

УДК 541.128.,66.094.187.3.,547.261

Л.Б. ШАПОВАЛОВА, Б.Т. ТУКТИН, Г.Д. ЗАКУМБАЕВА, Р.И. ЕГИЗБАЕВА

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПРИРОДНОГО ГАЗА С ДИОКСИДОМ УГЛЕРОДА НА Cu-Zn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – КАТАЛИЗАТОРАХ

(АО «Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского», г. Алматы)

*Исследован процесс взаимодействия природного газа с диоксидом углерода на биметаллических Cu–Zn-катализаторах, нанесенных на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Установлено, что при взаимодействии природного газа с диоксидом углерода на биметаллических Cu–Zn-катализаторах, образуются C<sub>1</sub>-C<sub>5+</sub>-оксигенаты. Анализ результатов исследования физико-химических, адсорбционных и катализитических свойств Cu-Zn-катализаторов позволяет сделать вывод, что активной фазой биметаллической системы является медь.*

В последние годы наблюдается резкое увеличение количества CO<sub>2</sub>, выбрасываемого в атмосферу двигателями внутреннего сгорания, промышленными предприятиями и электростанциями. Среднее увеличение содержания CO<sub>2</sub> в атмосфере Земли в результате сжигания горючих материалов составляет 0,2% в год, что весьма нежелательно с экологической точки зрения.

Использование двуокиси углерода в качестве исходного сырья для органических синтезов является одной из наиболее важных проблем современной химии. В последнее время интерес к химии CO<sub>2</sub>, запасы которого в природе практически неисчерпаемы. Интерес к химии диоксида углерода в значительной степени связан с последними достижениями металлокомплексного катализа, позволяющим активировать молекулу CO<sub>2</sub>. Имеющиеся в данной области успехи позволяют надеяться на успешное осуществление катализитических синтезов на основе CO<sub>2</sub> [1].

В связи с быстрым истощением запасов нефти важное значение приобретает разработка синтезов на основе газообразного углеводородного сырья, в частности, природного газа, основным компонентом которого является метан. На основе метана и диоксида углерода могут быть синтезированы продукты, для производства которых сейчас в качестве сырья используются углеводороды нефти, что обуславливает своевременность разработки эффективных способов получения практически важных органических соединений путем синтезов на основе природного газа и CO<sub>2</sub>, являющихся основным компонентом «парниковых газов»

Среди новых тенденций утилизации CO<sub>2</sub> особенно привлекательно прямое получение органических кислот и спиртов, в частности, метанола в результате катализитического взаимодействия диоксида углерода и метана.

Метанол является крупнотоннажным химическим продуктом. Метанол используется во многих отраслях: медицине, фармакологии, сельском хозяйстве, тонком органическом синтезе при производстве красителей и др. Кроме того, метанол является унифицированным сырьем для получения углеводородов и их кислородсодержащих производных, а также высокооктановой добавкой к бензину. Основным методом получения метанола в промышленности является конвертирование синтез-газа на Zn-Ce или Zn-Cu- катализаторах [2-5].

В данной работе представлены результаты исследования процесса взаимодействия диоксида углерода с природным газом на Cu - Zn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторах.

### Экспериментальная часть

Процесс взаимодействия природного газа (метан- 88,4%, этан -8,5%, пропан + пропилен -2,6%, изобутан + бутан – остальное) с диоксидом углерода на Cu-Zn /Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – катализаторах проводили в установке проточного типа, при варьировании температуры в пределах 473-773 К и Р= 0,1 - 0,5 МПа, соотношение CO<sub>2</sub> : природный газ =1 : 1.

Катализаторы готовили методом пропитки носителя Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> водными растворами азотнокислых солей меди и цинка с последующей обработкой в токе водорода при 773К в течение 3ч. Отношение Cu : Zn = 1 : 9 – 9 : 1.

