из диоксида углерода используют различные катализаторы, из них можно отметить медь [11, 12] и цинк содержащие катализаторы [13], а также различные Cu–Zn-нанесенные каталитические системы, что связано с их низкой стоимостью, доступностью, относительно низкой токсичностью и эффективностью в гидрировании CO_2 с целью получения метанола [14–22]. Повышение давления улучшает протекающие реакции гидрирования CO_2 и продлевает

срок службы катализатора [23–30], в том числе в реакции образования метанола [31, 32]. Значительный интерес также представляет подбор наиболее эффективного носителя для активной медь-цинковой фазы в данной каталитической реакции. Поскольку процесс получения метанола из углекислого газа позиционируется, как крупнотоннажный, наибольший интерес представляет исследование наиболее доступных активных металлов и стабильных подложек с воспроизводимой методикой получения. Целью данной работы являлся синтез катализаторов гидрирования CO_2 с получением метанола, на основе меди и цинка, нанесенные на коммерческие адсорбенты Al_2O_3 , Al_2O_3 с добавкой SiO_2 , SiO_2 с добавкой Al_2O_3 и SiO_2 и сравнительное исследование их каталитических свойств при повышенном давлении.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез образцов

Биметаллические Cu–Zn-катализаторы приготовлены методом пропитки носителя из избытка водных растворов смеси нитратов меди и цинка. В качестве носителя для приготовления образцов

Таблица 1. Текстуальные характеристики носителей

№	Носитель	$S_{\text{пов}}, \text{ м}^2/\text{г}$	Объем пор, $\text{см}^3/\text{г}$	Насыпная плотность, $\text{кг}/\text{м}^3$
SG-1	Al_2O_3	256	1.1	364
SG-2	$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{SiO}_2)$	231	0.73	520
SG-3	$\text{SiO}_2(\text{Al}_2\text{O}_3)$	443	0.63	510
SG-4	SiO_2	350	1.1	350

катализаторов использовали гранулированные Al_2O_3 , Al_2O_3 с добавкой SiO_2 , силикагель SiO_2 с добавкой Al_2O_3 и SiO_2 марки Saint Gobain, а именно:

1. Al_2O_3 – носитель SG-1;
2. Al_2O_3 с осажденным 3.8% SiO_2 – носитель SG-2;
3. SiO_2 с осажденным 25% Al_2O_3 + 0.35% Na_2O – носитель SG-3;
4. SiO_2 – носитель SG-4.

Характеристики носителей приведены в таблице 1.

Предварительно измельченные 2 г носителя фракции 0.25–0.5 мм пропитывали 5 мл раствора смеси нитратов меди и цинка. Были использованы нитрат меди (II) тригидрат $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (99%, Acros) и нитрат цинка (II) гексагидрат $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99%, Acros). Далее образец сушили при температуре 50°C при непрерывном перемешивании, далее при 100°C в течение 10 часов, а затем прокаливали в течение 4 ч при 450°C. Полученные биметаллические катализаторы со-

держали 15 мас. % меди и столько цинка, чтобы мольное отношение $\text{Cu} : \text{Zn} = 2 : 1$, т.е. примерно 7.7 мас. % Zn . Таким образом на носителях 1–4 были получены соответственно образцы $\text{CuZn}/\text{SG}-1$, $\text{CuZn}/\text{SG}-2$, $\text{CuZn}/\text{SG}-3$ и $\text{CuZn}/\text{SG}-4$.

Каталитические испытания

Гидрирование CO_2 проводили при давлении 40 атм в интервале температур 170–270°C с шагом 20°C в проточной каталитической установке со стальным реактором с внутренним диаметром 4 мм. Состав газовой смеси подаваемой в реактор в объемном соотношении составлял $\text{H}_2 : \text{CO}_2 = 3 : 1$, общий поток газовой смеси был равен 80 мл/мин. Загрузка катализатора составляла 0.1 г, катализатор разбавлялся кварцем до 1.4 мл (~1.9 г кварца). Он-лайн анализ продуктов реакции осуществляли с помощью газового хроматографа Хроматэк-Кристалл 5000 с тремя детекторами по теплопроводности, пламенно-ионизационным детектором и колонками М ss316 NaX 80/100 меш 2 м × 2 мм, HayeSep R 80/100 меш 1 м × 2 мм, М ss316 HayeSep Q 80/100 меш 2 м × 2 мм и Zebron® ZB-FFAP, 50 м × 0.32 мм × 0.50 μм.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Гидрирование CO_2 с образованием метанола на биметаллических катализаторах $\text{Cu-Zn}/\text{SG}$

