

## ГИДРИРОВАНИЕ CO<sub>2</sub> В УГЛЕВОДОРОДЫ НА БИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

© 2023 г. А. А. Панин<sup>1</sup>, Н. В. Колесниченко<sup>1</sup>, Ю. М. Снатенкова<sup>1,\*</sup>,  
З. М. Матиева<sup>1</sup>, А. Л. Максимов<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия

\*E-mail: snatenkova@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 1 июня 2023 г.

После доработки 21 ноября 2023 г.

Принята к публикации 8 декабря 2023 г.

Исследован прямой синтез жидких углеводородов из CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub> на комбинированном бифункциональном катализаторе, состоящем из ZnAlO<sub>x</sub> или ZnCrO<sub>x</sub> – оксидных катализаторов синтеза углеводородов из CO и H<sub>2</sub>, и цеолитов типа HZSM-5 с различным мольным отношением SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Исследованы физико-химические характеристики цеолитов: термопрограммированная десорбция аммиака, пористость, удельная поверхность. Активность данных катализаторов изучена на микропилотной установке при температуре 340°C, давлении 10 МПа, в проточно-циркуляционном режиме. Показано, что наибольшую селективность по углеводородам C<sub>5+</sub> проявляет катализатор ZnAlO<sub>x</sub>/ZnZSM-5(40), что связано с наличием сильных брэнстедовских кислотных центров на его поверхности.

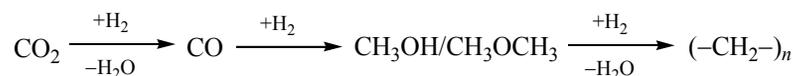
**Ключевые слова:** гидрирование CO<sub>2</sub>, цеолит HZSM-5, бифункциональный катализатор, углеводороды

**DOI:** 10.31857/S0028242123060084, **EDN:** RSOGIR

Диоксид углерода – потенциально дешевое, доступное и возобновляемое химическое сырье для синтеза органических соединений. В настоящее время широкое использование CO<sub>2</sub> в качестве химического сырья ограничивается синтезом карбонатов, салициловой кислоты, мочевины и производных на их основе [1]. Это связано с термодинамической и химической стабильностью молекулы диоксида углерода ( $\Delta G_0 = -396$  кДж/моль). Тем не менее реакции с участием CO<sub>2</sub> оказываются термодинамически разрешенными при использовании восстановителей, например, H<sub>2</sub> в качестве сореагента, поэтому гидрирование CO<sub>2</sub> является наиболее простым методом прямого превращения диоксида углерода в такие ценные материалы, как метанол (MeOH) [2], диметилвый эфир (ДМЭ) [3] и углеводороды (УВ) [4]. Следует также отметить, что получение оксигенатов и УВ C<sub>2+</sub> является более трудной задачей, чем образование моноуглеродных продуктов из-за необходимости преодолеть высокий кинетический барьер димеризации

C–C-связи [5]. Перспективны также новые подходы к утилизации оксидов углерода с целью улучшения существующих каталитических процессов переработки углеродсодержащего сырья (в частности, получение жидких УВ бензинового ряда). Одним из подходов является технология one-pot, при которой в одном реакторе протекают сопряженные реакции синтеза жидких УВ с вовлечением дополнительных компонентов (CO, H<sub>2</sub> и легкие алканы). Это дает возможность повысить эффективность процесса получения жидких УВ, разработанного в ИНХС РАН.

По этой технологии синтез жидких УВ осуществляется в проточно-циркуляционном режиме работы двухреакторной установки, которая включает реактор получения оксигенатов (MeOH и ДМЭ) из синтез-газа и реактор синтеза УВ, которые объединены общим циркуляционным контуром. Процесс осуществляется под давлением 9–10 МПа при температуре 320–380°C на катализаторе на основе цеолита ZSM-5, модифицированного цинком и палла-



**Схема.** Предполагаемый маршрут гидрирования CO<sub>2</sub> в жидкие УВ, с промежуточным образованием оксигенатов.

дием [6]. Существует необходимость повышения эффективности указанного процесса, обусловленная тем, что его основным недостатком является низкая глубина переработки углеродсодержащего сырья за один проход катализатора (в отходящем газе содержание непрореагировавших монооксида углерода достигает 19–20 об. %, диоксида углерода – 5.0–6.5 об. %, алканов C<sub>1</sub>–C<sub>4</sub> – 2–5 об. %). Оптимальной могла бы стать новая технология, реализуемая в рамках данного процесса (one-pot), с вовлечением оксидов углерода и легких алканов в синтез жидких УВ C<sub>5+</sub>.

Для осуществления этой реакции необходимо создать бифункциональную каталитическую систему, одновременно активную, как в превращении CO<sub>2</sub> в более реакционноспособный СО и синтезе оксигенатов из него и H<sub>2</sub> в сравнительно мягких условиях, так и в превращении оксигенатов в УВ C<sub>2+</sub>.

В литературе имеются работы по гидрированию CO<sub>2</sub> в УВ, в которых используют комбинации катализаторов, активных в образовании метанола и процессе МТН (methanol-to-hydrocarbons). Так, гидрирование CO<sub>2</sub> (H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 3) проводят на катализаторе ZnAlO<sub>x</sub>/ZSM-5 при 320°C, 3 МПа, где в качестве первого компонента используется шпинель ZnAlO<sub>x</sub>, а в качестве второго – цеолит типа ZSM-5, активный в образовании УВ из оксигенатов. Основные продукты этого процесса – жидкие УВ с селективностью 44 мас. % (C<sub>5+</sub>-УВ составляют 70% от общего количества УВ) при конверсии CO<sub>2</sub> 5% [7]. На бифункциональном катализаторе Cu–ZnO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/HZSM-5 (SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 80) при температуре 350°C, давлении 3 МПа и GHSV = 6000 ч<sup>-1</sup> гидрирование CO<sub>2</sub> протекает с конверсией 40% и селективностью по СО 58%. Селективность по углеводородам C<sub>5+</sub> не превышает 10 мол. % от общего количества УВ [8]. На катализаторе ZnCrO<sub>x</sub>/ZnZSM-5 (SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 140) уже при температуре 350°C и 5.0 МПа конверсия CO<sub>2</sub> составляет 31% с селективностью по углеводородам 39 мас. % (доля C<sub>5+</sub> углеводородов составляет 58%) [9]. На бифункциональном ката-

