

## ПОЛУЧЕНИЕ СО И CH<sub>4</sub> ПО РЕАКЦИИ ГИДРИРОВАНИЯ СО<sub>2</sub> В УСЛОВИЯХ КАТАЛИЗА В НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЕ

© 2024 г. О. В. Голубев\*, А. Л. Максимов

Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН,

Москва, 119991 Россия

\*E-mail: golubev@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 22 октября 2024 г.

После доработки 24 декабря 2024 г.

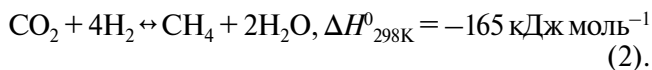
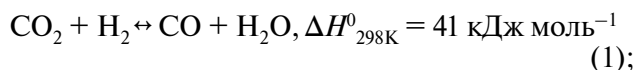
Принята в печать 26 декабря 2024 г.

Исследован процесс гидрирования СО<sub>2</sub> в плазме барьерного разряда с использованием катализаторов на основе микро- и мезопористых материалов. Катализаторы синтезированы методом пропитки носителей, содержащих цеолиты типов MFI и MTW, а также мезопористый материал SBA-15. Полученные катализаторы исследованы физико-химическими методами анализа (низкотемпературная адсорбция–десорбция N<sub>2</sub>, термопрограммированная десорбция NH<sub>3</sub>, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, рентгенофазовый анализ). Установлено, что повышение селективности по CH<sub>4</sub> (до 87%) достигается в присутствии цеолитсодержащих катализаторов с низкой кислотностью. В присутствии катализаторов, содержащих мезопористый материал SBA-15, повышаются конверсия СО<sub>2</sub> (с 24 до 33%) и выход СО, однако реакция метанирования СО<sub>2</sub> не протекает (селективность по CH<sub>4</sub> составляет < 2.5%).

**Ключевые слова:** гидрирование СО<sub>2</sub>, катализ в плазме, цеолитсодержащие катализаторы, барьерный разряд

**DOI:** 10.31857/S0028242124060065, **EDN:** MFFIMF

Переработка диоксида углерода с целью получения ценного химического сырья — перспективный способ смягчения последствий изменения климата и сокращения выбросов парниковых газов. Привлекательным способом превращения СО<sub>2</sub> является его гидрирование по реакции, в результате которого могут образовываться как СО, так и CH<sub>4</sub>:



Получение CH<sub>4</sub> путем гидрирования СО<sub>2</sub> по реакции (2) носит название реакции Сабатье [1]. Данная реакция может протекать при относительно невысоких температурах (25–400°С), однако при низкой температуре существуют кинетические ограничения, препятствующие промышленному применению данной реакции [2].

Для преодоления кинетического барьера повышают температуру процесса и используют катализаторы, содержащие, преимущественно переходные металлы (Ni, Fe, Co, Ru, Rh, Pt, Pd, W, Mo), нанесенные на различные оксидные носители (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, SiC, ZrO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>) [3]. Основным недостатком термокаталитического процесса гидрирования СО<sub>2</sub> является дезактивация катализатора, которая может быть вызвана, среди прочих факторов, спеканием активных частиц катализатора и отложением кокса на его поверхности, что приводит к необходимости поиска альтернативных подходов к активации смеси СО<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> [2]. Среди таких подходов выделяют фотокаталитический [4], электрохимический [5], биокаталитический [6], а также плазменно-каталитический.

Метод катализа в плазме сочетает преимущества плазменной технологии и традиционного катализа, что приводит к повышению селективности процесса и его эффективности.

