

ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ КОНВЕРСИЯ МЕТАНА В C₂-УГЛЕВОДОРОДЫ НА ОДНОАТОМНОМ РОДИЕВОМ ЦЕОЛИТНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

© А. А. Панин, А. Н. Сташенко, Т. К. Обухова, Т. И. Батова, Н. В. Колесниченко

Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН,
119991, ГСП-1, г. Москва, Ленинский пр., д. 29
E-mail: panin@ips.ac.ru

Поступила в Редакцию 24 октября 2023 г.

После доработки 29 декабря 2023 г.

Принята к публикации 29 декабря 2023 г.

Исследована окислительная конверсия метана в C₂-углеводороды с использованием в качестве окислителя смеси CO₂ и небольших количеств O₂. Показано, что применение цеолитных катализаторов с одноатомным распределением родия позволяет проводить реакцию при низких температурах и давлении (380–450°C, 0.1–3.0 МПа) в газофазном режиме. При проведении окислительной конверсии метана в проточном режиме использование одноатомной каталитической системы, имеющей в своем составе дополнительный легирующий компонент (Zn, Cu, Mg), повышает выход этана на ~60% по сравнению с системой, не содержащей дополнительного компонента. В проточно-циркуляционном режиме на образце одноатомного родиевого цеолитного катализатора с дополнительным легированием Zn выход этана возрастает в 2.3 раза в сопоставлении с проточным режимом.

Ключевые слова: окислительная конверсия метана; CO₂; O₂; C₂-углеводороды; цеолит ZSM-5; магний; медь; цинк; дополнительное легирование; одноатомный родиевый катализатор

DOI: 10.31857/S0044461823080029; EDN: MHLMFX

CO₂ и метан являются парниковыми газами, вносящими основной вклад в глобальное потепление. В связи с этим представляется целесообразной разработка способов их совместной утилизации. В настоящее время широко применяется один из таких способов — процесс углекислотной конверсии (сухой риформинг) метана. Однако его существенными недостатками являются крайне высокие энергозатраты и образование синтез-газа, который в свою очередь является сырьем, а не конечным продуктом. Это обуславливает многостадийность переработки парниковых газов. С учетом вышеизложенного возникает необходимость разработки прямого превращения смеси метана и CO₂ в углеводороды. Одним из возможных путей реализации такого подхода является окислительная конверсия метана с использованием CO₂ в

качестве окислителя. При кажущейся простоте данное решение имеет серьезное ограничение, которое связано с крайне высокой термодинамической и химической стабильностью молекул метана (энергия связи C—H — 434 кДж·моль⁻¹) и CO₂ (энергия связи C—O — 532 кДж·моль⁻¹). Соответственно совместная активация молекул этих газов на поверхности катализатора, при которой образуются активные интермедиаты, протекает лишь при очень высокой температуре [1]. Ранее сообщалось о проведении прямой окислительной конверсии смеси метана и CO₂ при температурах выше 800°C в присутствии смешанных оксидных катализаторов с образованием C₂-углеводородов [2]. Было показано, что CO₂ также может выступать в качестве окислителя метана наряду с O₂, NO, N₂O и SO₂ [3]. Вследствие

высоких энергозатрат и низкой производительности данное направление не получило дальнейшего развития.

Существует альтернативная возможность снижения температуры конверсии метана при использовании нового класса гетерогенных катализаторов с одноатомным распределением благородных металлов (Pd, Pt, Rh), которые позволяют активировать C—H-связь в метане при низких и умеренных температурах (50–260°C). При одноатомном распределении частицы активного металла диспергированы до атомного состояния на поверхности твердого носителя (в данном случае цеолита) и изолированы друг от друга за счет образования химической связи с носителем. Значительное количество работ с применением такого подхода посвящено превращениям метана в кислородсодержащие органические соединения [4, 5]. В свою очередь публикаций, касающихся исследований одноатомных катализаторов в реакции прямой конверсии метана в C₂-углеводороды, известно недостаточно [6, 7]. Авторам [7] удалось снизить температуру окислительной конверсии метана до 260°C в присутствии ZrO₂, на поверхности которого были диспергированы частицы металлического Rh на уровне отдельных атомов, а в качестве окислителя использовали O₂. При этом на изолированных атомах родия наблюдали преимущественное образование этана, в то время как на кластерах родия происходило только глубокое окисление метана до CO₂. Это было обнаружено в результате сравнения состава газовых продуктов, полученных на образцах катализаторов 0.3% Rh/ZrO₂ (где Rh диспергирован на поверхности ZrO₂ в виде отдельных атомов) и 5% Rh/ZrO₂ (Rh в виде нанокластеров).

