

УДК 541.128.13

<https://doi.org/10.15407/kataliz2022.33.010>

## Розроблення каталізаторів одержання вищих вуглеводнів з діоксиду вуглецю

Андрій І. Трипольський

Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України  
проспект Науки, 31, Київ-28, 03028 Україна; atripolski@gmail.com

Стаття присвячена розробці каталізатора синтезу вищих вуглеводнів з діоксиду вуглецю та водню. Перетворення парникового газу  $\text{CO}_2$  в хімічні речовини з доданою вартістю сприяє не тільки вирішенню екологічних задач, а й отриманню цінного палива. Каталізатори, що є активними в реакції гідрування  $\text{CO}$ , зазвичай активні і в гідруванні  $\text{CO}_2$ . Найбільшу активність в процесі гідрування діоксиду вуглецю виявляють перехідні метали, в присутності яких утворюється в основному метан та невелика кількість монооксиду вуглецю. Вивчення кінетики реакції гідрування діоксиду вуглецю дозволило встановити механізм процесу в присутності перехідних металів і виявити безперспективність використання таких каталітичних систем для синтезу вуглеводнів шляхом проміжного утворення монооксиду вуглецю. В роботі показано, що більш ефективним методом синтезу вищих вуглеводнів може бути процес гідрування діоксиду вуглецю у метанол, з його подальшою дегідратацією. Синтез метанолу з газових сумішей  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$  та  $\text{CO}_2$  різного складу у присутності промислових каталізаторів відбувається за одним макроскопічним маршрутом, відновлення  $\text{CO}_2$ , і супроводжується зворотною реакцією водяного зсуву. Тому газові суміші різного складу можуть бути використані як сировина для виробництва метанолу. Базуючись на власних та літературних даних було встановлено закономірності реакції гідрування діоксиду вуглецю, що дозволило розробити складний каталізатор синтезу вищих вуглеводнів з діоксиду вуглецю та водню. Запропонований каталізатор поєднує властивості каталізаторів синтезу оксигенатів з діоксиду вуглецю, та процесів отримання вуглеводнів з метанолу та інших спиртів. Проведено синтез вищих вуглеводнів з переважним вмістом вуглеводнів розгалуженої будови на розробленому біфункціональному каталізаторі та відпрацьовані умови проведення процесу.

**Ключові слова:** діоксид вуглецю, гідрогенізація, вищі вуглеводні, біфункціональний каталізатор

Діоксид вуглецю є відходом сучасних технологій, який утилізується лише в незначній мірі. Перетворення парникового газу  $\text{CO}_2$  в хімічні речовини і паливо з доданою вартістю не тільки сприяє скороченню викидів  $\text{CO}_2$ , але і забезпечує отримання цінного палива і, таким чином, підвищує енергетичну безпеку в світлі виснаження викопних ресурсів і коливання цін на нафту [1-4]. Перетворення  $\text{CO}_2$  в насичені вуглеводні в наш час розглядається для збалансування потенційної надлишкової потужності, що виникає в результаті коливань виробництва електроенергії з відновлюваних первинних джерел. Отриману при цьому надлишкову електроенергію, пропонується використовувати для електролізу води для вироблення  $\text{H}_2$ . Активація  $\text{CO}_2$  та його гідрогенізація до вуглеводнів або спиртів є складним завданням, оскільки  $\text{CO}_2$  є термодинамічно стабільною та хімічно інертною молекулою [5]. Слабка адсорбція молекули  $\text{CO}_2$  сприяє швидкій гідрогенізації поверхнево-адсорбованих проміжних продуктів, що призводить до утворення метану і зниження приросту ланцюга [6]. Більшість досліджень на сьогоднішній день присвячено в основному селективному

утворенню з  $\text{CO}_2$  таких продуктів таких як  $\text{CO}$  [5, 6],  $\text{CH}_3\text{OH}$  [7-9],  $\text{HCOOH}$  [10],  $\text{CH}_4$  [11] та  $\text{C}_2\text{-C}_4$  олефінів [12, 13], в той час як одержанню вищих вуглеводнів з діоксиду вуглецю приділяється мало уваги [14, 15].

$\text{CO}_2$  може бути відновлено до вуглеводнів двома шляхами. Перший шлях ( $\text{CO}_2$ - FTS), це відновлення  $\text{CO}_2$  до  $\text{CO}$  (т.зв. зворотна реакція водяного зсуву) і подальше гідрування  $\text{CO}$  до вуглеводнів (синтез Фішера-Тропша) [16]. Другий шлях - передбачає проміжне утворення метанолу [17]. Перший шлях технологічно більш простий, але при цьому основними продуктами є  $\text{CO}$  та легкі парафіни [18]. Вуглеводні бензинової та гасової фракцій, як правило, виробляються або з синтез-газу через процес Фішера-Тропша, або з метанолу - MTG процес [19]. Процес синтезу вуглеводнів бензинової та дизельної фракцій шляхом прямої гідрогенізації  $\text{CO}_2$  на даний час не реалізований у промисловому масштабі.

Відомо, що каталізатори, що є активними в реакції гідрування  $\text{CO}$ , зазвичай активні і в гідруванні  $\text{CO}_2$ . Кращими каталізаторами процесу гідрування діоксиду вуглецю є каталізатори на основі перехід-

них металів: нікель, кобальт, залізо. Найбільш вивченим каталізатором гідрування  $\text{CO}_2$  є нікель, на якому вперше була здійснена реакція гідрування діоксиду вуглецю. У 1902 році Сабатьє та Сандерсон [20] встановили, що на відновленому нікелі стехіометрична суміш діоксиду вуглецю з воднем взаємодіє з достатньою швидкістю за температури  $230^\circ\text{C}$  з утворенням метану та води, а за  $300^\circ\text{C}$  гідрування перебігає досить швидко.

Вивченню процесу гідрування діоксиду вуглецю в присутності каталізаторів на основі  $\text{Ni}$  присвячено багато робіт. В роботі [21], в якій вивчено активність нікелю, нанесеного на різні носії; максимальну активність виявляє  $\text{Ni}$ , нанесений на  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . На основі нікель-хромового контакту розроблено каталізатор для очистки азотно-водневої суміші від домішок  $\text{CO}_2$  у процесі синтезу  $\text{NH}_3$  [22].

Каталізатори на основі  $\text{Co}$  проявляють меншу активність ніж нікелеві. Продуктами реакції гідрування  $\text{CO}_2$  на  $\text{Co}$ -каталізаторах можуть бути метан і монооксид вуглецю [23]. Залізо є також активним в реакції гідрування  $\text{CO}_2$ , при цьому виявляє високу селективність за вуглеводнями  $\text{C}_{2+}$ , у порівнянні з іншими каталізаторами на основі перехідних металів [24]. Активними є також каталізатори на основі металів платинової групи. У роботі [25] вивчено активність та селективність родію, нанесеного на оксиди металів:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ . Показано, що на каталізаторах  $\text{Rh/MgO}$  та  $\text{Rh/ZrO}_2$ , утворюється головним чином метан. На  $\text{Rh/Al}_2\text{O}_3$  та  $\text{Rh/Nb}_2\text{O}_5$  одночасно з метаном виявлено утворення монооксиду вуглецю. На інших каталізаторах, окрім цих продуктів, спостерігали також утворення метанолу.

