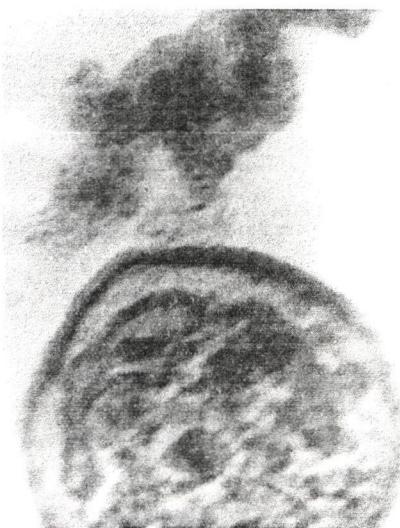
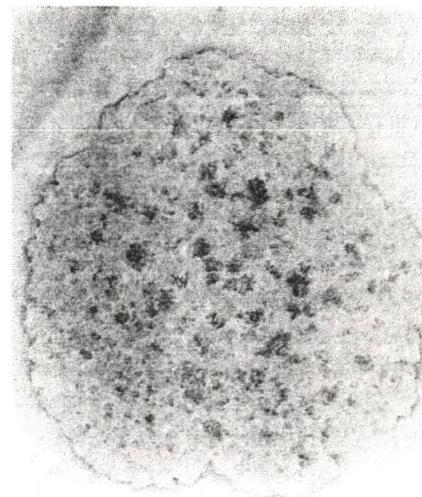


*a**b*

Электронно-микроскопические снимки Cu–РЗЭ(1:1)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-катализатора:  
а – поверхностный ассоциат, б – каплеобразная структура

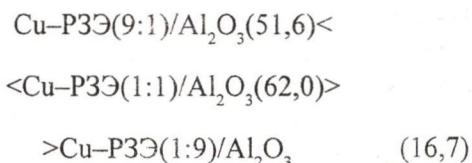
из высокодисперсных упорядоченно расположенных частиц ( $\approx 2,5\text{--}5,0$  нм). Эти структуры (рис., б) идентифицированы как оксиды РЗЭ с вкраплениями соединения Al<sub>6</sub>Cu<sub>6</sub>РЗЭ<sub>6</sub>. Имеются отдельные ассоциаты Cu<sub>2</sub>O с  $d \approx 40,0$  нм, состоящие из более дисперсных частиц ( $d \approx 3,0\text{--}5,0$  нм).

На поверхности Cu–РЗЭ(1:9)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> превалируют частицы оксида РЗЭ с  $d \approx 2,0\text{--}4,0$  нм. Имеются также структуры, в состав которых входят РЗЭ и медь в различном валентном состоянии (РЗЭ<sup>n+</sup>–Cu<sup>n+</sup>). Их размер колеблется в пределах 5,0–10,0 нм.

Данные электронной микроскопии находятся в хорошем согласии с ИК-спектроскопическими исследованиями структуры и состояния поверхности Cu–РЗЭ/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-катализаторов с помощью молекулы-зонда CO. Показано, что на поверхности в интервале 303–673К преобладают окисленные формы металлов. Например, при 303К в ИК-спектрах CO<sub>адс</sub> на Cu–РЗЭ(1:1)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> имеются интенсивные п.п. 2190, 2120 и более слабые п.п. 2040, 2000 см<sup>-1</sup>. В соответствии с [6] п.п. 2190 и 2120 см<sup>-1</sup> относятся к CO, линейно адсорбированному на M<sup>n+</sup>-центрах, а п.п. 2040 и 2000 см<sup>-1</sup> к CO<sub>адс</sub> на M<sup>0</sup>-центрах. После восстановления водородом при 473К и последующей обработки катализатора оксидом углерода в ИК-спектре появляются интенсивная п.п. 2160 см<sup>-1</sup> (M<sup>n+</sup>CO) и очень слабая п.п. 2090 см<sup>-1</sup> (M<sup>0</sup>CO). Повышение температуры адсорбции CO приводит к исчезновению п.п., относящихся к CO<sub>адс</sub> на M<sup>0</sup>-центрах. В ИК-спектрах обнару-

жены п.п. 2190, 2180, 2110 см<sup>-1</sup>, характерные для M<sup>n+</sup>CO.

