

СОВРЕМЕННЫЕ ВЗГЛЯДЫ НА МЕХАНИЗМ СИНТЕЗА МЕТАНОЛА НА Cu -СОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ

© 2020 г. Э. А. Волнина^а, М. А. Кипнис^{а, *}

^аФГБУН Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Ленинский просп., 29, Москва, 119991 Россия

*e-mail: kipnis@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 12.03.2019 г.

После доработки 27.05.2019 г.

Принята к публикации 02.07.2019 г.

Критически проанализированы публикации последних десятилетий, посвященные механизму синтеза метанола на Cu -содержащих катализаторах. Исходя из ключевых интермедиатов, можно выделить следующие обсуждаемые механизмы: формиатный, карбонатный, карбоксильный и формильный. Предложен постадийный механизм превращений CO_2 и CO в метанол, учитывающий известные экспериментальные и расчетные данные, в соответствии с которым при гидрировании CO_2 реакция начинается с посадки CO_2 на хемосорбированный на поверхности меди диссоциированный водород с образованием монодентатного формиата, легко переходящего в бидентатный формиат. Последующее гидрирование бидентатного формиата через ряд промежуточных интермедиатов приводит к появлению метанола. Вторым возможным направлением превращения CO_2 в присутствии диссоциированного водорода является образование карбоксила, превращающегося в метанол через ряд интермедиатов, включая формил. При наличии в синтез-газе CO его роль сводится к удалению с поверхности OH -групп через поверхностный карбоксил ($^*\text{COOH}$). Далее возможны следующие превращения карбоксила: распад до CO_2 и H^* , гидрирование через формил до метанола. Наблюдаемое по данным ИК-спектроскопии при достаточно низких давлениях появление на поверхности меди карбонатных интермедиатов не имеет отношения к механизму синтеза метанола. Ряд экспериментальных результатов, полученных при исследовании переходных состояний, требует дополнительных исследований.

Ключевые слова: синтез метанола, интермедиаты, формиат, катализатор, гидрирование CO_2

DOI: 10.31857/S045388112001013X

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы в связи с совершенствованием методов исследования поверхности катализаторов и нестационарных каталитических процессов, развитием квантово-химических расчетов, ростом интереса к утилизации выбросов углекислого газа [1] активно обсуждаются и исследуются механизм синтеза метанола и структура активного центра медьсодержащих катализаторов.

Эффективный низкотемпературный метанольный катализатор $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ разработан специалистами фирмы “ICI” в 60-х гг. прошлого века [2] и до настоящего времени является наиболее используемым промышленным катализатором [3].

Сокращения: DFT – метод функционала плотности; КМК – кинетика Монте-Карло; IRRAS – ИК-отражательно-абсорбционная спектроскопия.

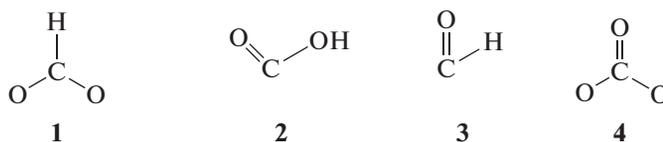
Разработка низкотемпературного катализатора стимулировала исследования процесса образования метанола. До 70-х гг. прошлого века считалось, что основным источником углерода в синтезе метанола на медьсодержащих катализаторах является CO , но эксперименты по изотопному обмену показали, что метанол образуется главным образом из CO_2 [4–6].

Итоговые представления о механизме синтеза метанола на промышленных $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -катализаторах, отвечающие данным, накопленным к концу прошлого века, отражены в [4, 7].

Трудности изучения механизма реакции на промышленном катализаторе в реальном процессе, связанные как с повышенным давлением, так и сложным структурно-фазовым составом катализатора, побудили исследователей к использованию модельных образцов в условиях низких

давлений что, конечно же, отличается от условий работы промышленного катализатора.

Результаты, полученные расчетными методами, в частности, методом функционала плотности (DFT), имеют определенные ограничения в трактовке, так как связаны с выбором вида и размера модельного кластера, учетом энергетики промежуточных состояний и т.д.



1 – бидентатный формиат, 2 – карбоксил, 3 – формил, 4 – карбонат

Схема. 1. Ключевые интермедиаты, рассматриваемые в обсуждаемых в литературе механизмах синтеза метанола.

В целом, обсуждаемые механизмы образования метанола на медьсодержащих катализаторах предполагают участие значительного числа интермедиатов.

Cu^0 рассматривается в качестве первичного реакционного центра как в образовании метанола, так и в реакции водяного газа. Общеизвестно, что H_2 подвергается диссоциации на Cu^0 , в то время как адсорбция CO_2 на Cu^0 при температурах синтеза метанола (200–300°C) является слабой. При этом CO по отношению к Cu^0 действует как ингибитор. Соответственно, формиатный механизм выглядит предпочтительнее по сравнению с другими, поскольку исходит из адсорбции CO_2 на хемосорбированном водороде.

НЕКОТОРЫЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА МЕТАНОЛА

Взаимосвязь реакций синтеза метанола и паровой конверсии CO иллюстрируется представленными ниже экспериментальными данными. Так, для максимального выхода метанола содержание CO_2 в синтез-газе должно быть оптимальным [8].

Приведем в качестве примера данные [9], где кинетика образования метанола была изучена при 250°C и давлении 5 МПа в безградиентном реакторе с внутренней циркуляцией с использованием фракции 250–500 мкм коммерческого метанольного катализатора $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ в условиях, далеких от равновесия. Процесс синтеза метанола выходил на стационарный режим через 24 ч, кинетические данные получали в течение 100 ч.

Хотя перечисленные обстоятельства и усложняют задачу, но, тем не менее, накопленные данные позволяют, на наш взгляд, аргументированно выбрать определенную схему механизма реакции.

С учетом ключевого интермедиата, участвующего в реакции, рассматриваемые в литературе механизмы синтеза метанола (схема 1) можно назвать формиатным, карбонатным, карбоксильным, формильным.

Во всех случаях, за исключением опытов с синтез-газом без CO_2 , была отмечена незначительная дезактивация катализатора. Эксперименты проводили, варьируя соотношение $\text{CO}_2/(\text{CO} + \text{CO}_2)$ в исходном газе, при содержании H_2 , равном 72 об. %. Выход метанола был максимальным, когда доля CO_2 в смеси оксидов углерода составляла 0.02–0.2.

Поскольку в синтезе метанола одновременно протекают две реакции – собственно, образование метанола и реакция водяного газа – выход метанола зависит от соотношения их скоростей. Так, в [10] был рассмотрен процесс получения метанола в проточном трубчатом реакторе на “тонком слое” катализатора. Эксперименты проводили при 250°C, давлении 4.5 МПа с использованием смеси состава 20% CO_2 и 80% H_2 на навеске массой 5 мг (высота слоя 1 мм). С ростом количества подаваемого сырья производительность в синтезе как метанола, так и CO достигала максимума, при этом наибольшая производительность по метанолу была существенно выше таковой по CO . Таким образом, в условиях, когда скорость образования CO из CO_2 относительно невысока, можно направить гидрирование CO_2 по пути образования метанола.