Плазма — ионизированный газ, в котором содержатся электроны, ионы и нейтральные частицы. Применительно к конверсии  $\text{CO}_2$  плазменная активация позволяет преодолеть термодинамические ограничения и способствует разрыву связей C—O в молекуле при значительно более низких температурах и при атмосферном давлении. В то же время использование катализаторов способствует преодолению кинетического барьера и позволяет регулировать селективность по продуктам. Как и в традиционном термокаталитическом процессе гидрирования  $\text{CO}_2$ , используют катализаторы, содержащие в составе Ni [7–14], Co [15–17], Pt [18] и Cu [19]. Как сообщается, Ni-катализаторы проявляют высокую активность в гидрировании  $\text{CO}_2$  до  $\text{CH}_4$ , в то время как Cu-содержащие катализаторы могут использоваться для селективного гидрирования  $\text{CO}_2$  до метанола или других оксигенатов [20, 21]. Известно также, что введение оксида церия повышает степень адсорбции  $\text{CO}_2$  на поверхности катализатора, что способствует повышению конверсии  $\text{CO}_2$ . В качестве носителей катализаторов обычно применяют пористые материалы, причем в зависимости от размера пор взаимодействие частиц плазмы с катализатором может различаться. Показано, что в ряде случаев использование мезопористых катализаторов может повышать эффективность гидрирования  $\text{CO}_2$  [9]. Подбор носителя и активной фазы катализатора значительно влияет на селективность и эффективность процесса гидрирования  $\text{CO}_2$ .

В данной работе синтезированы и исследованы катализаторы на основе микропористых (цеолиты MFI и MTW) и мезопористых (материал SBA-15) носителей с нанесенными металлами: Co, Ni, Ce, Mg. Выбор цеолитов MTW и MFI был обусловлен различием их структурных, пористых и кислотных характеристик, что может приводить к различным путям взаимодействия молекул  $\text{CO}_2$  с поверхностью катализатора. Насколько известно из литературных данных, исследования цеолита типа MTW в процессе плазменно-каталитического гидрирования  $\text{CO}_2$  не проводилось. В работе также исследованы катализаторы на основе мезопористого материала SBA-15 (который является широкопористым аналогом структурированных цеолитов) для выявления зависимости ключевых показателей процесса от размера пор носителя.

Цель работы — исследование эффективности процесса каталитического гидрирования  $\text{CO}_2$  в плазме барьерного разряда и выявление закономерностей распределения продуктов реакции в зависимости от типа используемого носителя и наносимых металлов.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Синтез катализаторов

Для получения катализаторов были использованы следующие материалы и реагенты: цеолиты типа MFI (не менее 90%, ПАО “НЗХК”) и MTW (синтезирован по методике [22]), мезопористый материал SBA-15 (синтезирован по методике [23]), бёмит марки Pural SB ( $\text{AlO}(\text{OH})$ , 99%, Sasol),  $\text{HNO}_3$  (65 мас.%, ООО “НеваРеактив”), никель азотнокислый шестиводный (ч.д.а., АО “Вектон”), кобальт уксуснокислый четырехводный (ч., АО “Вектон”), магний азотнокислый шестиводный (ч.д.а., АО “Ленреактив”), церий(III) азотнокислый шестиводный (х.ч., ООО “Центр технологий “Лантан”).

Гранулированный носитель получали следующим образом: порцию цеолита или мезопористого материала смешивали с порцией порошка бемита, тщательно перетирали в ступке, затем пептизировали смесь 0.1 М  $\text{HNO}_3$  до образования пластичной массы. После этого смесь экструдировали через фильеру диаметром 1.5 мм. Полученные экструдаты высушивали на воздухе при комнатной температуре и дробили на гранулы размером 0.8–1.5 мм. Гранулы высушивали в сушильном шкафу при 60, 80 и 110°C по 2 ч, после чего прокаливали в муфельной печи при 550°C (подъем температуры 6 ч, выдержка 4 ч).

Приготовление катализаторов осуществляли методом пропитки по влагоемкости. Для этого расчетное количество соли металла растворяли в дистиллированной воде. Пропиточный раствор прибавляли к носителю небольшими порциями при перемешивании. После полного поглощения раствора в порах носителя гранулы просушивали при температуре 60, 80 и 110°C, после чего прокаливали в атмосфере воздуха при температуре 400°C (подъем 4 ч, выдержка 4 ч). Непосредственно перед проведением плазменно-каталитических экспериментов катализаторы восстанавливали в токе  $\text{H}_2$  в трубчатой печи при температуре 450°C в течение 2 ч.