Нанесені каталізатори на основі платини [26] також сприяють утворенню метану та метанолу. Найбільшу активність виявляють каталізатори  $\text{Pt/Nb}_2\text{O}_5$  та  $\text{Pt/ZrO}_2$ .

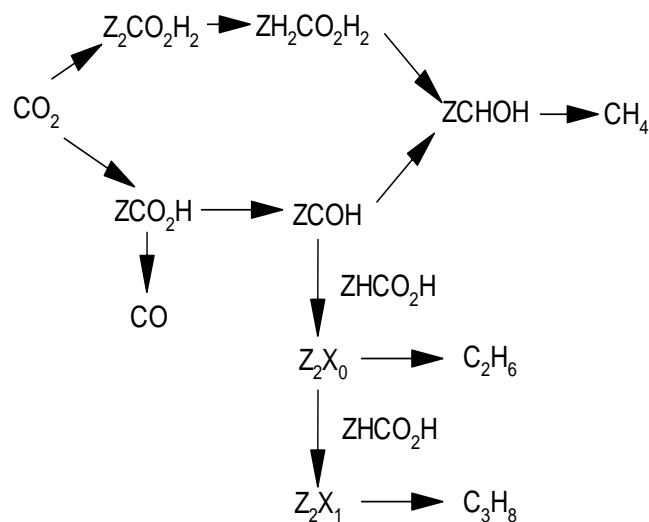
На підставі даних роботи [27] можна скласти такий ряд активності металевих каталізаторів, нанесених на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , в реакції гідрування діоксиду вуглецю:  $\text{Ni} > \text{Rh} > \text{Ru} > \text{Cu} > \text{Pt} > \text{Pd} > \text{Re}$ . В присутності нікелю та родію продуктом є метан. На  $\text{Cu}$  утворюється тільки монооксид вуглецю, на інших каталізаторах поряд з  $\text{CH}_4$  утворюється також  $\text{CO}$ .

Не дивлячись на досить велику кількість досліджень в літературі немає єдиної точки зору на механізм гідрування діоксиду вуглецю. Більшість авторів вважає, що метанування  $\text{CO}_2$  відбувається через його дисоціативну адсорбцію до  $\text{CO}$  і атомарного кисню, подальші стадії співпадають зі стадіями гідрування  $\text{CO}$ , не підтверджуючи це експериментальними даними.

Нами досліджено детальний механізм гідрування діоксиду вуглецю на каталізаторах на основі перехідних металів VIII групи, який обґрунтовано

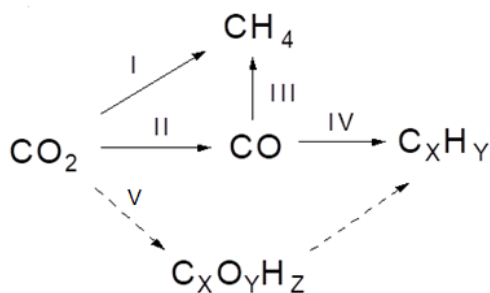
за допомогою адсорбційного, ІЧ-спектроскопічного та кінетичного методів [28-33]. Дослідження адсорбції  $\text{CO}_2$  на перехідних металах методами гравіметрії та ІЧ-спектроскопії в умовах, близьких до умов каталізу, встановлено, що на всіх досліджених каталізаторах адсорбція  $\text{CO}_2$  на металі не відбувається, а  $\text{CO}_2$  адсорбується на носії у вигляді поверхневого карбонату. В той же час, у присутності  $\text{H}_2$  діоксид вуглецю взаємодіє з металом. Таким чином,  $\text{CO}_2$  взаємодіє з поверхнею перехідних металів, попередньо насичених воднем, з утворенням поверхневих комплексів, до складу яких входить водень [33].

За результатами досліджень кінетики реакцій гідрування діоксиду вуглецю та адсорбції вихідних реагентів на перехідних металах запропоновано ударний (за  $\text{CO}_2$ ) механізм для каталізаторів на основі перехідних металів [30-32]. Утворення метану в процесі гідрування діоксиду вуглецю може відбуватися за різними схемами: послідовно, паралельно або паралельно-послідовно. Було встановлено, що збільшення концентрації  $\text{CO}$  в реакційній суміші призводить до появи в продуктах реакції гомологів метану ( $\text{C}_{2+}$ ), причому швидкість утворення вуглеводнів  $\text{C}_{2+}$  не залежить від концентрації  $\text{CO}_2$ . Співставлення швидкостей метанування  $\text{CO}_2$  та  $\text{CO}$  показало, що швидкість утворення  $\text{CH}_4$  з  $\text{CO}_2$  вища, ніж з  $\text{CO}$ . Таким чином утворення метану і монооксиду вуглецю з діоксиду вуглецю відбувається за різними маршрутами. Згідно з першим маршрутом з діоксиду вуглецю утворюється тільки метан без проміжного утворення  $\text{CO}$ . Монооксид вуглецю утворюється тільки по другому кінетично незалежному маршруту, в подальшому  $\text{CO}$  або десорбується в газову фазу, або по третьому маршруту гідрується у вуглеводні. На основі механізму отримана кінетична модель процесу гідрування, яка адекватно описує всі одержані експериментальні дані. Механізм гідрування  $\text{CO}_2$  в загальному вигляді описується схемою:



Дослідження процесу гідрування  $\text{CO}_2$  у присутності каталізаторів на основі перехідних металів дозволило встановити [33], що синтез метану із  $\text{CO}_2$  відбувається за двома незалежними маршрутами:

- безпосередньо з діоксиду вуглецю (I) або
- через проміжне утворення монооксиду вуглецю (II, III).



Таблиця 1. Значення стандартних змін енергій Гіббса ( $\Delta G_r^\circ$ ) та константи рівноваги ( $K_{Pi}$ ) реакцій  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$  і метанолу з діоксиду вуглецю.

Реакції	Розрахункові параметри	Температура, К					
		300	400	500	600	700	800
(I)	$\Delta G_r^\circ$ , кДж/моль	-113.35	-95.31	-76.05	-55.97	-35.13	13.89
	$K_p$ , атм <sup>-2</sup>	$5.6 \cdot 10^{19}$	$2.8 \cdot 10^{12}$	$8.9 \cdot 10^7$	$7.5 \cdot 10^4$	$4.2 \cdot 10^2$	8.1
(II)	$\Delta G_r^\circ$ , кДж/моль	9.10	8.31	7.06	4.98	2.61	0.66
	$K_p$	0.026	0.082	0.183	0.368	0.638	0.905
(V)	$\Delta G_r^\circ$ , кДж/моль	3,60	24,50	41,50	60,50	82,60	107,80
	$K_p$ , (атм) <sup>-2</sup>	$2,4 \cdot 10^{17}$	$6,3 \cdot 10^{11}$	$4,6 \cdot 10^2$	$5,4 \cdot 10^{-2}$	$6,9 \cdot 10^{-7}$	$9,2 \cdot 10^{-8}$

Отже, синтез вищих вуглеводнів є більш ефективним через утворення метанолу в якості проміжної сполуки з використанням поліфункціональних каталізаторів. Процес синтезу вуглеводнів через кисневмісні сполуки (метанол та вищі спирти), які можна дегідрувати до вуглеводнів достатньо добре вивчено [34].