лизаторе Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–ZnO/HZSM-5 (SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 48) при 400°C и 4 МПа наблюдалась более высокая конверсия CO<sub>2</sub> (45%) с селективностью по СО и C<sub>5+</sub>-углеводородам 58 и 36 мас. % соответственно (доля УВ C<sub>5+</sub> составляет 54 %) [10]. В этих работах большее внимание уделено зависимости выхода основных продуктов реакции (СО, MeOH и УВ) от природы оксидного компонента. Так, если на катализаторе ZnAlO<sub>x</sub>/ZSM-5 получена высокая селективность по УВ при низкой конверсии CO<sub>2</sub>, то на ZnCrO<sub>x</sub>/ZnZSM-5 при более высокой конверсии CO<sub>2</sub> наблюдается значительно меньшая селективность по УВ. Таким образом, на эффективность бифункционального катализатора оказывает большое влияние природа оксидного компонента, активного в реакции обратного сдвига водяного газа (RWGS) и образовании метанола. Однако в работах [6, 11] показано, что в конверсии метанола в УВ кислотные свойства (сила и соотношение брэнстедовских и льюисовских кислотных центров) промышленного цеолита ZSM-5 оказывает существенное влияние на активность каталитической системы.

К настоящему времени все современные исследования в области механизма гидрирования CO<sub>2</sub> в УВ сводятся к двум основным вариантам, проходящим через промежуточное образование СО: первый вариант основан на модифицированном синтезе Фишера–Тропша, второй – на процессе МТН (с промежуточным образованием метанола и ДМЭ) [12].

Маршрут реакций, протекающих по второму варианту, можно проиллюстрировать с помощью следующей схемы, представленной ниже.

В данной работе исследован прямой синтез жидких УВ из CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub> на комбинированном бифункциональном катализаторе в условиях конверсии оксигенатов в жидкие УВ, состоящем из ZnAlO<sub>x</sub> или ZnCrO<sub>x</sub> (оксидных катализаторов синтеза углеводородов из СО и H<sub>2</sub>) и цеолитов типа HZSM-5 различным мольным отношением SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

**Таблица 1.** Элементный и химический состав оксидных компонентов

Образец	Содержание элемента, мас. %			Содержание MeO, мас. %		
	Zn	Cr	Al	ZnO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
ZnAlO <sub>x</sub>	48.2	–	10.6	60	–	40
ZnCrO <sub>x</sub>	51.4	12.3	–	64	36	–

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

#### Методика приготовления катализаторов.

Алюмоцинковый оксид ZnAlO (Zn : Al = 1 : 1) готовили методом соосаждения [7]. Нитрат цинка Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O и нитрат алюминия Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 9H<sub>2</sub>O растворяли в дистиллированной воде, затем к вышеуказанному солевому раствору при тщательном перемешивании добавляли раствор карбоната натрия Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (T = 70°C) до тех пор, пока значение pH не достигало 7.0 с последующим непрерывным перемешиванием в течение 3 ч. После перемешивания, полученную суспензию отфильтровывали и промывали большим количеством воды, оставшийся на фильтре осадок сушили и прокаливали при 400°C.

Хромоцинковый оксид ZnCrO<sub>x</sub> (Zn : Cr = 1 : 1) также готовили с использованием соосаждения [9]. Нитрат цинка Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O и хрома Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 9H<sub>2</sub>O растворяли в дистиллированной воде, затем к вышеуказанному солевому раствору добавляли раствор карбоната натрия Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> при тщательном перемешивании (T = 70°C) до тех пор, пока значение pH достигало 9.0, с последующим непрерывным перемешиванием в течение 3 ч. После перемешивания, полученную суспензию фильтровали, промывали большим количеством воды, полученный осадок сушили и прокаливали при 400°C. В табл. 1 приведен элементный и химический состав оксидных компонентов.

В качестве второй составляющей были использованы цеолиты типа ZSM-5 разных производителей с различным мольным отношением SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: ИК-17-1 (ZSM-5(40), SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 40, ОАО «НЗХК», Россия); CBV (ZSM-5(80), SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 80, «Zeolyst», США). CBV (ZSM-5(300), SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 300, «Zeolyst», США). Цеолиты ZSM-5 предварительно прокаливали при температуре 550°C в течение 4 ч для получе-

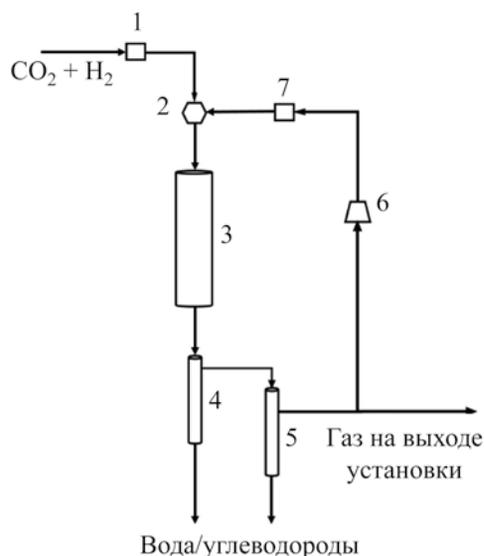
ния H<sup>+</sup>-формы. Катализаторы ZnAlO<sub>x</sub>/ZSM-5 и ZnCrO<sub>x</sub>/ZSM-5 были получены при помощи механического смешения в соотношении 1 : 1 по массе.