Цель работы — повышение эффективности процесса окислительной конверсии метана в C₂-углеводороды посредством применения цеолитного катализатора с одноатомным распределением родия, а также подбор металла-модификатора, дополнительно

увеличивающего активность одноатомного родиевого катализатора.

Экспериментальная часть

Катализаторы готовили на основе микропористого цеолита типа ZSM-5 (топология MFI) марки CBV (Zeolyst International) с мольным отношением SiO₂/Al₂O₃, равным 30. Для получения H-формы (HZSM-5) образец цеолита, выпускаемый в аммонийной форме, прокаливали при 500°C в муфельной печи в течение 4 ч на воздухе. Ультразвуковую обработку цеолита проводили в ультразвуковой ванне Elmasonic P30H (ELMA GmbH & Co. KG) (частота 80 кГц, мощность 130 Вт) в течение 1 ч.

Текстурные характеристики цеолита HZSM-5, обработанного ультразвуком (далее HZ), определяли методом низкотемпературной адсорбции азота на анализаторе ASAP-2000 (Micromeritics) (табл. 1). Расчет удельной поверхности проводили методом Брунауэра–Эммета–Теллера, общий объем пор — методом Баррета–Джойнера–Халенды.

Для нанесения родия на цеолит HZ (Rh/HZ) предварительно был приготовлен композит Rh с поливинилпирролидоном. Использовали 0.9%-ный водный раствор RhCl₃·4H₂O (ч., ОАО «Аурат») и поливинилпирролидон (K-13-19, ООО «Русхим») с молекулярной массой 12 600. Композит наносили на цеолит методом безостаточной пропитки в течение 24 ч с последующим упариванием, сушкой при 100°C и прокаливанием при 500°C.

Двойное модифицирование HZ проводили методом безостаточной пропитки из водных растворов солей (ч., ООО АО «Реахим») — Mg(NO₃)₂·6H₂O, (CH₃COO)₂Cu·H₂O и Zn(NO₃)₂·6H₂O соответственно с последующим нанесением родия по описанной выше методике (Rh-Mg/HZ, Rh-Cu/HZ, Rh-Zn/HZ). Данные металлы были выбраны в качестве второго модификатора в связи с их высокой активностью в