### Физико-химический анализ катализаторов

Текстурные характеристики ( $S_{\text{БЭТ}}$ ,  $V_{\text{пор}}$ ,  $d_{\text{пор}}$ ) полученных образцов определяли методом низкотемпературной адсорбции N<sub>2</sub> на приборе Belsorp miniX (Microtrac MRB, Япония). Перед анализом образец дегазировали при  $T = 250^\circ\text{C}$  и  $P = 10$  Па в течение 24 ч. Для расчета площади поверхности применяли теорию Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) в диапазоне относительных давлений  $(P/P_0) = 0.05\text{--}0.20$ . Общий объем пор рассчитывали по количеству адсорбированного N<sub>2</sub> при  $P/P_0 = 0.95$ . Для определения диаметра пор по ветви десорбции применяли метод Барретта–Джойнера–Халенды. Рентгенограммы образцов регистрировали в диапазоне  $2\theta = 10^\circ\text{--}90^\circ$  с помощью дифрактометра Tongda (Китай) TD-3700 (CuK $_{\alpha}$ -излучение). Идентификацию дифрактограмм проводили по базе данных PDF-2 ICDD. Регистрацию рентгеновских фотоэлектронных спектров (РФЭС) проводили на электронном спектрометре “PREVAC EA15” (Польша). В качестве источника первичного излучения использовали AlK $_{\alpha}$  ( $h\nu = 1486.74$  эВ, 150 Вт). Деконволюцию пиков проводили с помощью программы PeakFit с вычитанием фона Ширли и последующей подгонкой к функциям Фойгта. Содержание элементов (Ni, Co, Se и Mg) определяли методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии на приборе ARL Perform’x Sequential XFR (Швейцария), оснащенный рентгеновской трубкой мощностью 2500 Вт. Кислотные свойства катализаторов оценивали методом NH<sub>3</sub>-температурной программированной десорбции (NH<sub>3</sub>-ТПД) на оборудовании УСГА-101 (ООО “Унисит”, Россия). Образец массой 0.15–0.2 г нагревали в токе He (марка А, ООО “Московский газоперерабатывающий завод”) при температуре 512 $^\circ\text{C}$  на протяжении 40 мин для удаления

с поверхности адсорбированных молекул H<sub>2</sub>O и O<sub>2</sub>. После этого образцы были насыщены газовой смесью на основе NH<sub>3</sub> (5% NH<sub>3</sub>, 95% He, ООО “НИИ КМ”) при температуре 60 $^\circ\text{C}$  на протяжении 24 мин. Анализ проводили в токе He в температурном интервале 100–600 $^\circ\text{C}$  при нагреве со скоростью 7 $^\circ\text{C}/\text{мин}$ . Десорбированный NH<sub>3</sub> определяли при помощи детектора по теплопроводности.

### Плазменно-каталитические эксперименты

Исследование активности полученных образцов проводили с использованием лабораторной плазменно-каталитической установки (рис. 1).

Установка состояла из блока ввода газов (газовых баллонов, из которых газ поступал на регулятор расхода газа), реактора с высоковольтным источником питания, и блока измерительных приборов. В качестве реактора использовалась кварцевая трубка диаметром 16 мм, толщиной стенок 2 мм и длиной 160 мм. Высоковольтным и заземляющим электродом служили стальная сетка из нержавеющей стали и стальной стержень ( $d = 8$  мм) с винтовой нарезкой соответственно. Газы из баллонов подавались в реактор с соотношением: 8 об.% CO<sub>2</sub>–32 об.% H<sub>2</sub>–60 об.% Ar с помощью регуляторов РРГ-20 (ООО “Элточ-прибор”, Россия). Скорость подачи газовой смеси составляла 74 мл/мин. Отношение газа (CO<sub>2</sub>) к катализатору составляло 0.355 Нл/(ч·г(кат.)). Катализатор массой 1 г помещали в область между электродами и фиксировали минеральной ватой. Высоковольтный источник питания генерировал синусоидальный сигнал с напряжением ~4 кВ и частотой 23 кГц. Регистрацию электрических сигналов (тока и напряжения) осуществляли с помощью осциллографа Tektronix TDS2012B (США).

