

Научная статья

УДК 544.47; 544.473-039.63; 544.478.41

DOI: 10.15372/KhUR2025660

EDN: IKUFSC

## Разработка $\text{In}_2\text{O}_3$ -содержащих катализаторов для гидрирования $\text{CO}_2$ в метанол. Часть 1. Влияние состава оксидной матрицы

А. А. ПЕЧЕНКИН<sup>1</sup> , И. В. ЗАХАРОВА<sup>1,2</sup>, С. Д. БАДМАЕВ<sup>1</sup>, Д. И. ПОТЕМКИН<sup>1</sup>, П. В. СНЫТНИКОВ<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

<sup>2</sup>Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

E-mail: pechenkin@catalysis.ru , i.zakharova2@g.nsu.ru, sukhe@catalysis.ru, potema@catalysis.ru, pvsnyt@catalysis.ru

### Аннотация

Приготовлены и исследованы катализаторы  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  и  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$  для гидрирования  $\text{CO}_2$  в метанол. Влияние оксидного носителя на физико-химические и каталитические свойства катализаторов (конверсию  $\text{CO}_2$ , селективность и производительность в отношении метанола) изучено с использованием методов просвечивающей электронной микроскопии, рентгенофазового анализа, температурно-программируемого восстановления водородом и температурно-программируемой десорбции  $\text{CO}_2$ . Показано, что данные катализаторы активны и селективны в отношении образования метанола при 220–300 °С и давлении 40 атм. Однако с течением времени катализатор  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$  дезактивируется, в то время как катализатор  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  показывает стабильные характеристики в течение как минимум 10 ч.

**Ключевые слова:** гидрирование  $\text{CO}_2$ , оксид индия, оксид церия, оксид циркония, 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  $\text{In}_2\text{O}_3$ -содержащих катализаторов для гидрирования  $\text{CO}_2$  в метанол. Часть 1. Влияние состава оксидной матрицы // Химия в интересах устойчивого развития. 2025. Т. 33, № 3. С. 354–362. DOI: 10.15372/KhUR2025660. EDN: IKUFSC.

Original article

## Development of $\text{In}_2\text{O}_3$ -containing catalysts for the hydrogenation of $\text{CO}_2$ to methanol. Part 1. Effect of the composition of oxide support

A. A. PECHENKIN<sup>1</sup> , I. V. ZAKHAROVA<sup>1,2</sup>, S. D. BADMAEV<sup>1</sup>, D. I. POTEKIN<sup>1</sup>, P. V. SNYTIKOV<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Boreskov Institute of Catalysis, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russia;

<sup>2</sup>Novosibirsk State University, Novosibirsk, Russia

E-mail: pechenkin@catalysis.ru , i.zakharova2@g.nsu.ru, sukhe@catalysis.ru, potema@catalysis.ru, pvsnyt@catalysis.ru

### Abstract

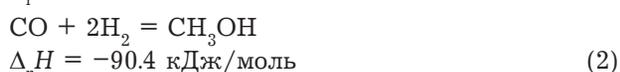
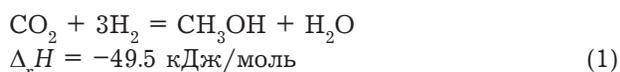
The  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  and  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$  catalysts for the hydrogenation of  $\text{CO}_2$  into methanol were prepared and studied. The effect of oxide support on the physicochemical and catalytic properties of catalysts ( $\text{CO}_2$  conversion, selectivity and productivity with respect to methanol) was studied using transmission electron microscopy, X-ray

diffraction, temperature-programmed reduction by hydrogen, and temperature-programmed CO<sub>2</sub> desorption. It has been shown that these catalysts are active and selective with respect to methanol formation at 220–300 °C and a pressure of 40 atm. However, over time, the In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub> catalyst becomes deactivated, while the In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> catalyst shows stable performance for at least 10 h.

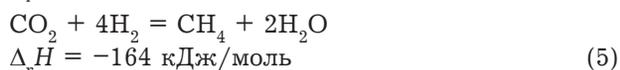
**Keywords:** CO<sub>2</sub> hydrogenation, indium oxide, cerium oxide, zirconium oxide, methanol

## ВВЕДЕНИЕ

Из-за роста выбросов в атмосферу углекислого газа, вырабатываемого промышленными предприятиями, и увеличения его антропогенного воздействия на природные экосистемы актуализируются задачи по его улавливанию, утилизации и переработке. Каталитическая конверсия CO<sub>2</sub> в ценные продукты химической промышленности (например, метанол или легкие олефины) приобретает особый интерес как со стороны исследователей, так и со стороны компаний химической отрасли. Активно изучается реакция гидрирования CO<sub>2</sub> в метанол, который удобен с точки зрения хранения и транспортировки и используется в нефтегазовой отрасли в качестве ингибитора гидратообразования и как исходное сырье для синтеза метилтретбутилового эфира и формальдегида [1–5]. Синтез метанола может протекать по следующей схеме конкурирующих и последовательных реакций, как показано ниже:



Также возможно протекание нежелательных реакций метанирования оксидов углерода:



Реакции гидрирования CO<sub>2</sub> и CO в метанол являются экзотермическими (уравнения 1 и 2), тогда как реакция гидрирования CO<sub>2</sub> до CO и воды (обратная реакция конверсии водяного газа, Reverse Water Gas Shift Reaction, RWGS) – эндотермической. В связи с этими термодинамическими ограничениями синтез метанола из CO<sub>2</sub> сопряжен с необходимостью проводить реакцию при низких температурах и высоких давлениях. Однако, с другой стороны, существует необходимость обеспечения в каталитической системе активации молекулы CO<sub>2</sub>, что требует повышения температуры проведения