Таблица 1

Текстурные характеристики цеолита HZSM-5, обработанного ультразвуком

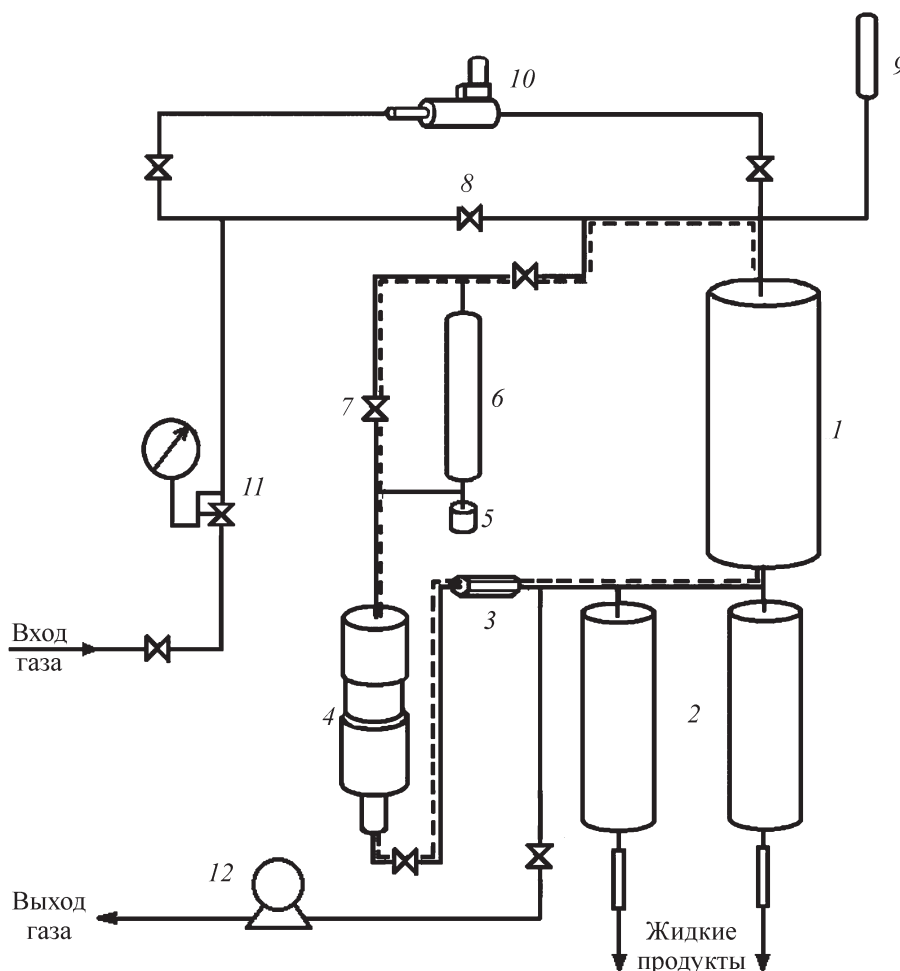
Параметр	Значение
Общая удельная поверхность, измеренная методом Брунауэра–Эммета–Теллера ($S_{\text{БЕТ}}$), м ² ·г ⁻¹	412
Площадь поверхности микропор ($S_{\text{микро}}$), м ² ·г ⁻¹	244
Площадь поверхности мезопор ($S_{\text{мезо}}$) + внешняя площадь поверхности ($S_{\text{внеш}}$), м ² ·г ⁻¹	168
Общий объем пор при $P/P_0 = 0.99$ ($V_{\text{общ}}$), см ³ ·г ⁻¹	0.26
Объем микропор ($V_{\text{микро}}$), см ³ ·г ⁻¹	0.11
Объем мезопор ($V_{\text{мезо}} = V_{\text{общ}} - V_{\text{микро}}$), см ³ ·г ⁻¹	0.15

реакциях превращения метана в C_2 -углеводороды и кислородсодержащие соединения [8–10].

Физико-химические свойства полученных моно- и биметаллических цеолитных катализаторов ранее исследованы в работах [11, 12]. Одноатомное распределение родия было доказано с помощью методов рентгеновской абсорбционной спектроскопии (проводили на экспериментальной станции «СТМ» Курчатовского источника синхротронного излучения) в сочетании с расчетами DFT (теория функционала плотности) (пакет программ Quantum Espresso 6.4.1) и инфракрасной спектроскопии диффузного отражения адсорбированного СО (регистрация спектров в высокотемпературной ячейке PIKE Diffus IR, сопряженной с ИК-Фурье-спектрометром Vertex-70 Bruker).

Расчетное содержание родия в составе готовых катализаторов 0.5 мас%, меди, цинка и магния — 1.0 мас%.