Гидрирование диоксида углерода с образованием метанола протекает по реакции:

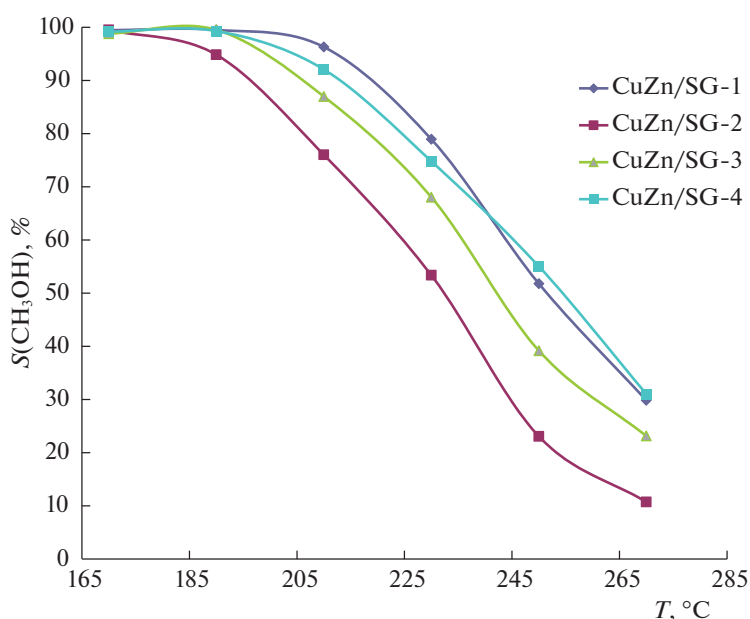
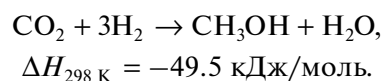


Рис. 1. Зависимости селективности по CH_3OH от температуры для CuZn/SG .

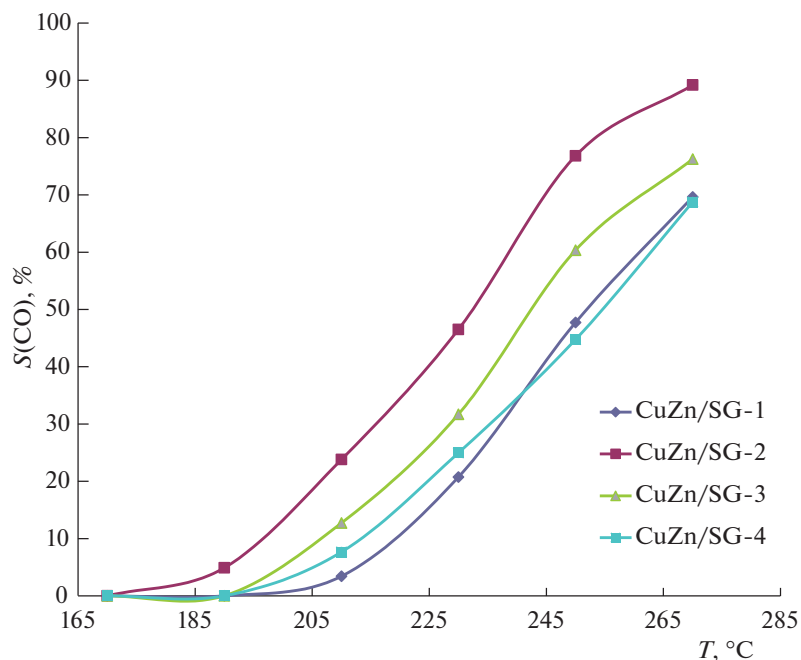


Рис. 2. Зависимости селективности по CO от температуры для CuZn/SG.