О СТРУКТУРЕ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ В КАТАЛИЗАТОРАХ СИНТЕЗА МЕТАНОЛА

В основе современных катализаторов синтеза метанола лежат композиции $\text{CuO}-\text{ZnO}$, причем за их активность ответственен именно медный компонент [3].

Понимание того, как формируется активный центр в катализаторе Cu–ZnO/Al₂O₃, является ключом для рационального проектирования активных и селективных катализаторов. В настоящем обзоре состояние катализатора при синтезе, активации и катализе, а также структура активного центра практически не рассматриваются. Подробнее эти вопросы были изучены в [11–17].

В отношении причин эффективности введения оксида Zn в медьсодержащие катализаторы синтеза метанола существуют разные предположения [8, 15, 18], которые сводятся к двум вариантам, условно названным нами механистическим и электронным.

Согласно первому, роль оксида цинка может состоять в том, что он способствует более высокой дисперсности частиц меди, предотвращая их агломерацию либо воздействуя на морфологию частиц меди.

Согласно второму, имеет место взаимодействие ZnO или Zn с Cu, влияющее на электронное состояние меди. Это приводит к появлению синергизма в активности катализаторов в зависимости от соотношения Zn/Cu.

В то же время по мнению Во (Waugh), подкрепленному экспериментальными фактами [6], частота оборотов в синтезе метанола, оцененная как число молекул метанола, производимое в единицу времени на одном центре меди, не зависит от типа носителя, что говорит об отсутствии синергизма. Отметим, что данные о величине поверхности металлической меди различных образцов катализаторов, приведенные в [6], получены с использованием адсорбции закиси азота (метод реактивной фронтальной хроматографии), считающейся наиболее пригодной для этих целей.

Дополнительные сложности в интерпретацию физикохимических и каталитических данных вносит зависимость состояния поверхности катализатора от газовой среды. Отметим в этой связи работы [19–21], где обсуждается концепция, согласно которой состояние поверхности и активных центров медьцинксодержащих катализаторов определяется окислительно-восстановительным потенциалом газовой среды, что в свою очередь влияет на кинетику синтеза метанола.

МЕХАНИЗМЫ СИНТЕЗА МЕТАНОЛА

Источник углерода и кислорода в метаноле

Несмотря на то, что коммерческое производство метанола началось почти 100 лет назад, механизм реакции на молекулярном уровне до сих пор остается спорным. Тем не менее, для Cu–ZnO-

катализаторов достигнут консенсус по некоторым ключевым вопросам, таким как источник углерода для образования метанола (CO₂), промежуточные продукты реакции и основные элементарные стадии.

В случае Cu/CeO₂-катализатора, по мнению авторов [13], реакционный механизм иной, чем в случае Cu–ZnO: источником углерода является CO. Вывод сделан главным образом на основании данных, полученных с привлечением промышленного ИК-анализатора концентраций компонентов. Однако на наш взгляд представленные результаты не могут быть интерпретированы так однозначно из-за влияния на показания прибора объема анализатора, последовательности размещения датчиков анализа компонентов газа и величины расхода газа.

Отметим также, что в [4] был проанализирован ряд экспериментальных данных о синтезе метанола из смесей на основе CO, H₂¹⁸O, H₂ и показано, что в конечном счете источником кислорода в метаноле служит CO₂, образующийся из CO.

Адсорбция CO₂ на меди, карбонатный механизм

Поскольку CO₂ является основным источником углерода в метаноле, его адсорбция на поверхности Cu должна играть важную роль в синтезе метанола. Так как оксид цинка и оксид алюминия адсорбируют диоксид углерода, адсорбцию CO₂ в основном изучали на поликристаллической меди или на меди, нанесенной на другие носители.

Исходя из экспериментальных данных о диссоциации CO₂ в условиях низких давлений на поликристаллической ненанесенной меди с образованием газообразного CO и адсорбированного поверхностного кислорода (O*), для синтеза метанола в литературе рассматривается механизм с участием адсорбированных карбонатов CO₃* [6]. Предполагается, что на начальной стадии CO₂, адсорбируясь на меди, диссоциирует до CO и поверхностно адсорбированного кислорода. Затем адсорбция газообразного CO₂ на атомы O* приводит к появлению адсорбированных карбонатов CO₃*, реагирующих далее с адсорбированными атомами H* с образованием формиатов. Аргументом в пользу такого механизма служат экспериментальные данные по наблюдению за изменением при нагреве от 22 до 115°C интенсивности полос поглощения карбоната и бидентатного формиата в ИК-спектрах Cu/SiO₂, предварительно выдержанного в смеси CO₂/H₂. Так, рост интенсивности полос формиата сопровождается снижением интенсивности полос карбоната.

Однако, как следует из расчетов DFT [22], при синтезе метанола не требуется промежуточного формирования карбоната CO_3^* , поскольку формиат легко образуется из CO_2 и адсорбированного H^* . Диссоциативная адсорбция H_2 подтверждена расчетами DFT [23].

В работе [24] была изучена адсорбция CO_2 в присутствии и отсутствии водорода на гранях (775) и (111) одиночных кристаллов Cu. Показано, что активация CO_2 происходит только в присутствии H_2 . Следовательно, наличие предварительно адсорбированного H^* имеет решающее значение для адсорбции CO_2 на Cu^0 [22, 24].

Адсорбированный карбонат термически неустоек [25]. В ИК-спектре восстановленного катализатора 5% Cu/SiO₂ в смеси CO_2/H_2 при комнатной температуре наблюдается полоса поглощения 1410 см^{-1} , приписываемая колебаниям некоординированного карбоната. Однако при нагреве до 115°C она исчезает с одновременным появлением полосы поглощения бидентатного формиата 1350 см^{-1} .

Таким образом, в присутствии водорода адсорбция CO_2 приводит к образованию формиата (HCOO^*) в качестве ключевого водородсодержащего интермедиата [26].

В промышленных условиях синтеза метанола, где концентрация H_2 существенно больше таковой CO_2 и температура выше 200°C , вероятность образования карбоната, соответственно, незначительна.

Формиатный механизм синтеза метанола

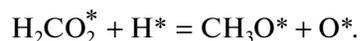
Синтез метанола на Cu-катализаторах по формиатному механизму рассматривался во многих работах.

Появление формиатов в качестве первичных интермедиатов обычно связывают, как было отмечено выше, с диссоциативной адсорбцией H_2 на поверхности катализатора. CO_2 непосредственно взаимодействует с поверхностным H^* с образованием HCOO^* по механизму Или–Ридила. Отметим, что формиат и метоксигруппа – единственные экспериментально наблюдаемые интермедиаты в условиях синтеза метанола на коммерческом катализаторе [7].

Общим для всех предлагаемых механизмов, протекающих по формиатному пути, является образование формиата в качестве ключевого первичного интермедиата. Исследованию HCOO^* было уделено большое внимание, выполнено огромное количество экспериментальных и тео-

ретических работ по идентифицированию формиата на грани монокристалла Cu(111). Все полученные экспериментальные данные указывают на то, что формиат существует на поверхности Cu(111) в виде бидентантной частицы. Дальнейшее гидрирование его в метанол может протекать либо по атому углерода с образованием диоксиметилена, либо по атому кислорода до муравьиной кислоты.