Эксперименты по синтезу C_2 -углеводородов проводили на лабораторной установке (см. рисунок) с использованием трубчатого реактора с неподвижным слоем катализатора в проточном и в проточно-циркуляционном режимах. В реактор загружали 3 г катализатора (размер фракции 3–4 мм), смешанного с кварцем (размер фракции 3–4 мм, ООО «Лабтех») в объемном соотношении 1:2. Далее проводили продувку катализатора в токе N_2 при 450°C и 0.1 МПа в течение 1–2 ч. Эксперименты проводили при постоянной скорости подачи газовой смеси ($10 \text{ нл} \cdot \text{ч}^{-1}$), температурах 380–450°C и давлениях 0.1–3.0 МПа. Длительность эксперимента — 4 ч. В случае проточно-циркуляционного режима объемную скорость циркуляции газа варьировали от 5 до 30 $\text{нл} \cdot \text{ч}^{-1}$ (время контакта от 2.1 до 12.8 с). Состав исходных газовых смесей приведен в табл. 2. Для приготовления смесей газов использовали следующие компонен-



Лабораторная установка окислительной конверсии метана в углеводороды в проточно-циркуляционном режиме. 1 — реактор, 2 — приемники-сепараторы, 3 — фильтр, 4 — циркуляционный насос, 5 — емкость реометра, 6 — реометр высокого давления, 7 — компенсатор, 8 — байпас, 9 — датчик давления, 10 — регулятор расхода газа, 11 — регулятор давления, 12 — газовые часы.

ты: метан (99.99 об%), диоксид углерода (99 об%), воздух сжатый, азот (99.9 об%); все газы производства АО «Московский газоперерабатывающий завод». Скорость подачи газового сырья контролировали с помощью регулятора расхода газа Bronkhorst F-232M-RAD-33-V. Расход газообразных продуктов определяли с помощью газовых часов Shinagawa DC-1C-M и ротаметра Bronkhorst Mass-View MV-102. Температуру в реакторе контролировали при помощи автоматизированных измерителей-регуляторов температуры ОВЕН ТРМ-210. Циркуляция обеспечивалась с помощью циркуляционного насоса.

Газовый поток с помощью крана-дозатора подавали на анализ в хроматограф Кристаллюкс-4000М (ООО «НПФ «Мета-Хром»). В процессе анализа смесей продуктов использовали хроматографические колонки следующих типов:

— на колонке капиллярного типа PoraPLOT Q (Agilent Technologies, состав фазы — сополимер стирола и дивинилбензола, длина колонки 25 м, диаметр колонки 0.53 мм, толщина слоя неподвижной фазы 10 мкм) проводили анализ образцов органических газов и оксигенатов в режиме программированного подъема температуры от 50 до 280°C, газ-носитель — аргон (99.993 об%, ООО «НИИ КМ»); расход 50 мл·мин⁻¹); идентификацию компонентов осуществляли на пламенно-ионизационном детекторе;

— на колонке насадочного типа с фазой активированного угля марки СКТ-4 (ООО «НПФ «Мета-Хром», длина колонки 1 м, размер частиц неподвижной фазы 0.2–0.5 мм) проводили анализ неорганических газов в режиме программированного подъема температуры от 50 до 280°C, газ-носитель — аргон (расход 50 мл·мин⁻¹); идентификацию компонентов осуществляли на катарометре (детекторе по теплопроводности).

Полученные хроматограммы обрабатывались с помощью программы NetChromWin.

Конверсию CH₄, CO₂ и O₂ X (%), время контакта τ (с), селективность S (мол%) и выход углеродсодержащих продуктов Y (мол%) рассчитывали по формулам (1)–(4) соответственно:

$$X = \frac{n_0 - n}{n_0} \cdot 100, \quad (1)$$

$$\tau = \frac{V_{\text{кат}} \cdot 3600}{V_{\text{ц.газ}} \cdot 1000}, \quad (2)$$

$$S = \frac{n_{\text{прод}}}{n_{\Sigma \text{прод}}} \cdot 100, \quad (3)$$

$$Y = \frac{S_{\text{прод}} X_{\text{реак}}}{100}, \quad (4)$$

где n_0 и n — количество газа (моль·ч⁻¹) на входе и выходе из реактора, $V_{\text{ц.газ}}$ — объем циркулирующего газа (мл·ч⁻¹), $V_{\text{кат}}$ — объем загруженного катализатора (см³), $n_{\text{прод}}$ — количество вещества (моль·ч⁻¹) углеродсодержащего продукта, $n_{\Sigma \text{прод}}$ — сумма углеродсодержащих продуктов (моль), $S_{\text{прод}}$ — селективность продукта (мол%), $X_{\text{реак}}$ — конверсия исходного реагента (%).