процесса до 300 °C [6]. При таких температурах традиционные катализаторы на основе меди и цинка проявляют низкую селективность по метанолу по причине их значительной активности в реакции (3) и недостаточной стабильности из-за индуцированного водой спекания активной фазы. В качестве альтернативы Cu-содержащим катализаторам были предложены системы на основе благородных металлов, характеризующиеся более высокой стабильностью и устойчивостью к спеканию и дезактивации. Но и у них есть свои недостатки: 1) трудности в активации молекулы CO<sub>2</sub> из-за малой величины энергии ее адсорбции на поверхности [7] являются причиной низкой селективности по метанолу; 2) эти катализаторы проявляют активность в реакциях метанирования (4) и (5) и обладают высокой стоимостью. Оксиды переходных металлов (Zn и Zr) также используются в качестве катализаторов синтеза метанола. Данные катализаторы сохраняют свою активность даже в присутствии соединений серы (H<sub>2</sub>S и SO<sub>2</sub>), но их активность в реакции синтеза метанола из CO<sub>2</sub> крайне низка [8].

В последнее десятилетие оксид индия In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> стал рассматриваться как перспективный катализатор гидрирования CO<sub>2</sub> в метанол [9–14]. Было установлено, что кислородные вакансии на поверхности In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> играют решающую роль в высокой селективности синтеза CH<sub>3</sub>OH [9, 10]. Оксид индия демонстрирует более высокую селективность по метанолу, чем катализаторы на основе меди, цинка или благородных металлов. Механизм протекания реакции синтеза метанола на этих оксидных катализаторах отличается от традиционных CuZnAl-катализаторов [10]. Недавно катализаторы In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> (0.1–5 мас. % In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) были изучены в реакции синтеза метанола из CO<sub>2</sub> и показано, что при содержании оксида индия 2.5–5 мас. % селективность по CH<sub>3</sub>OH составляла 70–80 %, тогда как при малых количествах In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> основным продуктом был CO. Кроме того, установлено, что распределение продуктов зависит от характера межфазного взаимодействия ZrO<sub>2</sub> и In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [11]. В работе [9] исследовали роль ZrO<sub>2</sub> как носителя In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в гидрировании CO<sub>2</sub> до метанола и предположили, что активация молекулы CO<sub>2</sub> протекает на кисло-

родных вакансиях  $ZrO_2$ . Описано сильное электронное взаимодействие между  $In_2O_3$  и  $ZrO_2$ , которое отвечает за высокую селективность по метанолу в реакции гидрирования  $CO_2$  [12]. Также сообщалось [13], что композиция Cu-In-Zr-O действует как бифункциональный катализатор, где  $In_2O_3$  адсорбирует  $CO_2$ , а на медных центрах протекает адсорбция водорода.

Известно, что использование оксида церия в качестве носителя для катализаторов может увеличивать количество подвижного поверхностного кислорода в восстановительных средах [15, 16]. В исследовании, посвященном RWGS-реакции, изучался катализатор  $In_2O_3-CeO_2$ , и было показано, что максимальная конверсия  $CO_2$  составляла 20 % при 400 °С, однако количество образующегося метанола не было указано [17]. Оксид циркония также может создавать кислородные вакансии на поверхности катализатора, что может приводить к увеличению активности индиевых катализаторов в реакции гидрирования  $CO_2$  в метанол.

Цель данной работы – исследование гидрирования  $CO_2$  до метанола на катализаторах  $In_2O_3-ZrO_2$  и  $In_2O_3-CeO_2$  и сопоставление каталитических свойств нанесенных систем с массивным катализатором  $In_2O_3$ .

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Катализаторы 10 мас. %  $In_2O_3-ZrO_2$  и 10 мас. %  $In_2O_3-CeO_2$  готовили соосаждением из растворов азотнокислых солей индия(III), церия(IV) и циркония(IV), взятых в необходимом количестве. Был приготовлен водный раствор нитрата индия и нитрата циркония, взятых в заданном соотношении. Полученный раствор интенсивно перемешивали на магнитной мешалке в течение 15 мин. Затем при постоянном перемешивании по каплям добавляли раствор  $NH_4OH$  до достижения pH 9.2 с последующим старением раствора при 70 °С (скорость нагрева 2 °С/мин) в течение 1 ч. Полученный образец отфильтровывали, промывали дистиллированной водой, сушили при 70 °С в течение 12 ч и затем прокаливали при 400 °С 5 ч со скоростью нагрева 2 °С/мин. Для катализатора 10 мас. %  $In_2O_3-CeO_2$  методика была аналогичной. Массивный катализатор  $In_2O_3$  готовили фракционированием порошкообразного оксида индия(III) (квалификация “ос. ч.”) до фракции 0.5–1.0 мм.

Физико-химические свойства катализаторов изучали методами просвечивающей электронной

микроскопии (ПЭМ), рентгенофазового анализа (РФА), низкотемпературной адсорбции азота (БЭТ), температурно-программируемого восстановления водородом ( $H_2$ -ТПВ), температурно-программируемой десорбции (ТПД)  $CO_2$ .

Количество оксида индия в катализаторах определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой с помощью спектрометра Optima 4300DV (Perkin-Elmer, США). Удельную поверхность катализаторов ( $S_{уд}$ ) и объем пор ( $V_{пор}$ ) рассчитывали из полных изотерм адсорбции азота, измеренных при –196 °С на приборе TriStar 3000 (Micromeritics, США).