Состав исходных и образующихся соединений анализировали на хроматографе ЛХМ-8, колонка 350·0,5 см, заполненная SEPARON -BD. Структура и состояние активных центров биметалличе-

ских Cu– Со-катализаторов, их адсорбционные характеристики по отношению к CO<sub>2</sub>, CO и H<sub>2</sub> метиловый спирт, метилбутилкетон, масляный альдегид и C<sub>5+</sub> - оксигенаты исследованы с помощью комплекса физико-химических методов: ИК-спектроскопии, электронной микроскопии и дифракции электронов [6-13].

### Результаты и их обсуждение

Из данных, представленных в таблице 1, видно, что степень превращения диоксида углерода при его взаимодействии с природным газом (ПГ) наCu - Zn (9:1)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторе при температуре 673К равна 85,5%. Рост температуры до 723К приводит к увеличению степени конверсии CO<sub>2</sub> до 98,3%. Дальнейшее повышение температуры сопровождается снижением степени конверсии – до 79,3% при T=873К.

**Таблица 1.** Взаимодействие диоксида углерода с природным газом на Cu - Zn (9:1)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторе

Темпера- тура, К	Конверсия, %		Продукты реакции, %						
	CO <sub>2</sub>	ПГ	ДМЭ	Метанол	Уксус ноэти ловый эфир	Муравьи- ная кислота	Метил Бутил кетон	Масляный альдегид	ΣC <sub>5+</sub>
673	85,5	94,0	5,8	20,4	11,5	18,1	23,9	Сл	20,1
723	98,3	95,9	0,2	12,7	6,5	Сл.	9,5	36,4	34,2
773	84,5	97,6	1,5	38,4	-	-	14,9	11,3	33,9
823	83,6	98,5	5,1	30,6	-	-	22,3	35,1	7,0
873	79,3	98,5	2,8	37,8	-	-	15,7	43,7	-

Примечание: P= 0,1 МПа, CO<sub>2</sub> : ПГ =1 : 1.

Необходимо отметить, в интервале 673-873К степень конверсии ПГ достаточно высока, мало зависит от температуры и колеблется в пределах 94,0 – 98,5%. В продуктах реакции обнаружены формальдегид, метанол, уксусноэтиловый эфир, метилбутилкетон, муравьиная кислота, масляный альдегид и C<sub>5+</sub> оксигенаты. Кроме того, в катализате присутствуют незначительные количества CO, водорода и воды.

Выявлена сложная зависимость качественного и количественного состава образующихся органических соединений от температуры проведения процесса взаимодействия диоксида углерода с природным газом на Cu - Zn (9:1)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторе. В интервале 673-873К наблюдается тенденция снижения выхода ДМЭ от 5,8% до 2,8% и метилбутилкетона от 23,9% до 15,7%, количество метанола и масляного альдегида растет от 20,4% до 37,8% и от следовых количеств до 43,7% соответственно. Содержание C<sub>5+</sub> -оксигенатов меняется от 20,2% (673К) до 34,2 – 33,9% (723-773К), при 823К их выход падает до 7,0%. При более высокой температуре C<sub>5+</sub> -оксигенаты не образуются. Еще больше ограничен температурный интервал процесса образования уксусноэтилового эфира и муравьиной кислоты. Муравьиная кислота обнаружена только при T=673К (18,1%), уксусноэтиловый эфир - при 673 и 723К – 11,5 и 6,5% соответственно.

Степень конверсии CO<sub>2</sub> и ПГ при T<sub>в</sub>=T<sub>оп</sub>=473 К на Cu-Zn(1:1)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> составляет 99,0 и 63,7% соответственно (таблица 2). Для ПГ характерна тенденция роста конверсии с повышением температуры процесса. При варьировании температуры в интервале 473-773 К конверсия ПГ меняется от 63,7,4 до 99,0%. Конверсия диоксида углерода при изменении температуры от 473К до 673К снижается от 99,0 до 45,5%, при дальнейшем росте температуры до 773К повышается до 90,0% .