Обсуждение результатов

Результаты экспериментов со смесью CH₄/CO₂ при температурах 380–450°C на катализаторе Rh/HZ с одноатомным распределением активного металла показали его очень низкую активность, при этом в продуктах обнаружено лишь незначительное количество CO. Ранее авторы [2] показали, что добавление небольшого количества O₂ к исходной смеси метана и CO₂ позволяет увеличить выход C₂-углеводородов в присутствии катализатора PbO/MgO в 2.4 раза (с 1.5 до 3.6%) при 800°C и 0.1 МПа. Для выяснения роли O₂ в реакции окислительной конверсии метана было проведено сравнение каталитической активности Rh/HZ с использованием газовых смесей различного состава (табл. 2). При взаимодействии метана с O₂ образуются небольшие количества CO и CO₂. При введении в данную смесь CO₂ наблюдается образование C₂-углеводородов наряду с CO. По всей видимости, присутствие O₂ необходимо для инициирования диссоциации молекулы CO₂ на CO и адсорбированный кислород, который далее отщепляет от молекулы метана водород, образуя метил и гидроксил, и последующей окислительной конденсации метила в этан, что согласуется с данными, полученными авторами [13].

С целью повышения эффективности родиевого цеолитного катализатора было исследовано влияние природы дополнительного легирующего компонента (Mg, Cu, Zn) на выход этана в реакции окислительной конверсии метана в проточном режиме (исходная смесь CH₄/CO₂/O₂) при $T = 450^\circ\text{C}$ и $P = 0.1$ МПа. Показано, что введение второго компонента во всех случаях способствует повышению выхода этана на ~40% по сравнению с каталитической системой, не содержащей дополнительного компонента (Rh/HZ). Выход этана на каталитических системах Rh/HZ, Rh-Mg/HZ, Rh-Cu/HZ составляет 0.65, 0.9, 0.92 мол% соответственно. Наибольший выход этана (1.03 мол%) получен на катализаторе Rh-Zn/HZ, который был выбран для дальнейших исследований.

Проведение реакции в проточно-циркуляционном режиме на катализаторе Rh-Zn/HZ позволяет повы-

Таблица 2

Состав исходных газовых смесей и углеродсодержащих компонентов газовых продуктов реакции окислительной конверсии метана

Условия эксперимента: проточный режим, $T = 450^\circ\text{C}$, $P = 0.1$ МПа, $V = 10$ мл·ч⁻¹

Смесь	Компоненты исходной смеси, мол%				Компоненты газового продукта, мол%		
	CH ₄	CO ₂	O ₂	N ₂	CO	CO ₂	C ₂ H ₆
CH ₄ /CO ₂	59.5	15.5	0	25	0.1	15.3 ^a	0
CH ₄ /O ₂	59.5	0	5	39.5	0.9	0.8	Следы
CH ₄ /CO ₂ /O ₂	59.5	15.5	5	20	2.4	18.6 ^b	0.002

Примечание. В зависимости от состава исходной газовой смеси молярная концентрация CO₂ в газовом продукте может как уменьшаться, так и увеличиваться: а — в случае смеси CH₄/CO₂, концентрация CO₂ слегка уменьшается за счет частичного восстановления CO₂ до CO метаном; б — в случае смеси CH₄/CO₂/O₂ концентрация CO₂ возрастает за счет реакции окисления метана кислородом.

суть конверсию метана в 1.4 раза (с 1.5 до 2.1%), содержание этана в газовом продукте в 3 раза (с 0.0016 до 0.0048 мол%) и выход этана в 1.9 раза (с 1.0 до 1.9 мол%), что можно объяснить улучшением процессов тепло- и массообмена, а также снижением доли нежелательных вторичных реакций за счет небольшого времени контакта сырья с катализатором [14].