Для исследования структуры, морфологии и химического состава полученных образцов использовали просвечивающий электронный микроскоп высокого разрешения Ultra-High Resolution (UHR) JEM-2100 (JEOL, Япония), работающий при напряжении 200 кВ (разрешение решетки 0.19 нм) и оснащенный пушкой LaB6. Образцы для ПЭМ-анализа готовили диспергированием в этаноле. Свежеприготовленный дисперсный раствор наносили на медную формованную сетку с углеродным покрытием (300 меш, Ted Pella, Inc.). Изображения ПЭМ и ПЭМ высокого разрешения (ПЭМ ВР) получали в режиме ПЭМ с использованием 11-мегапиксельной CCD-камеры Olympus Quemesa. Сбор каждой карты EDX проводили в режиме STEM (scanning transmission electron microscope) с помощью энергодисперсионного рентгеновского анализатора (EDX) EX-24065JGT (ЖОКОН, Япония).

Температурно-программируемое восстановление водородом ( $H_2$ -ТПВ) и температурно-программируемую десорбцию (ТПД) диоксида углерода для образцов проводили с использованием дериватографа STA 409 PC Luxx (NETZSCH, Германия), оснащенного масс-спектрометром QMS-200 (Stanford Research Systems, США). Для проведения ТПД образец катализатора весом ~50 мг загружали в прибор, затем предварительно продували Ar при 573 К в течение 30 мин. После этого охлаждали катализатор до комнатной температуры и подвергали воздействию потока  $CO_2$  при скорости подачи 50 см<sup>3</sup>/мин в течение 60 мин. Далее катализатор продували Ar в течение 1 ч. Затем характер десорбции  $CO_2$  был изучен в токе аргона при повышении температуры от 298 до 873 К со скоростью 5 °С/мин. Концентрацию  $CO_2$  определяли по массовому числу  $m/z$  44. Для проведения ТПВ образцы катализаторов (~50 мг) нагревали от комнатной температуры до 800 °С (20 °С/мин) в смеси

(5 об. % H<sub>2</sub> + 95 об. % Ar) при скорости ее подачи 100 см<sup>3</sup>/мин.

Реакцию гидрирования CO<sub>2</sub> изучали в проточной кинетической установке со стальным реактором при давлении 40 атм в интервале температур 200–300 °С. В реактор помещали 1 мл катализатора (1,4–1,7 г) с диаметром гранул 0,50–1,00 мм. Температуру измеряли хромель-алюмелевой термопарой, помещенной в центр слоя катализатора. Эксперименты проводили с использованием реакционной смеси: 25 об. % CO<sub>2</sub> и 75 об. % H<sub>2</sub>, при скорости ее подачи 6000 ч<sup>-1</sup>. Катализаторы перед проведением 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 CaA. Методика позволяла определять метанол, диметиловый эфир, H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> и CH<sub>4</sub>. Чувствительность по всем компонентам была ≤(5 · 10<sup>-3</sup>) об. %. В экспериментах разбаланс по углероду не превышал 3 отн. %.

Конверсию CO<sub>2</sub> (X<sub>CO<sub>2</sub></sub>, %) , селективность по метанолу (S<sub>MeOH</sub>, %) и производительность по метанолу (W<sub>MeOH</sub>, г<sub>MeOH</sub>/(г<sub>кат</sub> · ч)) рассчитывали следующим образом:

$$X_{CO_2} = 100 \cdot (C_{CO} + C_{CH_4} + C_{MeOH}) / (C_{CO} + C_{CH_4} + C_{MeOH} + C_{CO_2})$$

$$S_{MeOH} = 100 \cdot C_{MeOH} / (C_{CO} + C_{CH_4} + C_{MeOH})$$

$$W_{MeOH} = (F_{MeOH} \cdot M_{MeOH}) / m_{кат}$$

где C<sub>i</sub> – концентрации CO, CH<sub>4</sub>, MeOH и CO<sub>2</sub> 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 приведены физико-химические характеристики образцов: удельная поверхность, объем пор и содержание In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Видно, что экспериментально измеренные значения концентраций нанесенных оксидов в образцах близки к расчетным величинам. Значения удельной поверхности для In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> и In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub> образцов были близки и составляли 67 и 72 м<sup>2</sup>/г соответственно, тогда как S<sub>уд</sub> массивного In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 10 м<sup>2</sup>/г. Объем пор катализатора, нанесенного на ZrO<sub>2</sub>, немного превосходил значения, измеренные для катализатора, нанесенного на CeO<sub>2</sub>. После проведения каталитических исследований S<sub>уд</sub> для In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub> образца уменьшилась с 72 до 58 м<sup>2</sup>/г, тогда как для In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> катализатора изменений не наблюдалось, при этом для обоих образцов происходило снижение объема пор (см. табл. 1).

Для более детального описания структуры катализаторов был использован метод ПЭМ. Изображения частиц синтезированных катализаторов приведены на рис. 1, 2. На ПЭМ-изображении катализатора 10%In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub> видно (см. рис. 1, а), что частицы оксидов индия и церия присутствуют совместно в виде агломератов размером 10–30 нм. В то же время, согласно данным РФА (рис. 3), в образце In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub> наблюдается уменьшение параметра решетки оксида церия, что может говорить о встраивании атомов In в кристаллическую структуру и образовании кислородных вакансий. Также отметим, что согласно ПЭМ ВР (см. рис. 1, б) межплоскостное расстояние в частице составляет 0,291 нм, что соответствует грани 222 объемно-центрированного кубического In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

ТАБЛИЦА 1

Физико-химические характеристики катализаторов

Катализатор		Содержание In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , мас. %		Текстурные характеристики	
		Расчет	Эксперимент	S <sub>уд</sub> , м <sup>2</sup> /г	V <sub>пор</sub> , см <sup>3</sup> /г
10%In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZrO <sub>2</sub>	Свежий	10	9.9	67	0.19
	Испытанный	10	9.9	66	0.16
10%In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CeO <sub>2</sub>	Свежий	10	9.8	72	0.12
	Испытанный	10	9.8	58	0.09
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Свежий	100	100	10	0.03
	Испытанный	100	100	10	0.03

Примечание. S<sub>уд</sub> – удельная площадь поверхности, V<sub>пор</sub> – суммарный объем пор.