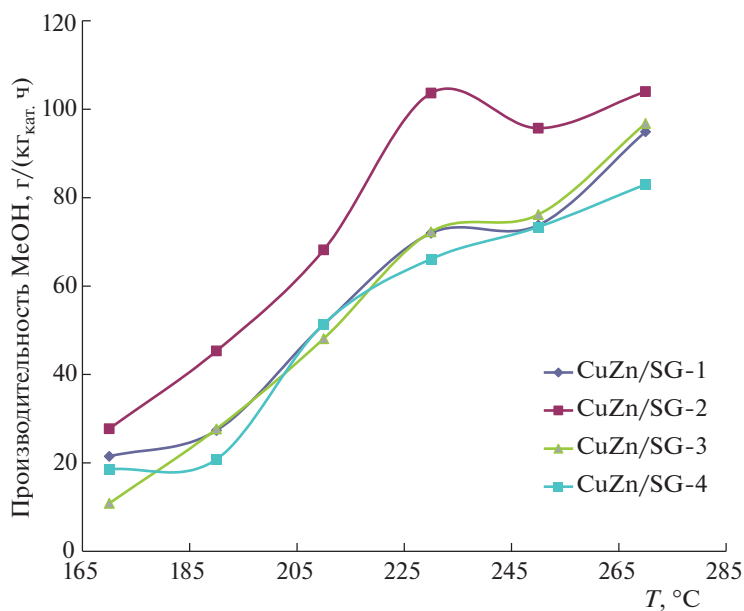


Рис. 3. Зависимости производительности по CH₃OH от температуры для CuZn/SG.

Кроме образования метанола, наблюдалось образование побочных продуктов, таких как монооксид углерода, метан и диметиловый эфир.

На рис. 1 показаны зависимости селективности по метанолу от температуры для серии катализаторов CuZn/SG.

Все катализаторы показывают высокую селективность по метанолу 95% и выше при температурах 170–190°C. Кроме образования метанола, наблюдается образование побочных продуктов, таких

как монооксид углерода, метан и диметиловый эфир. Особенно высокую селективность 99% показывают катализаторы CuZn/SG-1, CuZn/SG-3 и CuZn/SG-4. При дальнейшем повышении температуры образцы демонстрируют заметное падение селективности образования метанола, особенно образец CuZn/SG-2. Наибольшая селективность по метанолу более 80% в диапазоне температур 170–230°C наблюдается для образца CuZn/SG-1.

На рис. 2 показаны зависимости селективности по монооксиду углерода от температуры для образцов катализаторов CuZn/SG.

При гидрировании CO₂ с целью получения метанола монооксид углерода является основным побочным продуктом. Селективности по метану и диметилвому эфиру составляли менее 1%.

При температурах 170–190°C монооксид углерода практически не образуется. При дальнейшем повышении температуры на всех образцах наблюдается заметный рост селективности по CO, особенно на образце CuZn/SG-2, на котором при 270°C селективность достигает 90%.

На рис. 3 показаны зависимости производительности по метанолу от температуры для катализаторов CuZn/SG.

Для всех образцов катализаторов при повышении температуры наблюдается практически линейное повышение производительности. Наибольшая производительность во всем температурном диапазоне наблюдается для катализатора CuZn/SG-2. Его производительность по метанолу при температурах выше 230°C составляет около 100 г/(кг_{кат} ч).