Как отмечено выше, первоначальная активация CO_2 на гранях (775) и (111) одиночных кристаллов Cu наблюдается только при соадсорбции его с H_2 [24]. При этом помимо карбонатов на поверхности появляются формиаты (HCOO^*), конвертирующиеся последовательно в метоксигруппы и метанол. Возможно также образование диоксиметилена H_2CO_2^* . Теоретически диоксиметилена может переходить непосредственно в метоксигруппу (CH_3O^*) по схеме [27]:



Участие диоксиметилена в цепочке превращения формиата в метанол рассмотрено методом DFT при гидрировании CO_2 до метанола на модельных кристаллах Cu [23]. Общая скорость реакции синтеза метанола, по мнению авторов [23], лимитируется реакциями гидрирования как формиата, так и диоксиметилена. Однако, как считают в работе [22], превращение диоксиметилена в метоксигруппу требует согласованного образования связи C–H с одновременным разрывом связи C–O, что маловероятно. По их оценкам сначала произойдет разрыв связи C–O с появлением формальдегида (CH_2O^*), гидрирующегося затем в метоксигруппу (CH_3O^*).

Из расчетов [22] следует, что маршрут гидрирования формиата в интермедиат CH_3O_2^* (гидроксиметокси – метоксигруппа, где один атом H заменен гидроксилом) может проходить через муравьиновую кислоту. Впервые интермедиат гидроксиметокси был включен в механизм синтеза метанола при расчете методом кинетики Монте-Карло (КМК) [28] гидрирования CO_2 на катализаторе Cu/ZrO₂. Распад гидроксиметокси протекает с отщеплением гидроксила и образованием CH_2O^* .

Гидрирование CH_2O^* приводит к метоксигруппе (CH_3O^*) и затем к метанолу. Этот маршрут энергетически более выгоден, чем маршрут гидрирования формиата через диоксиметилена, предложенный в [29].

Формиатный механизм синтеза метанола через последовательное гидрирование формиата в муравьиную кислоту и далее в CH_3O_2^* был рассмотрен в [30]. В работе использовали как эксперименты с модельными катализаторами, в частности, $\text{Zn}/\text{Cu}(111)$ и $\text{ZnO}/\text{Cu}(111)$, так и расчеты методами DFT и КМК, и на основании полученных данных подтвердили благоприятность протекания формиатного маршрута.

Отметим, что с формиатным механизмом согласуются эксперименты по гидрированию CO_2 на катализаторе $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, проведенные с использованием изотопного обмена H/D [31].

В наиболее полной расчетной работе по синтезу метанола [22] на основе расчетов DFT и микрокинетического анализа рассмотрены 49 возможных элементарных стадий реакции синтеза метанола, из которых, опираясь на представления о формиатном механизме, можно выделить главные элементарные стадии синтеза метанола из CO_2 и H_2 . Микрокинетический анализ основан на частичном использовании экспериментальных данных Граафа (Graaf) по синтезу метанола [32], что придает дополнительный вес полученным результатам.

Постадийный механизм синтеза метанола согласно [33], включающий основные стадии в соответствии с результатами [22], представлен на схеме 2.

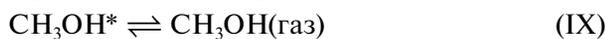
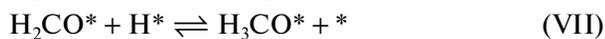
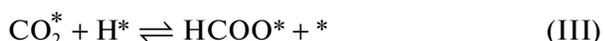


Схема 2. Постадийный механизм синтеза метанола из CO_2 и H_2 согласно [33]. Звездочкой (*) отмечены адсорбированные частицы и адсорбционные центры на поверхности катализатора.

Как следует из схемы. 2, образовавшийся формиат гидрируется до муравьиной кислоты (стадия IV) и далее до промежуточного гидроксиметокси (H_2COOH^*), распад которого приводит к элиминированию гидроксила и появлению фор-

мальдегида. При этом стадия (V) является скоростью контролирующей, что согласуется с выводами Во (Waugh) [6].

Теоретически для формиата кроме реакции гидрирования возможен и распад, который может протекать по связи $\text{C}-\text{O}$ до формила и атомарного кислорода. Однако появление формила при распаде формиата затруднено как из-за высокого барьера активации (1.73 эВ), так и неустойчивости формила, легко распадающегося на CO и H [34].

Формиатный механизм подвергается сомнению в ряде работ Мимса (Mims) с сотр. [34–37]. В работе [37] были проведены исследования состояния формиатов в разных газовых средах, выполненные с привлечением техники кинетического анализа переходных состояний. На рис. 1 представлены данные по поведению метанола и формиатов при смене газовой среды (“титровании”) на катализаторе 10 вес. % Cu/SiO_2 . Вышеуказанный катализатор массой 35 мг помещали в мини-реактор, запрессовывая 4 мг из них в вольфрамовую сетку, размещенную на оси оптического канала ИК-спектрометра. “Титрование” проводили после стабилизации скорости реакции. Газ на выходе из реактора анализировали с помощью масс-спектрометра. Можно оценить концентрацию метанола до титрования в стационарном режиме, опираясь на данные работы [36] этой же группы авторов, где речь идет об аналогичных экспериментах. Так, частота оборотов в синтезе метанола из смеси $3\text{D}_2 : \text{CO}_2$ составляла $3.6 \times 10^{-6} \text{ c}^{-1}$ при концентрации активных мест в катализаторе 0.1 мкмоль/мг. Соответственно для навески в 35 мг выход метанола был равен 4.54×10^{-2} мкмоль/ч, а концентрация метанола на выходе из реактора при расходе 0.6 л/ч – 1.7×10^{-4} об. %.

Как следует из рис. 1, поведение метанола на выходе из реактора при смене состава газовой среды совершенно не коррелирует с таковым формиата. В экспериментах с формиатом, полученным из муравьиной кислоты, результаты были сходными, хотя и отличались количественно. Это привело авторов к выводу о тупиковости формиатного маршрута в синтезе метанола. С другой стороны, схему механизма реакции синтеза метанола из CO_2 и H_2 Мимс (Mims) с сотр. построить не удалось, но, как пишут авторы, “результаты открывают двери для дальнейшей работы над механизмом”. Аналогичные данные были получены этой же группой исследователей на нанесенном Cu -катализаторе, при этом выход метанола на нем после последовательной смены состава газовой среды (гидрирование CO_2 , кратковременный продув аргоном, пуск влажного дейтерия) зависел от концентрации воды и увеличивался пропорционально росту содержания воды.