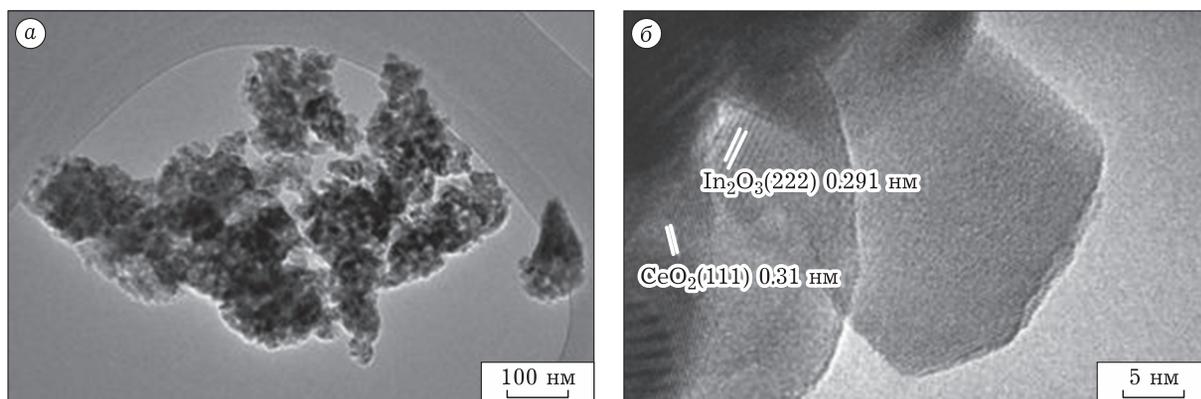


Рис. 1. ПЭМ-изображения катализатора  $10\%In_2O_3-CeO_2$  до реакции: а – микрофотография агломератов частиц катализатора; б – снимок высокого разрешения частиц оксида индия.

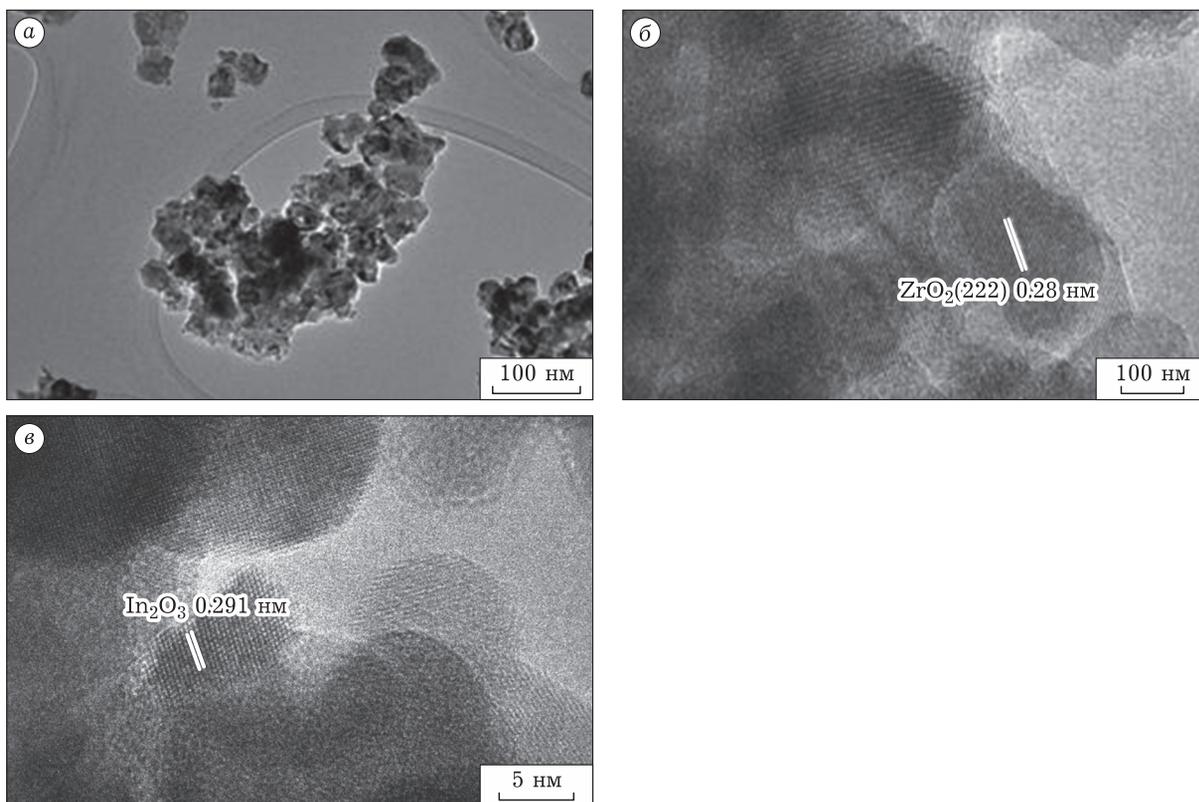


Рис. 2. ПЭМ-изображения катализатора  $10\%In_2O_3-ZrO_2$  до реакции: а – общий вид поверхности катализатора; б и в – снимки высокого разрешения частиц оксидов циркония и индия соответственно.

В случае катализатора  $10\%In_2O_3-ZrO_2$  (см. рис. 2, а) можно отметить, что частицы оксидов циркония и индия также присутствуют на поверхности катализатора в виде агломератов таких же размеров, как и в образце  $10\%In_2O_3-CeO_2$ . Из снимка ПЭМ ВР видно (см. рис. 2, в), что оксид индия присутствует в виде кристаллов с кубической сингонией о чем свидетельствуют межплоскостные расстояния, относящиеся к грани (222) кубической структуры оксида индия.