Катализатор M507/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnZSM-5(40) приготовлен на основе катализатора синтеза ДМЭ путем механического смешения M507/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с катализатором ZnZSM-5(40) [13]. Катализатор синтеза ДМЭ M507/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> представляет собой гранулы таблетированной смеси Megamax 507 («Clariant», Великобритания) и оксида алюминия (ЗАО «Промкатализ», Россия) в соотношении 1 : 2 по массе [14].

*Характеристика катализаторов.* Элементный анализ был выполнен на волновом рентгенофлуоресцентном спектрометре ARL Perform'x «Thermo Fisher Scientific» (США).

Удельную поверхность определяли методом низкотемпературной адсорбции азота на анализаторе ASAP-2000 «Micromeritics» (США). Расчет удельной поверхности проводили методом BET (метод Брунауэра–Эммета–Теллера). Предварительно все образцы были вакуумированы до 4 × 10<sup>-1</sup> Па при температуре 350°C в течение 6 ч. Адсорбцию N<sub>2</sub> проводили при 77 К. Удельную поверхность рассчитывали по БЭТ при относительном парциальном давлении P/P<sub>0</sub> = 0.2. Распределение размера пор по десорбционной кривой определяли методом ВЈН (Баррета–Джойнера–Халленды); общий объем пор определяли методом ВЈН при относительном парциальном давлении P/P<sub>0</sub> = 0.95.

Кислотные свойства цеолитов были изучены методом термопрограммированной десорбции аммиака (ТПД-NH<sub>3</sub>) на приборе УСГА-101 производства компании «УНИСИТ» (Россия). Предварительно прокаленный на воздухе образец в количестве 100 мг помещали в кварцевый реактор. Образец прогревали в токе гелия при температуре 500°C в течение 1 ч. После охлаждения образца



**Рис. 1.** Лабораторная установка конверсии CO<sub>2</sub> в углеводороды в проточно-циркуляционном режиме. 1, 7 – регуляторы расхода газа, 2 – насос, 3 – реактор, 4, 5 – приемники-сепараторы, 6 – циркуляционный насос.

до температуры 60°C проводили его насыщение в токе аммиака в смеси с азотом, в течение 15 мин. Удаление слабосвязанного аммиака проводили при 70°C в токе сухого гелия в течение 1 ч, после чего образец быстро охлаждали до комнатной температуры, и, пропуская через образец ток гелия (30 мл/мин), регистрировали кривые ТПД аммиака в режиме линейного подъема температуры до 800°C со скоростью 8°C/мин. В качестве детектора использовался катарометр.

Содержание бренstedовских и льюисовских кислотных центров определяли методом ИК-Фурье спектроскопии адсорбированного пиридина с использованием спектрометра Nicolet iS-10 FTIR (Thermo Fischer Scientific). Для выполнения анализа предварительно подготовленные образцы подвергали вакуумной обработке ( $1.33 \times 10^{-3}$  Па) *in situ* в ячейке из бромида калия при 450°C в течение 2 ч. После этого температуру снижали до 60°C и насыщали образцы в потоке пиридин/гелий (30 мл/мин) в течение 20 мин. Избыток физически адсорбированного пиридина откачивали при 200°C в течение 0.5 ч и регистрировали спектр (350°C, 10°C/мин). Количество бренstedовских и льюисовских кислотных центров оценивали путем определения площади пиков колебательных полос при 1545

и 1455 см<sup>-1</sup>, соответственно, и вычисляли по уравнению (1):

$$C = \frac{AS}{\varepsilon m}, \quad (1)$$

где  $C$  – концентрация кислотных центров (ммоль/г),  $A$  – площадь пика полосы поглощения при 1545 и 1455 см<sup>-1</sup> соответственно;  $S$  – площадь поверхности пластины образца (см<sup>2</sup>),  $m$  – масса пластины образца (г),  $\varepsilon$  – коэффициенты молярной экстинкции (1.67 и 2.22 см/мкмоль) бренstedовских и льюисовских кислотных центров соответственно.

*Методика проведения испытаний.* Гидрирование CO<sub>2</sub> проводили на микропилотной установке (рис. 1) при температуре 340°C, давлении 10 МПа в проточном режиме (GHSV = 2500 ч<sup>-1</sup>) и проточно-циркуляционном режиме (GHSV = 20000 ч<sup>-1</sup>) с рециркуляцией отходящих газов в течение 72 ч.

Перед началом реакции в реакторе проводили восстановительную активацию катализаторов водородом (загрузка катализатора 3 г, фракция катализатора 3–4 мм) со скоростью нагрева 40°C/ч до 100°C; далее со скоростью нагрева 20°C/ч до 380°C, с выдержкой 4 ч при температуре 300, 320, 340, 360°C и выдержкой 2 ч при температуре 380°C. После восстановительной активации в реактор подавали газ с отношением H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 3 (в об. %: 1.0 N<sub>2</sub>; 0.1 CO; 23.5 CO<sub>2</sub>; 75.4 H<sub>2</sub>) при давлении 10 МПа и рабочего значения температуры (340°C).

В ходе экспериментов непосредственно измеряли следующие технологические параметры: расход входящего и выходящего из реактора синтеза газа (в л/ч), температуру в реакторе (°C), давление в реакторе (МПа). Каждые 4 ч из приемников-сепараторов отбирали жидкие продукты реакции, измеряли объем и массу водного и органического слоев жидкого продукта синтеза. Принятая методика испытаний активности позволяет контролировать стабильность работы катализатора в течение всего периода испытаний. Для предотвращения накопления легких УВ часть газового потока после сепаратора постоянно выводили из циркуляционного контура, а основной газовый поток смешивали с исходным газом и подавали в реактор гидрирования CO<sub>2</sub>.

