

Научная статья

УДК 544.47; 544.473-039.63; 544.478.41

DOI: 10.15372/KhUR2025661

EDN: LQLOTJ

Разработка In_2O_3 -содержащих катализаторов для гидрирования CO_2 в метанол. Часть 2. Влияние промотирования

А. А. ПЕЧЕНКИН¹ , И. В. ЗАХАРОВА^{1,2}, С. Д. БАДМАЕВ¹, Д. И. ПОТЕМКИН¹, П. В. СНЫТНИКОВ¹¹Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия²Новосибирский государственный университет, Новосибирск, РоссияE-mail: pechenkin@catalysis.ru , i.zakharova2@g.nsu.ru, sukhe@catalysis.ru, potema@catalysis.ru, pvsnyt@catalysis.ru

Аннотация

Изучены свойства катализаторов $\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$, $\text{In}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ и $\text{In}_2\text{O}_3\text{-Co}_3\text{O}_4\text{-ZrO}_2$ в отношении реакции гидрирования CO_2 в метанол. Показано, что при увеличении количества оксида индия в катализаторе его активность проходит через максимум при содержании 10 мас. % In_2O_3 . Введение оксида кобальта в состав катализатора повышает селективность по метанолу и увеличивает конверсию CO_2 . Это связано с увеличением количества кислородных вакансий на поверхности катализатора. Промотирование оксидом галлия, наоборот, приводит к снижению активности в реакции синтеза метанола. Среди ряда изученных катализаторов наибольшую активность проявляет $\text{In}_2\text{O}_3\text{-Co}_3\text{O}_4\text{-ZrO}_2$, на котором достигается конверсии CO_2 11.1 % с селективностью по метанолу 71 % при давлении 40 атм и температуре 300 °С. Также показано, что данный катализатор работает без потери активности на протяжении 30 ч при этих условиях.

Ключевые слова: гидрирование CO_2 , оксид индия, оксид галлия, оксид кобальта, метанол**Финансирование:** исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 22-73-00245), <https://rscf.ru/project/22-73-00245/>.**Для цитирования:** Печенкин А. А., Захарова И. В., Бадмаев С. Д., Потемкин Д. И., Снытников П. В. Разработка In_2O_3 -содержащих катализаторов для гидрирования CO_2 в метанол. Часть 2. Влияние промотирования // Химия в интересах устойчивого развития. 2025. Т. 33, № 3. С. 363–372. DOI: 10.15372/KhUR2025661. EDN: LQLOTJ.

Original article

Development of In_2O_3 -containing catalysts for the hydrogenation of CO_2 to methanol. Part 2. Effect of promoters

А. А. PECHENKIN¹ , I. V. ZAKHAROVA^{1,2}, S. D. BADMAEV¹, D. I. POTEKIN¹, P. V. SNYTIKOV¹¹Boreskov Institute of Catalysis, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russia²Novosibirsk State University, Novosibirsk, RussiaE-mail: pechenkin@catalysis.ru , i.zakharova2@g.nsu.ru, sukhe@catalysis.ru, potema@catalysis.ru, pvsnyt@catalysis.ru

Abstract

The properties of the $\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$, $\text{In}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ and $\text{In}_2\text{O}_3\text{-Co}_3\text{O}_4\text{-ZrO}_2$ catalysts for the reaction of CO_2 hydrogenation to methanol were studied. It has been determined that with an increase in indium oxide content,

the catalytic activity passes through its maximum at In_2O_3 content 10 wt%. It is shown that the introduction of cobalt oxide into the catalyst increases the selectivity for methanol and increases CO_2 conversion. This is due to an increase in the number of oxygen vacancies on the surface of the catalyst. Promotion with gallium oxide, on the contrary, leads to a decrease in activity in the methanol synthesis reaction. Among the series of catalysts studied, $\text{In}_2\text{O}_3\text{-Co}_3\text{O}_4\text{-ZrO}_2$ exhibits the greatest activity, which achieves 11.1 % CO_2 conversion with 71 % selectivity to methanol at a pressure of 40 atm and 300 °C. It is also shown that this catalyst operates without a loss of activity for 30 h under these conditions.

Keywords: CO_2 hydrogenation, indium oxide, gallium oxide, cobalt oxide, methanol

ВВЕДЕНИЕ

За последние 30 лет выбросы углекислого газа в атмосферу выросли на 15 млрд т вследствие увеличения доли использования ископаемого топлива в промышленности, производстве электроэнергии и в качестве моторного топлива для транспорта. Несмотря на то, что в последнее время наблюдается тенденция к использованию более экологически чистых промышленных технологий [1], концентрация CO_2 в атмосфере продолжает расти (в 2020 г. она составляла 410 м. д. [2]).

Учеными со всего мира разрабатываются различные способы удаления CO_2 из атмосферы, в частности, предлагаются условия, улучшающие протекание фотосинтеза, улавливания CO_2 растениями и микроорганизмами и пр. [3]. С помощью этих технологий можно снизить выбросы CO_2 предприятиями на 90 %, но подобное решение считается временным. Более действенные способы решения экологической проблемы базируются на эффективных технологиях переработки выделяемого CO_2 в химической промышленности. Существует несколько вариантов конверсии CO_2 в ценные химические продукты, такие как метан, углеводороды, спирты и эфиры, в частности метанол (CH_3OH) и диметиловый эфир [4–8]. Привлекательность метанола заключается в том, что его можно непосредственно использовать в качестве топлива или получать из него широкий спектр химических веществ, таких как формальдегид, метил-*трет*-бутиловый эфир, олефины, углеводородное топливо и т. д.

В качестве катализатора синтеза метанола в последнее время изучается оксид индия [9–14], который может стать альтернативой традиционным медным катализаторам. Согласно недавней теоретической работе [9], высказана гипотеза, что на оксиде индия синтез метанола из CO_2 должен протекать с высокой селективностью. Предполагается, что реакция протекает по циклическому механизму образования кислородных вакансий с последующей активацией на них CO_2 . Позже эти расчеты были подтверждены экспе-

риментально. Было показано, что на массивном In_2O_3 можно получать метанол с селективностью ~100 %, однако конверсия CO_2 при этом была низка [10]. Эти работы послужили толчком к дальнейшему изучению катализаторов на основе оксида индия в реакции гидрирования CO_2 : исследовалось влияние на каталитическую активность различных носителей, структуры оксида индия и промотирующих добавок, способов получения [11–14]. Представленные в литературе данные показывают, что оксид индия в качестве активного компонента катализатора синтеза метанола весьма перспективен.