Синтез метанолу з синтез-газу один з найбільш відпрацьованих промислових процесів, які перебігають у присутності оксидних каталізаторів [35]. Встановлено [36-38], що на оксидних каталізаторах, зокрема на мідних, синтез метанолу відбувається через утворення діоксиду вуглецю, який присутній у вихідній суміші або утворюється за реакцією водяного зсуву. Таким чином, синтез метанолу з газових сумішей  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$  та  $\text{CO}_2$  у присутності промислових каталізаторів відбувається за одним макроскопічним маршрутом відновлення  $\text{CO}_2$ , і супроводжується реакцією конверсії  $\text{CO}$  з водою. З цього випливає, що газові суміші  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$  та  $\text{CO}_2$  (також за повної відсутності  $\text{CO}$  включ-

но) можуть бути використані для виробництва метанолу.

Для синтезу метанолу [35,39] зазвичай використовують оксидний цинкхромовий каталізатор ( $\text{ZnO-Cr}_2\text{O}_3$ ), який проявляє невисоку активність за температури (350-450°C) і тиску (25-75МПа). Було розроблено більш активний каталізатор на основі цинку та міді, нанесених на оксиди алюмінію або хрому. Умови синтезу на такому каталізаторі більш м'які [35]: температура 250-300°C, тиск 4-6 МПа. Сучасні промислові установки синтезу метанолу базуються виключно на використанні мідно-цинкхромового каталізатору. У присутності промислового каталізатора забезпечується вміст метанолу в органічній частині сирцю - 99.6-99.8% [35].

Оскільки кінцевою метою було одержання вуглеводнів, а метанол є тільки проміжною сполукою, досягнення максимальної селективності за метанолом на першій стадії процесу не є обов'язковим. Можна передбачити, що утворення поряд з метанолом вищих спиртів може призвести до росту

селективності процесу в цілому по вуглеводнях, оскільки вищі спирти відновлюються до вищих вуглеводнів значно легше.

Відомо [40], що на базі синтезу метанолу розроблено каталізатори синтезу вищих спиртів, або точніше синтезу метанолу з підвищеним виходом вищих спиртів. Фірма "Vulkan" (США) здійснила модифікований метанольний процес на каталізаторі  $ZnO-Cr_2O_3-K_2O$  за тиску 1.5 МПа і температури 300-420°C. Продукт складався на 10-20% зі спиртів  $C_{2+}$ . Фірма "Snam-Progetti" (Італія) в 1980 році запатентувала подібний процес на тому самому каталізаторі, але за тиску 26 МПа. Продукт містив 20-30% спиртів  $C_{2+}$ . В залежності від каталізатора і умов проведення процесу одержують метанол з низьким (3-5%) і високим (30-60%) вмістом спиртів  $C_{2+}$ . Розроблено процес [41,42] з використанням багатокомпонентного каталізатора, що містить Cu, Co та  $K_2O$  з добавками Al, Cr, Zn, Fe, V, Mn. Залежно від співвідношення компонентів можна одержувати продукт з вмістом 10-60% спиртів  $C_{2+}$  за таких умов: тиск 6-10 МПа, температура 260-320°C та об'ємна швидкість 3000-6000 год<sup>-1</sup>. Аналогічний процес розроблено на основі Zn-Cr- $K_2O$  каталізатора з домішками різних модифікаторів [43].

Перетворення метанолу в вуглеводні  $C_{2+}$  можливе в присутності каталізаторів кислотної природи [35, 44]. Селективний синтез вуглеводнів  $C_{2+}$  з метанолу у присутності каталізаторів на основі цеолітів ZSM-5 було вперше розроблено фірмою "Mobil" [35, 43,44,45]. Було підібрано цеоліти, які каталізують селективне перетворення метанолу за

температури 370°C і тиску 1.5 МПа у суміш аліфатичних та ароматичних вуглеводнів переважно бензинової фракції ( $C_5-C_{10}$ ).

Варіант процесу "Mobil" [46] включає дві стадії з використанням двох реакторів з нерухомим шаром каталізатора. В першому реакторі знаходиться каталізатор, на якому перебігає тільки дегідратація метанолу в диметиловий ефір. Другий реактор заповнений цеолітом ZSM-5, в якому відбувається перетворення у вуглеводні диметилового ефіру та метанолу, що не прореагував.

Виходячи з існуючих даних, можливе поєднання процесів синтезу метанолу та перетворення метанолу в вуглеводні  $C_{2+}$ . Основна проблема синтезу вуглеводнів з діоксиду вуглецю через проміжне утворення метанолу полягає у розробленні полі(бі)функціонального каталізатора для реалізації сполучених процесів в одному реакторі. Для створення ефективного каталізатора синтезу вуглеводнів паливного типу з діоксиду вуглецю нами була вибрана композиція, що містить оксиди Cu, Zn, Cr та цеоліт. Каталізатор є фізичною сумішшю каталізатора одержання вищих спиртів та цеоліту ZSM-11, модифікованого залізом шляхом іонного обміну.

Каталізатор складається з оксидів ZnO,  $Cr_2O_3$ , CuO та  $K_2CO_3$  і цеоліту ZSM-11.

Для приготування каталізаторів застосовано два способи: метод просочення (зразки № 1-3) та метод сумісного осадження (зразки № 4-5) (табл.2).

Таблиця 2. Склад зразків каталізатора синтезу вуглеводнів з  $CO_2$

Каталізатор № п/п	Склад, % мас.				
	ZnO	$Cr_2O_3$	CuO	$K_2CO_3$	$Fe^{3+}$ -ZSM-11
1	12.10	6.00	1.60	0.30	80.00
2	9.75	4.70	2.00	0.25	83.30
3	9.50	4.70	2.00	0.50	83.30
4	7.34	6.86	2.00	0.50	83.30
5	8.79	8.21	2.40	0.60	80.00

Каталізатори 1-3 готували шляхом у відповідних пропорціях розчин хромового ангідриду з порошком оксиду цинку, після чого отриману пасту висушували на повітрі за температури 100-120°C. Висушену та подрібнену масу просочували водним розчином карбонату калію на повну вологоємність, суміш ретельно перемішували та висушували на повітрі за температури 100-120°C. Висушену масу просочували суміші водним розчином азотнокислої міді на повну вологоємність за кімнатної температури. Просочення тривало 4 год, потім ма-

су висушували на повітрі протягом 6 год за температури 100-120°C.

Цеоліт типу ZSM-11 отримували за методикою, описаною в [47], з використанням йодиду тетрабутиламмонію як темплату. Йонний обмін у цеоліті ZSM-11 натрієвої форми проводили таким чином. У 0.15 н водний розчин  $Fe(NO_3)_3$  додавали суспензію цеоліту за інтенсивного перемішування. Отриману масу витримували на водяній бані при інтенсивному перемішуванні до повного випаровування води. Потім цеоліт промивали дистильованою водою (співвідношення цеоліт : вода - 1:10). Опера-

цію повторювали ще 2 рази. Кількість введеного  $\text{Fe}^{3+}$  шляхом іонного обміну складала 1.3-1.5 %мас. (у перерахунку на залізо). Потім цеоліт прожарювали при  $300^\circ\text{C}$  протягом 3 год. Отриманий цеоліт змішували з відповідною кількістю  $\text{Zn-Cr-Cu-K}$  суміші. Отриману механічну суміш таблетували під тиском 5000 ат у циліндрики  $5 \times 4$  мм.