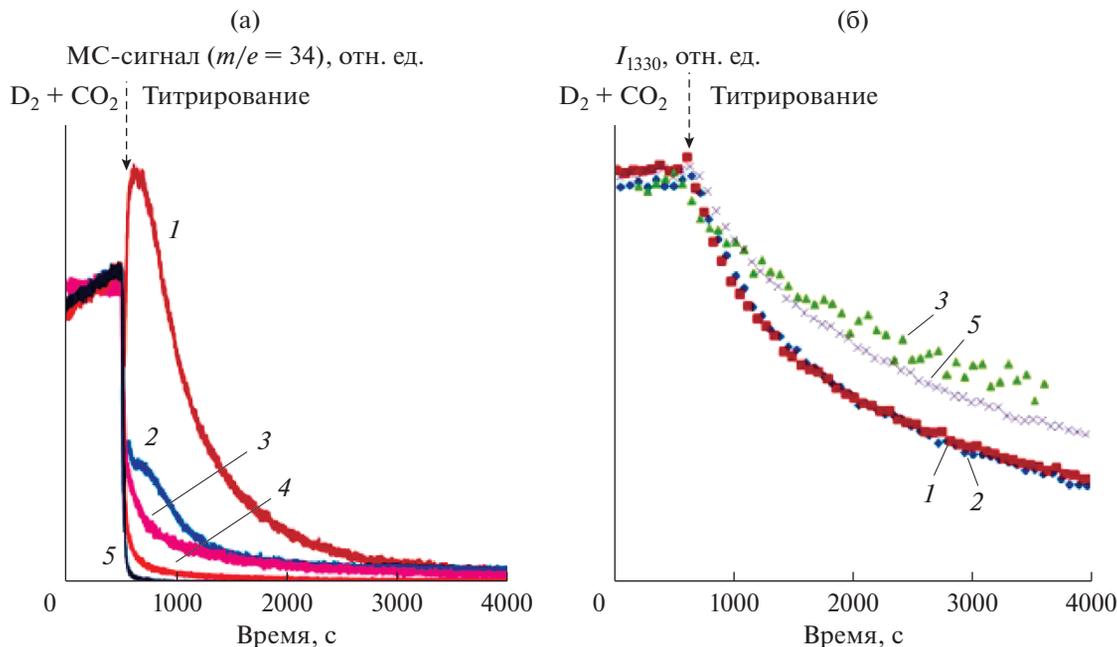


Рис. 1. Тестирование катализатора Cu/SiO_2 при 0.6 МПа, $140^\circ C$ по данным работы [37]. Изменение масс-спектрометрического сигнала $m/e = 34$ (метанол) (а) и интенсивности полосы поглощения 1330 cm^{-1} (бидентатный формиат на меди, $DCOO$) (б) при смене стационарных условий (отмечено стрелкой) с $D_2 : CO_2 = 0.75 : 0.25$ на смеси $D_2 : Ar : D_2O = 0.75 : 0.25 : 0.0010$ (1), $Ar : D_2O = 1 : 0.0040$ (2), $D_2 : Ar = 0.75 : 0.25$ (3), $Ar : CO_2 = 0.75 : 0.25$ (4) и Ar (5).

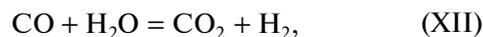
Известно, что в условиях синтеза метанола на поверхности медьсодержащих катализаторов при $140^\circ C$ присутствуют метоксигруппы (данные ИК-спектроскопии [38, 39]), которые могут взаимодействовать с водой с образованием метанола. Кроме того, появление метанола после пуска влажного газа может быть связано и с замещением водой метанола, адсорбированного на поверхности. Таким образом, присутствие метанола при наличии воды в газе логично объяснить сочетанием двух процессов: реакции воды с метоксигруппой и замещения водой адсорбированного метанола. Соответственно, отсутствие корреляции поведения метанола и формиатов при "титровании", по крайней мере, без дейтерия, представляется закономерным. С другой стороны, суммарное содержание поверхностных интермедиатов (метанола и метоксигрупп) ограничено. Следовательно, не должна наблюдаться пропорциональность выхода метанола содержанию воды во влажном дейтерии при титровании ненанесенного Cu -катализатора, что и было отмечено в [37]. По-видимому, для понимания обнаруженных эффектов требуются дополнительные исследования.

Относительно поведения формиата известно, что бидентатный формиат до $140\text{--}170^\circ C$ прочно сидит на поверхности [39]. Это коррелирует с низкой скоростью образования метанола и объясняет длительный уход формиата с поверхности катализатора при смене D_2/CO_2 на другую газовую среду (рис. 1б).

Поскольку наиболее вероятный путь образования формиата — реакция прямого гидрирования адсорбированного CO_2^* с адсорбированным H^* [22], десорбция бидентатного формиата с поверхности меди, скорее всего, протекает через перегруппировку и распад с образованием CO_2 и H^* , адсорбированного на меди. Это согласуется с данными [40] по наблюдению за термодесорбцией формиата на восстановленном катализаторе $Cu/ZnO/Al_2O_3$. Соответственно, в качестве основного маршрута синтеза метанола в [22] принято последовательное гидрирование $HCOO^*$ в $HCOOH^*$ и далее в $CH_3O_2^*$, CH_2O^* , CH_3O^* и CH_3OH , что представляется нам достаточно вероятным в условиях проведения реакции на промышленном катализаторе.

Роль реакции водяного газа в синтезе метанола, карбоксильный механизм

В условиях синтеза метанола наряду с реакциями гидрирования CO и CO_2 на поверхности Cu протекают прямая (XII) и обратная (XIII) реакции водяного газа (в английской литературе приняты сокращения WGS и RWGS соответственно. В русской литературе используют также термин "паровая конверсия CO "):



Как видно из уравнений (XII, XIII) в прямой реакции кислород воды формально переходит к CO, а в обратной – кислород от CO₂ переходит к водороду. В литературе описан окислительно-восстановительный механизм (регенеративный), согласно которому в случае реакции (XII) поверхностный кислород образуется на меди либо из-за окисления меди водой, либо при диспропорционировании гидроксидов OH. Этот поверхностный кислород реагирует с CO с выделением газообразного CO₂, тем самым освобождая поверхность катализатора [41]. Однако, как было отмечено выше, устойчивое существование поверхностного кислорода в присутствии водорода маловероятно. Более того, на основании детального DFT-анализа возможных элементарных стадий реакции водяного газа при низких температурах на грани монокристалла Cu(111) авторы [42] пришли к выводу, что реакция водяного газа (XII) протекает через карбоксил (*COOH), образование которого обусловлено окислением CO поверхностным гидроксидом (OH*), а не поверхностным кислородом (O*). При этом, во-первых, карбоксил является очень реакционноспособным интермедиатом, и его трудно идентифицировать спектроскопически. Во-вторых, формиат, образовавшийся взаимодействием CO₂ и H* в условиях низкотемпературной реакции водяного газа, имеет тенден-

цию блокировать активные центры, особенно при высоких давлениях. В продолжение этого исследования в работе [43] каталитический цикл на основе карбоксила был поддержан микрокинетическим анализом. Следует заметить, что при подъеме температуры блокировка поверхности формиатами исчезает, как было показано в [39].

Влияние воды на синтез метанола при гидрировании смесей CO/H₂ и CO₂/H₂ было изучено в [35] на таких катализаторах, как Cu/SiO₂ и порошок Cu (температура 130–180°C, давление 0.6 МПа, масс-спектрометр в качестве анализатора содержания метанола). Найдено, что в случае смеси CO₂/H₂ вода инициирует как реакцию синтеза метанола, так и обратную реакцию водяного газа. При использовании же смеси с CO метанол практически не образуется до тех пор, пока не будет добавлено небольшое количество воды. Результаты позволили авторам предположить, что имеется общий интермедиат для синтеза метанола и реакции водяного газа. Таким интермедиатом может быть карбоксил. Механизм синтеза метанола из CO₂ и CO, объединяющий формиатный и карбоксильный механизмы, представлен на схеме 3, где также показан маршрут образования метанола через формильный механизм, рассмотренный и в [22].