Известно, что использование в качестве носителя ZrO_2 может дополнительно повысить каталитическую активность синтеза метанола за счет улучшения дисперсности In_2O_3 и увеличения количества кислородных вакансий [11]. Однако помимо взаимодействия металл-носитель можно попытаться увеличить количество кислородных вакансий, добавляя промоторы к оксиду индия. В частности, оксид кобальта, введенный в состав катализатора на основе оксида индия, может способствовать диссоциативной адсорбции H_2 и перераспределению активированных атомов водорода с образованием большего количества кислородных вакансий [12, 15]. Например, для катализатора $\text{Co-In}_2\text{O}_3$ синергия между Co и In_2O_3 также может ингибировать образование CO за счет выравнивания скорости образования связей H-C и H-O , и тем самым достигается увеличение производительности и селективности по метанолу [16].

Другим промотором гидрирования CO_2 может выступать оксид галлия. В [17] показано, что NiGa -катализаторы активны в реакции синтеза метанола. Также было установлено, что введение оксида галлия в состав оксида индия приводит к увеличению каталитической активности $\text{In}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ в реакции дегидрирования пропана [18]. Однако данных по влиянию промотирования оксида индия оксидом галлия на каталитическую активность в реакции гидрирования CO_2 в метанол в настоящее время в литературе не обнаружено. Таким образом, представляет интерес изучить влияние промотиро-

вания оксида индия оксидами галлия и кобальта на каталитическую активность в реакции синтеза метанола из CO_2 .

Цель настоящей работы – разработка In_2O_3 -содержащих катализаторов и исследование влияния промотирования оксида индия оксидами галлия и кобальта на физико-химические и каталитические свойства синтезированных образцов (In_2O_3 - ZrO_2 , In_2O_3 - Ga_2O_3 - ZrO_2 и In_2O_3 - Co_3O_4 - ZrO_2) в отношении реакции гидрирования CO_2 до метанола.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методом соосаждения из растворов нитратов индия(III), галлия(III), кобальта(III) и цирконила, взятых в заданном количестве, были приготовлены катализаторы (X мас. % In_2O_3)- ZrO_2 , (10 мас. % In_2O_3 -Y мас. % Ga_2O_3)- ZrO_2 , (10 мас. % In_2O_3 -Y мас. % Co_3O_4)- ZrO_2 , где X = 1, 5, 10, 15 мас. % и Y = 1, 2.5, 5 и 10 мас. %. Водный раствор нитрата индия и нитрата цирконила интенсивно перемешивали в течение 15 мин. Затем по каплям добавляли раствор NH_4OH при постоянном перемешивании до достижения pH 9.2 с последующим старением раствора при 70 °C (скорость нагрева 2 °C/мин) в течение 1 ч. Полученный образец отфильтровывали, промывали дистиллированной водой, сушили при 70 °C в течение 12 ч и затем прокаливали при 400 °C в течение 5 ч со скоростью нагрева 2 °C/мин. Для катализаторов In_2O_3 - Ga_2O_3 - ZrO_2 и In_2O_3 - Co_3O_4 - ZrO_2 методика была идентичной с использованием водных растворов нитратов галлия и кобальта соответственно. В дальнейшем для обозначения содержания активных компонентов оксидов (мас. %) в катализаторах применяется следующий тип записи – X% In_2O_3 -Y% Ga_2O_3 (Co_3O_4)- ZrO_2 .

Количество оксидов индия, галлия и кобальта в катализаторах определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП) на спектрометре Optima 4300DV (Optima instrument, Perkin-Elmer, США). Удельную поверхность катализаторов ($S_{\text{уд}}$) рассчитывали из полных изотерм адсорбции азота при -196 °C, измеренных на анализаторе TriStar 3000 (Micromeritics, США).

Природа активных центров на поверхности катализаторов изучена методами температурно-программируемого окисления (ТПО), температурно-программируемой десорбции (ТПД) CO_2 , просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), низкотемпературной адсорбции азота (БЭТ).

Температурно-программируемое окисление (ТПО) и температурно-программируемую десорбцию (ТПД) CO_2 для образцов проводили с использованием дериватографа STA 409 PC Luxx (Netzsch, Германия), оснащенного масс-спектрометром QMS-200 (Stanford Research Systems, США). Для проведения ТПО образцы катализаторов (~50 мг) нагревали от комнатной температуры до 800 °C (20 °C/мин) в смеси 5 об. % O_2 и 95 об. % Ar, при скорости ее подачи 100 $\text{cm}^3/\text{мин}$. Для проведения ТПД образец катализатора (~50 мг) загружали в прибор, затем предварительно продували Ar при 573 K в течение 30 мин. После этого охлаждали катализатор до комнатной температуры и подвергали воздействию потока CO_2 (50 $\text{cm}^3/\text{мин}$) в течение 60 мин. Далее катализатор продували Ar в течение 1 ч. Затем был изучен характер десорбции CO_2 в токе аргона при повышении температуры от 298 до 873 K со скоростью 5 °C/мин. Концентрацию CO_2 определяли по массовому числу $m/z = 44$.

Распределение нанесенных частиц и их химический состав исследовали методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) в режиме темного поля на больших углах HAADF-STEM (High-Angle Annular Dark-Field Scanning Transmission Electron Microscopy) и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС). Снимки были получены с использованием микроскопа JEM-2100 (JEOL, Япония) высокого разрешения (Ultra High Resolution, UHR), работающего при 200 кВ (разрешение решетки 0.19 нм) и оснащенного пушкой LaB6. Катализаторы для ПЭМ-анализа были диспергированы в этаноле, а затем помещены на покрытую углеродом формваровую медную сетку (300 ячеек, Ted Pella, Inc.). Получение изображений ПЭМ и ПЭМ высокого разрешения (ПЭМ ВР) выполняли с использованием 11-мегапиксельной ПЗС-камеры Olympus Quemesa. Анализ структуры, морфологии и химического состава нанесенных частиц был выполнен с использованием ЭДС-анализатора EX-24065JGT (JОКОН, Япония) в режиме STEM.

Реакцию гидрирования CO_2 изучали в проточной кинетической установке со стальным реактором при давлении 40 атм в интервале температур 200–300 °C. В реактор помещали 1 cm^3 катализатора (~0.4–0.7 г) в виде гранул с диаметром 0.50–1.00 мм. Температуру измеряли хромель-алюмелевой термопарой, помещенной в центр слоя катализатора. Эксперименты проводили с использованием реакционной смеси: 25 об. % CO_2 и 75 об. % H_2 , при объемной скорости подачи 6000 ч^{-1} . Катализаторы перед про-

ведением экспериментов продували в потоке аргона (50 мл/мин) при 300 °С в течение 1 ч.

Состав и концентрации компонентов газовой фазы определяли с помощью газового хроматографа “Хромос-1000” (Россия), оснащенного пламенно-ионизационным детектором и детектором по теплопроводности, а также двумя колонками с адсорбентами Porapak T и СаА. Методика позволяла определять следующие соединения: метанол, диметилвый эфир, Н₂, СО, СО₂ и СН₄. Чувствительность по всем компонентам составляла ≤(5 · 10⁻³) об. %. В экспериментах разбаланс по углероду не превышал 3 отн. %.