Снижение температуры реакции неблагоприятно влияет на выход этана, при этом независимо от температуры повышение давления в условиях циркуляции способствует увеличению выхода этана. Так, при изменении температуры опыта с 450 до 380°C при давлении 0.1 МПа выход этана снижается с 1.9 до 1.45 мол%, а при давлении 3 МПа — с 2.82 до 1.81 мол% соответственно. Уменьшение времени контакта сырья с катализатором с 12.8 до 2.1 с в оптимальном режиме (применение циркуляции, $T = 450^\circ\text{C}$, $P = 3.0$ МПа) позволяет дополнительно повысить выход этана с 2.8 до 3.4 мол%.

Выводы

Показана возможность протекания окислительной конверсии метана с образованием C₂-углеводородов при относительно низкой температуре ($T = 450^\circ\text{C}$) в присутствии одноатомного родиевого катализатора и наличии в составе газового сырья CO₂ и небольших количеств O₂. Введение второго металла (Mg, Cu, Zn) в катализатор Rh/HZ и применение циркуляции газового потока способствуют увеличению выхода этана. На основании результатов данного исследования можно осуществлять поиски оптимального металла-модификатора с целью повышения конверсии метана.

Благодарности

Работа выполнена в ИНХС РАН с использованием оборудования ЦКП «Аналитический центр проблем глубокой переработки нефти и нефтехимии» ИНХС РАН.

Финансирование работы

Исследование выполнено на базе ИНХС РАН за счет гранта Российского научного фонда (проект № 21-73-20042).

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация о вкладе авторов

А. А. Панин разработал методику и провел эксперименты по окислительной конверсии метана (проточно-циркуляционный режим); А. Н. Сташенко разработал методику и провел эксперименты по окислительной конверсии метана (проточный режим); Т. К. Обухова синтезировала образцы катализаторов; Т. И. Батова провела анализ и обобщение полученных и литературных данных; Н. В. Колесниченко разработала методологию осуществления реакции окислительной конверсии метана в C₂-углеводороды в присутствии CO₂ на одноатомных родиевых катализаторах.

Информация об авторах

Панин Александр Алексеевич, к.х.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9748-3445>

Стащенко Антон Николаевич

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8748-8736>

Обухова Татьяна Константиновна

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6155-5507>

Батова Татьяна Игоревна, к.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9253-8523>

Колесниченко Наталия Васильевна, д.х.н., проф.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2534-2624>