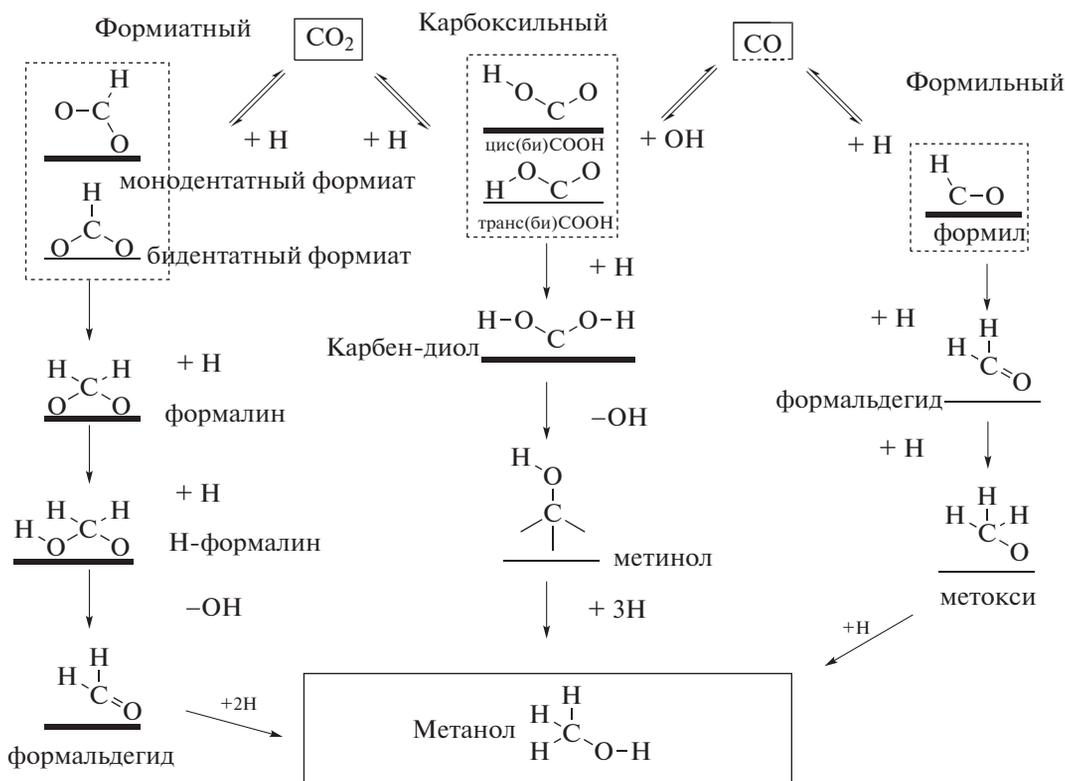


Схема 3. Возможные маршруты синтеза метанола из CO₂ и CO согласно [35].

Карбоксил (*COOH), согласно [35], может образоваться как из CO_2 при наличии H^* , так и из CO при наличии гидроксила (схема 3). При дальнейшем гидрировании он может дать метанол через образование карбен-диола ($^*C(OH)_2$) и далее метанола (*COH). Этот маршрут соответствует карбоксильному механизму. Отметим, что формирование карбоксила через CO может быть реализовано только в присутствии воды, что характерно для реакции водяного газа. В то же время по данным [34] энергетические барьеры образования из CO_2 (газ) и H^* карбоксила или формиата (в монодентатной конфигурации) существенно различаются и составляют 1.27 и 0.67 эВ соответственно.

Кроме того, анализ схемы 3 приводит к следующему соображению. Превращение карбоксила в CO_2 энергетически более выгодно при взаимодействии его с гидроксидом, чем с диссоциированным водородом (активационный барьер в случае реакции с гидроксидом в три раза ниже [43]).

В ряде работ было рассмотрено образование метанола из CO и H_2 на предварительно окисленном медьсодержащем катализаторе [44–46]. Предполагается взаимодействие CO с окисленной поверхностью меди, приводящее к появлению метанола в присутствии водорода. Однако окисленное состояние меди, как было отмечено и авторами [45, 46], быстро исчезает, поскольку окисления меди в присутствии CO не происходит, а кислород удаляется водородом с выделением воды. Не образует поверхностного кислорода и CO_2 в присутствии H_2 . Таким образом, построить каталитический цикл с участием поверхностного кислорода не удастся. В то же время окисление CO гидроксидом до карбоксила вписывается в каталитический цикл синтеза метанола.

Рассмотрим подробнее экспериментальные данные о влиянии водорода на адсорбцию CO_2 на металлической меди, полученные в [24]. Эксперименты проводили при низких давлениях (не выше 1 Торр) на гранях медных кристаллов (111) и (775) методом ИК-отражательно-абсорбционной спектроскопии (IRRAS) с использованием как индивидуальных газов CO_2 и H_2 , так и их смеси. Авторы пришли к следующим выводам: молекулярный водород при комнатной температуре диссоциирует на металлической меди на атомарный водород, индуцирующий диссоциацию CO_2 на CO , поверхностный кислород (O^*) и поверхностный гидроксил (OH^*).

Эти поверхностные частицы при участии CO_2 последовательно конвертируются в карбонаты, бикарбонаты и формиаты. При нагреве выше 300 К

карбонаты переходят в формиаты. Учитывая низкие давления и невысокие температуры, при которых проводили эксперименты, можно полагать, что в реальных условиях синтеза метанола поверхностный кислород будет практически отсутствовать из-за превращения в гидроксил. Гидроксил легко взаимодействует с CO , давая карбоксил, что согласуется со схемой 3.

Однако образование метанола через карбен-диол и далее метанол по карбоксильному механизму (схема 3) представляется нам маловероятным. Энергетически для карбен-диола более выгодно отщепление воды с выбросом CO , чем отщепление OH -группы.

При гидрировании CO_2 появляется монодентатный формиат. По мнению авторов [35] монодентатный формиат легко изомеризуется в более устойчивый бидентатный формиат. Следует отметить, что в представленном на схеме 3 маршруте синтеза метанола по формиатному механизму участвуют формалин и H -формалин. Однако на самом деле они отвечают структурам диоксиметилена и гидроксиметокси соответственно. Важно, что авторы [35] именно карбоксил считают общим интермедиатом в синтезе метанола через CO и CO_2 , отводя формиату роль “наблюдателя”.

В [47] расчетными методами (DFT и КМК) были проанализированы маршруты синтеза метанола из CO_2 на ряде медьсодержащих катализаторов ($Cu/CaTiO_3$, $Cu/SrTiO_3$, $Cu/BaTiO_3$, $Cu/PbTiO_3$). Авторы пришли к выводу, что основной маршрут синтеза метанола протекает по формиатному механизму с участием таких интермедиатов, как диоксиметилена или муравьиная кислота. Гидрирование формиата до диоксиметилена или муравьиной кислоты является скоростью контролирующей стадией. Появление CO при гидрировании CO_2 объясняется последовательными реакциями присоединения атомарного водорода к кислороду CO_2 с образованием карбоксила и последующего распада карбоксила на CO и гидроксил. CO по формильному механизму может гидрироваться до метанола.