В продуктах реакции CO<sub>2</sub>+ ПГ на Cu-Zn(1:1)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – катализаторе обнаружены ДМЭ, метанол, уксусноэтиловый эфир.

Качественный и количественный состав продуктов реакции существенно зависит от температуры, при которой проводится процесс. Так, с варьированием температуры от 473 до 773 содержание метилбутилкетона и C<sub>5+</sub> - оксигенатов в катализате растет от 41,8 до 56,1% и от следовых количеств до 18,9% соответственно при одновременном снижении выхода метанола, муравьиной ки-

слоты и ДМЭ от 23,2%, 6,4 %, 5,1% до следовых количеств . Выход масляного альдегида при 473 К равен 28,0%, при переходе к более высоким температурам его выход сначала падает до 19,3% (673 К) и возрастает до 25,0 при 773 К (таблица 18). Количество уксусно-этилового эфира растет от 7,0 до 10,4% при повышении температуры от 473 до 523К, снижаясь до 0,8% при 673К. При  $T \geq 723\text{K}$  уксусноэтиловый эфир не образуется.

**Таблица 2.** Взаимодействие  $\text{CO}_2$  +природный газ на Cu-Zn (1:1)/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  –катализаторе при атмосферном давлении

Условия		Конверсия, %		Продукты реакции отн., %						
$T_{\text{в}}, \text{K}$	$T_{\text{оп}}, \text{K}$	$\text{CO}_2$	ПГ	ДМЭ	Метанол	Уксусноэтиловый эфир	Муравьиная кислота	Метилбутилketон	Масляный альдегид	$\sum \text{C}_{5+}$ оксигенаты
473	473	99,0	63,7	-	23,2	7,0	-	41,8	28,0	-
523	523	99,0	52,3	5,1	18,2	10,4	6,4	31,2	28,5	-
573	573	54,6	79,6	4,0	13,6	8,8	4,0	44,0	25,6	сл.
623	623	50,1	75,6	4,8	13,5	8,8	2,1	46,5	22,0	2,3
673	673	45,5	70,0	4,8	13,1	0,8	2,2	43,8	19,3	16,0
723	723	54,5	72,9	сл.	10,1	сл.	сл.	48,8	22,0	19,1
773	773	90,0	99,0	сл.	сл.	сл.	сл.	56,1	25,0	18,9

Примечание –  $\text{CO}_2:\text{CH}_4=1:1$ ,  $V=100\text{ч}$ ,  $P=0,1 \text{ МПа}^{-1}$

Катализатор Cu– Zn (1:9)/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  мало активен в процессе взаимодействия диоксида углерода с природным газом вероятно за счет быстрого зауглероживания.

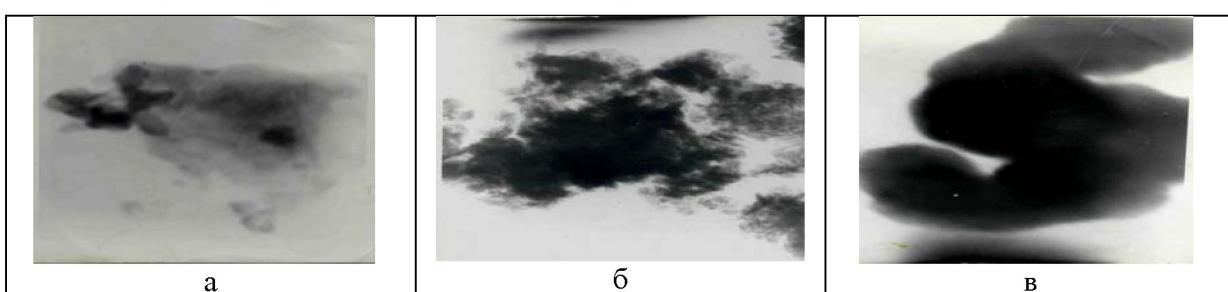
Зависимость свойств биметаллических Cu– Zn / $\text{Al}_2\text{O}_3$  – катализаторов от соотношения Cu : Zn связана с образованием поверхностных различных по структуре гетероядерных наноразмерных частиц [15].