Конверсию СО₂ (X_{СО₂}, %) , селективность по метанолу (S_{СН₃ОН}, %) и производительность по метанолу (W_{СН₃ОН}, г_{СН₃ОН}/(г_{кат} · ч)) рассчитывали по следующим уравнениям:

$$X_{\text{CO}_2} = 100(C_{\text{CO}} + C_{\text{СН}_4} + C_{\text{СН}_3\text{ОН}})/(C_{\text{CO}} + C_{\text{СН}_4} + C_{\text{СН}_3\text{ОН}} + C_{\text{CO}_2})$$

$$S_{\text{СН}_3\text{ОН}} = 100C_{\text{СН}_3\text{ОН}}/(C_{\text{CO}} + C_{\text{СН}_4} + C_{\text{СН}_3\text{ОН}})$$

$$W_{\text{СН}_3\text{ОН}} = (F_{\text{СН}_3\text{ОН}} \cdot M_{\text{СН}_3\text{ОН}})/m_{\text{кат}}$$

где C_i – концентрации СО, СН₄, СН₃ОН и СО₂ на выходе из реактора, об. %; F – скорость потока реакционной смеси на входе в реактор, моль/ч; M – молярная масса, г/моль; m – масса катализатора, г.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Физико-химические характеристики катализаторов

В табл. 1 приведено содержание In₂O₃, Ga₂O₃, Co₃O₄ (расчетные и экспериментальные значе-

ния) для исследованных образцов. Видно, что экспериментально измеренные значения количества нанесенных оксидов в образцах близки к расчетным величинам.

В табл. 2 представлены данные низкотемпературной адсорбции азота (удельная поверхность, объем пор) и количество десорбированного СО₂ для исследованных образцов катализаторов. Видно, что с увеличением количества нанесенного металла происходит уменьшение удельной поверхности катализатора.

Количество десорбированного СО₂ зависит от состава катализатора. Известно, что для реакции гидрирования СО₂ одну из ключевых ролей играет количество кислородных вакансий на поверхности катализатора. Для измерения этого количества катализаторы 10%In₂O₃-ZrO₂, 10%In₂O₃-5%Ga₂O₃-ZrO₂ и 10%In₂O₃-5%Co₃O₄-ZrO₂ были изучены при помощи метода ТПД СО₂. Для всех катализаторов наблюдались два пика десорбции – первый при 280 °С, который относится к десорбции физически адсорбированного СО₂ [19]; второй – широкий пик при температурах 300–450 °С ответственен за десорбцию хемосорбированного СО₂. При этом для изученных катализаторов было зафиксировано различное количество десорбированного СО₂ – 170, 152 и 140 мкмоль/г для 10%In₂O₃-5%Co₃O₄-ZrO₂, 10%In₂O₃-ZrO₂ и 10%In₂O₃-5%Ga₂O₃-ZrO₂ соответственно. На основании полученных результатов можно предположить, что промотирование катализатора оксидом кобальта приводит к увеличению кислородных вакансий на поверхности катализатора, в то время как промотирование оксидом галлия, напротив, снижает их количество.

ТАБЛИЦА 1

Содержание оксидов (расчетное и измеренное экспериментально) в катализаторах

Катализатор	Содержание оксида, мас. %					
	In ₂ O ₃		Ga ₂ O ₃		Co ₃ O ₄	
	Расчет	Эксперимент	Расчет	Эксперимент	Расчет	Эксперимент
1%In ₂ O ₃ -ZrO ₂	1	1.1	0	0	0	0
5%In ₂ O ₃ -ZrO ₂	5	5.2	0	0	0	0
10%In ₂ O ₃ -ZrO ₂	10	9.8	0	0	0	0
15%In ₂ O ₃ -ZrO ₂	15	14.7	0	0	0	0
10%In ₂ O ₃ -1%Ga ₂ O ₃ -ZrO ₂	10	9.7	1	1	0	0
10%In ₂ O ₃ -2.5%Ga ₂ O ₃ -ZrO ₂	10	9.9	2.5	2.4	0	0
10%In ₂ O ₃ -5%Ga ₂ O ₃ -ZrO ₂	10	9.8	5	4.8	0	0
10%In ₂ O ₃ -10%Ga ₂ O ₃ -ZrO ₂	10	9.9	10	9.6	0	0
10%In ₂ O ₃ -1%Co ₃ O ₄ -ZrO ₂	10	10.1	0	0	1	0.9
10%In ₂ O ₃ -2.5%Co ₃ O ₄ -ZrO ₂	10	9.7	0	0	2.5	2.6
10%In ₂ O ₃ -5%Co ₃ O ₄ -ZrO ₂	10	9.9	0	0	5	4.9
10%In ₂ O ₃ -10%Co ₃ O ₄ -ZrO ₂	10	10	0	0	10	9.8

ТАБЛИЦА 2

Физико-химические свойства катализаторов

Катализатор	$S_{\text{уд}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	$V_{\text{пор}}$, $\text{см}^3/\text{г}$	Количество десорбированного CO_2 , $\mu\text{моль}/\text{г}$
$10\%\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$	68	0.19	152
$10\%\text{In}_2\text{O}_3\text{-5}\%\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$	63	0.18	140
$10\%\text{In}_2\text{O}_3\text{-5}\%\text{Co}_3\text{O}_4\text{-ZrO}_2$	66	0.20	170

Примечание. $S_{\text{уд}}$ – удельная поверхность; $V_{\text{пор}}$ – суммарный объем пор.

Для более детального описания структуры катализаторов был использован метод ПЭМ, совмещенный с ЭДС-анализом распределения элементов на поверхности катализатора.

Микрофотографии для катализатора $\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ представлены на рис. 1. Видно, что на поверхности присутствуют агломераты размером 10–30 нм, частицы оксида индия равномерно распределены по поверхности оксида циркония. Согласно измеренным межплоскостным расстоя-

ниям, наблюдается кубическая сингония фазы оксида индия (222) и моноклинная сингония фазы оксида циркония (111).

Образцы катализатора $10\%\text{In}_2\text{O}_3\text{-5}\%\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ также исследовали методом ПЭМ. Была проанализирована серия снимков, и на рис. 2 представлено типичное изображение катализатора $10\%\text{In}_2\text{O}_3\text{-5}\%\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ с распределением элементов по поверхности.