Анализ рассмотренных выше механизмов реакции позволяет нам предложить итоговую схему превращений CO_2 и CO в условиях синтеза метанола на медьсодержащих катализаторах (схема 4).

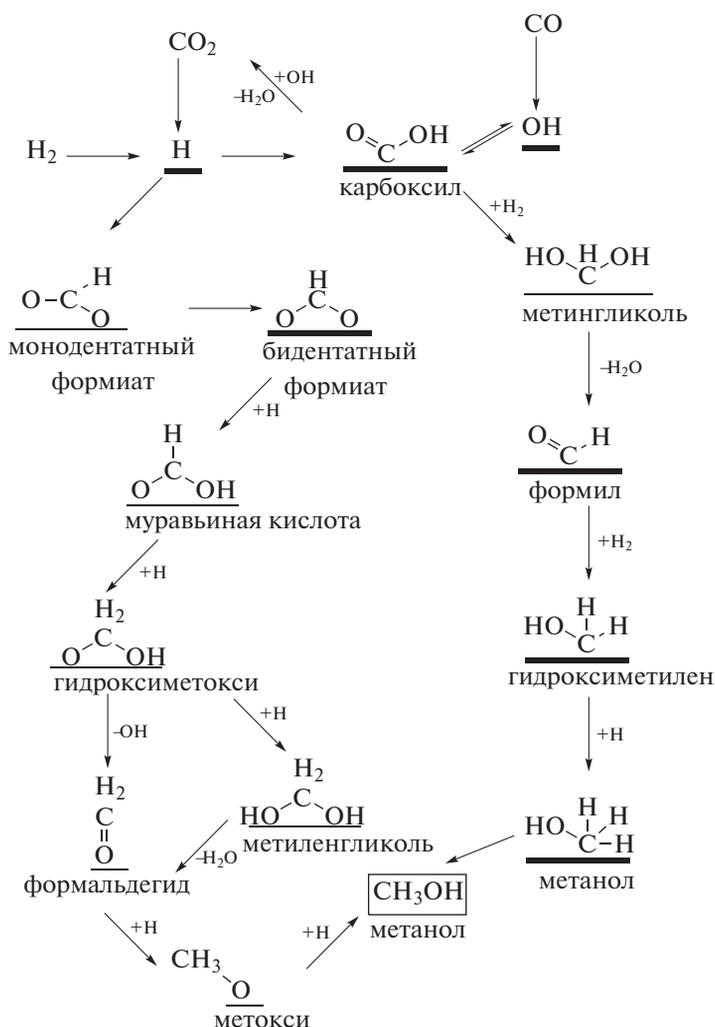


Схема 4. Предлагаемый поэтапный механизм превращений CO₂ и CO в условиях синтеза метанола на медьсодержащих катализаторах.

Как видно из предлагаемой нами схемы, реакция начинается с диссоциации молекулярного водорода на поверхности меди. Затем CO₂ адсорбируется на хемосорбированный на поверхности меди водород с последующим превращением этого комплекса в монодентатный формиат HCOO*.

Молекула водорода внедряется затем по связи Cu–O формиата, в результате чего H⁺ присоединяется к кислороду, преобразуя формиат в муравьиную кислоту, а оставшийся гидрид-ион регенерирует активный центр, образуя H*. Муравьиная кислота первоначально гидрируется по карбонильному углероду с образованием гидроксиметокси (H₂COOH*). В [22] предполагается, что H₂COOH* элиминирует OH и дает формальдегид. Однако мы полагаем, что возможно дальнейшее гидрирование H₂COOH* до метиленгликоля, элиминированием воды из которого получается формальдегид.

Гидрирование последнего приводит к метанолу. Вода диссоциирует на Cu⁰, и появившийся гидроксил взаимодействует с CO, давая карбоксил (правая часть схемы 4). Эти две стадии (диссоциацию воды и образование карбоксила) можно рассматривать, как элементарные стадии реакции водяного газа.

Такой интермедиат как карбоксил может испытывать следующие превращения. Во-первых, вероятно диспропорционирование карбоксила гидроксидом (COOH* + OH*), приводящее к образованию CO₂ и H₂O, которое протекает спонтанно с низким энергетическим барьером активации (0.03 эВ) [42]. Во-вторых, в условиях избытка поверхностного водорода возможно гидрирование карбоксила с образованием метингликоля, который легко элиминирует воду и формиат. В то же время диссоциация на CO₂ и H* маловероятна, так как для этого требуется преодоление

значительного энергетического барьера активации (1.41 эВ) [42].

Поверхностный формил, по-видимому, может претерпевать превращения по двум путям: распад на СО и Н (на схеме не показано) и восстановление молекулой водорода до гидроксиметилена [22] с дальнейшим гидрированием до метанола. При высокой вероятности распада формила на СО и Н этот маршрут образования метанола остается не реализованным.

В дополнение к маршруту, предложенному в [22] (гидрирование муравьиной кислоты до H_2COOH^* с последующим распадом на формальдегид и гидроксил), мы полагаем, что возможна и димеризация муравьиной кислоты как энергетически более выгодная по сравнению с распадом и гидрированием. Распад димера муравьиной кислоты приводит к появлению диссоциированной воды, формила и формиата. Таким образом, роль СО сводится к удалению с поверхности ОН-групп с образованием поверхностного карбоксила, который гидрируется в метанол. Карбоксил способен как гидрироваться до метингликоля, переходящего в формил с отщеплением воды, так и превращаться в CO_2 . Из схемы 4 следует, что источником метанола может быть не только CO_2 , но и СО. Это согласуется с расчетами [22, 48]. Из результатов экспериментов с мечеными атомами в смеси $^{13}\text{CO}/^{12}\text{CO}_2$ /водород [35] вытекает, что источник углерода в метаноле при его синтезе с понижением температуры переходит от CO_2 к СО. Согласно расчетам [48] как СО, так и CO_2 являются источниками углерода в метаноле, и это зависит от соотношения Cu^+/Cu^0 .

По факту, соотношение долей метанола, образующихся через CO_2 и СО, определяется кинетикой, на которую влияют условия процесса и катализатор.

КИНЕТИКА СИНТЕЗА МЕТАНОЛА

Кинетике синтеза метанола на медьсодержащих катализаторах посвящено большое число работ. Обзор соответствующих кинетических уравнений за период 1973–2014 гг. (около двух десятков) приведен в [49].

Модели, основанные на экспериментальных данных, полученных на промышленных катализаторах, предложенные Граафом (Graaf) [32] и Буше–Фрома (Bussche–Froment) [50], используются чаще всего.