**Таблица 2.** Текстуальные характеристики цеолитов ZSM-5\*

Образец цеолита	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	S <sub>БЭТ</sub> <sup>1</sup> м <sup>2</sup> /г	S <sub>микро</sub> <sup>2</sup> м <sup>2</sup> /г	S <sub>мезо + внеш</sub> <sup>3</sup> м <sup>2</sup> /г	V <sub>пор</sub> <sup>4</sup> см <sup>3</sup> /г	V <sub>микро</sub> <sup>5</sup> см <sup>3</sup> /г	V <sub>мезо</sub> <sup>6</sup> см <sup>3</sup> /г
ZSM-5(40)	40	304	170	134	0.16	0.10	0.06
ZSM-5(80)	80	400	286	144	0.22	0.12	0.10
ZSM-5(300)	300	360	90	270	0.20	0.10	0.10

<sup>1</sup> Общая удельная поверхность, измеренная по методу БЭТ; <sup>2</sup> площадь поверхности микропор; <sup>3</sup> площадь поверхности мезопор + внешняя площадь поверхности; <sup>4</sup> общий объем пор при P/P<sub>0</sub> = 0.99; <sup>5</sup> объем микропор; <sup>6</sup> объем мезопор; V<sub>мезопор</sub> = V<sub>пор</sub> - V<sub>микропор</sub>.

*Анализ продуктов реакции.* Набор продуктов реакции включает газообразную и жидкую (бензиновую) фракцию, реакционную воду. Отходящие из реактора газы, помимо входящих и непрореагировавших компонентов синтез-газа, содержат легкие УВ C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, а также небольшое количество углеводородов C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>.

Для анализа состава газовой смеси и конденсата используют хроматограф «Кристаллюкс 4000М». Содержание N<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> и CH<sub>4</sub> в исходном и отходящем газах определяли на колонке (5 м × 2 мм) с активированным углем марки СТК. Содержание метанола и ДМЭ в газе и водной фазе конденсата определяли на колонке Poragac Q (3 м × 3 мм). Газообразные УВ анализировали на колонке, заполненной Полисорбом-1, модифицированным Carbowax-3000. Смесь жидких УВ анализировали на капиллярной колонке Petrocol DH (100 м × 0.325 мм × 0.5 мкм) в режиме программирования температуры (35–250°C, 2°C/мин). Точность определения – не ниже 5 отн. %.

Конверсию CO<sub>2</sub> (в %) по углероду за проход рассчитывали по уравнению (2):

$$X_{\text{CO}_2} = \frac{1 - M_{\text{C}(\text{CO}_{2,\text{вых}})} + M_{\text{C}(\text{CO}_{2,\text{рецикл}})}}{M_{\text{C}(\text{CO}_{2,\text{вх}})} + M_{\text{C}(\text{CO}_{2,\text{рецикл}})}}, \quad (1)$$

где M<sub>C(CO<sub>2,вх</sub>)</sub> – масса углерода в составе CO<sub>2</sub> во входящем в реактор газе (свежий синтез-газ), г/ч; M<sub>C(CO<sub>2,вых</sub>)</sub> – масса углерода в составе CO<sub>2</sub> в выходящем из реактора газе (отходящий газ); M<sub>C(CO<sub>2,рецикл</sub>)</sub> – масса углерода в составе CO<sub>2</sub> в газе рецикла.

Выход компонентов Y<sub>i</sub> (в мас. %), где i = CO, MeOH, ДМЭ, C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, C<sub>5+</sub> рассчитывали по уравнению (3):

$$Y_i = \frac{M_{\text{C}(i)}}{M_{\text{C}(\text{CO}_{2,\text{вых}})}}, \quad (2)$$

где M<sub>C(i)</sub> – масса (г) углерода в составе CO, MeOH, ДМЭ, C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, C<sub>5+</sub>.

Селективность S<sub>i</sub> (мас. %), где i = CO, MeOH, ДМЭ, C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, C<sub>5+</sub> рассчитывали по уравнению (4):

$$S_i = \frac{Y_i}{\sum Y_i} \times 100, \quad (3)$$

где Y<sub>i</sub> – выходы CO, MeOH, ДМЭ, C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, C<sub>5+</sub>.

Селективность по жидким УВ S(C<sub>5+</sub>) (мас. %) относительно общего количества УВ рассчитывали по уравнению (5):

$$S(\text{C}_{5+}) = \frac{M_{\text{C}}(\text{C}_{5+})}{M_{\text{C}}(\text{C}_{5+}) + M_{\text{C}}(\text{C}_1\text{-C}_4)} \times 100, \quad (4)$$

где M<sub>C(C<sub>5+</sub>)</sub> – масса (г) углерода в составе жидких УВ (органическая фаза в конденсате); M<sub>C(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)</sub> – масса (г) углерода в составе легких углеводородов C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

Каталитическую активность рассчитывают по результатам трех параллельных измерений с относительной погрешностью не более 5%.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Текстуальные характеристики цеолитов ZSM-5 определяли методом низкотемпературной адсорбции азота. В табл. 2 приведены данные по адсорбции азота образцов цеолитов.

Как видно из табл. 2, исходные цеолиты отличаются по текстурным характеристикам. Цео-

**Таблица 3.** Кислотные характеристики цеолитов ZSM-5 с различным отношением SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Образец цеолита	Количество десорбированного NH <sub>3</sub> , мкмоль/г				Состав КЦ, мкмоль/г		
	средние КЦ (при 150–300°C)	сильные КЦ (при 320–550°C)	всего	сильные/средние	БКЦ	ЛКЦ	БКЦ/ЛКЦ
ZSM-5(40)	670	457	1127	0.7	190	50	4
ZSM-5(80)	309	322	631	1.0	160	20	8
ZSM-5(300)	151	75	226	0.5	90	6	15

лит ZSM-5(80) обладает наибольшей площадью поверхности по БЭТ (360 м<sup>2</sup>/г) и объемом пор (0.22 см<sup>3</sup>/г), а цеолит ZSM-5(40) – наименьшей площадью поверхности по БЭТ (304 м<sup>2</sup>/г) и объемом пор (0.16 см<sup>3</sup>/г).