Установлено, что изменение соотношения компонентов активной фазы катализатора заметно влияет на степень конверсии CO<sub>2</sub>. В равных условиях (T<sub>в</sub> = 723К, T<sub>оп</sub> = 623К) при снижении содержания меди в составе активной фазы катализатора от 90 до 10% степень конверсии CO<sub>2</sub>(%) меняется в ряду:



В ИК-спектрах, полученных при адсорбции смеси CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub> на Cu–РЗЭ/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-катализаторах при 303–573К, обнаружены п.п. 2390–2320 см<sup>-1</sup> (CO<sub>2адс</sub>), 2130 см<sup>-1</sup> (M<sup>n+</sup>CO) и 1600–1250 см<sup>-1</sup> (формиатные структуры).

Основным продуктом, образующимся при гидрировании диоксида углерода на Cu–РЗЭ/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-катализаторах, является метанол. Кроме того, в катализате присутствуют этанол, диметиловый эфир, CO. Максимальный выход метанола (92,0%) наблюдается на Cu–РЗЭ(1:1)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-катализаторе, тогда как на катализаторах, содержащих в активной фазе 90 и 10 % Cu, выход CH<sub>3</sub>OH составляет 53,7 и 52,5% соответственно.

Необходимо отметить, что зауглероживание поверхности Cu–РЗЭ/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при гидрогенизации диоксида углерода не наблюдается

На примере Cu–РЗЭ(1:1)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> исследовано влияние условий проведения процесса на степень конверсии CO<sub>2</sub> и выход метанола. При 523К степень превращения CO<sub>2</sub> равна 23,8% (табл.). В продуктах реакции содержатся диметиловый эфир (2,4%), метанол (84,0%) и этанол (13,6%). Повышение Тв=Топ до 623К сопровождается снижением конверсии CO<sub>2</sub> до 10,9%. Количество метанола практически не меняется – 84,2%, однако растет выход диметилового эфира (ДМЕ) до 10,6%, при одновременном снижении доли этанола до 5,2%. Дальнейший рост температуры реакции до 773К приводит к увеличению конверсии CO<sub>2</sub> до 21,1%. В этих условиях выход метанола равен 62,0%, этанола-35,1%, диметилового эфира-2,9%.

#### Гидрирование CO<sub>2</sub> на Cu–РЗЭ(1:1)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-катализаторе

Условия	Конверсия	Продукты реакции, отн. %		
		ДМЭ	метанол	этанол
Тв, К	Топ, К	CO <sub>2</sub> , %		
523	523	23,8	2,4	84,0
573	573	18,2	3,2	82,1
623	623	10,9	10,6	84,2
673	673	18,3	4,8	90,8
723	723	15,6	16,1	30,5
773	773	21,1	2,9	62,0
673	523	18,6	2,9	89,5
673	573	31,7	2,1	90,7
673	623	19,3	4,3	89,9
573	623	27,3	3,1	92,8
723	623	62,0	4,7	92,9
773	623	22,4	2,7	84,9
				12,4

С ростом температуры процесса от 523 до 573К (Тв = 673К) степень конверсии CO<sub>2</sub> увеличивается от 18,6 до 31,7%, но затем она снижается до 18,3% (Тв = 673К). Необходимо отметить, что изменение температуры реакции от 523 до 673К (Тв = 673К) практически не влияет на выход метанола 89,5–92,9%, тогда как выход этанола снижается от 7,6 до 4,4%, а диметилового эфира незначительно растет от 2,9 до 4,8%.