Видно, что частицы оксидов индия и галлия присутствуют совместно в виде агломератов

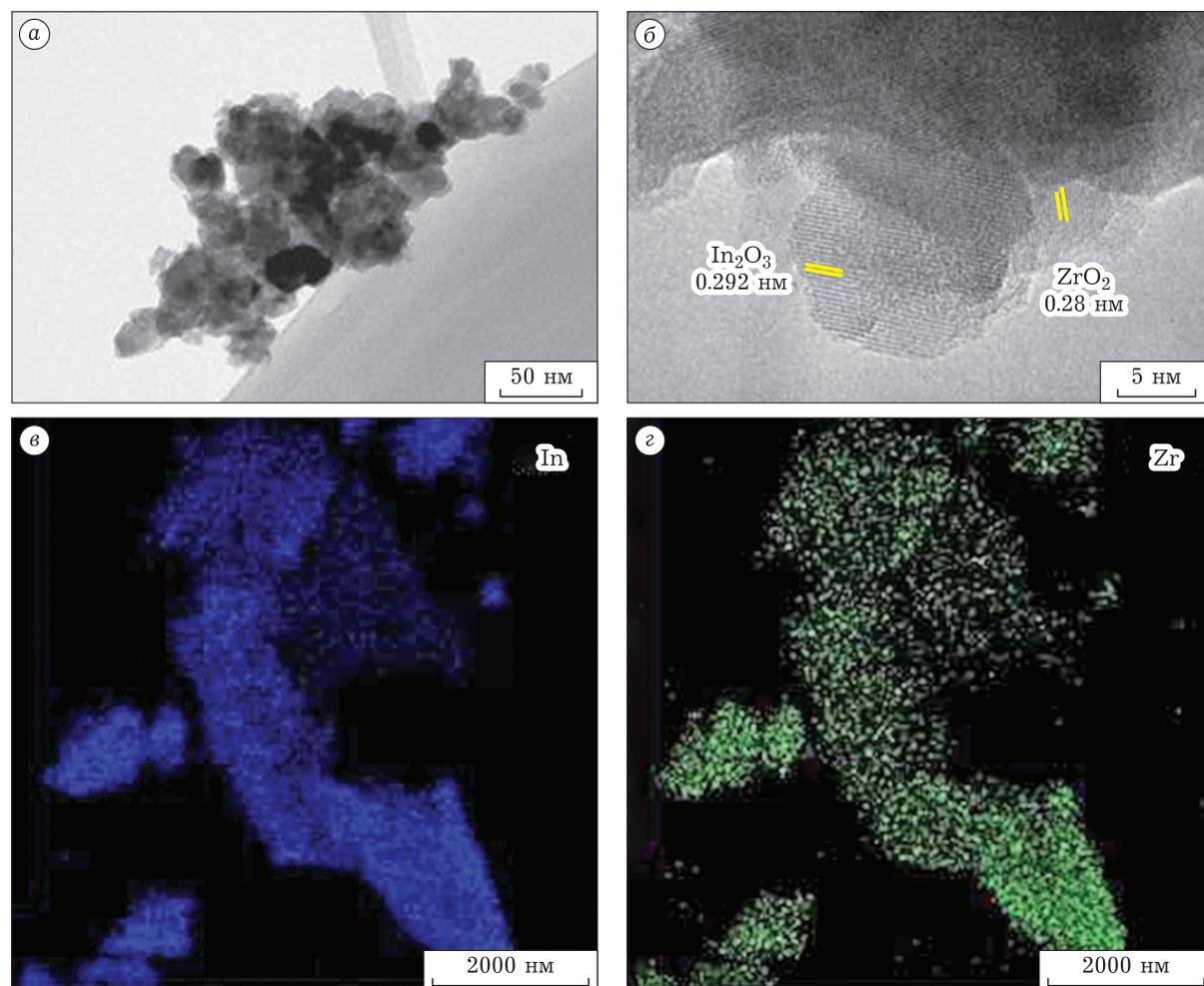


Рис. 1. Изображения ПЭМ (а), ПЭМ ВР (б) и распределение по элементам In (в) и Zr (г) для катализатора $10\%\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$.

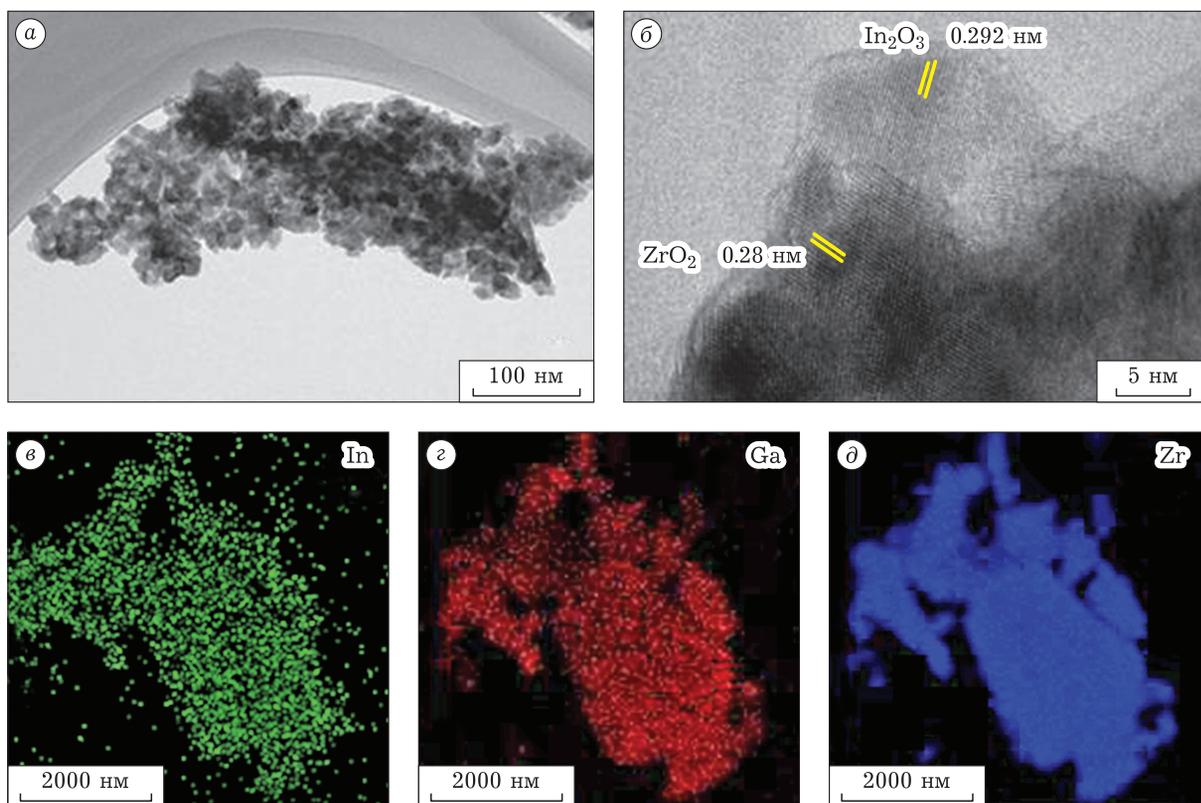


Рис. 2. Изображения ПЭМ (а), ПЭМ ВР (б) и распределение по элементам In (в), Ga (г) и Zr (д) для катализатора $10\%In_2O_3-5\%Ga_2O_3-ZrO_2$.