Кислотные свойства цеолитов с различным мольным отношением SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> были изучены методом термопрограммированной десорбции аммиака (рис. 2) и (табл. 3).

В профилях термопрограммированной десорбции аммиака всех образцов (рис. 2) фиксируются два пика: в низкотемпературном (150–300°C) и в высокотемпературном диапазоне (320–550°C). Эти области термопрограммированной десорбции аммиака ответственны за десорбцию аммиака с кислотных центров различной силы: со средних (I)

кислотных центров (КЦ) аммиак удаляется при низких температурах, а с сильных (II) – при высоких температурах [15].

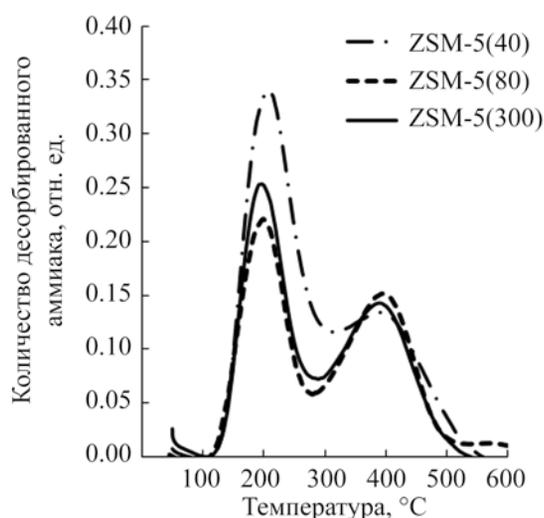
С увеличением мольного отношения SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> от 40 до 300 общая кислотность катализатора значительно снижается, при этом также уменьшается соотношение сильных и средних кислотных центров (II/I). Наибольшим количеством кислотных центров характеризуется цеолит ZSM-5(40) (1127 мкмоль/г), а наименьшим – цеолит ZSM-5(300) (226 мкмоль/г).

Методом ИК-Фурье спектроскопии адсорбированного пиридина было определено содержание брэнстедовских (БКЦ) и льюисовских (ЛКЦ) кислотных центров в образцах цеолитов. С увеличением мольного отношения SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> происходит уменьшение количества как БКЦ, так и ЛКЦ.

Таким образом, образец цеолита ZSM-5(40) обладает наибольшей как общей кислотностью, так и концентрацией брэнстедовских кислотных центров из образцов, представленных в табл. 3. Кроме того, цеолит ZSM-5(40) в отличие от цеолитов ZSM-5(80, 300) содержит в своем составе сильно-кислотный центр H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, активный в превращении метанола в ДМЭ, и более реакционноспособный в синтезе УВ [6].

Исследование гибридных катализаторов на основе алюмоцинковых и хром-цинковых оксидов и цеолитов ZSM-5 разных производителей в процессе гидрирования CO<sub>2</sub> в проточных условиях показывает, что мольное отношение SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> цеолита влияет как на конверсию CO<sub>2</sub>, так и на состав продуктов реакции (табл. 4).

Каталитическая система на основе алюмоцинкового оксида ZnAlO<sub>x</sub> при температуре и давлении, близких к стандартным условиям получения

**Рис. 2.** Профили ТПД-NH<sub>3</sub> цеолитов ZSM-5 с разным мольным отношением SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

**Таблица 4.** Гидрирование  $\text{CO}_2$  на комбинированных катализаторах в проточном режиме ( $\text{GHSV} = 2500 \text{ ч}^{-1}$ ). Условия:  $\text{H}_2/\text{CO}_2 = 3/1$ ,  $P = 10 \text{ МПа}$ ,  $T = 340^\circ\text{C}$

Катализатор	$X_{\text{CO}_2}$ , %	Селективность (по C), мас. %					Групповой углеводородный состав, мас. %				
		CO	MeOH	$\text{C}_1$	$\text{C}_2\text{--C}_4$	$\text{C}_{5+}$	изоалканы	n-алканы	нафтены	алкены	арены
$\text{ZnAlO}_x/\text{ZSM-5(40)}$	17	71	15	2	7	5	66	8	2	10	14
$\text{ZnAlO}_x/\text{ZSM-5(80)}$	32	91	2	2	3	2	73	8	1	8	10
$\text{ZnAlO}_x/\text{ZSM-5(300)}$	21	84	4	3	6	3	77	7	2	9	5
$\text{ZnCrO}_x/\text{ZSM-5(40)}$	14	70	16	4	7	3	69	7	3	9	12

$\text{C}_{5+}$  углеводородов, в проточном режиме проявляет весьма невысокую активность в гидрировании  $\text{CO}_2$ , основным продуктом является CO (селективность 71–91 мас. %), а на долю целевых  $\text{C}_{5+}$  УВ приходится лишь 2–5 мас. % в зависимости от мольного отношения  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  цеолита. Среди испытанных бифункциональных систем наилучшие результаты по селективности  $\text{C}_{5+}$  УВ показывает система на основе ZSM-5(40), обладающий наибольшей кислотностью и БКЦ. Можно предположить, что образованию  $\text{C}_{5+}$  УВ способствует наличие сильных кислотных БКЦ. Данный цеолит был выбран для дальнейшего исследования.