Зразки каталізаторів № 4, 5 готували шляхом сумісного осадження з концентрованих азотнокислих солей цинку, хрому та міді карбонатом амонію за  $\text{pH}=7.1-7.4$ . Концентрація водних розчинів становила: азотнокислого цинку - 240-250 г/л; азотнокислого хрому - 220-230 г/л; азотнокислої міді - 210-220 г/л; карбонату амонію - 200-250 г/л. Осад відфільтровували, промивали дистильованою водою до відсутності в промивних водах іонів  $\text{NO}_3^-$ , а потім висушували за температури  $110^\circ\text{C}$ . Висушену  $\text{Zn-Cr-Cu}$  масу просочували водним розчином вуглекислого калію (7-8 % мас.) за кімнатної температури. Одержану масу сушили на повітрі протя-

гом 10 год. Далі висушений порошок змішували з модифікованим іонами  $\text{Fe}_3^+$  цеолітом ZSM-11.

Випробування каталізаторів гідрування діоксиду вуглецю до вищих вуглеводнів проводили в проточній установці. Попередньо каталізатор відновлювали газовою сумішшю, яка містила водень (3% об.) та інертний газ аргон (97% об.) за  $400^\circ\text{C}$ , тиску 0.5 МПа та об'ємній швидкості  $1000 \text{ год}^{-1}$  протягом 14 год.

Випробування каталізаторів проводили за таких умов: тиск 3 МПа; температура  $340-380^\circ\text{C}$ ; об'ємна швидкість (w)  $1500-4500 \text{ год}^{-1}$ ; синтез-газ із вмістом  $\text{H}_2$  - 75% об. та  $\text{CO}_2$  - 25% об.

У процесі випробувань основними продуктами гідрування діоксиду вуглецю у присутності каталізаторів були вуглеводні від  $\text{C}_1$  до  $\text{C}_{24}$ , як нормальної так і ізо-будови, монооксид вуглецю та метанол. Результати випробувань наведено в таблиці 3.

Таблиця 3. Продуктивність каталізаторів в реакції синтезу вуглеводнів з  $\text{CO}_2$  та  $\text{H}_2$  за умов:  $P = 3 \text{ МПа}$ ,  $T = 380^\circ\text{C}$ ,  $\text{H}_2/\text{CO}_2 = 3$ ,  $w = 1500 \text{ год}^{-1}$ .

Каталізатор	Конверсія $\text{CO}_2$ ( $X_{\text{CO}_2}$ ), %	Продуктивність (r), $\text{г}/(\text{г}_{\text{кат}} \cdot \text{год}) \cdot 10^2$			
		CO	$\text{CH}_3\text{OH}$	вуглеводні	вуглеводні ізобудови
1	53.9	4.98	0.92	12.89	7.34
2	60.0	4.98	0.92	15.85	9.07
3	55.5	4.11	0.22	15.04	8.9
4	64.2	5.06	0.33	16.97	9.89
5	57.1	5.13	1.09	13.67	7.8

Як видно з наведених в таблиці 3 даних, усі зразки виявили досить високу каталітичну активність і продуктивність за вуглеводнями.

На рис.1, 2 наведено значення виходу вуглеводнів з числом вуглецевих атомів  $\text{C}_n$ , та виходу відповідних ізо-вуглеводнів, досягнутих в присутності каталізаторів №№ 1 -5.

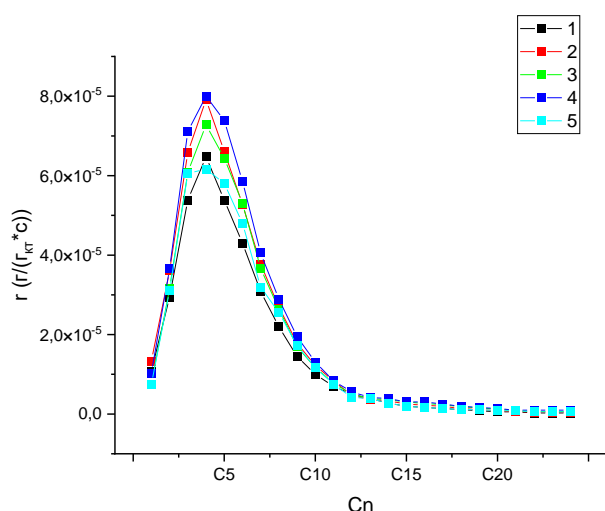


Рис. 1. Вихід вуглеводнів  $r(i)$  з числом вуглецевих атомів  $\text{C}_n$  за умов:  $P = 3 \text{ МПа}$ ,  $T = 380^\circ\text{C}$ ,  $\text{H}_2/\text{CO}_2 = 3$ ,  $w = 1500 \text{ год}^{-1}$

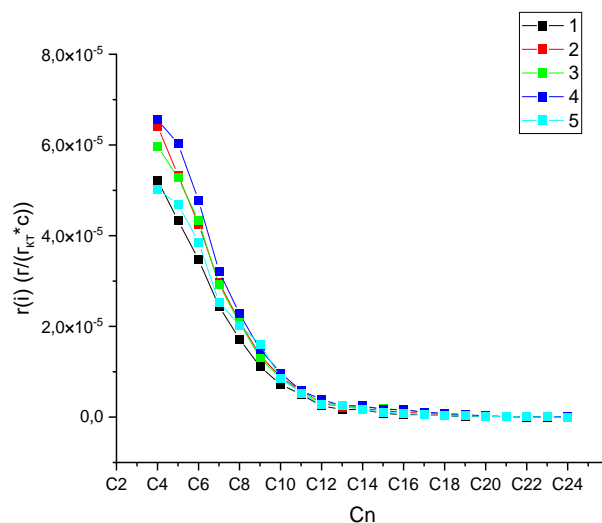
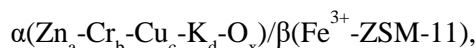


Рис. 2. Вихід ізо-вуглеводнів  $r(i)$  з числом вуглецевих атомів  $\text{C}_n$  за умов:  $P = 3 \text{ МПа}$ ,  $T = 380^\circ\text{C}$ ,  $\text{H}_2/\text{CO}_2 = 3$ ,  $w = 1500 \text{ год}^{-1}$ .



Випробування показали, що кращим каталізатором гідрування діоксиду вуглецю виявився каталізатор №4, склад якого відображає брутто-формула:



де  $\alpha \approx 0.8\text{-}1.2$ ,  $\beta \approx 4.7\text{-}5.3$ ,  $a \approx 7\text{-}7.5$ ,  $b \approx 6.5\text{-}7$ ,  $c \approx 1.5\text{-}2.5$ ,  $d \approx 0.3\text{-}0.8$ . Цей каталізатор демонструє високу селективність до вуглеводнів  $\text{C}_5\text{-C}_{11}$  (78%), а також низьку селективність за  $\text{CH}_4$  та  $\text{CO}$ . Також

показано, що хімічний та кількісний склад активних компонентів і спосіб приготування каталізаторів мають вирішальне значення для регулювання селективності процесу за цільовими продуктами

Розподіл продуктів реакції гідрування  $\text{CO}_2$  наведено в таблиці 4. Переважаючими продуктами реакції були вуглеводні  $\text{C}_5\text{-C}_{11}$ , причому більшість вуглеводнів мали розгалужену будову.