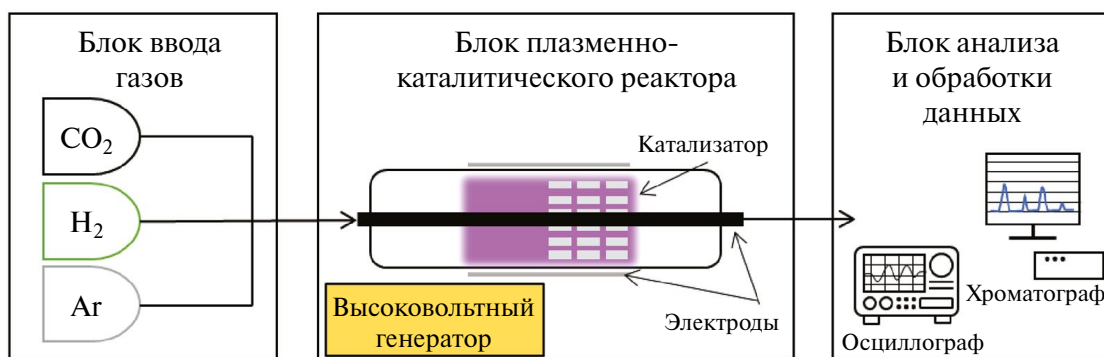


Рис. 1. Схема плазменно-каталитической установки.

По площади фигур Лиссажу рассчитывали поглощенную мощность плазмы по следующему уравнению:

$$P = fW = fC_n A, \quad (1)$$

где  $C_n$  — емкость конденсатора, подключенного последовательно с реактором,  $f$  — частота приложенного напряжения,  $A$  — площадь фигуры Лиссажу.

Газообразные продукты реакции ( $\text{CO}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ) вместе с исходной смесью ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ ) анализировали на газовом хроматографе ПИА (ООО “НПФ “МЭМС”, Россия) с детектором по теплопроводности. Хроматограф был оснащен колонкой с адсорбентом Hayesep N длиной 2 м (для определения  $\text{CO}_2$ ) и колонкой с молекулярными ситами 13 Å длиной 2 м (для определения  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}$ ). Содержание Ag в газовой смеси не определяли, поскольку при проведении газохроматографического анализа он смешивался с Ag, который выступал в качестве газа-носителя в хроматографе. Конверсию  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2$  рассчитывали как:

$$X(\text{газа})(\%) = \frac{v(\text{газа})_{\text{на входе}} - v(\text{газа})_{\text{на выходе}}}{v(\text{газа})_{\text{на входе}}} \times 100\%, \quad (2)$$

где  $v(\text{газа})_{\text{на входе}}$  — количество  $\text{CO}_2$  ( $\text{H}_2$ ), поданного в реактор,  $v(\text{газа})_{\text{на выходе}}$  — количество  $\text{CO}_2$  ( $\text{H}_2$ ) в выходящем потоке.