В случае хромоцинкового оксида  $\text{ZnCrO}_x$  система показывает несколько большую селективность по оксигенатам при меньшей конверсии по  $\text{CO}_2$ . Высокая селективность по метанолу, по-видимому, связана с тем, что оптимальная температура работы хром-цинкового катализатора  $\text{ZnCrO}_x$  находится в области более высоких значений, чем  $\text{ZnAlO}_x$ . Во всех случаях основным продуктом гидрирования  $\text{CO}_2$  является CO, который образуется в результате обратной реакции сдвига водяного газа.

Далее каталитические системы  $\text{ZnAlO}_x/\text{ZSM-5(40)}$  и  $\text{ZnCrO}_x/\text{ZSM-5(40)}$  исследованы в проточно-циркуляционном режиме, который позволяет улучшить процессы тепло- и массообмена, а небольшое время контакта газовой смеси снижает долю нежелательных вторичных реакций [16].

Как видно из рис. 3, для обеих каталитических систем при проведении реакции гидрирования  $\text{CO}_2$  в режиме циркуляции повышается конверсия  $\text{CO}_2$ , заметно снижается содержание CO в газовой фазе

и повышается содержание метанола. Рост конверсии  $\text{CO}_2$ , по-видимому, связан с тем, что в результате рециркуляции образующийся CO поступает на вход реактора, смещая химическое равновесие в сторону образования оксигенатов, что приводит к интенсификации процесса гидрирования  $\text{CO}_2$ . Кроме того, проведение реакции в режиме циркуляции приводит к существенному росту содержания  $\text{C}_{5+}$  углеводородов.

В данных условиях метанол не полностью превращается в УВ, поэтому с целью повышения глубины конверсии в каталитическую систему был введен оксид алюминия, в присутствии которого метанол превращается в более реакционноспособный ДМЭ, а для повышения активности катализатора конверсии оксигенатов введен цинк. Для этой цели использован катализатор  $\text{ZnZSM-5(40)}$ , в составе которого помимо цеолита ZSM-5(40) присутствует оксид алюминия (30 мас. %) и цинк (2.5–3.0 мас. %).

Смешение оксида алюминия с цеолитом способствует значительному снижению содержания CO (табл. 5). В случае метанола его содержание повышается на хромоцинковом катализаторе и практически не меняется на алюмоцинковом. В присутствии оксида алюминия в составе катализаторов происходит увеличение доли ДМЭ и  $\text{C}_{5+}$ -углеводородов и перераспределение в групповом составе (в сторону увеличения изо-алканов и, соответственно, снижению доли ароматических УВ).

Таким образом, присутствие оксида алюминия в каталитической системе способствует образованию ДМЭ из метанола [17], тем самым смещая