Таблиця 4. Розподіл продуктів гідрування  $\text{CO}_2$  ( $T = 380^\circ\text{C}$ ,  $w = 1500 \text{ год}^{-1}$ )

Продукти	Продуктивність	Селективність	Розгалужені вуглеводні
	$\text{г}/(\text{г}_{\text{кат}} \cdot \text{с}) \cdot 10^7$		$S, \%$
CO	132.44	22.82	
$\text{CH}_3\text{OH}$	8.14	1.40	
$\text{C}_1\text{-C}_4$	194.48	33.50	33.01
$\text{C}_5\text{-C}_{11}$	221.55	38.17	79.08
$\text{C}_{12}\text{-C}_{18}$	19.85	3.42	58.82
$\text{C}_{19}\text{-C}_{24}$	4.02	0.69	15.00

Результати подальших випробувань за різних температур та об'ємних швидкостей реакційної суміші наведено на рис. 3, 4. З даних, наведених на рис. 3 випливає, що із зростанням об'ємної швидкості продуктивність каталізатора суттєво знижується, при цьому розподіл вуглеводнів зміщується

в сторону утворення продуктів з коротким вуглецевим ланцюгом. Аналогічна зміна розподілу вуглеводнів спостерігається за підвищення температури процесу (рис. 4), що також приводить до зростання сумарного виходу вуглеводнів.

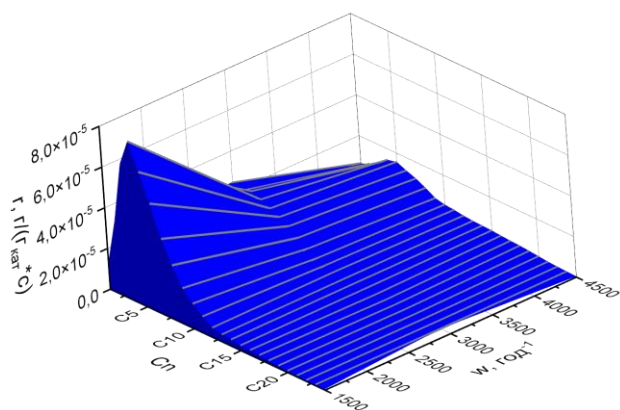


Рис. 3. Залежність виходу вуглеводнів  $g(i)$  з числом вуглецевих атомів  $\text{C}_n$  від об'ємної швидкості ( $w$ ) за присутності каталізатора № 4 ( $P = 3 \text{ МПа}$ ,  $T = 360^\circ\text{C}$ ,  $\text{H}_2/\text{CO}_2 = 3$ ).

Таким чином, проведені нами дослідження кінетики реакції гідрування діоксиду вуглецю та встановлення механізму процесу показало, що для отримання вуглеводнів бензинової фракції використання каталізаторів гідрування на основі пе-

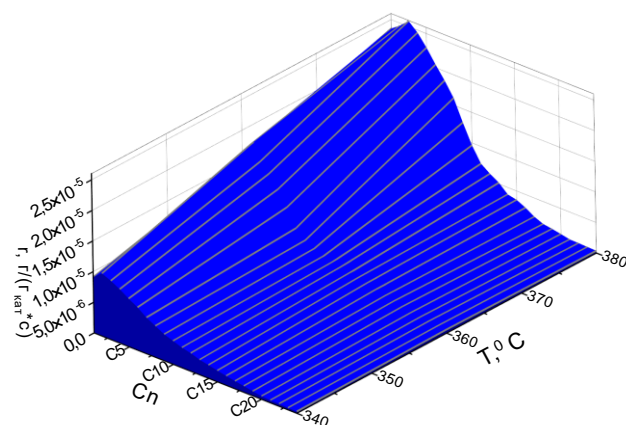


Рис. 4. Залежність виходу вуглеводнів  $g(i)$  з числом вуглецевих атомів  $\text{C}_n$  від температури ( $T$ ) за присутності каталізатора № 4 ( $P = 3 \text{ МПа}$ ,  $w = 3000 \text{ год}^{-1}$ ,  $\text{H}_2/\text{CO}_2 = 3$ ).

рехідних металів є недоцільним. Використання таких каталітичних систем дозволяє отримувати з  $\text{CO}_2$  в якості основного продукту лише метан. Інші вуглеводні утворюються в незначній кількості. Для отримання вищих вуглеводнів було запропоновано

проводити процес гідрування діоксиду вуглецю через проміжне утворення метанолу з його подальшою дегідратацією. Реалізація такого процесу в одному реакторі потребує розробки складного біфункціонального каталізатору та оптимізації умов проведення реакції. Спираючись на аналіз літератури та власні дослідження, розроблено ефективний біфункціональний каталізатор синтезу вищих вуглеводнів (з переважним вмістом вуглеводнів розгалуженої будови) з діоксиду вуглецю та водню. В присутності каталізатора складу: 7.34% ZnO-6.86% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-2.00% CuO-0.50% K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-83.30% (Fe<sup>3+</sup>-ZSM-11) досягнуто продуктивності за вуглеводнями C<sub>2+</sub> 0,17г/(г<sub>кат</sub>\*год) за селективності за розгалуженими вуглеводнями 60%, та відпрацьовано умови синтезу вуглеводнів з діоксиду вуглецю.