Селективность по продуктам ( $\text{CO}$  или  $\text{CH}_4$ ) рассчитывали как:

$$S(\text{продукта})(\%) = \frac{v(\text{продукта})_{\text{на выходе}}}{v(\text{CO}_2)_{\text{на входе}} - v(\text{CO}_2)_{\text{на выходе}}} \times 100\%. \quad (3)$$

Выход продукта ( $\text{CO}$  или  $\text{CH}_4$ ) реакции рассчитывали как:

$$Y(\text{продукта})(\%) = \frac{v(\text{продукта})_{\text{на выходе}}}{v(\text{CO}_2)_{\text{на входе}}} \times 100\%. \quad (4)$$

Энергетическая эффективность процесса  $\eta$  рассчитывали как:

$$\eta \left( \frac{\text{ммоль}}{\text{кДж}} \right) = \frac{X(\text{CO}_2)}{P} \times \frac{1000}{60}, \quad (5)$$

где  $X(\text{CO}_2)$  — конверсия  $\text{CO}_2$ ,  $P$  — приложенная мощность.

Оптический спектр барьерного разряда регистрировали с использованием спектрометра AvaSpec-3628 (Avantes B.V., Нидерланды) (диапазон длин волн 172–744 нм), спектральное разрешение 1 нм. Обработку спектров проводили с использованием программного обеспечения “Specair-3.0”.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Физико-химические характеристики катализаторов

Синтезированные катализаторы были охарактеризованы физико-химическими методами анализа. Из анализа характеристик поверхности (табл. 1) следует, что катализаторы обладали высокой удельной площадью поверхности и средним диаметром пор в диапазоне 5–9 нм. Образцы на основе материала SBA-15 характеризовались большей величиной объема пор вследствие наличия мезопор в структуре материала, что подтверждается изотермой адсорбции (рис. 2). Как видно на рисунке, изотермы адсорбции, полученные при анализе катализаторов на основе материала SBA-15, принадлежат к IV типу с характерной для мезопористых материалов петлей гистерезиса, что подтверждает сохранение мезопористой структуры при синтезе катализаторов на основе материала SBA-15. В то же время изотермы адсорбции, полученные при анализе катализаторов на основе цеолитов, преимущественно относятся к типу II, что характерно для микропористых материалов.

Для анализа электронного состояния атомов на поверхности образцов было проведено регистрирование рентгеновских фотоэлектронных спектров атомов Ce (3d) и Ni (2p). Как следует из результатов анализа (рис. 3), на спектре Ce3d после деконволюции присутствуют следующие пики:  $u'''$  (917 эВ),  $u''$  (907 эВ),  $u$  (901 эВ),  $v'''$  (898 эВ),  $v''$  (888 эВ),  $v$  (882 эВ), которые относятся к  $\text{Ce}^{4+}$  ( $\text{CeO}_2$ ), и пики  $u'$  (904 эВ),  $u_0$  (898 эВ),  $v'$  (885 эВ),  $v_0$  (880 эВ), которые относятся к  $\text{Ce}^{3+}$  ( $\text{Ce}_2\text{O}_3$ ). Исходя из площадей пиков  $\text{Ce}^{4+}$  и  $\text{Ce}^{3+}$  рассчитывалось содержание кислородных вакансий (Ov) как соотношение  $[\text{Ov}] = \text{Ce}^{3+}/(\text{Ce}^{3+} + \text{Ce}^{4+})$ . Как следует из рассчитанных данных, содержание Ov составляло 0.36–0.37 во всех образцах, за исключением CoCeMFI, в котором рассчитанное коли-