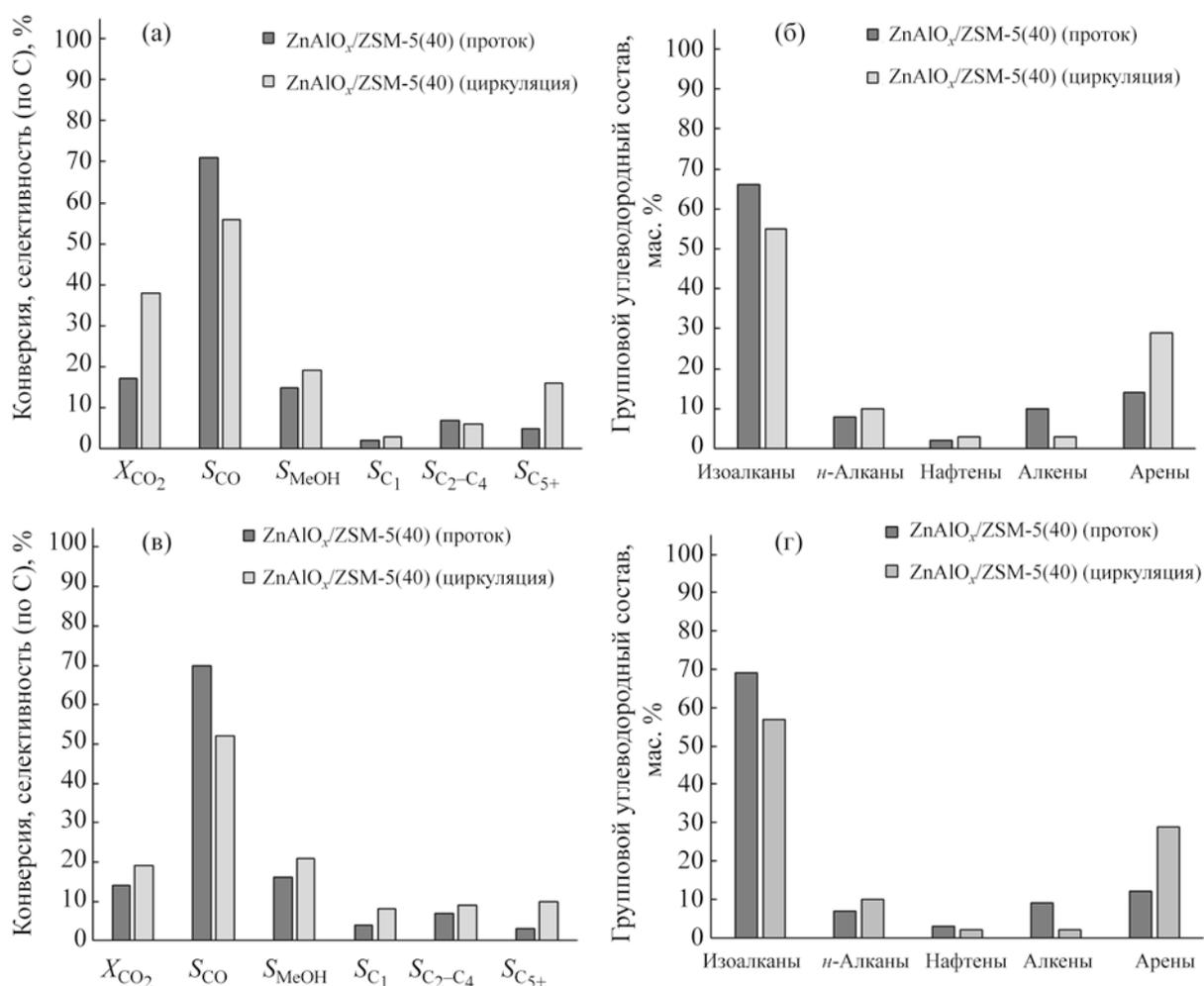


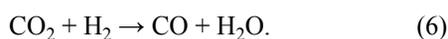
Рис. 3. Гидрирование CO<sub>2</sub> в жидкие углеводороды на ZnAlO<sub>x</sub>/ZSM-5(40) (а, б) и ZnCrO<sub>x</sub>/ZSM-5(40) (в, г) катализаторах в проточном и циркуляционном режиме. Условия: H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 3/1, P = 10 МПа, T = 340°C.

Таблица 5. Синтез углеводородов из CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub> на комбинированных бифункциональных катализаторах в проточно-циркуляционном режиме (GHSV = 20 000 ч<sup>-1</sup>). Условия: H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 3/1, P = 10 МПа, T = 340°C

Катализатор	X <sub>CO<sub>2</sub></sub> , %	Селективность (по С), мас. %					Групповой углеводородный состав, мас. %				
		CO	MeOH (ДМЭ)	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub> +	изоалканы	n-алканы	нафтены	алкены	арены
ZnCrO <sub>x</sub> /ZSM-5(40)	19	52	21 (0.3)	8	9	10	57	10	2	2	29
ZnCrO <sub>x</sub> /ZnZSM-5(40)	17	35	26 (0.7)	6	10	23	51	6	13	2	28
ZnAlO <sub>x</sub> /ZSM-5(40)	38	56	19 (0.2)	3	6	16	55	10	3	3	29
ZnAlO <sub>x</sub> /ZnZSM-5(40)	41	48	18 (0.6)	4	8	22	45	6	18	2	29
M507/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /ZnZSM-5(40)	86	38	19 (0.5)	7	8	28	49	7	13	1	30

термодинамическое равновесие в сторону синтеза метанола из CO и H<sub>2</sub>. Для подтверждения роли оксида алюминия в повышении селективности по C<sub>5+</sub> углеводородам, проведен эксперимент, в котором в качестве оксидной составляющей используется катализатор синтеза ДМЭ M507/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. В присутствии данной каталитической системы конверсия CO<sub>2</sub> протекает значительно глубже (более чем в два раза) с одновременным ростом селективности по C<sub>5+</sub> углеводородам по сравнению со всеми испытанными образцами, а также снижением селективности по CO по сравнению с алюмоцинковой системой. Снижения доли кислорода при этом не происходит, что, по-видимому, связано с присутствием оксида меди и возросшей активностью оксидной составляющей.

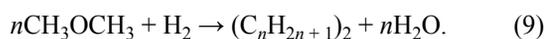
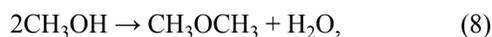
В реакционной зоне из CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub> протекает обратная реакция сдвига водяного газа (RWGS), в ходе которой образуются CO и вода (уравнение (6)):



Далее CO взаимодействует с водородом, образуя метанол (уравнение (7)):



Метанол превращается в углеводороды через ДМЭ (уравнения (8) и (9)).



В присутствии оксида алюминия ДМЭ может образовываться напрямую из CO и H<sub>2</sub> (уравнение (10)):



### ВЫВОДЫ

Показано, что присутствие сильных БКЦ, особенно сильнокислотного центра H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, способствует образованию жидких углеводородов из CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>.

Переход от проточного режима к рециркуляции повышает эффективность конверсии CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>. Возврат непрореагировавшего CO<sub>2</sub> в зону реакции в условиях циркуляционного режима повышает конверсию CO<sub>2</sub> с 17 до 38%, селективность комбинированного катализатора по УВ C<sub>5+</sub> с 5 до 16 мас. %.

Наличие оксида алюминия, способствующего превращению метанола в ДМЭ, и цинка, активно-

го в конверсии кислорода в УВ в составе цеолита ZSM-5(40) приводит к увеличению селективности по УВ C<sub>5+</sub> 16 до 22 мас. %.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

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

### БЛАГОДАРНОСТИ.

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

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Максимов А.Л. является главным редактором журнала «Нефтехимия», остальные авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

### ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

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

Колесниченко Наталия Васильевна, д.х.н., проф., г.н.с., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2534-2624>

Снатенкова Юлия Михайловна, м.н.с., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6221-4034>

З.М. Матиева, к.х.н. в.н.с., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8076-5844>

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

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Garba D.M., Usman M., Khan S., Shehzad F., Galadima A., Ehsan M.F., Ghanem A.S., Humayun M. CO<sub>2</sub> towards fuels: A review of catalytic conversion of carbon dioxide to hydrocarbons // J. Environ. Chem. Eng. 2021. V. 9. P. 104756. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104756>
2. Jiang X., Nie X., Guo X., Song C., Chen J.G. Recent advances in carbon dioxide hydrogenation to methanol via heterogeneous catalysis // Chem. Rev. 2020.