В работе [32] исследования выполнены на коммерческом катализаторе МК-101 (“Haldor Topsoe”) при давлениях 1.5–5 МПа, температурах 210–245°C в реакторе с вращающейся катализаторной кор-

зиной. В модели Граафа предполагается одновременное протекание синтеза метанола из СО и CO_2 . В случае CO_2 учитываются 6 элементарных стадий, в случае СО – 4. Для одновременно протекающей реакции водяного газа учитываются 2 элементарные стадии. Кинетика исходит из диссоциации адсорбированного водорода, взаимодействующего с СО и CO_2 . При этом синтез метанола из СО рассматривается как последовательное присоединение атома водорода. Анализируя возможные комбинации скоростьконтролирующих стадий для трех макрореакций, Грааф приходит к выводу, что наилучшее описание экспериментальных данных достигается, если считать скоростьконтролирующими стадиями гидрирование интермедиатов H_2CO^* , HCO_2^* и H_2CO_2^* .

В более поздней модели Буше–Фрома [50] с учетом литературных и собственных экспериментальных данных была разработана реакционная схема синтеза метанола, исходящая из того, что основной источник образования метанола – CO_2 . Эксперименты (всего 276) были проведены с использованием проточного реактора на фракциях коммерческого катализатора 51-2 (“ICI”) при давлениях 1.5–5.1 МПа, температурах 180–280°C с вариацией соотношения парциальных давлений в синтез-газе $P_{\text{CO}}/P_{\text{CO}_2}$ от 0 до 4.1. Предполагается, что H_2 и CO_2 диссоциативно адсорбируются на поверхности меди на разных активных центрах (ZnO играет роль структурного промотора). Адсорбированный CO_2 , взаимодействуя с поверхностным атомом кислорода, дает карбонат, последовательное гидрирование которого приводит к метанолу. Освобождение активных центров от избыточного поверхностного кислорода происходит в результате взаимодействия с атомарным водородом с образованием гидроксила и далее воды. В качестве стадий, контролирующих скорость протекания реакции, приняты диссоциация CO_2 и гидрирование интермедиата $^*\text{HCO}_2$ (формиата). Исходя из предложенного механизма, выведены уравнения для скоростей реакций синтеза метанола и реакции водяного газа. Корреляционные зависимости для конверсий СО и CO_2 показали, что экспериментальные величины хорошо согласуются с расчетными данными.

На основе разработанной кинетической модели авторы рассчитали влияние содержания CO_2 в синтез-газе на выход метанола при 250°C, 7.5 МПа и показали, что результаты расчета коррелируют с ранее полученными экспериментальными данными Клира (Klier) [51].

Согласно Розовскому [5], на активном центре (экспериментальные данные были получены на отечественном коммерческом катализа-

торе СММ-1) одновременно адсорбируются молекулы CO_2 и H_2O , формируя комплекс, способный отдать воду и затем присоединить H_2 . Скорость контролирующей стадией является присоединение молекулы H_2 . Отметим, что по брутто-составу комплекс CO_2H_2 , рассматриваемый Розовским, соответствует таким интермедиатам, как диоксиметилен, муравьиная кислота, карбен-диол.

Как отмечено в [52], где также был приведен ряд уравнений, полученных применительно к промышленным катализаторам $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, большинство кинетических уравнений основано на формиатном механизме.

Возможность удовлетворительного использования разных аналитических выражений для описания кинетики синтеза метанола, как выведенных на основе анализа элементарных стадий [53], так и полученных подбором (например, [54]), связана, на наш взгляд, не только с ограниченностью используемого массива экспериментальных данных и погрешностью их определения, но и с фундаментальной проблемой определения единственности решения обратной кинетической задачи.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенный анализ литературы показывает, что для медьсодержащих катализаторов формиатный механизм синтеза метанола из CO_2 и H_2 наиболее убедителен. Схема механизма включает следующие стадии: диссоциативную адсорбцию водорода, образование формиатов (моно- и бидентатного) и ряда интермедиатов, таких как муравьиная кислота, гидроксиметокси, метиленгликоль, формальдегид. Критика формиатного механизма основана, с одной стороны, на устойчивости формиатов при температурах не выше 140°C , с другой стороны, на сложностях интерпретации экспериментальных данных о переходных состояниях. Однако устойчивость формиатов коррелирует с низкой скоростью образования метанола, а интерпретация результатов, полученных при изучении переходных состояний, требует дополнительных экспериментальных данных.

Синтез метанола из CO и H_2 возможен только в присутствии воды с промежуточным образованием формила. В то же время CO , взаимодействуя с поверхностными OH -группами, может образовывать карбоксил ($^*\text{COOH}$). Для карбоксила вероятны два маршрута дальнейших превращений: либо распад до CO_2 и H^* с последующим переходом к метанолу через ряд интермедиатов, либо гидрирование через формил до метанола.

Предложена постадийная схема гидрирования CO_2 и CO до метанола, учитывающая все возможные маршруты и интермедиаты. Ряд эксперимен-

тальных данных, полученных при изучении переходных состояний, не удастся объяснить в рамках существующих представлений, что требует дополнительных исследований.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 17-73-30046) на базе ИНХС РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Transformation and Utilization of Carbon Dioxide*. Eds. Bhanage B.M., Arai M. Berlin–Heidelberg: Springer-Verlag, 2014. 388 p.
2. *Methanol Science and Engineering*. Eds. Basile A., Dalena F. Elsevier, 2018. P. 686.
3. *Busca G.* Heterogeneous catalytic materials. Solid state chemistry, surface chemistry and catalytic behavior. Ch. 9. Elsevier, 2014. 463 p.
4. *Розовский А.Я., Лин Г.И.* Теоретические основы процесса синтеза метанола. Москва: Химия, 1990. 272 с.
5. *Rozovskii A.Ya., Lin G.I.* // Top. Catal. 2003. V. 22. P. 137.
6. *Waugh K.C.* // Catal. Lett. 2012. V. 142. P. 1153.
7. *Chinchen G.C., Denny P.J., Jennings J.R., Spencer M.S., Waugh K.C.* // Appl. Catal. 1988. V. 36. P. 1.
8. *Kunke E., Behrens M.* / In book: Chemical Energy Storage. Ed. by R. Schlögl. De Gruyter Textbook, 2012. P. 413.
9. *Ng K.L., Chadwick D., Toseland B.A.* // Chem. Eng. Sci. 1999. V. 54. 3587.
10. *Sahibzada M., Metcalfe I. S., Chadwick D.* // J. Catal. 1998. V. 174. P. 111.
11. *Dang S., Yang H., Gao P., Wang H., Li X., Wei W., Sun Y.* // Catal. Today. 2019. V. 330. P. 61.
12. *Baltes C., Vukojević S., Schüth F.* // J. Catal. 2008. V. 258. P. 334.
13. *Van de Water L.G.A., Wilkinson S. K., Smith R.A.P., Watson M.J.* // J. Catal. 2018. V. 364. P. 57.
14. *Behrens M., Brennecke D., Girgsdies F., Kifner S., Trunschke A., Nasrudin N., Zakaria S., Idris N.F., Hamid S.B.A., Knief B., Fischer R., Busser W., Muhler M., Schlögl R.* // Appl. Catal. A: Gen. 2011. V. 392. P. 93.
15. *Khassin A.A., Minyukova T.P., Yurieva T.M.* // Mendeleev Commun. 2014. V. 24. P. 67.
16. *Le Valant A., Comminges C., Tisseraud C., Canaff C., Pinard L., Pouilloux Y.* // J. Catal. 2015. V. 324. P. 41.
17. *Tisseraud C., Comminges C., Belin T., Ahouari H., Soualah A., Pouilloux Y., Le Valant A.* // J. Catal. 2015. V. 330. P. 533.
18. *Kuld S., Thorhaug M., Falsig H., Elkjær C.F., Helveg S., Chorkendorff I., Sehested J.* // Science. 2016. V. 352. P. 969.
19. *Ovesen C.V., Clausen B.S., Schiøtz J., Stoltze P., Topsøe H., Nørskov J.K.* // J. Catal. 1997. V. 168. P. 133.
20. *Grunwaldt J.-D., Molenbroek A.M., Topsøe N.-Y., Topsøe H., Clausen B.S.* // J. Catal. 2000. V. 194. P. 452.
21. *Wilmer H., Hinrichsen O.* // Catal. Lett. 2002. V. 82. P. 117.
22. *Grabow L.C., Mavrikakis M.* // ACS Catal. 2011. V. 1. P. 365.
23. *Yang Y., Evans J., Rodriguez J.A., White M.G., Liu P.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2010. V. 12. P. 9909.