Таким образом, можно заключить, что нанесенные 15%Cu–7.7%Zn катализаторы на основе коммерческих носителей фирмы Saint Gobain Al₂O₃, Al₂O₃ с добавкой SiO₂, SiO₂ с добавкой Al₂O₃ и SiO₂ являются эффективными катализаторами получения метанола в реакции гидрирования CO₂. Наибольшую селективность по метанолу показал образец на носителе Al₂O₃. В диапазоне температур 170–210°C селективность по метанолу для этого катализатора составляла более 96%. Наибольшая производительность по метанолу была отмечена для образца на носителе Al₂O₃ с добавкой SiO₂, особенно при температурах выше 210°C.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-73-10106).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Белецкая И.П., Кустов Л.М.* // Успехи химии. 2010. Т. 79(6). С. 441.
2. *Aziz M.A.A., Jalil A.A., Triwahyono S. et al.* // Green Chem. 2015. V. 17. P. 2647.
3. *Tursunov O., Kustov L., Tilyabaev Z.* // J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 2017. V. 78. P. 416.
4. *Wang W., Wang S., Ma X. et al.* // Chem. Soc. Rev. 2011. V. 40. P. 3703.
5. *Sternberg A., Jens C.M., Bardow A.* // Green Chem. 2017. V. 19. P. 2244.
6. *Wang W., Gong J.* // Front. Chem. Eng. China. 2011. V. 5. P. 2.
7. *Branco J.B., Brito P.E., Ferreira A.C.* // Chem. Eng. J. 2020. V. 380. P. 122465.
8. *Evdokimenko N.D., Kustov A.L., Kim K.O. et al.* // Functional Materials Letters. 2020. V. 2040004. P. 1.
9. *Ma J., Sun N.N., Zhang X.L. et al.* // Catal. Today. 2009. V. 148. P. 221.
10. *Meunier N., Chauvy R., Mouhoubi S. et al.* // Ren. En. 2020. V. 146. P. 1192.
11. *Studt F., Behrens M., Kunkes E.L. et al.* // Chem-CatChem. 2015. V. 7. P. 1105.
12. *Dasireddy V.D.B.C., Likoazar B.* // Renew. Energy. 2019. V. 140. P. 452.
13. *Fang X., Xi Y., Jia H. et al.* // J. Ind. Eng. Chem. 2020. V. 88. P. 268.
14. *Sloczynski J., Grabowski R., Kozłowska A. et al.* // Appl. Catal. A. 2004. V. 278. P. 11.
15. *Raudaskoski R., Niemela M.V., Keiski R.L.* // Top. Catal. 2007. V. 45. P. 57.
16. *Arena F., Italiano G., Barbera K. et al.* // Appl. Catal. A. 2008. V. 350. P. 16.
17. *Guo X.M., Mao D.S., Lu G.Z.* // J. Catal. 2010. V. 271. P. 178.
18. *Liao F., Zeng Z., Eley C. et al.* // Ang. Chem. Int. Ed. 2012. V. 51. P. 5832.
19. *Dong X., Li F., Zhao N. et al.* // Chin. J. Catal. 2017. V. 38. P. 717.
20. *Liang B., Ma J., Su X.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2019. V. 58. P. 9030.
21. *Previtali D., Longhi M., Galli F. et al.* // Fuel. 2020. V. 274. P. 117804.
22. *Luo Z., Tian S., Wang Z.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2020. V. 59. P. 5657.
23. *Bogdan V.I., Koklin A.E., Nikolaev S.A. et al.* // Top. Catal. 2016. V. 59. P. 1104.
24. *Bogdan V.I., Koklin A.E., Kozak D.O.* // Russ. J. Phys. Chem. B. 2016. V. 90. P. 2352.
25. *Evdokimenko N.D., Kustov A.L., Kim K.O. et al.* // Mendeleev Commun. 2018. V. 28. P. 147.
26. *Tarasov A.L., Redina E.A., Isaeva V.I.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2018. V. 92. P. 1889.
27. *Pokusaeva Y.A., Koklin A.E., Lunin V.V. et al.* // Mendeleev Commun. 2019. V. 29. P. 382.
28. *Bogdan V.I., Pokusaeva Y.A., Koklin A.E. et al.* // En. Tech. 2019. P. 1900174.
29. *Chernyak S.A., Ivanov A.S., Stolbov D.N. et al.* // Carbon. 2020. V. 168. P. 475.
30. *Pokusaeva Y.A., Koklin A.E., Eliseev O.L. et al.* // Russ. Chem. Bull. 2020. V. 69. P. 237.
31. *Bogdan V.I., Kustov L.M.* // Mendeleev Commun. 2015. V. 25. P. 446.
32. *Evdokimenko N.D., Kim K.O., Kapustin G.I. et al.* // Catal. Industry. 2018. V. 10. P. 288.