Структура катализаторов была также охарактеризована с помощью метода РФА (см. рис. 3). На дифрактограмме свежеприготовленного образца  $In_2O_3-CeO_2$  (см. рис. 3, а) наблюдаются пики, относящиеся к кристаллической фазе  $CeO_2$  с кубической структурой типа флюорита и слабые рефлексы от кристаллической фазы  $In_2O_3$ , относящиеся к кубической сингонии (PDF# 00-006-0416,  $a = b = c = 1.011$  нм). При этом значение параметра кристаллической решетки  $CeO_2$

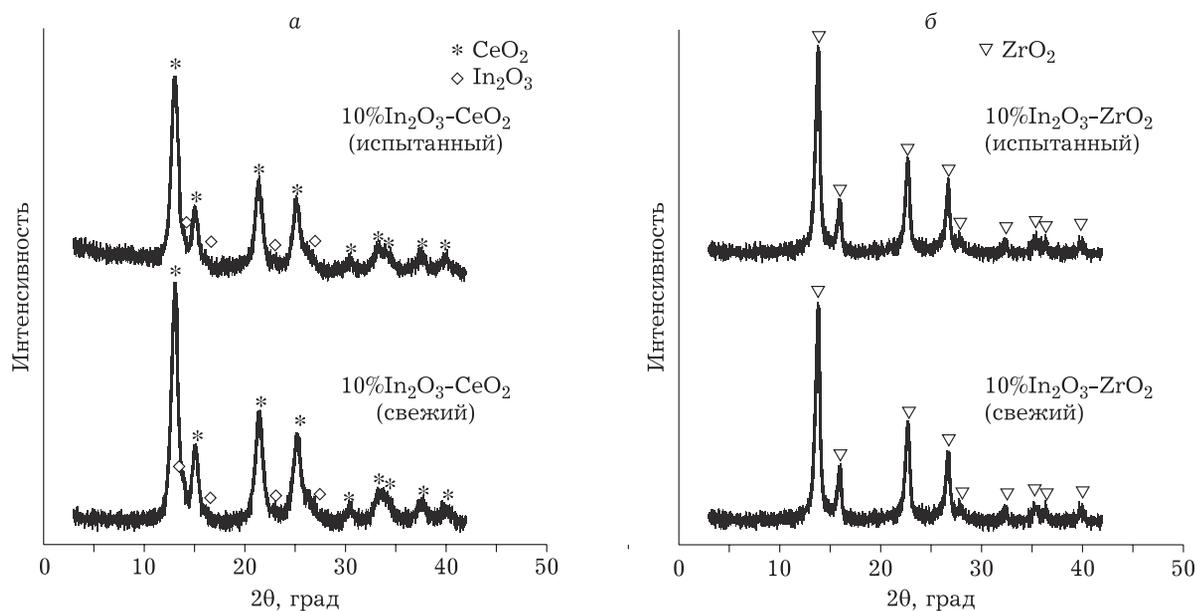


Рис. 3. Дифрактограммы катализаторов до и после испытаний: 10%In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub> (а) и 10%In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> (б).

составляет 0.5396(1) нм, что может свидетельствовать о внедрении катионов индия в решетку оксида церия. Для оксида индия в свежеприготовленном катализаторе размер ОКР (область когерентного рассеяния) равен 10 нм. Для образцов после испытаний параметр решетки оксида церия увеличивается до 0.5411 нм, что указывает на выход катионов индия из структуры оксида церия. Размер ОКР частиц оксида индия возрастает с 10 до 12 нм, однако структура оксида индия при этом не изменяется. Также необходимо отметить, что увеличивается и ОКР частиц оксида церия – с 10 до 15 нм.

Для катализаторов In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> (см. рис. 3, б) наблюдаются интенсивные рефлексии, которые относятся к кристаллической оксидной фазе с кубической структурой типа флюорита. По всей видимости, эти пики относятся к оксиду с кубической структурой *c*-ZrO<sub>2</sub> (PDF# 00-049-1642), потому что не наблюдается характерного для тетрагональной структуры *t*-ZrO<sub>2</sub> расщепления рефлексивов и появления дополнительного рефлексива. По-видимому, оксид циркония *c*-ZrO<sub>2</sub> стабилизирован за счет катионного модифицирования. Средний размер ОКР оксида циркония составляет 8.5 нм. Рефлексивов от индий-содержащих фаз не обнаружено, что может свидетельствовать об их высокой дисперсности на поверхности катализатора. Для массивного оксида индия наблюдалась фаза оксида индия с ОКР 13 нм (дифрактограмма не приведена).

Температурно-программируемую десорбцию (ТПД) CO<sub>2</sub> изучали для катализаторов 10%In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-

CeO<sub>2</sub> и 10%In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> (рис. 4, а). Первый пик десорбции CO<sub>2</sub> при 275 °С наблюдается для обоих катализаторов и относится к десорбции физически адсорбированного CO<sub>2</sub> [11]. В то время как для In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> наблюдается второй широкий пик десорбции CO<sub>2</sub> в интервале температур 300–500 °С. Этот пик связан с десорбцией хемосорбированного CO<sub>2</sub> из термически индуцированных кислородных вакансий [18]. Количество десорбированного CO<sub>2</sub> составило 150 и 152 мкмоль/г для In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> и In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub> соответственно. Общее количество десорбированного CO<sub>2</sub> было примерно одинаковым для обоих катализаторов, однако характер связывания CO<sub>2</sub> с поверхностью катализаторов оказался различным.