Список литературы

- [1] *Cai X., Hu Y.H.* Advances in catalytic conversion of methane and carbon dioxide to highly valuable products // *Energy Sci. Eng.* 2019. V. 7. N 1. P. 4–29. <https://doi.org/10.1002/ese3.278>
- [2] *Aika K.-I., Nishiyama T.* Utilization of CO₂ in the oxidative coupling of methane over PbO–MgO and PbO–CaO // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1988. N 1. P. 70–71. <https://doi.org/10.1039/C39880000070>
- [3] *Asami K., Shikada T., Fujimoto K.* Effect of Oxidants on the oxidative coupling of methane over a lead oxide catalyst // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1991. V. 64. N 1. P. 266–271. <https://doi.org/10.1246/bcsj.64.266>
- [4] *Bai Sh., Liu F., Huang B., Li F., Lin H., Wu T., Sun M., Wu J., Shao Q., Xu Y., Huang X.* High-efficiency direct methane conversion to oxygenates on a cerium dioxide nanowires supported rhodium single-atom catalyst // *Nat. Commun.* 2020. V. 11. ID 954. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-14742-x>
- [5] *Голубев К. Б., Яшина О. В., Батова Т. И., Колесниченко Н. В., Ежова Н. Н.* Прямое низкотемпературное окислительное превращение метана в уксусную кислоту на модифицированных родием цеолитах // *Наногетероген. катализ.* 2021. Т. 6. № 1. С. 17–23. <https://doi.org/10.1134/S2414215821010020> [*Golubev K. B., Yashina O. V., Batova T. I., Kolesnichenko N. V., Ezhova N. N.* Direct low-temperature oxidative conversion of methane to acetic acid over rhodium-modified zeolites // *Petrol. Chem.* 2021. V. 61. P. 663–669. <https://doi.org/10.1134/S0965544121040058>].
- [6] *Xie P., Pu T., Nie A., Hwang S., Purdy S. C., Yu W., Su D., Miller J. T., Wang C.* Nanoceria-supported single-atom platinum catalysts for direct methane conversion // *ACS Catal.* 2018. N 8. P. 4044–4048. <https://doi.org/10.1021/acscatal.8b00004>
- [7] *Kwon Y., Kim T. Y., Kwon G., Yi J., Lee H.* Selective activation of methane on single-atom catalyst of rhodium dispersed on zirconia for direct conversion // *J. Am. Chem. Soc.* 2017. V. 139. P. 17694–17699. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b11010>
- [8] *Ramli M., Mahadhir M., Anwar J., Asmadi A.* Methane conversion to higher hydrocarbons over copper loaded BZSM-5 in the presence of oxygen. // *Int. J. Oil, Gas Coal Technol.* 2011. V. 4. N 4. P. 356–374. <https://doi.org/10.1504/IJOGCT.2011.043717>
- [9] *Choudhary V. R., Rajput A. M., Akolekar D. B., Seleznev V. A.* Oxidative conversion of methane to C₂-hydrocarbons over lithium, manganese, cadmium and zinc promoted MgO catalysts // *Appl. Catal.* 1990. V. 62. N 1. P. 171–187. [https://doi.org/10.1016/S0166-9834\(00\)82246-0](https://doi.org/10.1016/S0166-9834(00)82246-0)
- [10] *Горяинова Т. И., Бирюкова Е. Н., Колесниченко Н. В., Хаджиев С. Н.* Изучение магнийсодержащих цеолитных катализаторов синтеза олефинов из диметилового эфира // *Нефтехимия.* 2011. Т. 51. № 3. С. 181–185. <https://www.elibrary.ru/nwcmnn> [*Goryainova T. I., Biryukova E. N., Kolesnichenko N. V., Khadzhiev S. N.* Study of magnesium-containing zeolite catalysts for the synthesis of lower olefins from dimethyl ether // *Petrol. Chem.* 2011. V.51. N 3. P. 169–173. <https://doi.org/10.1134/s096554411101004x>].
- [11] *Kolesnichenko N. V., Batova T. I., Stashenko A. N., Obukhova T. K., Khramov E. V., Sadovnikov A. A., Zavelev D. E.* The role of the spatial arrangement of single rhodium sites on ZSM-5 in the oxidative methane carbonylation to acetic acid // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2022. V. 344. ID 112239. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2022.112239>
- [12] *Batova T. I., Stashenko A. N., Obukhova T. K., Snatenkova Yu. M., Khramov E. V., Sadovnikov A. A., Golubev K. B., Kolesnichenko N. V.* Oxidative carbonylation of methane into acetic acid: Effect of metal (Zn, Cu, La, and Mg) doping on Rh/ZSM-5 activity // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2023. V. 366. ID 112953. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2023.112953>
- [13] *Aika K.-I., Nishiyama T.* Mechanism of the oxidative coupling of methane using CO₂ as an oxidant over PbO–MgO // *J. Catal.* 1990. V. 122. P. 346–351. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(90\)90288-U](https://doi.org/10.1016/0021-9517(90)90288-U)
- [14] *Matieva Z. M., Kolesnichenko N. V., Snatenkova Yu. M., Panin A. A., Maximov A. L.* Direct synthesis of liquid hydrocarbons from CO₂ over CuZnAl/Zn-HZSM-5 combined catalyst in a single reactor // *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 2023. V. 147. ID 104929. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2023.104929>