размерами 10–30 нм. В то же время индий и галлий равномерно распределены на поверхности оксида циркония. Также наблюдаются близкие по величине межплоскостные расстояния для оксидов индия и циркония. Областей, соответствующих оксиду галлия, на снимках ПЭМ ВР не было обнаружено. Таким образом, на поверхности катализатора локализованы смешанные частицы оксида индия и галлия.

Изображения катализатора $10\%In_2O_3-5\%Co_3O_4-ZrO_2$, полученные методом ПЭМ, ПЭМ ВР и ЭДС-анализа, представлены на рис. 3.

В случае катализатора $10\%In_2O_3-5\%Co_3O_4-ZrO_2$ показано, что частицы оксида индия, кобальта и циркония равномерно распределены на поверхности. Также, согласно обработке снимков ПЭМ ВР (см. рис. 3, б), для этого катализатора можно заметить, что частицы оксидов на поверхности образца соответствуют кубическим фазам In_2O_3 (222) и Co_3O_4 (311) и моноклинной фазе ZrO_2 (111). Можно заключить, что на поверхности данного катализатора присутствует смесь частиц оксидов индия, кобальта и циркония.

Каталитические эксперименты

Полученные катализаторы исследовали в реакции гидрирования CO_2 в метанол с использованием проточной кинетической установки при давлении 40 атм в интервале температур 200–300 °С.

Было изучено влияние количества оксида индия в составе катализатора на активность в реакции синтеза метанола. Результаты представлены на рис. 4.

Как следует из полученных данных, с увеличением количества оксида индия от 1 до 10 мас. % конверсия CO_2 растет. При этом селективность по метанолу и СО (не показаны на рисунке) оставались примерно на одинаковом уровне – 76 и 20 % соответственно. При дальнейшем увеличении содержания In_2O_3 до 15 мас. % конверсия CO_2 начинает снижаться. По всей видимости, это связано с уменьшением количества доступных кислородных вакансий на поверхности катализатора. В дальнейшем, для изучения влияния галлия и кобальта на активность в реакции синтеза метанола был использован катализатор $10\%In_2O_3-ZrO_2$.

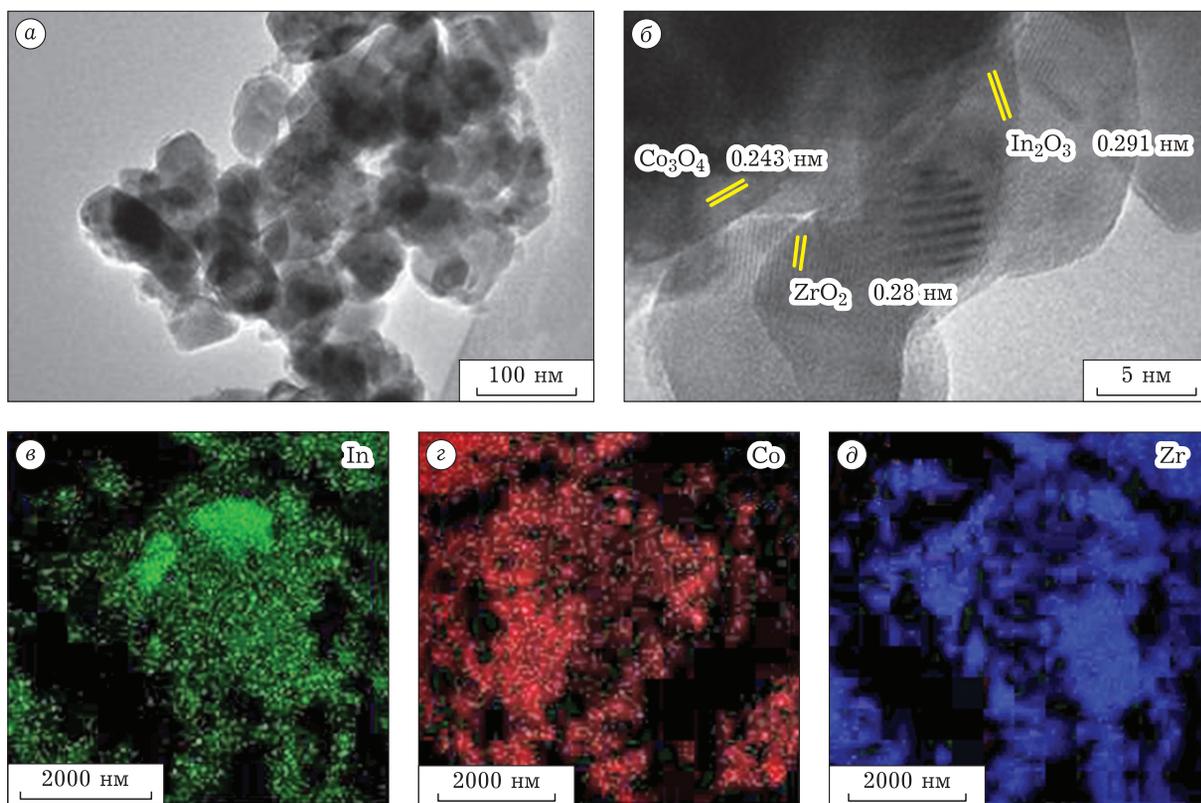


Рис. 3. Изображения ПЭМ (а), ПЭМ ВР (б) и распределение по элементам In (в), Co (е) и Zr (д) для катализатора $10\%\text{In}_2\text{O}_3$ - $5\%\text{Co}_3\text{O}_4$ - ZrO_2 .

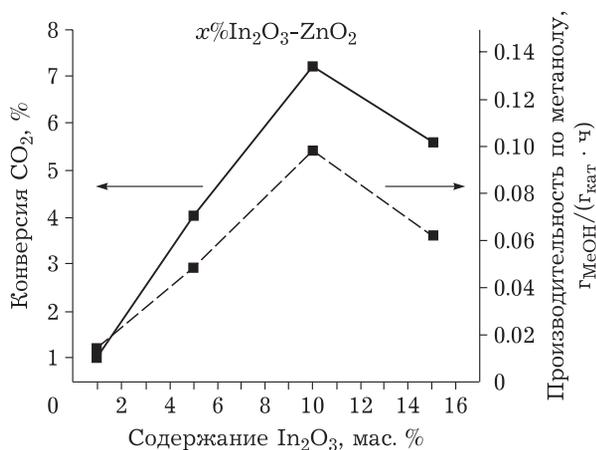


Рис. 4. Зависимости конверсии CO_2 и производительности по метанолу от количества оксида индия в катализаторе In_2O_3 - ZrO_2 . Здесь и на рис. 5–8 условия экспериментов следующие: $P = 40$ атм, $T = 280$ °С, объемная скорость подачи реакционной смеси 6000 ч^{-1} , входной состав смеси: $\text{CO}_2/\text{H}_2 = 25 : 75$ об. %.