Температурно-программируемое восстановление было проведено для нанесенных катализаторов 10%In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub> и 10%In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> (см. рис. 4, б). Известно, что для чистого оксида индия наблюдаются два пика поглощения водорода – при 280 °С, который соответствует восстановлению поверхностных частиц, в то время как второй пик начинается при 525 °С и продолжается вплоть до 800 °С [19]. В нашем случае можно идентифицировать из кривых поглощения водорода для обоих катализаторов также два пика – первый при 270 °С и второй при 690–770 °С. Важно отметить, что ZrO<sub>2</sub> не восстанавливается в этом интервале температур, в то время как оксид церия в данных условиях может восстанавливаться. При этом расход во-

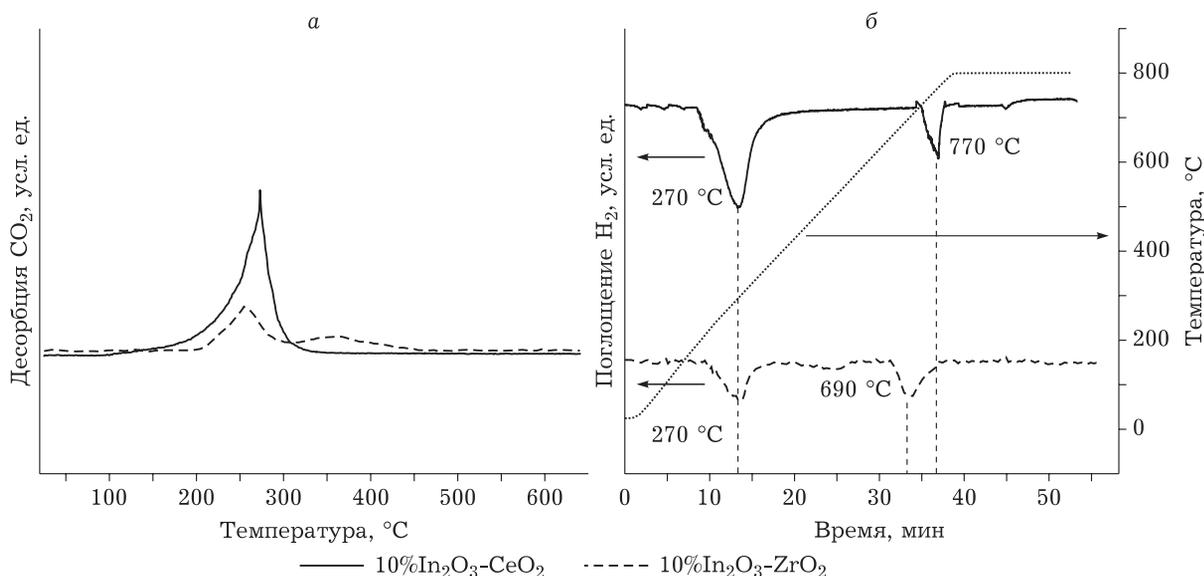


Рис. 4. Данные по ТПД  $\text{CO}_2$  (а) и  $\text{H}_2$ -ТПВ (б) для катализаторов  $10\%\text{In}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$  и  $10\%\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ .

дорода для катализатора  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$  был больше, чем для  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ . Исходя из этого, можно сделать вывод, что в случае  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  восстановление протекает только для оксида индия, в то же время для  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$  в восстановительной среде может протекать также восстановление  $\text{CeO}_2$ . Кроме того, следует отметить, что первый пик восстановления (при  $270^\circ\text{C}$ ) на  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$  был существенно больше, чем на  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ . Это может быть связано с усилением восстановления оксида индия при взаимодействии с оксидом церия.

#### Каталитические эксперименты

Результаты исследования активности катализаторов  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$  и  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  в реакции гидрирования  $\text{CO}_2$  в метанол представлены на рис. 5.

Массивный  $\text{In}_2\text{O}_3$  был мало активен в синтезе метанола: конверсия  $\text{CO}_2$  не превышала 1%. Основные продукты реакции гидрирования  $\text{CO}_2$  на  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$  и  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  катализаторах представлены метанолом и  $\text{CO}$ . Также при температурах  $280\text{--}300^\circ\text{C}$  наблюдалось образование следовых количеств метана. При  $225^\circ\text{C}$  конверсия  $\text{CO}_2$  на обоих катализаторах составляла менее 1%, при этом селективность по метанолу для  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  и  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$  была 95 и 85% соответственно. С ростом температуры возрастала конверсия  $\text{CO}_2$ , снижалась селективность по метанолу и возрастала селективность по  $\text{CO}$  (на рис. 5 не показана). Причина этого заключается в том, что при высоких температурах равновесие реакции гидрирования  $\text{CO}_2$  в  $\text{CO}$  (которая

является эндотермической) смещается в сторону образования продуктов. С дальнейшим повышением температуры до  $300^\circ\text{C}$  селективность по метанолу снижалась до  $\sim 70\%$ . Наиболее активный катализатор  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  показал конверсию  $\text{CO}_2$  10.5% при селективности по метанолу 72% с производительностью по метанолу  $0.108 \text{ г}_{\text{мет}}/(\text{г}_{\text{кат}} \cdot \text{ч})$  при  $300^\circ\text{C}$ , давлении 40 атм и скорости подачи реакционной смеси ( $\text{H}_2/\text{CO}_2 = 3 : 1$  по объему), равной  $6000 \text{ ч}^{-1}$ .

Анализируя полученные данные, можно заключить, что активность изученных образцов сопоставима с катализаторами, представленными в литературных источниках. Например, в [12] на катализаторе 8 мас. %  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  достигается конверсия  $\text{CO}_2$  6% и селективность по метанолу 62% при температуре процесса  $280^\circ\text{C}$  и давлении 30 атм. Также подобные катализаторы изучались в [20], где на 7.1 мас. %  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  достигалась конверсия  $\text{CO}_2$  3% и селективность по метанолу 65% при температуре процесса  $250^\circ\text{C}$  и давлении 35 атм.