С применением методов ИК-спектроскопии молекулы-зонда оксида углерода и электронной микроскопии исследованы структура и состояние активных центров Cu– Zn / $\text{Al}_2\text{O}_3$ - катализаторов.

В ИК- спектрах оксида углерода, хемособированного на поверхности Cu– Zn (9:1)/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , имеются п.п. 2160 и  $2105 \text{ см}^{-1}$ , относящиеся к CO, линейно адсорбированному на  $M^{n+}$ - центрах. В случае Cu– Zn (1:1)/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  катализатора, наряду с п.п. 2160 и  $2105 \text{ см}^{-1}$ , появляется п.п.  $2000 \text{ см}^{-1}$ , характерная для линейных формам CO<sub>адс</sub> на M<sup>0</sup>- центрах. Увеличение концентрации цинка в составе катализатора до 90% сопровождается смещением п.п. 2160 и  $2105 \text{ см}^{-1}$  до 2170 и  $2120 \text{ см}^{-1}$ , п.п.  $2000 \text{ см}^{-1}$  исчезает. Появляются п.п.  $2100 \text{ см}^{-1}$  (CO<sub>адс</sub> -  $M^{n+}$ - центр) и п.п.  $1900 \text{ см}^{-1}$  – мостиковая форма CO<sub>адс</sub> на M<sup>0</sup>- центрах.

Следует заметить, что согласно [6 – 8, 15] энергия связи CO<sub>адс</sub> с M<sup>0</sup>- центрами выше, чем с катионными, а мостиковые формы CO<sub>адс</sub> прочнее линейных связанны с поверхностью.

Данные ИКС согласуются с результатами, полученными при исследовании структуры и состояния активных центров Cu– Zn / $\text{Al}_2\text{O}_3$ - катализаторов методом электронной микроскопии. Установлено, что на поверхности Cu– Zn (9:1)/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  - катализатора присутствуют высокодисперсные равномерно распределенные структуры с  $d < 0,5\text{-}0,7 \text{ нм}$ , образованные более мелкими частицами, в состав которых входят двухвалентный цинк и одновалентная медь.



**Рис. 1.** Электронномикроскопические снимки Cu–ZnAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – катализаторов:  
а- Cu : Zn =9:1; б- Cu : Zn =1:1; в- Cu : Zn =1:9. Увеличение 120 000.

Подобные структуры указывают на образование высокодисперсных моно- и биметаллических кластеров–ассоциатов, в которых металлы – компоненты активной фазы могут находиться в различном валентном состоянии: как в восстановленном, так и окисленном. Кроме того, обнаружены единичные пластинчатые частицы  $\beta\text{-Zn(OH)}_2$  с  $d \approx 10,0$  нм и сложные высокодисперсные образования, идентифицированные как смесь  $\beta\text{-Zn(OH)}_2$  и  $\beta\text{-CuAlO}_2$  (рисунок 1а).

Структура Cu– Zn (1:1)/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  катализатора весьма неоднородна: характерно присутствие рыхлых агрегатов, по краю которых располагаются полупрозрачные частицы пластинчатого типа с  $d \approx 5,0\text{--}10,0$  нм, идентифицированные как  $\text{Cu}_4\text{O}_3$ . Имеются скопления ( $d \approx 100,0$  нм) небольших плотных частиц с  $d \approx 5,0$  нм, состоящих из  $\text{AlCu}_4$  и  $\text{ZnO}$ , и частицы с  $d \approx 3,0\text{--}5,0$  нм  $\beta\text{-Zn(OH)}_2$  с вкраплениями  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Кроме того, обнаружены полупрозрачные структуры с  $d \approx 5,0\text{--}7,0$  нм, образованные частицами, в состав которых входят  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{CuO}$  и  $\gamma\text{-Cu}_5\text{Zn}_8$  (рисунок 1 б).