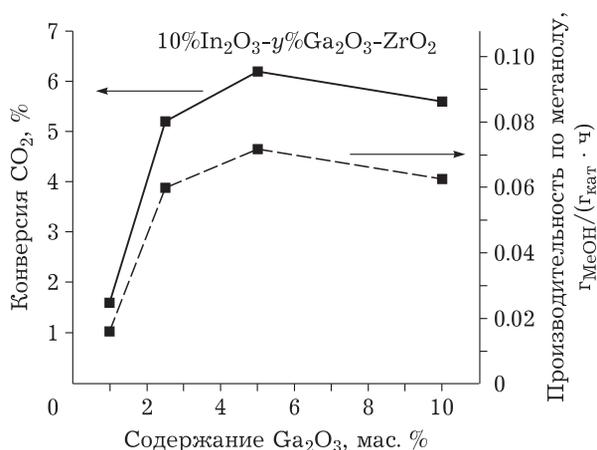


Рис. 5. Зависимости конверсии CO_2 и производительности по метанолу от количества оксида галлия в катализаторе $10\%\text{In}_2\text{O}_3$ - $Y\%\text{Ga}_2\text{O}_3$ - ZrO_2 . Условия экспериментов см. рис. 4.

На рис. 5 представлены данные по конверсии CO_2 и производительности по метанолу для катализаторов $10\%\text{In}_2\text{O}_3$ - $Y\%\text{Ga}_2\text{O}_3$ - ZrO_2 , где количество оксида галлия варьировалось от 1 до 10 мас. %. Наибольшую каталитическую актив-

ность проявил катализатор $10\%\text{In}_2\text{O}_3$ - $5\%\text{Ga}_2\text{O}_3$ - ZrO_2 , на котором были достигнуты конверсия CO_2 6.2 % и производительность по метанолу $0.071 \text{ g}_{\text{CH}_3\text{OH}}/(\text{g}_{\text{кат}} \cdot \text{ч})$. Видно, что с увеличением количества оксида галлия до 5 мас. % росла кон-

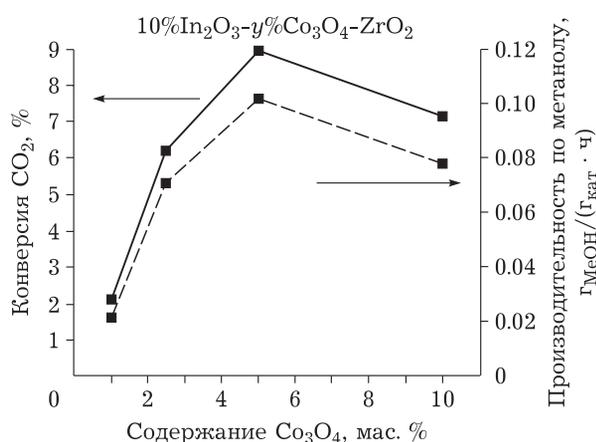


Рис. 6. Зависимости конверсии CO_2 и производительности по метанолу от количества оксида кобальта в катализаторе $10\%\text{In}_2\text{O}_3\text{-}y\%\text{Co}_3\text{O}_4\text{-ZrO}_2$. Условия экспериментов см. рис. 4.

версия CO_2 . Селективность по метанолу для всех образцов оставалась примерно одинаковой – в интервале 72–74 % (не показана на рисунке). При дальнейшем увеличении количества оксида галлия активность в реакции синтеза метанола падает. Стоит заметить, что по сравнению с $10\%\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ катализатор $10\%\text{In}_2\text{O}_3\text{-}5\%\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ менее активен в реакции синтеза метанола.

Аналогичные исследования проводили и при варьировании количества оксида кобальта, результаты представлены на рис. 6. В целом зависимости были те же, что и для приведенных выше образцов – наибольшую активность проявил катализатор $10\%\text{In}_2\text{O}_3\text{-}5\%\text{Co}_3\text{O}_4\text{-ZrO}_2$. Селективность по метанолу, также как и в случае катализаторов $10\%\text{In}_2\text{O}_3\text{-}y\%\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ практически не зависела от количества оксида кобальта и составляла 73–75 %. При этом на катализаторе $10\%\text{In}_2\text{O}_3\text{-}5\%\text{Co}_3\text{O}_4\text{-ZrO}_2$ достигалась наибольшая производительность по метанолу среди изученных образцов – $0.102 \text{ g}_{\text{CH}_3\text{OH}}/(\text{g}_{\text{кат}} \cdot \text{ч})$.

Для сравнения наиболее активных катализаторов $10\%\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$, $10\%\text{In}_2\text{O}_3\text{-}5\%\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ и $10\%\text{In}_2\text{O}_3\text{-}5\%\text{Co}_3\text{O}_4\text{-ZrO}_2$ была проведена серия экспериментов. Результаты исследования активности представлены на рис. 7.

В качестве продуктов реакции гидрирования CO_2 на всех изученных катализаторах были получены метанол, метан и CO. При 225°C конверсия CO_2 составляла 1.1, 1.5 и 2.5 % на катализаторах $\text{In}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$, $\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$, и $\text{In}_2\text{O}_3\text{-Co}_3\text{O}_4\text{-ZrO}_2$ соответственно. При этом селективность по метанолу составляла ~94, 91 и 92 % соответственно, а метан в продуктах реакции не наблюдался. С ростом температуры до 300°C возрастала конверсия CO_2 до 8.9, 9.8 и 11.1 %, а селективность по метанолу снижалась

