

УДК 544.43

КИНЕТИКА СЕЛЕКТИВНОГО ГИДРИРОВАНИЯ CO₂ ДО МУРАВЬИНОЙ КИСЛОТЫ НА КАТАЛИЗАТОРЕ ГИДРОТАЛЬЦИТ РОДИЯ (Rh-НТ)

© 2023 г. Minaxi S. Maru^{a, c, *}, Sanwala Ram^{a, b}, Ram S. Shukla^{a, b}

^a*Inorganic Materials and Catalysis Division, Council of Scientific and Industrial Research (CSIR), Central Salt and Marine Chemicals Research Institute, G.B. Marg, Bhavnagar, Gujarat – 364 002, India*

^b*Academy of Scientific and Innovative Research (AcSIR), Council of Scientific and Industrial Research (CSIR), Central Salt and Marine Chemicals Research Institute, G.B. Marg, Bhavnagar, Gujarat – 364 002, India*

^c*Department of Chemical Sciences, P.D. Patel Institute of Applied Sciences – PDPIAS, Charotar University of Science and Technology, Changa, Anand, Gujarat – 388 421, India*

*e-mail: dr.maru139@gmail.com

Поступила в редакцию 04.06.2022 г.

После доработки 26.12.2022 г.

Принята к публикации 09.01.2023 г.

Синтезирован и охарактеризован гетерогенный катализатор – гидротальцит родия (Rh-НТ), на котором исследована кинетика гидрирования CO₂ водородом в муравьиную кислоту в автоклаве. Катализатор эффективен в селективном процессе синтеза муравьиной кислоты при умеренной температуре до пяти каталитических циклов без существенной потери каталитической активности. Подробные кинетические исследования проведены путем измерения зависимости скорости образования муравьиной кислоты от времени, количества катализатора, общего давления, парциального давления CO₂, парциального давления H₂, реакционного объема, соотношения объемов растворителя метанола и воды в смеси, скорости перемешивания и температуры в широком диапазоне вариаций. Установлено, что скорость реакции зависит от всех этих параметров. Скорость образования муравьиной кислоты описывается уравнениями кинетики первого порядка по парциальным давлениям CO₂ и H₂ и количеству катализатора. Наилучшие условия реакции, найденные в результате оптимизации кинетических параметров, были следующими: общее давление 50 бар ($p(\text{CO}_2)/p(\text{H}_2) = 1/1$); температура – 60°C; смесь растворителей метанол/вода (5/1 по объему, 60 мл); время – 24 ч; скорость перемешивания – 500 об/мин. Для муравьиной кислоты достигнута величина TON = 15840 без добавления основания. Термодинамические характеристики гетерогенного катализатора Rh-НТ в значительной степени обусловлены большой отрицательной энтропией. Работа катализатора была эффективно улучшена при использовании смеси воды и метанола в качестве растворителя. Предложен и обсужден механизм гидрирования CO₂ до муравьиной кислоты на основе кинетических и экспериментальных наблюдений, связанных с ролью молекулярного эффекта воды, используемой в качестве растворителя.

Ключевые слова: диоксид углерода, муравьиная кислота, гетерогенный катализ, гидрирование, кинетическое исследование, гидротальцит родия (Rh-НТ)

DOI: 10.31857/S0453881123030061, EDN: FXWWDO

¹ Полная версия статьи опубликована в “Kinetics and Catalysis” в № 3-2023 г.

Kinetic Investigation on Selective CO₂ Hydrogenation to Formic Acid over Rhodium Hydrotalcite (Rh-HT) Catalyst

Minaxi S. Maru^{1, 3, *}, Sanwala Ram^{1, 2}, and Ram S. Shukla^{1, 2}

¹*Inorganic Materials and Catalysis Division, Council of Scientific and Industrial Research (CSIR), Central Salt and Marine Chemicals Research Institute, G.B. Marg, Bhavnagar, Gujarat – 364 002, India*

²*Academy of Scientific and Innovative Research (AcSIR), Council of Scientific and Industrial Research (CSIR), Central Salt and Marine Chemicals Research Institute, G.B. Marg, Bhavnagar, Gujarat – 364 002, India*

³*Department of Chemical Sciences, P.D. Patel Institute of Applied Sciences – PDPIAS, Charotar University of Science and Technology, Changa, Anand, Gujarat – 388 421, India*

*e-mail: dr.maru139@gmail.com

Abstract—A heterogeneous catalyst, rhodium hydrotalcite (Rh-HT), was synthesized, characterized, and explored for kinetic studies for the hydrogenation of CO₂ to formic acid using molecular hydrogen in an autoclave. The catalyst was efficient for the selective formation of formic acid at a moderate temperature with up to 5 catalytic cycles without any significant loss in catalytic activity. The detailed kinetic investigations were performed by determining the rate of formic acid formation as a function of time, catalyst amount, total pressure, partial pressure of CO₂, partial pressure of H₂, reaction volume, v/v ratio of the mixed solvent of methanol and water, agitation speed, and temperature in a wide range of variation. The rates were found to be dependent on all these parameters. The formic acid formation rate followed the first-order kinetics with respect to the partial pressures of CO₂ and H₂, and catalyst amount. The best reaction conditions obtained from the kinetic parametric optimisation were, 50 bar total pressure (1/1 p/p, CO₂ and H₂); 60°C temperature; a mixture of methanol:water solvent (5/1 v/v, 60 mL); 24 h time; and 500 rpm agitation speed to get a TON of 15840 for formic acid with no additional base. The thermodynamic performance of the heterogeneous catalyst Rh-HT was appreciably associated with highly negative entropy. The performance of the catalyst was effectively enhanced by the mixture of water and methanol as a solvent. The mechanistic routes for CO₂ hydrogenation to formic acid are proposed and discussed based on the kinetic and experimental observations involving the role of the molecular effect of water used in the solvent.

Keywords: carbon dioxide, formic acid, heterogeneous catalysis, hydrogenation, kinetic investigation, rhodium hydrotalcite (Rh-HT)