Для Cu– Zn (1:9)/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  характерно преобладание агрегатов с  $d \approx 10,0$  нм, состоящих из более высокодисперсных частиц ( $d < 0,5$  нм), содержащих одновалентную медь в смеси с  $\text{ZnO}$ . (рисунок 1в).

С помощью методов температурно-программированной десорбции и ИК спектроскопии проведено исследование адсорбционных свойств Cu-Zn/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -катализаторов по отношению к водороду и диоксиду углерода.

В ИК-спектрах  $\text{CO}_2$ , адсорбированного на Cu-Zn (9:1)/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -катализаторе, имеются п.п. 2390,  $2305\text{cm}^{-1}$  ( $\text{CO}_{\text{адс}}$ ) и 1600,  $1480\text{ cm}^{-1}$ , относящиеся к формиатным структурам [6-8, 14]. На поверхности Cu-Zn (1:1)/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  характер адсорбции  $\text{CO}_2$  изменяется: п.п. 2390, 2305 и  $1480\text{ cm}^{-1}$  смещаются до 2370, 2330 и  $1500\text{ cm}^{-1}$  соответственно. Положение п.п.  $1600\text{cm}^{-1}$  сохраняется. Кроме того, появляются п.п. 2100 и  $1900\text{ cm}^{-1}$ , характеризующие линейную и мостиковую адсорбцию молекулы  $\text{CO}_{\text{адс}}$  на  $\text{M}^{n+}$ - и  $\text{M}_2^0$ - центрах соответственно. Это свидетельствует о диссоциации молекулы диоксида углерода на поверхности Cu-Zn (1:1)/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  по схеме:  $\text{CO}_2 \rightarrow \text{CO}_{\text{адс}} + \text{O}_{\text{адс}}$ . При адсорбции  $\text{CO}_2$  на поверхности Cu-Zn (1:9)/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  обнаружены п.п. 2360, 2310, 1600 и  $1320\text{ cm}^{-1}$ , которые смещаются в область более высоких энергий связи по сравнению с Cu-Zn (9:1)/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ . За исключением п.п.  $1600\text{cm}^{-1}$ , характерной формиатной структуре. Анализ данных ИК-спектроскопии адсорбированного  $\text{CO}_2$  показывает, что адсорбция  $\text{CO}_2$  на поверхности Cu-Zn-катализаторов протекает как по ассоциативному, так и по диссоциативному механизму. Следует отметить, что для Cu-Zn/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -катализаторов характерно присутствие п.п. в области  $3700\text{--}3000\text{cm}^{-1}$  (концевые OH-группы).

Термодесорбционные исследования показали, что водород на поверхности Cu-Zn(9:1)/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -катализатора находится в четырех формах, которым соответствует четыре максимума на ТПД-кривой: с  $T_{\text{дес}}^{\text{max}} = 523, 798, 883$ , и  $958\text{K}$ , количество десорбирующегося водорода составляет 0,027; 0,196; 0,096 и 0,105 ммоль  $\text{H}_2$ / г катализатора соответственно. Суммарное количество десорбированного водорода достигает 0,424 ммоль  $\text{H}_2$ / г катализатора.

**Таблица 3.** Температурно-программированная десорбция водорода с поверхности Cu-Zn/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -катализаторов

Соотношение Cu:Zn	Количество десорбированного водорода, ммоль $\text{H}_2$ /г катализатора					
	1	2	3	4	5	$\Sigma\text{H}_2^*$
9:1	0,027 (563K)	-	0,196 (798K)	0,096 (883K)	0,105 (958K)	0,424
1:1	0,025 (548K)	0,032 (653K)	0,129 (778K)	0,095 (828K)	0,064 (958K)	0,354
1:9	0,052 (513K)	-	0,107 (773K)	0,079 (858K)	0,075 (964K)	0,313

\*Суммарное количество десорбируемого водорода

Снижение концентрации меди до 50% в составе катализатора существенно влияет на его адсорбционные характеристики по отношению к водороду. На термодесорбционной кривой Cu-Zn(1:1)/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  имеется пять участков, соответствующих десорбции различных форм водорода с максимумами десорбции при 548, 653, 778, 828, 958 K, их количество составляет 0,025; 0,032; 0,129; 0,095; 0,064 ммоль  $\text{H}_2$ / г катализатора соответственно. Суммарное количество десорбированного водорода равно 0,354 ммоль  $\text{H}_2$ / г катализатора.