- V. 120. P. 7984–8034. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00723>
3. *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 CO<sub>2</sub> hydrogenation processes // *Chem. Rev.* 2017. V. 117. P. 9804–9838. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00816>
  4. *Дементьев К.И., Дементьева О.С., Иванцов М.И., Куликова М.В., Магомедова М.В., Максимов А.Л., Лядов А.С., Старожницкая А.В., Чудакова М.В.* Перспективные направления переработки диоксида углерода с использованием гетерогенных катализаторов (обзор) // *Нефтехимия.* 2022. Т. 92. № 3. С. 289–327. <https://doi.org/10.31857/S0028242122030017> [*Dement'ev K.I., Dementeva O.S., Ivantsov M.I., Kulikova M.V., Magomedova M.V., Maximov A.L., Lyadov A.S., Starozhitskaya A.V., Chudakova M.V.* Promising approaches to carbon dioxide processing using heterogeneous catalysts (a review) // *Petrol. Chemistry.* 2022. V. 62. P. 445–474. <https://doi.org/10.1134/S0965544122050012>].
  5. *Gao P., Li S., Bu X., Dang S., Liu Z., Wang H., Zhong L., Qiu M., Yang C., Cai J., Wei W., Sun W.* Direct conversion of CO<sub>2</sub> into liquid fuels with high selectivity over a bifunctional catalyst // *Nature Chem.* 2017. V. 9. P. 1019–1024. <https://doi.org/10.1038/nchem.2794>
  6. *Kolesnichenko N.V., Bondarenko G.N., Matieva Z.M., Snatenkova Y.M., Arapova O.V., Maksimov A.L.* Conversion of dimethyl ether to liquid hydrocarbons on zeolite catalysts: Influence of a base admixture in the zeolite // *Catal. Commun.* 2021. V. 149. P. 106210. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2020.106210>
  7. *Ni Y., Chen Z., Fu Y., Liu Y., Zhu W., Liu Z.* Selective conversion of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> into aromatics // *Nature Commun.* 2018. V. 9. P. 3457. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-05880-4>
  8. *Ahouari H., Soualah A., Le Valant L.A., Pinard L., Pouilloux Y.* Hydrogenation of CO<sub>2</sub> into hydrocarbons over bifunctional system Cu-ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + HZSM-5: Effect of proximity between the acidic and methanol synthesis sites // *C. R. Chim.* 2015. V. 18. № 12. P. 1264–1269. <http://dx.doi.org/10.1016/j.crci.2015.07.005>
  9. *Zhang J., Zhang M., Chen S., Wang X., Zhou Z., Wu Y., Zhang T., Yang G., Han Y., Tan Y.* Hydrogenation of CO<sub>2</sub> into aromatics over a ZnCrO<sub>x</sub>-zeolite composite catalyst // *Chem. Commun.* 2019. V. 55. P. 973–976. <https://doi.org/10.1039/C8CC09019J>
  10. *Ereña J., Arandes J.M., Garoña R., Gayubo A.G., Bilbao J.* Study of the preparation and composition of the metallic function for the selective hydrogenation of CO<sub>2</sub> to gasoline over bifunctional catalysts // *J. Appl. Chem. Biotechnol.* 2003. V. 78. P. 161–166. <https://doi.org/10.1002/jctb.720>
  11. *Колесниченко Н.В., Букина З.М., Китаев Л.Е., Курумов С.А., Пересыпкина Е.Г., Хаджиев С.Н.* Влияние спектральных и текстурных характеристик, кислотности цеолита MFI на активность катализаторов превращения диметилового эфира в углеводороды // *Нефтехимия.* 2016. Т. 56. № 6. С. 590–597. <https://doi.org/10.7868/S0028242116060101> [*Kolesnichenko N.V., Bukina Z.M., Kurumov S.A., Peresyapkina E.G., Khadzhiyev S.N., Kitaev L.E.* Influence of spectral and textural characteristics and acidity of MFI zeolite on activity of catalysts for dimethyl ether conversion to hydrocarbons // *Petrol. Chemistry.* 2016. V. 59. № 9. P. 812–818. <https://doi.org/10.1134/S0965544116090103>].
  12. *To A., Arellano-Trevino M., Nash C., Ruddy D.* Direct synthesis of branched hydrocarbons from CO<sub>2</sub> over composite catalysts in a single reactor // *J. CO<sub>2</sub> Util.* 2022. V. 66. P. 102261. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2022.102261>
  13. *Matieva Z.M., Kolesnichenko N.V., Snatenkova Yu.M., Panin A.A., Maximov A.L.* Direct synthesis of liquid hydrocarbons from CO<sub>2</sub> over CuZnAl/Zn-HZSM-5 combined catalyst in a single reactor // *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 2023. V. 147. P. 104929. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2023.104929>
  14. *Кипнис М.А., Самохин П.В., Белостоцкий И.А., Туркова Т.В.* Синтез диметилового эфира из синтез-газа на катализаторе Мегамакс 507/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // *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., Belostotskii I.A., Turkova T.V.* Synthesis of dimethyl ether from synthesis gas in the presence of a Megamax 507/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst // *Catalysis in Industry.* 2018. V. 10. № 2. P. 97–104. <https://doi.org/10.1134/S2070050418020095>].
  15. *Lónyi F., Vályon J.* On the interpretation of the NH<sub>3</sub>-TPD patterns of H-ZSM-5 and H-mordenite // *Microporous Mesoporous Mater.* 2001. V. 47. P. 293–301. [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(01\)00389-4](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(01)00389-4)
  16. *Lebarbier V.M., Dagle R.A., Kovarik L., Lizarazo-Adarme J.A., King D.L., Palo D.R.* Synthesis of methanol and dimethyl ether from syngas over Pd/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts // *Catal. Sci. Technol.* 2012. V. 2. P. 2116–2127. <https://doi.org/10.1039/C2CY20315D>
  17. *Catizzzone E., Bonura G., Migliori M., Frusteri F., Giordano G.* CO<sub>2</sub> recycling to dimethyl ether: State-of-the-art and perspectives // *Molecules.* 2018. V. 23. № 1. P. 31–58. <https://doi.org/10.3390/molecules23010031>