24. Kim Y., Trung T.S.B., Yang S., Kim S., Lee H. // ACS Catal. 2016. V. 6. P. 1037.
25. Millar G.J., Rochester C.H., Howe C., Waugh K.C. // Molec. Phys. 1991. V. 76. P. 833.
26. Bowker M., Waugh K.C. // Surf. Sci. 2016. V. 650. P. 93.
27. Askgaard T.S., Norskov J.K., Ovesen C.V., Stolt P. // J. Catal. 1995. V. 156. P. 229.
28. Tang Q.-L., Hong Q.-J., Liu Z.-P. // J. Catal. 2009. V. 263. P. 114.
29. Rasmussen P.B., Holmblad P.M., Askgaard T., Ovesen C.V., Stoltze P., Norskov J.K., Chorkendorff I. // Catal. Lett. 1994. V. 26. P. 373.
30. Kattel S., Ramírez P.J., Chen J.G., Rodriguez J.A., Liu P. // Science. 2017. V. 355. P. 1296.
31. Kunkes E.L., Studt F., Abild-Pedersen F., Schlögl R., Behrens M. // J. Catal. 2015. V. 328. P. 43.
32. Graaf G.H., Stamhuis E.J., Beenackers A.A.C.M. // Chem. Eng. Sci. 1988. V. 43. P. 3185.
33. Goepfert A., Czaun M., Jones J.-P., Surya Prakash G.K., Olah G.A. // Chem. Soc. Rev. 2014. V. 43. P. 7995.
34. Zhao Y.-F., Yang Y., Mims C., Peden C.H.F., Li J., Mei D. // J. Catal. 2011. V. 281. P. 199.
35. Yang Y., Mims C.A., Mei D.H., Peden C.H.F., Campbell C.T. // J. Catal. 2013. V. 298. P. 10.
36. Yang Y., Mims C.A., Disselkamp R.S., Kwak J.H., Peden C.H.F., Campbell C.T. // J. Phys. Chem. C. 2010. V. 114. P. 17205.
37. Yang Y., Mei D., Peden C.H.F., Campbell C.T., Mims C.A. // ACS Catal. 2015. V. 5. P. 7328.
38. Bailey S., Froment G.F., Snoeck J.W., Waugh K.C. // Catal. Lett. 1995. V. 30. P. 99.
39. Clarke D.B., Bell A.T. // J. Catal. 1995. V. 154. P. 314.
40. Sakakini B., Tabatabaei J., Watson M.J., Waugh K.C., Zemicael F.W. // Faraday Discuss. 1996. V. 105. P. 369.
41. Chinchin G.C., Spencer M.S., Waugh K.C., Whan D.A. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1987. V. 83. P. 2193.
42. Gokhale A.A., Dumesic J.A., Mavrikakis M. // J. Am. Chem. Soc. 2008. V. 130. P. 1402.
43. Madon R.J., Braden D., Kandoi S., Nagel P., Mavrikakis M., Dumesic J.A. // J. Catal. 2011. V. 281. P. 1.
44. Nakamura J., Choi Y., Fujitani T. // Top. Catal. 2003. V. 22. P. 277.
45. Yurieva T.M., Plyasova L.M., Makarova O.V., Krieger T.A. // J. Mol. Catal. A: Chem. 1996. V. 113. P. 455.
46. Yurieva T.M., Plyasova L.M., Makarova O.V., Krieger T.A. // Stud. Surf. Sci. Catal. 1997. V. 107. P. 35.
47. Hus M., Kopač D., Likožar B. // ACS Catal. 2019. V. 9. P. 105.
48. Liu Y.-M., Liu J.-T., Liu S.-Z., Li J., Gao Z.-H., Zuo Z.-J., Huang W. // J. CO₂ Utilization. 2017. V. 20. P. 59.
49. Bozzano G., Manenti F. // Prog. Energy Combust. Sci. 2016. V. 56. P. 71.
50. Bussche K.M.V., Froment G.F. // J. Catal. 1996. V. 161. P. 1.
51. Klier K., Chatikavanij V., Herman R.G., Simmons G.W. // J. Catal. 1982. V. 74. P. 343.
52. Wu Z., Cole J., Fang H.L., Qin M., He Z. // J. Adv. Nanomater. 2017. V. 2. P. 1.
53. Wilkinson S.K., Van de Water L.G.A., Miller B., Simmons M.J.H., Stitt E.H., Watson M.J. // J. Catal. 2016. V. 337. P. 208.
54. Peter M., Fichtl M.B., Ruland H., Kaluza S., Muhler M., Hinrichsen O. // Chem. Eng. J. 2012. V. 203. P. 480.

Modern Views on the Mechanism of Methanol Synthesis on Cu-Containing Catalysts

E. A. Volnina¹ and M. A. Kipnis^{1, *}

¹*Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia*

**e-mail: kipnis@ips.ac.ru*

Received March 12, 2019; revised May 27, 2019; accepted July 2, 2019

Publications of the last decades devoted to the mechanism of methanol synthesis on Cu-containing catalysts are critically analyzed. Based on the key intermediates, the following mechanisms discussed can be distinguished: formate, carbonate, carboxyl and formyl. A step-by-step mechanism of transformations of CO₂ and CO into methanol is proposed, taking into account the known experimental and calculated data, according to which, during the hydrogenation of CO₂, the reaction begins with the landing of CO₂ on the chemisorbed dissociated hydrogen on the surface of copper to form a monodentate formate, easily passing into a bidentate formate. Subsequent hydrogenation of bidentate formate through a series of transitional intermediates leads to methanol. The second possible direction of CO₂ conversion in the presence of dissociated hydrogen is the formation of carboxyl, which is converted to methanol through a number of intermediates, including formyl. In the presence of CO in the synthesis gas, its role is to remove OH groups from the surface through the surface carboxyl (*COOH). Further, the following transformations of carboxyl are possible: decay to CO₂ and H*, hydrogenation through formyl to methanol. The appearance of carbonate intermediates on the copper surface observed by IR spectroscopy at sufficiently low pressures has no relation to the mechanism of methanol synthesis. A number of experimental results obtained in the study of transition states require additional research.

Keywords: methanol synthesis, intermediates, formate, the catalyst, the hydrogenation of CO₂