Уменьшение концентрации меди в составе катализатора до 10% сопровождается снижением суммарного количества десорбирующегося водорода до 0,313 ммоль Н<sub>2</sub>/г катализатора. Спектр хемосорбции водорода меняется. На ТПД-кривой присутствуют максимумы с Т<sub>дес.</sub>, равной 513К (0,052 ммоль Н<sub>2</sub> /г), 773К (0,107ммоль Н<sub>2</sub> /г ), 858К (0,079ммоль Н<sub>2</sub> / г) и 964К (0,075 ммоль / г). Суммарное количество десорбированного водорода равно 0,313 ммоль Н<sub>2</sub> / г катализатора. Сравнение количества десорбированного водорода с составом биметаллических катализаторов показывает, что водород активируется на Сu-центрах, количество которых уменьшается по мере снижения содержания меди.

Следует обратить внимание, что с увеличением концентрации цинка в составе Cu-Zn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> от 10,0 до 90,0% наблюдается снижение энергии связи водорода с активными центрами катализаторов, об этом свидетельствует смещение температуры максимумов десорбции в область более низких температур.

Таким образом, увеличение концентрации цинка в составе катализатора до 50,0% сопровождается появлением центров, способных достаточно прочно удерживать, образующиеся при адсорбции одноуглеродных молекул фрагменты, что приводит к преимущественному образованию С<sub>4</sub>-С<sub>5+</sub>-оксигенатов, а при концентрации цинка (90,0%) снижает его активность за счет зауглероживания поверхности.

Анализируя результаты исследования физико-химических, адсорбционных и катализических свойств Cu-Zn - катализаторов можно сделать вывод, что активной фазой биметаллической системы является медь. Цинк участвует в образовании высокодисперсных кластерных структур, включающих медь, генерируя новые активные центры реакции.

Изучено взаимодействие диоксида углерода с природным газом на Cu-Zn(1:1)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при давлении рабочей смеси 0,5 МПа и варьировании температуры опыта и восстановлении катализатора в интервале 523-773К (таблица 4). Установлено, что при повышении температуры опыта от 523 до 773К (Тв=773К) конверсия CO<sub>2</sub> возрастает от 81,9 до 86,1%, а ПГ колеблется в пределах 84,4-87,2%. В продуктах реакции CO<sub>2</sub>+природный газ на Cu-Zn (1:1)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> обнаружены ДМЭ, метанол, уксусноэтиловый эфир, муравьиная кислота, метилбутилкетон, С<sub>5+</sub>-оксигенаты. При Топ =523 (Тв=773К) в катализате находится 12,4% ДМЭ; 68,4% метанола; 7,4% уксусноэтилового эфира; 8,8% метилбутилкетона; 2,3% С<sub>5+</sub>- оксигенатов, незначительное количество муравьиной кислоты (0,4%). При повышении Топ до 773К наблюдается тенденция снижения выхода метанола (59,0%), уксусноэтилового эфира (5,8%), растет выход ДМЭ (16,9%) и С<sub>5+</sub>-оксигенатов (9,6%). Количество метилбутилкетона максимально при Топ = 623-723К – 16,5-12,6%.