Одним из ключевых аспектов работы катализатора является его стабильность. Была изучена активность катализаторов  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  и  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$  в течение 10 ч при  $280^\circ\text{C}$  и давлении 40 атм. Результаты представлены на рис. 6. Видно, что в течение 10 ч производительность катализатора  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  по метанолу составляла  $0.095 \text{ г}_{\text{мет}}/(\text{г}_{\text{кат}} \cdot \text{ч})$  и оставалась постоянной на протяжении всего времени эксперимента, в то время как для  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$  производительность уменьшалась со временем от 0.05 до  $0.02 \text{ г}_{\text{мет}}/(\text{г}_{\text{кат}} \cdot \text{ч})$ . Конверсия  $\text{CO}_2$  последнего ка-

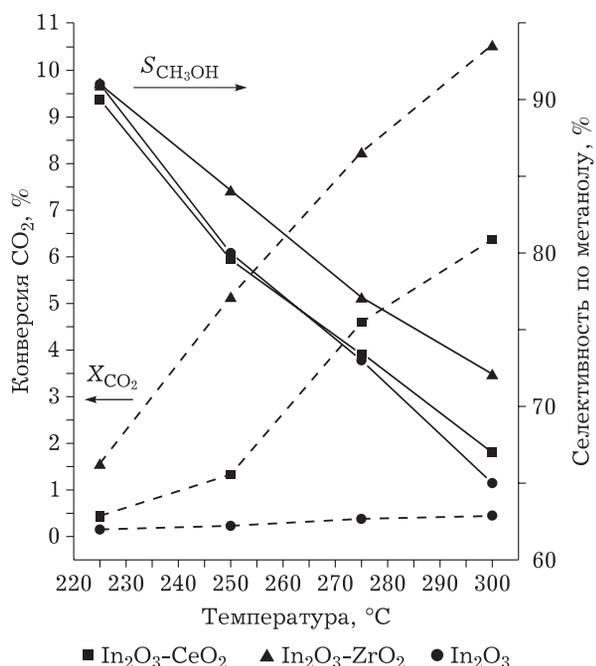


Рис. 5. Температурные зависимости конверсии CO<sub>2</sub> (X) и селективности (S) по метанолу при протекании реакции гидрирования CO<sub>2</sub> на In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub> и In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Условия экспериментов: P = 40 атм; скорость подачи реакционной смеси 6000 ч<sup>-1</sup>; входной состав смеси: CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> = 25 : 75 об. %.

тализатора также снижалась от 4.5 до 2 %. Эти результаты показывают, что катализатор In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub> дезактивируется после 10 ч эксперимента. Так как, согласно данным РФА, размер кристаллитов оксида церия увеличился в испытанном катализаторе, снижение активности данного образца может быть вызвано спеканием оксида церия. Также об этом свидетельствует и уменьшение удельной поверхности с 72 до 58 м<sup>2</sup>/г, что не могло быть следствием зауглероживания, поскольку методом температурно-программированного окисления не выявлено наличие углеродных отложений в образцах обоих нанесенных катализаторов.

Подводя итог, можно заключить, что катализаторы In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub> и In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> активны в реакции синтеза метанола, однако со временем In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub> быстро теряет каталитическую активность. Дезактивация этого катализатора, вероятно, связана со спеканием оксида церия и уменьшением удельной поверхности.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что катализаторы In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> и In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub> проявляют высокую активность в отношении реакции гидрирования CO<sub>2</sub> в мета-

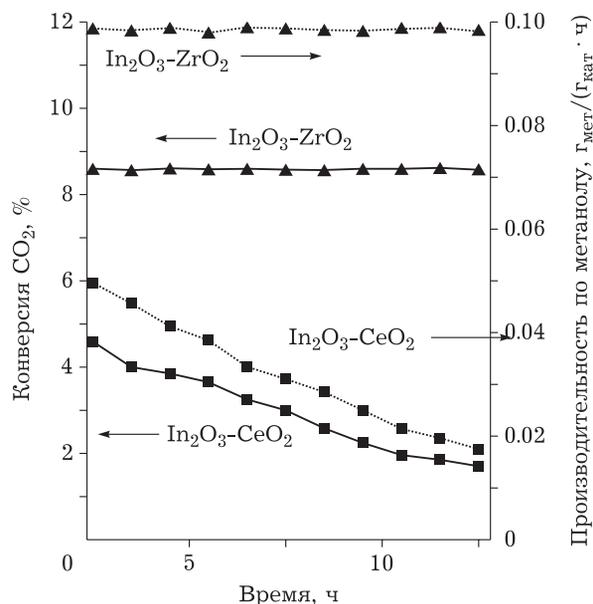


Рис. 6. Зависимость конверсии CO<sub>2</sub> (X) и производительности по метанолу (W) от времени протекания эксперимента в реакции гидрирования CO<sub>2</sub> на катализаторах In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> и In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub>. Условия экспериментов: P = 40 атм; T = 280 °C; скорость подачи реакционной смеси 6000 ч<sup>-1</sup>; входной состав смеси: CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> = 25 : 75 об. %.

нол. При этом производительность по метанолу в начальный момент времени на катализаторе In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> вдвое выше, чем на In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub>, причем с течением времени катализатор In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub> дезактивируется вследствие спекания частиц носителя. Катализатор In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> показал стабильную работу в течение 10 ч с хорошими показателями активности и селективности в отношении реакции гидрирования CO<sub>2</sub> в метанол. Так, на нем достигается конверсия CO<sub>2</sub> 10 %, селективность по метанолу 72 % и производительность по метанолу 0.108 г<sub>мет</sub>/(г<sub>кат</sub> · ч) при следующих условиях процесса: температура 300 °C, давление 40 атм, состав реакционной смеси H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 3 : 1 и объемная скорость ее подачи 6000 ч<sup>-1</sup>.

## СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Bowker M. Methanol synthesis from CO<sub>2</sub> hydrogenation // ChemCatChem. 2019. Vol. 11, No. 17. P. 4238–4246.
2. Centi G., Perathoner S. Opportunities and prospects in the chemical recycling of carbon dioxide to fuels // Catal. Today. 2009. Vol. 148, No. 3–4. P. 191–205.
3. Waugh K. C. Methanol synthesis // Catal. Lett. 2012. Vol. 142, No. 10. P. 1153–1166.
4. Arena F., Barbera K., Italiano G., Bonura G., Spadaro L., Frusteri F. Synthesis, characterization and activity pattern

- of Cu-ZnO/ZrO<sub>2</sub> catalysts in the hydrogenation of carbon dioxide to methanol // *J. Catal.* 2007. Vol. 249, No. 2. P. 185–194.
5. He Z., Qian Q., Ma J., Meng Q., Zhou H., Song J., Liu Z., Han B. Water-enhanced synthesis of higher alcohols from CO<sub>2</sub> hydrogenation over a Pt/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> catalyst under milder conditions // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2016. Vol. 55, No. 2. P. 737–741.
  6. Álvarez A., Borges M., Corral-Pérez J. J., Olcina J. G., Hu L., Cornu D., Huang R., Stoian D., Urakawa A. CO<sub>2</sub> activation over catalytic surfaces // *ChemPhysChem.* 2017. Vol. 18, No. 22. P. 3135–3141.
  7. Brix F., Desbuis V., Piccolo L., Gaudry É. Tuning adsorption energies and reaction pathways by alloying: PdZn versus Pd for CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol // *J. Phys. Chem. Lett.* 2020. Vol. 11, No. 18. P. 7672–7678.
  8. Zhou S., Li S. Insights into the high activity and methanol selectivity of the Zn/ZrO<sub>2</sub> solid solution catalyst for CO<sub>2</sub> hydrogenation // *J. Phys. Chem. C.* 2020. Vol. 124, No. 50. P. 27467–27478.
  9. Frei M. S., Mondelli C., Cesarini A., Krumeich F., Hauert R., Stewart J. A., Curulla Ferré D., Pérez-Ramírez J. Role of zirconia in indium oxide-catalyzed CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol // *ACS Catal.* 2020. Vol. 10, No. 2. P. 1133–1145.
  10. Frei M. S., Capdevila-Cortada M., García-Muelas R., Mondelli C., López N., Stewart J. A., Curulla Ferré D., Pérez-Ramírez J. Mechanism and microkinetics of methanol synthesis via CO<sub>2</sub> hydrogenation on indium oxide // *J. Catal.* 2018. Vol. 361. P. 313–321.
  11. Chen T., Cao C., Chen T., Ding X., Huang H., Shen L., Cao X., Zhu M., Xu J., Gao J., Han Y.-F. Unraveling highly tunable selectivity in CO<sub>2</sub> hydrogenation over bimetallic In-Zr oxide catalysts // *ACS Catal.* 2019. Vol. 9, No. 9. P. 8785–8797.
  12. Yang C., Pei C., Luo R., Liu S., Wang Y., Wang Z., Zhao Z.-J., Gong J. Strong electronic oxide-support interaction over In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> for highly selective CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol // *J. Am. Chem. Soc.* 2020. Vol. 142, No. 46. P. 19523–19531.
  13. Yao L., Shen X., Pan Y., Peng Z. Synergy between active sites of Cu-In-Zr-O catalyst in CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol // *J. Catal.* 2019. Vol. 372. P. 74–85.
  14. Pechenkin A., Potemkin D., Badmaev S., Smirnova E., Cherednichenko K., Vinokurov V., Glotov A. CO<sub>2</sub> hydrogenation to dimethyl ether over In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts supported on aluminosilicate halloysite nanotubes // *Green Process. Synth.* 2021. Vol. 10, No. 1. P. 594–605.
  15. Min P., Zhang S., Xu Y., Li R. Enhanced oxygen storage capacity of CeO<sub>2</sub> with doping-induced unstable crystal structure // *Appl. Surf. Sci.* 2018. Vol. 448. P. 435–443.
  16. Wang B., Wu X., Ran R., Si Z., Weng D. IR characterization of propane oxidation on Pt/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>: the reaction mechanism and the role of Pt // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2012. Vol. 356. P. 100–105.
  17. Wang W., Zhang Y., Wang Z., Yan J., Ge Q., Liu C. Reverse water gas shift over In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub> catalysts // *Catal. Today.* 2016. Vol. 259, Part 2. P. 402–408.
  18. Martin O., Martín A. J., Mondelli C., Mitchell S., Segawa T. F., Hauert R., Drouilly C., Curulla-Ferré D., Pérez-Ramírez J. Indium oxide as a superior catalyst for methanol synthesis by CO<sub>2</sub> hydrogenation // *Angew. Chem.* 2016. Vol. 128, No. 21. P. 6369–6373.
  19. Chou C.-Y., Lobo R. F. Direct conversion of CO<sub>2</sub> into methanol over promoted indium oxide-based catalysts // *Appl. Catal., A.* 2019. Vol. 583. Art. 117144.
  20. Zhang X., Kirilin A. V., Rozeveld S., Kang J. H., Pollefeyt G., Yancey D. F., Chojecki A., Vanchura B., Blum M. Support effect and surface reconstruction in In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/m-ZrO<sub>2</sub> catalyzed CO<sub>2</sub> hydrogenation // *ACS Catal.* 2022. Vol. 12, No. 7. P. 3868–3880.

Поступила в редакцию 16.04.2024

Одобрена после рецензирования 06.05.2024

Принята к публикации 07.05.2024