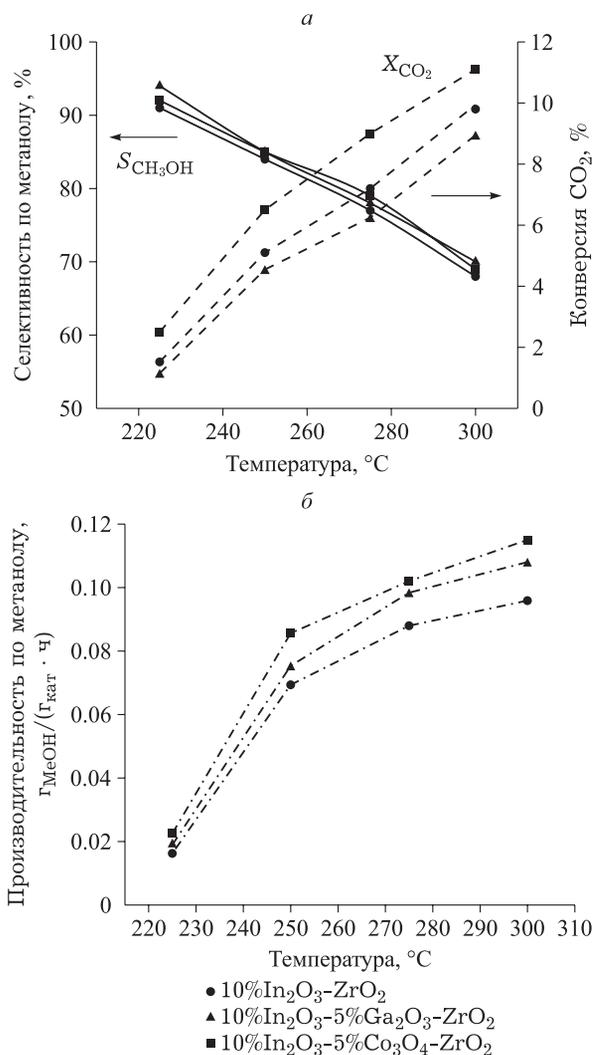


Рис. 7. Температурные зависимости конверсии CO_2 (X_{CO_2}), селективности ($S_{\text{CH}_3\text{OH}}$) по метанолу (а) и производительности по метанолу (б) при протекании реакции гидрирования CO_2 на катализаторах $10\%\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$, $10\%\text{In}_2\text{O}_3\text{-}5\%\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ и $10\%\text{In}_2\text{O}_3\text{-}5\%\text{Co}_3\text{O}_4\text{-ZrO}_2$. Условия экспериментов (за исключением температуры) см. рис. 4.

до 70, 68 и 69 % соответственно. Следует отметить, что в продуктах реакции, начиная с 280°C , образуется метан. При 300°C селективность по метану составляет 6.0, 6.7 и 6.5 % для $\text{In}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$, $\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$, и $\text{In}_2\text{O}_3\text{-Co}_3\text{O}_4\text{-ZrO}_2$ соответственно.

Согласно литературным данным [11], активация молекулы CO_2 протекает на кислородных вакансиях оксида индия. Предполагаемый механизм включает в себя циклическую генерацию кислородных вакансий на In_2O_3 с помощью H_2 и их пополнение за счет молекул CO_2 . На оксиде индия протекает гидрирование адсорбированных частиц HCOO^* до H_3CO^* и в конечном итоге до метанола, при этом образование CO подавлено. Промотирование оксида индия оксидом

галлия уменьшает количество кислородных вакансий на поверхности катализатора, что приводит к снижению активности в отношении реакции синтеза метанола. Также отмечено в [16], что промотирование оксида индия оксидом кобальта приводит к ослаблению энергии связи $\text{In}-\text{O}$ и генерации кислородных вакансий на поверхности катализатора. Исходя из полученных экспериментальных данных и механизма активации CO_2 , можно сделать вывод, что промотирование оксида индия оксидом кобальта приводит к увеличению кислородных вакансий на поверхности катализатора и соответственно к повышению активности катализатора в процессе синтеза метанола.

На всех изученных катализаторах наибольшая производительность по метанолу наблюдалась при $300\text{ }^\circ\text{C}$ (см. рис. 7, б). Наиболее эффективным катализатором оказался $10\%\text{In}_2\text{O}_3\text{-}5\%\text{Co}_3\text{O}_4\text{-ZrO}_2$, на котором достигается производительность $0.115\text{ г}_{\text{CH}_3\text{OH}}/(\text{г}_{\text{кат}} \cdot \text{ч})$ при условиях проведения процесса: $300\text{ }^\circ\text{C}$, 40 атм и скорости подачи реакционной смеси 6000 ч^{-1} .

Одним из ключевых аспектов работы катализатора является его стабильность. Наиболее эффективный катализатор $10\%\text{In}_2\text{O}_3\text{-}5\%\text{Co}_3\text{O}_4\text{-ZrO}_2$ был испытан в течение 30 ч в условиях реакции синтеза метанола. Результаты представлены на рис. 8. Видно, что в течение всего эксперимента не наблюдается изменений в показателях конверсии и селективности по метанолу. Также с помощью метода ТПО показано, что на катализаторе $10\%\text{In}_2\text{O}_3\text{-}5\%\text{Co}_3\text{O}_4\text{-ZrO}_2$ не происходит зауглероживания.

Был проведен сравнительный анализ полученных результатов с данными, представленными в литературе. Установлено (табл. 3), что синтезированный нами катализатор $10\%\text{In}_2\text{O}_3\text{-}5\%\text{Co}_3\text{O}_4\text{-ZrO}_2$ не уступает в активности подобным катализаторам гидрирования CO_2 .

ТАБЛИЦА 3

Данные по каталитической активности катализаторов в реакции синтеза метанола

Катализатор	GHSV, ч^{-1}	Давление, атм	Температура, $^\circ\text{C}$	X_{CO_2} , %	$S_{\text{CH}_3\text{OH}}$, %	$W_{\text{CH}_3\text{OH}}$, $\text{г}/(\text{г}_{\text{кат}} \cdot \text{ч})$	Источник
$10\%\text{In}_2\text{O}_3\text{-}5\%\text{Co}_3\text{O}_4\text{-ZrO}_2$	6000	40	300	11.1	69	0.115	Данная работа
CuIn-350	7500	30	280	11.4	81.7	0.118	[20]
CoIn-BP-1	24000	40	300	9.8	52.5	0.42	[14]
$\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$	24000	50	280	7.1	39.7	0.1	[11]

Примечание. GHSV – объемная скорость; X – конверсия CO_2 ; S и W – селективность и производительность по метанолу соответственно.

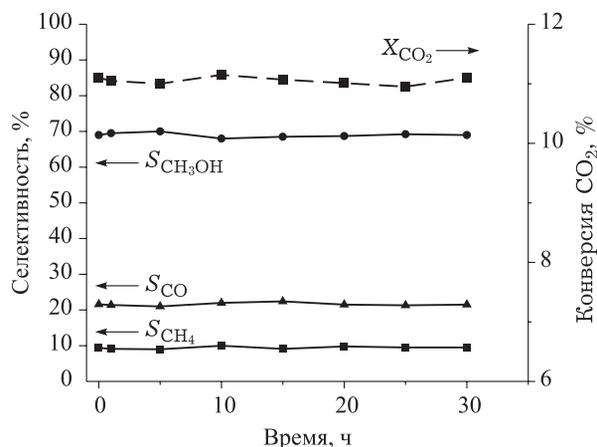


Рис. 8. Зависимость конверсии CO_2 (X_{CO_2}), селективности (S) по метанолу, CO и CH_4 от продолжительности эксперимента в реакции гидрирования CO_2 на катализаторе $10\%\text{In}_2\text{O}_3\text{-}5\%\text{Co}_3\text{O}_4\text{-ZrO}_2$. Условия экспериментов: $T = 300\text{ }^\circ\text{C}$, другие усл. см. рис. 4.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В зависимости от концентрации оксидов изучена активность в реакции гидрирования CO_2 в метанол синтезированных катализаторов: $\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$, $\text{In}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ и $\text{In}_2\text{O}_3\text{-Co}_3\text{O}_4\text{-ZrO}_2$. Продемонстрировано, что при увеличении количества оксида индия в катализаторе его активность проходит через максимум при содержании 10 мас. % In_2O_3 . Промотирование катализатора $\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ оксидом галлия приводит к небольшому снижению активности, по всей видимости, из-за уменьшения количества кислородных вакансий на поверхности катализатора. Напротив, промотирование оксидом кобальта позволяет увеличить производительность по метанолу. Установлено, что катализатор $10\%\text{In}_2\text{O}_3\text{-}5\%\text{Co}_3\text{O}_4\text{-ZrO}_2$ является наиболее активным в реакции гидрирования CO_2 в метанол. На нем достигается конверсия CO_2 11.1 %, селективность по метанолу 69 % и производительность по ме-