**Таблица 4.** Взаимодействие CO<sub>2</sub>+ природный газ на Cu-Zn(1:1)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторе

Температура, К	Конверсия, %			Продукты реакции, отн.%					
	Тв	Топ	CO <sub>2</sub>	ПГ	ДМЭ	Метанол	Уксусно-этиловый эфир	Муравьиная кислота	Метилбутилкетон
773	523	81,9	86,9	12,4	68,4	7,4	0,4	8,8	2,3
773	573	70,5	87,2	10,2	71,6	7,5	0,4	8,2	1,9
773	623	81,0	84,0	15,5	61,2	3,9	0,2	16,5	2,3
773	673	68,0	86,3	19,6	59,4	4,2	0,1	12,6	3,9
773	723	80,6	84,4	13,2	64,3	7,6	0,1	12,3	2,3
773	773	86,1	85,9	16,9	59,0	5,8	0,1	8,4	9,6
773	623	81,0	84,0	15,5	61,2	3,9	0,2	16,5	2,3
723	623	75,6	87,4	19,4	63,1	5,4	0,7	5,0	6,0
723	623	88,2	86,5	18,1	59,6	6,0	0,5	11,0	4,5
623	623	80,6	85,9	18,8	61,8	4,8	0,6	11,3	2,4

CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> = 1:1, v=100ч<sup>-1</sup>, P=0,5МПа

При изменении температуры восстановления катализатора от 623 до 673К (Топ =623К) конверсия CO<sub>2</sub> меняется от 80,6 до 88,2%, при росте Тв- до 773К- снижается до 81,0%. Конверсия ПГ достигает максимального значения при Тв=723К и составляет 87,4%.

При  $T_{\text{в}} = \text{Топ} = 623$  К в продуктах реакции преобладает метанол (61,8%), кроме того присутствуют ДМЭ (18,8%), уксусноэтиловый эфир (4,8%), метилбутилкетон (11,3%),  $C_{5+}$ -оксигенаты (2,4%) и муравьиная кислота (0,6%). При повышении температуры восстановления катализатора до 673К ( $\text{Топ} = 623$ К) выход продуктов несколько меняется: ДМЭ -19,4%, метанол -63,1%, уксусноэтиловый эфир -5,4%, метилбутилкетон -5,0%,  $C_{5+}$ -оксигенаты -6,0%, муравьиная кислота -0,8%. Повышение температуры восстановления катализатора Cu-Zn (1:1)/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  до 773К сопровождается снижением выхода ДМЭ до 15,7%, метанола до 61,2%, уксусноэтилового эфира до 3,9% и  $C_{5+}$ -оксигенатов до 2,3%. В этих условиях выход метилбутилкетона увеличивается до 16,5%.

Сравнение данных, приведенных в таблицах 2 и 4, показывает, что повышение давления оказывает положительное влияние на выход ДМЭ и метанола, особенно при низких температурах .