### Література

- Olah G.A., Goepfert A., Prakash G.S. Chemical recycling of carbon dioxide to methanol and dimethyl ether: from greenhouse gas to renewable, environmentally carbon neutral fuels and synthetic hydrocarbons. *J. Org. Chem.*, 2008. **74**, 487-498.
- Dorner R.W., Hardy D.R., Williams F.W., Willauer H.D. Heterogeneous catalytic CO<sub>2</sub> conversion to value-added hydrocarbons. *Energy Environ. Sci.*, 2010. **3**, 884-890.
- Centi G., Quadrelli E.A., Perathoner S. Catalysis for CO<sub>2</sub> conversion: a key technology for rapid introduction of renewable energy in the value chain of chemical industries. *Energy Environ. Sci.*, 2013. **6**, 1711-1731.
- Porosoff M.D., Yan B., Chen J.G. Catalytic reduction of CO<sub>2</sub> by H<sub>2</sub> for synthesis of CO, methanol and hydrocarbons: challenges and opportunities. *Energy Environ. Sci.*, 2016. **9**, 62-73.
- Lu Q., Rosen J., Zhou Y. et al. A selective and efficient electrocatalyst for carbon dioxide reduction. *Nat Commun.*, 2014. **5**, 3242.
- Porosoff M.D., Yang X., Boscoboinik J.A., Chen J.G. Molybdenum carbide as alternative catalysts to precious metals for highly selective reduction of CO<sub>2</sub> to CO. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2014. **53** (26), 6705-6709.
- Martin O., Martín A.J., Mondelli C. et al. Indium oxide as a superior catalyst for methanol synthesis by CO<sub>2</sub> hydrogenation. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2016. **55** (21), 6261-6265.
- Studt F., Sharafutdinov I., Abild-Pedersen F. et al. Discovery of a Ni-Ga catalyst for carbon dioxide reduction to methanol. *Nature Chem.*, 2014. **6**, 320-324.
- Graciani J., Mudiyansele K., Xu F. et al. Highly active copper-ceria and copper-ceria-titania catalysts for methanol synthesis from CO<sub>2</sub>. *Science*, 2014. **345** (6196), 546-550.
- Moret S., Dyson P.J., Laurency G. Direct synthesis of formic acid from carbon dioxide by hydrogenation in acidic media. *Nat. Commun.*, 2014. **5**, 4017.
- Zhu Y., Zhang S., Ye Y. et al. Catalytic conversion of carbon dioxide to methane on ruthenium-cobalt bimetallic nanocatalysts and correlation between surface chemistry of catalysts under reaction conditions and catalytic performances. *ACS Catal.*, 2012. **2**, 2403-2408.
- Mistry H., Varela A.S., Bonifacio C.S. et al. Highly selective plasma-activated copper catalysts for carbon dioxide reduction to ethylene. *Nat. Commun.*, 2016. **7**, 12123.
- Wei J., Sun J., Wen Z. et al. New insights into the effect of sodium on Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-based nanocatalysts for CO<sub>2</sub> hydrogenation to light olefins. *Catal. Sci. Technol.*, 2016. **6**, 4786-4793.
- Wang X., Yang G., Zhang J. et al. Synthesis of isoalkanes over core (Fe-Zn-Zr)-shell (zeolite) catalyst from CO<sub>2</sub> hydrogenation. *Chem. Commun.*, 2016. **52**, 7352-7355.
- Choi, Y.H., Jang Y.J., Park H. et al. Carbon dioxide Fischer-Tropsch synthesis: A new path to carbon-neutral fuels. *Appl. Catal. B Environ.*, 2017. **202**, 605-610.
- Wang W., Wang S., Ma X., Gong J. Recent advances in catalytic hydrogenation of carbon dioxide. *Chem. Soc. Rev.*, 2011. **40**, 3703-3727.
- Abelló S., Montané D. Exploring iron-based multifunctional catalysts for Fischer-Tropsch synthesis: a review. *ChemSusChem.*, 2011. **4** (11), 1538-1556.
- Fujiwara M., Kieffer R., Ando H., Souma Y. Development of composite catalysts made of Cu-Zn-Cr oxide/zeolite for the hydrogenation of carbon dioxide. *Appl. Catal. A Gen.*, 1995. **121**, 113-124.
- Marcilly C. Present status and future trends in catalysis for refining and petrochemicals. *J. Catal.*, 2003. **216**, 47-62.
- Sabatier P., Senderens J.B. New synthesis of methane. *C. R. Hebd. Séances Acad. Sci.*, 1902. **134**, 514-516.
- Поур В.С. Кинетика гидрирования оксидов углерода на никелевых катализаторах. *Кинетика и катализ*, 1969. **34** (4), 1217-1228.
- Власенко В.М. Каталитическая очистка газов. Техніка, Київ, 1973. 199 с.
- Atoguchi T., Kazusaka A., Enyo M. Механизм реакции метанирования CO<sub>2</sub> в присутствии нанесенных на силикогель кобальтовых катализаторов. "Сёкубай, Catalyst" 1989. **31** (6), 409-412.
- Le M.D., Lee J.-F., Chang C.-S. Catalytic behavior and phase composition change of Fe iron

- catalyst in hydrogenation of carbon dioxide. *J. Chem. Eng. Jap.*, 1990. **23** (2), 130-136.
25. Иноуэ Т., Иэука Т., Хаттори Х., Танабе К. Реакция каталитического гидрирования CO<sub>2</sub> в присутствии Rh, нанесенного на оксиды металлов. "Сёкубай, Catalyst" 1987. **29** (2), 210-219.
26. Inoue T., Iizuka T. Hydrogenation of carbon dioxide and carbon monoxide over supported platinum catalysts. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1986. **82** (6), 1681-1686.
27. Nozaki F., Sodesawa T., Satoh S., Kimura K. Hydrogenation of carbon dioxide into light hydrocarbons at atmospheric pressure over RhNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> or CuSiO<sub>2</sub>-RhNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> catalyst. *J. Catal.*, 1987. **104** (2), 339-346.
28. Трипольский А.И., Павленко Н.В., Одноволик В.И. Каталитические свойства переходных металлов в реакциях гидрирования диоксида углерода. *Укр. хим. журн.*, 1994. **60** (12), 827-833.
29. Трипольский А.И., Павленко Н.В., Одноволик В.И., Тельбиз Г.М. Кинетика и механизм гетерогенно-каталитического гидрирования диоксида углерода до метана на переходных металлах. *Укр. хим. журн.*, 1995. **61** (2), 31-38.
30. Трипольский А.И., Одноволик В.И., Павленко Н.В. Кинетика и механизм совместного образования метана и монооксида углерода в реакции гетерогенно-каталитического гидрирования диоксида углерода на переходных металлах. *Укр. хим. журн.*, 1995. **61** (5), 22-27.
31. Одноволик В.И., Трипольский А.И., Павленко Н.В., Тельбиз Г.М. Механизм и кинетика образования монооксида углерода. *Укр. хим. журн.*, 1995. **61** (10), 100-104.
32. Tripolsky A.I., Odnovolik V.I., Pavlenko N.V. Mechanism and kinetics of CO and hydrocarbons formation in heterogeneous catalytic hydrogenation of carbon dioxide on transition metals. *Theoretical and Experimental Chemistry*, 1996. **32** (2), 93-98.
33. Tripolsky A.I., Odnovolik V.I., Pavlenko N.V. Mechanism of hydrogenation of carbon dioxide and the relationships governing the selection of heterogeneous catalysts for these reactions. *Theoretical and Experimental Chemistry*, 1996. **32** (3), 114-124.
34. Кайма В. Катализ в Si-химии. Химия, Ленинград, 1987. 295 с.
35. Леонов В.Е., Лободин С.С., Штефан А.С. Метанол как сырье для получения органических соединений. *Химическая промышленность*, 1983. **5**, 270-274.
36. Behrens M., Studt F., Kasatkin I., Kühl S., Hävecker M., Abild-Pedersen F., Zander S., Girgsdies F., Kurr P., Knief B.L., Tovar M., Fischer R.W., Nørskov J.K., Schlögl R. The active site of methanol synthesis over Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> industrial catalysts. *Science*. 2012. V. 336. pp. 893-897.
37. Berg, R., Prieto G., Korpershoek G., Wal L.I., Bunningen A.J., Lægsgaard-Jørgensen S., Jongh P.E., Jong K.P. Structure sensitivity of Cu and CuZn catalysts relevant to industrial methanol synthesis. *Nature Communication*, 2016, V. 7, id. 13057.
38. Kattel S., Ramirez P.J., Chen J.G., Rodriguez J.A., Liu P. Active sites for CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol on Cu/ZnO catalysts. *Science*. 2017. V. 355 (6331). pp.1296-1299.
39. Fujiwara M., Souma Y. Hydrocarbon synthesis from carbon dioxide and hydrogen over Cu-Zn-Cr oxide/zeolite hybrid catalysts. *J. Chem. Soc., Chem., Commun.*, 1992. (10), 767-768.
40. Courty P., Durand D., Freund E., Sugier A. C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> alcohols from synthesis gas on copper-cobalt catalysts. *J. Mol. Catal.*, 1992. **17** (2-3), 241-254.
41. Meisel S.L., McCullough J.P., Lechtaler C.H., Weisz P.B. Gasoline from methanol in one step. *Chem. Tech.*, 1976. **6** (2), 86-89.
42. Chang C.D., Kuo J.W., Lang W.H., et al. Process studies on the conversion of methanol to gasoline. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 1978. **17** (3), 255-260.
43. Chaumette P., Hugues F. Synthesis of oxygenated compounds from CO and H<sub>2</sub>. *Rev. Inst. Fr. Pét.*, 1985. **40** (1), 91-111.
44. Zhokh A. A. Trypolskyi A.I., Strizhak P. E. Two-path conversion of methanol to olefins on H-ZSM-5/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. *Theoretical and Experimental Chemistry*. 2017. **53** (2), 130-137.
45. Розовский А.Я., Лин Г.И. Теоретические основы процесса синтеза метанола. Химия, Москва, 1990. 265 с.
46. Beretta A., Sun Q., Herman R.G., Klier K. Synthesis of 2-methylpropan-1-ol-methanol mixtures from H<sub>2</sub>-CO synthesis gas over double-bed Cs/Cu/ZnO/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Cs/ZnO/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1995. **24**, 2525-2526.
47. Shen Y., Le T. T., Li R., Rimer J. D. Optimized Synthesis of ZSM-11 Catalysts using 1,8-Diaminooctane as a Structure-Directing Agent. *ChemPhysChem*. 2018, **19**, 529-538.