При изучении влияние температуры восстановления Cu–РЗЭ(1:1)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатора (Топ = = 623К) на процесс гидрогенизации CO<sub>2</sub> выявлено, что с увеличением Тв от 673 до 773 степень конверсии CO<sub>2</sub> возрастает от 19,3% при Тв = 673К до 62,0% (723К), а затем снижается до 22,4% (773К). Симбатно степени конверсии CO<sub>2</sub> изменяется выход метанола: максимальное количество CH<sub>3</sub>OH образуется при Тв = 723К (Топ = 623К) и

достигает 92,0%. При повышении Тв от 673 до 773К выход этанола растет от 5,8 до 12,4%, а диметилового эфира снижается от 4,3 до 2,3%.

Из анализа жидких продуктов реакции гидрирования CO<sub>2</sub> следует, что во всех случаях образуются C<sub>1</sub>–C<sub>2</sub>-спирты и диметиловый эфир, которые обладают высокими октановыми числами (О.ч. = ≥120) и используются как присадки (10%) к бензину. Наряду с этим смесь кислородсодержащих веществ является экологически чистым топливом для создаваемых автомобилей нового поколения.

**Заключение.** Из полученных результатов следует, что введение РЗЭ в состав катализатора способствует диспергации частиц на поверхности биметаллических катализаторов и оптимальному стационарному соотношению M<sup>0</sup>/M<sup>n+</sup>-состояний наиболее благоприятного для активации CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>.

Образование в структуре катализатора наноразмерных гомо- и гетероядерных кластеров препятствует глубокому крекингу CO<sub>2</sub> с образованием C<sub>акт</sub>-частиц, резко снижая процесс зауглероживания. Активация CO<sub>2</sub> протекает в основном по направлению: CO<sub>2</sub> → CO<sub>акт</sub> + O<sub>акт</sub> или по ассоциативному механизму с образованием [COO]<sub>акт</sub>.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Миркин Л.И. Рентгеноструктурный анализ. М.: Наука, 1976. 326 с.
2. Лукьянович В.М. Электронная микроскопия в физико-химических исследованиях. М.: Наука, 1960. 290 с.
3. Шиммель Г. Методика электронной микроскопии. М.: Мир, 1972. 229 с.
4. Пильникевич А.Н. Просвечивающая электронная микроскопия. Киев: Наукова думка, 1975. 219 с.
5. Кох И.Г., Воздвиженский В.Ф., Бабенкова Л.В. ИК-спектроскопические и термодесорбционные исследования состояния водорода на образцах Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // Ж. физ. химии. 1989. № 4. С. 978-984.
6. Лохов Ю.А., Давыдов А.А. Влияние состояния центров адсорбции на частоту валентного колебания адсорбированного оксида углерода // Кинетика и катализ. 1980. Т. 21, № 6. С. 1523-1529.

#### Резюме

Наноқұрылымды биметалдық Cu–РЗЭ/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-катализаторында көміртегі қос totығын гидрогенизациялау процесі зерттелген. Cu–РЗЭ/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-катализаторында көміртегі қос totығын гидрлеу кезінде түзілетін негізгі өнім – метанол екендігі анықталған. РЗЭ енгізу биметалдық Cu–РЗЭ/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-катализаторы бетінде бөлшектердің уақталуына және CO<sub>2</sub> және H<sub>2</sub> активителү үшін қолайлы M<sup>0</sup>/M<sup>n+</sup>-қуйінің катынасын ұстаяға мүмкіндік

жасайды.  $\text{CO}_2$  активтелу процесі негізінен  $\text{CO}_2 \rightarrow \text{CO}_{\text{акт}} + \text{O}_{\text{акт}}$  бағытында немесе  $[\text{COO}]_{\text{акт}}$  түзілуімен ассоциативті мембраналық механизм бойынша жүреді.

### Summary

The  $\text{CO}_2$  hydrogenation was investigated in the presence of the nanostructure bimetallic  $\text{Cu}-\text{M}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -catalysts (M is lanthanum group metal). The methanol is the basic product of

$\text{CO}_2$  hydrogenation. The carbon dioxide conversion and yield of methanol depend on the metal ratio, temperature of their reduction, and experiment temperature. On a base of IR-study and catalytic data, the mechanism of  $\text{CO}_2$  activation has been suggested.

Институт органического  
катализа и электрохимии  
им. Д. В. Сокольского

Поступила 22.05.07г.