Таким образом, при варьировании состава катализатора, давления, температуры опыта, температуры определены оптимальные условия получения различных по качественному и количественному составу смесей оксигенатов  $C_1 - C_{4+}$ . Индивидуальные кислородсодержащие соединения, входящие в состав полученных  $C_1 - C_{4+}$  – смесей, используются в тонком органическом синтезе, нефтехимических процессах и других отраслях. Кроме того, смеси оксигенатов  $C_1 - C_{4+}$  представляют самостоятельный интерес в качестве высокооктановой добавки к моторному топливу.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Лапидус А.Л., Ян Бин Юн. Органические синтезы на основе  $\text{CO}_2$  / Успехи химии. -1981.-V.50.-№ 1.- P.111-136.
2. Lachowska M., Skrzyniak J. Ga, Mn and Mg promoted copper/zinc/zirconia-catalysts for hydrogenation of carbon dioxide to methanol // Stud. Surf. Sci. and Catal. -2004. -Vol.114. -P.173-176.
3. Sahibzada M., Metcalf I.S., Chadwick D. Methanol synthesis from CO/ $\text{CO}_2/\text{H}_2$  over Cu/ZnO/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  at differential and finite conversions // J. Catal. -1998. -Vol.174, №2. -P.111-118.
4. Пат. 5495 Белоруссия. Способ получения метанола / Сосна М.Е., Лукапевич О.Н., Юрша И.А., Пассиков П.В.; опубл. 30.09.03.
5. Bardet R., Thivolle-Cozat J., Trambouze Y. Methanolation des oxydes de carbone sur des catalyseurs Cu-Zn, a la pression atmosphérique // J. chim. phys. et phys.- chim. biol. -1981. -Vol.78, №2. -P.135-137.
6. Паукштис Е.А. Инфракрасная спектроскопия в гетерогенном кислотно-основном катализе. -Наука СО РАН, 1992. -253с.
7. Давыдов А.А. ИК-спектроскопии в химии поверхностных оксидов. – Новосибирск.: Наука, 1988. -245с
8. Лохов Ю.А., Давыдов А.А. Влияние состояния центров адсорбции на частоту валентного колебания адсорбированного оксида углерода // Кинетика и катализ. -1980. -T.21, №6. -C.1523-1529.
9. Миркин Л.И. Рентгеноструктурный анализ.–М.: Наука, 1976.– 326с.
10. Лукьянович В.М. Электронная микроскопия в физико-химических исследованиях. –М.: Наука, 1960. -290с.
11. Шиммель Г. Методика электронной микроскопии.–М.: Мир, 1972. -229 с.
12. Пилиякевич А.Н. Просвечивающая электронная микроскопия. Киев: Наукова думка. 1975. 219с.
13. Кох И.Г., Воздвиженский В.Ф., Бабенкова Л.В. ИК – спектроскопические и термодесорбционные исследования состояния водорода на образцах Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  // Ж. физ. химии, 1989, № 4, с.978-984.
14. Шаповалова Л.Б., Туктин Б.Т., Султамуратова З.Б., Егизбаева Р.И., Закумбаева Г.Д. Гидрирование диоксида углерода на медь-цинковых катализаторах, нанесенных на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ // Известия НАН РК. Сер. хим. -2008.- с.3-7
15. Закумбаева Г.Д., Шаповалова Л.Б Катализическая переработка синтез-газа, Алматы, 2000, 249с.

Шаповалова Л.Б., Туктин Б.Т., Закумбаева Г.Д., Егизбаева Р.И.

#### ТАБИҒИ ГАЗДЫҢ КӨМІРТЕК ҚОСТОТЫҒЫМЕН $\text{Cu-Zn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ КАТАЛИЗАТОРЫНДА ӘРЕКЕТТЕСУІ

Табиғи газдың көміртек қостотығымен  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -ке отырғызылған биметалды Cu-Zn катализаторында әрекеттесу процесі зерттелді. Табиғи газдың көміртегі қостотығымен биметалды Cu-Zn катализаторы қатысындағы өзара әрекеттесуі нәтижесінде  $C_1-C_{5+}$  – оксигенаттары түзілетіндігі анықталды. Cu-Zn катализаторының каталитикалық, адсорбциялық және физика-химиялық қасиеттерін зерттегендегі талдау нәтижесі биметалды жүйенің белсенді фазасы мыс болып табылады деп қорытынды жасауға мүмкіндік береді.

Shapovalova L.B., Tuktin B.T., Zakumbaeva G.D., Egizbaeva R.I.

#### INTERACTION OF NATURAL GAS WITH CARBON DIOXIDE ON $\text{Cu-Zn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ - CATALYSTS

The process of interaction of natural gas with carbon dioxide on the bimetallic Cu-Zn-catalysts put on  $\text{Al}_2\text{O}_3$  was researched. It was found that at interaction of natural gas with carbon dioxide on the bimetallic Cu-Zn-catalysts  $C_1-C_{5+}$ - oxygenates were formed.

The analysis of the results of research of physical and chemical, adsorptive and catalytic properties of Cu-Zn - catalysts allows to draw a conclusion, that an active phase of bimetallic system is copper.