### References

1. Olah G.A., Goepfert A., Prakash G.S. Chemical recycling of carbon dioxide to methanol and dimethyl ether: from greenhouse gas to renewable, environmentally carbon neutral fuels and synthetic hydrocarbons. *J. Org. Chem.*, 2008. **74**, 487-498.
2. Dorner R.W., Hardy D.R., Williams F.W., Willauer H.D. Heterogeneous catalytic CO<sub>2</sub>



- conversion to value-added hydrocarbons. *Energy Environ. Sci.*, 2010. **3**, 884-890.
- Centi G., Quadrelli E.A., Perathoner S. Catalysis for CO<sub>2</sub> conversion: a key technology for rapid introduction of renewable energy in the value chain of chemical industries. *Energy Environ. Sci.*, 2013. **6**, 1711-1731.
  - Porosoff M.D., Yan B., Chen J.G. Catalytic reduction of CO<sub>2</sub> by H<sub>2</sub> for synthesis of CO, methanol and hydrocarbons: challenges and opportunities. *Energy Environ. Sci.*, 2016. **9**, 62-73.
  - Lu Q., Rosen J., Zhou Y. et al. A selective and efficient electrocatalyst for carbon dioxide reduction. *Nat Commun.*, 2014. **5**, 3242.
  - Porosoff M.D., Yang X., Boscoboinik J.A., Chen J.G. Molybdenum carbide as alternative catalysts to precious metals for highly selective reduction of CO<sub>2</sub> to CO. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2014. **53** (26), 6705-6709.
  - Martin O., Martín A.J., Mondelli C. et al. Indium oxide as a superior catalyst for methanol synthesis by CO<sub>2</sub> hydrogenation. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2016. **55** (21), 6261-6265.
  - Studt F., Sharafutdinov I., Abild-Pedersen F. et al. Discovery of a Ni-Ga catalyst for carbon dioxide reduction to methanol. *Nature Chem.*, 2014. **6**, 320-324.
  - Graciani J., Mudiyansele K., Xu F. et al. Highly active copper-ceria and copper-ceria-titania catalysts for methanol synthesis from CO<sub>2</sub>. *Science*, 2014. **345** (6196), 546-550.
  - Moret S., Dyson P.J., Laurency G. Direct synthesis of formic acid from carbon dioxide by hydrogenation in acidic media. *Nat. Commun.*, 2014. **5**, 4017.
  - Zhu Y., Zhang S., Ye Y. et al. Catalytic conversion of carbon dioxide to methane on ruthenium-cobalt bimetallic nanocatalysts and correlation between surface chemistry of catalysts under reaction conditions and catalytic performances. *ACS Catal.*, 2012. **2**, 2403-2408.
  - Mistry H., Varela A.S., Bonifacio C.S. et al. Highly selective plasma-activated copper catalysts for carbon dioxide reduction to ethylene. *Nat. Commun.*, 2016. **7**, 12123.
  - Wei J., Sun J., Wen Z. et al. New insights into the effect of sodium on Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-based nanocatalysts for CO<sub>2</sub> hydrogenation to light olefins. *Catal. Sci. Technol.*, 2016. **6**, 4786-4793.
  - Wang X., Yang G., Zhang J. et al. Synthesis of isoalkanes over core (Fe-Zn-Zr)-shell (zeolite) catalyst from CO<sub>2</sub> hydrogenation. *Chem. Commun.*, 2016. **52**, 7352-7355.
  - Choi, Y.H., Jang Y.J., Park H. et al. Carbon dioxide Fischer-Tropsch synthesis: A new path to carbon-neutral fuels. *Appl. Catal. B Environ.*, 2017. **202**, 605-610.
  - Wang W., Wang S., Ma X., Gong J. Recent advances in catalytic hydrogenation of carbon dioxide. *Chem. Soc. Rev.*, 2011. **40**, 3703-3727.
  - Abelló S., Montané D. Exploring iron-based multifunctional catalysts for Fischer-Tropsch synthesis: a review. *ChemSusChem.*, 2011. **4** (11), 1538-1556.
  - Fujiwara M., Kieffer R., Ando H., Souma Y. Development of composite catalysts made of Cu-Zn-Cr oxide/zeolite for the hydrogenation of carbon dioxide. *Appl. Catal. A Gen.*, 1995. **121**, 113-124.
  - Marcilly C. Present status and future trends in catalysis for refining and petrochemicals. *J. Catal.*, 2003. **216**, 47-62.
  - Sabatier P., Senderens J.B. New synthesis of methane. *C. R. Hebd. Séances Acad. Sci.*, 1902. **134**, 514-516.
  - Pour V.C. Kinetics of hydrogenation of carbon oxides on nickel catalysts. *Kinetics and catalysis*, 1969. **34** (4), 1217-1228. [in Russian].
  - Vlasenko V.M. Catalytic purification of gases. Technics, Kyiv, 2010. 237. [in Russian].
  - Atoguchi T., Kazusaka A., Enyo M. Mechanism of CO<sub>2</sub> Methanation in the Presence of Silicogel Supported Cobalt Catalysts. "Sokubai Catalyst" 1989. **31** (6), 409-412.
  - Le M.D., Lee J.-F., Chang C.-S. Catalytic behavior and phase composition change of Fe iron catalyst in hydrogenation of carbon dioxide. *J. Chem. Eng. Jap.*, 1990. **23** (2), 130-136.
  - Inoue T., Iizuka T., Hattori H., Tanabe K. Catalytic CO<sub>2</sub> hydrogenation reaction in the presence of Rh supported on metal oxides. "Sokubai, Catalyst" 1987. **29** (2), 210-219.
  - Inoue T., Iizuka T. Hydrogenation of carbon dioxide and carbon monoxide over supported platinum catalysts. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1986. **82** (6), 1681-1686.
  - Nozaki F., Sodesawa T., Satoh S., Kimura K. Hydrogenation of carbon dioxide into light hydrocarbons at atmospheric pressure over RhNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> or CuSiO<sub>2</sub>-RhNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> catalyst. *J. Catal.*, 1987. **104** (2), 339-346.
  - Tripolsky A.I., Pavlenko N.V., Odnovolik V.I. Catalytic properties of transition metals in carbon dioxide hydrogenation reactions. *Ukr. chem. journal*, 1994. **60** (12), 827-833. [in Russian].
  - Tripolsky A.I., Pavlenko N.V., Odnovolik V.I., Telbiz G.M. Kinetics and mechanism of heterogeneous catalytic hydrogenation of carbon dioxide to methane on transition metals. *Ukr. chem. journal*, 1995. **61** (2), 31-38. [in Russian].
  - Tripolsky A.I., Odnovolik V.I., Pavlenko N.V. Kinetics and mechanism of joint formation of