танолу $0.115 \text{ г}_{\text{CH}_3\text{OH}}/(\text{г}_{\text{кат}} \cdot \text{ч})$ при условиях проведения процесса: температура $300 \text{ }^\circ\text{C}$, давление 40 атм , объемная скорость подачи реакционной смеси 6000 ч^{-1} , соотношение $\text{H}_2/\text{CO}_2 = 75 : 25 \text{ об. \%}$. При этом данный катализатор не теряет своей активности на протяжении 30 ч эксперимента.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

- Hussain A., Arif S. M., Aslam M. Emerging renewable and sustainable energy technologies: state of the art // *Renewable Sustainable Energy Rev.* 2017. Vol. 71. P. 12–28.
- Nunes L. J. R. The rising threat of atmospheric CO_2 : a review on the causes, impacts, and mitigation strategies // *Environments*. 2023. Vol. 10, No. 4. Art. 66.
- Zhi K., Li Z., Wang B., Klemeš J. J., Guo L. A review of CO_2 utilization and emissions reduction: from the perspective of the chemical engineering // *Process Saf. Environ. Prot.* 2023. Vol. 172. P. 681–699.
- Pechenkin A., Potemkin D., Badmaev S., Smirnova E., Cherednichenko K., Vinokurov V., Glotov A. CO_2 hydrogenation to dimethyl ether over In_2O_3 catalysts supported on aluminosilicate halloysite nanotubes // *Green Process. Synth.* 2021. Vol. 10, No. 1. P. 594–605.
- Pechenkin A., Potemkin D., Rubtsova M., Snytnikov P., Plyusnin P., Glotov A. $\text{CuO-In}_2\text{O}_3$ catalysts supported on halloysite nanotubes for CO_2 hydrogenation to dimethyl ether // *Catalysts*. 2021. Vol. 11, No. 10. Art. 1151.
- Ojelade O. A., Zaman S. F. A review on CO_2 hydrogenation to lower olefins: understanding the structure-property relationships in heterogeneous catalytic systems // *J. CO₂ Util.* 2021. Vol. 47. Art. 101506.
- He Y., Müller F. H., Palkovits R., Zeng F., Mebrahtu C. Tandem catalysis for CO_2 conversion to higher alcohols: a review // *Appl. Catal., B*. 2024. Vol. 345. Art. 123663.
- Ren M., Zhang Y., Wang X., Qiu H. Catalytic hydrogenation of CO_2 to methanol: a review // *Catalysts*. 2022. Vol. 12, No. 4. Art. 403.
- Ye J., Liu C., Mei D., Ge Q. Active oxygen vacancy site for methanol synthesis from CO_2 hydrogenation on In_2O_3 (110): a DFT study // *ACS Catal.* 2013. Vol. 3, No. 6. P. 1296–1306.
- Sun K., Fan Z., Ye J., Yan J., Ge Q., Li Y., He W., Yang W., Liu C. Hydrogenation of CO_2 to methanol over In_2O_3 catalyst // *J. CO₂ Util.* 2015. Vol. 12. P. 1–6.
- Frei M. S., Mondelli S., Cesarini A., Krumeich F., Hauert R., Stewart J. A., Curulla Ferré D., Pérez-Ramírez J. Role of zirconia in indium oxide-catalyzed CO_2 hydrogenation to methanol // *ACS Catal.* 2020. Vol. 10, No. 2. P. 1133–1145.
- Yao L., Shen X., Pan Y., Peng Z. Synergy between active sites of Cu-In-Zr-O catalyst in CO_2 hydrogenation to methanol // *J. Catal.* 2019. Vol. 372. P. 74–85.
- Li L., Yang B., Gao B., Wang Y., Zhang L., Ishihara T., Qi W., Guo L. CO_2 hydrogenation selectivity shift over In-Co binary oxides catalysts: catalytic mechanism and structure-property relationship // *Chin. J. Catal.* 2022. Vol. 43, No. 3. P. 862–876.
- Lin D., Zhang Z., Chen Y., Zeng L., Chen X., Yang X., Huang B., Luo Y., Qian Q., Chen Q. The Co- In_2O_3 interaction concerning the effect of amorphous Co metal on CO_2 hydrogenation to methanol // *J. CO₂ Util.* 2022. Vol. 65. Art. 102209.
- Zhang H., Mao D., Zhang J., Wu D. Regulating the crystal structure of layered double hydroxide-derived Co-In catalysts for highly selective CO_2 hydrogenation to methanol // *Chem. Eng. J.* 2023. Vol. 452, Part 1. Art. 139144.
- Bavykina A., Yarulina I., Al Abdulghani A. J., Gevers L., Hedhili M. N., Miao X., Galilea A. P., Pustovarenko A., Dikhtiarenko A., Cadiau A., Aguilar-Tapia A., Hazemann J.-L., Kozlov S. M., Oud-Chikh S., Cavallo L., Gascon J. Turning a methanation Co catalyst into an In-Co methanol producer // *ACS Catal.* 2019. Vol. 9, No. 8. P. 6910–6918.
- Lin K.-S., Hussain A., Lin Y.-S., Hsieh Y.-C., Chiang C.-L. Direct synthesis of CH_3OH from CO_2 hydrogenation over $\text{Ni}_3\text{Ga}_3/\text{SiO}_2$ catalysts // *Fuel*. 2023. Vol. 348. Art. 128504.
- Tan S., Gil L. B., Subramanian N., Sholl D. S., Nair S., Jones C. W., Moore J. S., Liu Y., Dixit R. S., Pendergast J. G. Catalytic propane dehydrogenation over $\text{In}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ mixed oxides // *Appl. Catal., A*. 2015. Vol. 498. P. 167–175.
- Chou C.-Y., Lobo R. F. Direct conversion of CO_2 into methanol over promoted indium oxide-based catalysts // *Appl. Catal., A*. 2019. Vol. 583. Art. 117144.
- Shi Z., Tan Q., Tian C., Pan Y., Sun X., Zhang J., Wu D. CO_2 hydrogenation to methanol over Cu-In intermetallic catalysts: effect of reduction temperature // *J. Catal.* 2019. Vol. 379. P. 78–89.

Поступила в редакцию 02.05.2024

Одобрена после рецензирования 06.05.2024

Принята к публикации 07.05.2024