- methane and carbon monoxide in the reaction of heterogeneous catalytic hydrogenation of carbon dioxide on transition metals. *Ukr. chem. journal*, 1995. **61** (5), 22-27. [in Russian].
31. Odnovolik V.I., Tripolsky A.I., Pavlenko N.V., Telbiz G.M. Mechanism and kinetics of carbon monoxide formation. *Ukr. chem. journal*, 1995. **61** (10), 100-104. [in Russian].
  32. Tripolsky A.I., Odnovolik V.I., Pavlenko N.V. Mechanism and kinetics of CO and hydrocarbons formation in heterogeneous catalytic hydrogenation of carbon dioxide on transition metals. *Theoretical and Experimental Chemistry*, 1996. **32** (2), 93-98.
  33. Tripolsky A.I., Odnovolik V.I., Pavlenko N.V. Mechanism of hydrogenation of carbon dioxide and the relationships governing the selection of heterogeneous catalysts for these reactions. *Theoretical and Experimental Chemistry*, 1996. **32** (3), 114-124.
  34. Kaima V. Catalysis in Ci-chemistry. Chemistry, Leningrad, 1987. 295 c. [in Russian].
  35. Leonov V.E., Lobodin S.S., Stefan A.S. Methanol as a raw material for the production of organic compounds. *Chemical industry*, 1983. **5**, 270-274. [in Russian].
  36. Behrens M., Studt F., Kasatkin I., Kühl S., Hävecker M., Abild-Pedersen F., Zander S., Girgsdies F., Kurr P., Kniep BL., Tovar M., Fischer RW., Nørskov JK., Schlögl R. The active site of methanol synthesis over Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> industrial catalysts. *Science*. 2012. **336**. pp. 893-897.
  37. Berg, R., Prieto G., Korpershoek G., Wal L.I., Bunningen A.J., Lægsgaard-Jørgensen S., Jongh P.E., Jong K.P. Structure sensitivity of Cu and CuZn catalysts relevant to industrial methanol synthesis. *Nature Communication*, 2016, V. 7, id. 13057.
  38. Kattel S., Ramírez P.J., Chen J.G., Rodriguez J.A., Liu P. Active sites for CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol on Cu/ZnO catalysts. *Science*. 2017. **355** (6331). 1296-1299.
  39. Fujiwara M., Souma Y. Hydrocarbon synthesis from carbon dioxide and hydrogen over Cu-Zn-Cr oxide/zeolite hybrid catalysts. *J. Chem. Soc., Chem., Commun.*, 1992. **10**, 767-768.
  40. Courty P., Durand D., Freund E., Sugier A. C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> alcohols from synthesis gas on copper-cobalt catalysts. *J. Mol. Catal.*, 1992. **17** (2-3), 241-254.
  41. Meisel S.L., McCullough J.P., Lechtaler C.H., Weisz P.B. Gasoline from methanol in one step. *Chem. Tech.*, 1976. **6** (2), 86-89.
  42. Chang C.D., Kuo J.W., Lang W.H., et al. Process studies on the conversion of methanol to gasoline. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 1978. **17** (3), 255-260.
  43. Chaumette P., Hugues F. Synthesis of oxygenated compounds from CO and H<sub>2</sub> *Rev. Inst. Fr. Pét.*, 1985. **40** (1), 91-111.
  44. Zhokh A. A. Zhokh, A.A., Trypolskyi A.S., Strizhak P. E. Two-path conversion of methanol to olefins on H-ZSM-5/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. *Theoretical and Experimental Chemistry*. 2017. **53** (2), 130-137.
  45. Rozovsky A.Ya., Lin G.I. Theoretical foundations of the methanol synthesis process. Chemistry. Moscow. 1990. 265. [in Russian].
  46. Beretta A., Sun Q., Herman R.G., Klier K. Synthesis of 2-methylpropan-1-ol-methanol mixtures from H<sub>2</sub>-CO synthesis gas over double-bed Cs/Cu/ZnO/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Cs/ZnO/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1995. **24**, 2525-2526.
  47. Shen Y., Le T. T., Li R., Rimer J. D. Optimized Synthesis of ZSM-11 Catalysts using 1,8-Diaminooctane as a Structure-Directing Agent. *ChemPhysChem*. 2018, **19**, 529-538.

Надійшла до редакції 13.06.2022 р.

## Development of catalysts for the synthesis of higher hydrocarbons from carbon dioxide

Andrii I. Trypolskyi

*L.V. Pysarzhevsky Institute of Physical Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine  
Prospect Nauky, 31, Kyiv, 03028, Ukraine; atripolski@gmail.com*

The paper is devoted to the development of a catalyst for the synthesis of the higher hydrocarbons from carbon dioxide and hydrogen. The conversion of greenhouse gas CO<sub>2</sub> into value-added chemicals contributes not only to solving environmental problems, but also to obtaining valuable fuel. Catalysts that are active in the hydrogenation reaction of CO are also active in the process of CO<sub>2</sub> hydrogenation. The most active catalysts in the hydrogenation of carbon dioxide are based on transition metals, in the presence of which mainly methane and a small amount of carbon monoxide are formed. Investigation of the kinetics of hydrocarbons synthesis by hydrogenation of carbon dioxide in the presence of transition metals allowed establishing the mechanism of the process and no perspective of such catalytic systems for hydrocarbons synthesis via intermediate formation of carbon monoxide. It is established that the optimal method of synthesis of higher hydrocarbons is the indirect path, through the intermediate formation of methanol with its further dehydration. The synthesis of methanol from gas mixtures of H<sub>2</sub>, CO, and CO<sub>2</sub> with different composition in the presence of industrial catalysts takes place along the same macroscopic route, by reducing CO<sub>2</sub>, and is accompanied by a reverse water-gas shift reaction. Therefore, gas mixtures of different composition can be used as raw material for methanol production. Based on our own and literature data, the general peculiarities of the carbon dioxide hydrogenation reaction were obtained, which allowed developing a complex multifunctional catalyst for the synthesis of higher hydrocarbons from carbon dioxide and hydrogen. The proposed catalyst combines the properties of ones for the synthesis of oxygenates from carbon dioxide, and catalysts for the processes of hydrocarbons synthesis from methanol and other alcohols. The synthesis of higher hydrocarbons with a predominant content of branched hydrocarbons on the developed bifunctional catalyst was carried out and the optimal conditions for the process were determined.

**Keywords:** carbon dioxide, hydrogenation, higher hydrocarbons, bifunctional catalyst