**Таблица 1.** Текстуальные характеристики синтезированных образцов и содержание оксидов металлов

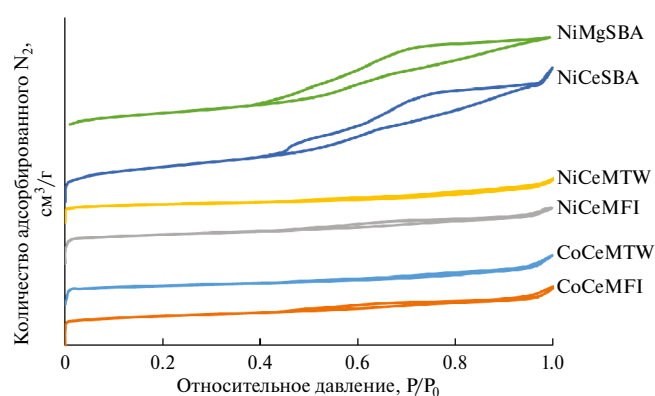
Образец	Текстуальные характеристики			Содержание оксидов металлов, мас.%			
	$S_{БЭТ}$ , м <sup>2</sup> /г	$V_{пор}$ , см <sup>3</sup> /г	$d_{пор}$ , нм	CeO <sub>2</sub>	NiO	CoO	MgO
CoCeMFI	261	0.2	6.9	4.9	—	6.5	—
CoCeMTW	165	0.17	9	4.9	—	8.1	—
NiCeMFI	255	0.2	6.6	5.2	7	—	—
NiCeMTW	159	0.15	8.4	4.9	6.3	—	—
NiCeSBA	294	0.5	5.4	4.6	6.1	—	—
NiMgSBA	240	0.4	6.3	—	5.2	—	8.9

чество Ов составляло 0.43. Следует отметить, что содержание CeO<sub>2</sub> в образце NiCeSBA было наименьшим (исходя из суммарной площади пиков) среди всех образцов. Предположительно это связано с мезопористой структурой материала носителя (SBA-15) и частичным внедрением CeO<sub>2</sub> внутрь пор. Исходя из спектральных данных, Ni в основном содержался в образцах в степени окисления 2+.

Кислотные свойства катализаторов были исследованы методом термопрограммируемой десорбции NH<sub>3</sub>. По результатам анализа (рис. 4а) выявлено, что наибольшее содержание кислотных центров характерно для образцов на основе цеолита MFI как цеолита с сильно выраженными кислотными свойствами. Наименьшей кислотностью характеризовались образцы на основе цеолита MTW. Следует отметить, что образцы на основе мезопористого материала SBA-15 характеризовались большим содержанием кислотных центров, в отличие от цеолитсодержащих катализаторов CoCeMTW и NiCeMTW, что может быть связано с вкладом кислотных центров Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, который входил в состав носителя в качестве связующего компонента. По данным рентгенофазового анализа (рис. 4б) установлено, что структура цеолитов не претерпевает изменений в процессе синтеза катализаторов (сигналы в области  $2\theta = 10^\circ - 27^\circ$ ). Полосы, характерные для фазы CeO<sub>2</sub>, значительно уширены, что не позволяет оценить размер кристаллитов и может свидетельствовать о равномерном распределении данной фазы на поверхности носителя.

### Плазменно-каталитические эксперименты

Гидрирование CO<sub>2</sub> в плазме барьерного разряда проводили с использованием всех синтезированных образцов катализаторов. В качест-

**Рис. 2.** Изотермы адсорбции синтезированных образцов катализаторов.

ве опыта сравнения проводили реакцию без использования катализатора. Как следует из полученных данных, конверсия CO<sub>2</sub> в плазмохимическом процессе без использования катализатора составляла 24% (рис. 5а), а основным продуктом реакции являлся СО. В продуктах реакции отсутствовал CH<sub>4</sub> ( $S(\text{CH}_4) = 0\%$ ), что свидетельствует о протекании реакции гидрирования CO<sub>2</sub> с участием эквивалентного количества H<sub>2</sub> в соответствии с уравнением (1). При использовании Со-содержащих катализаторов на основе цеолитов MFI и MTW наблюдалось незначительное повышение селективности по CH<sub>4</sub> в случае образца CoCeMFI, а в случае катализатора CoCeMTW селективность по CH<sub>4</sub> составляла 21%. Было выдвинуто предположение о связи данного факта с различием в кислотных свойствах цеолитов, и данная закономерность подтвердилась при сравнении эффективности процесса с использованием образцов NiCeMFI и NiCeMTW. В присутствии образца NiCeMTW наблюдалось резкое повышение селективности по CH<sub>4</sub> ( $S(\text{CH}_4) = 88\%$ ) и снижение селектив-

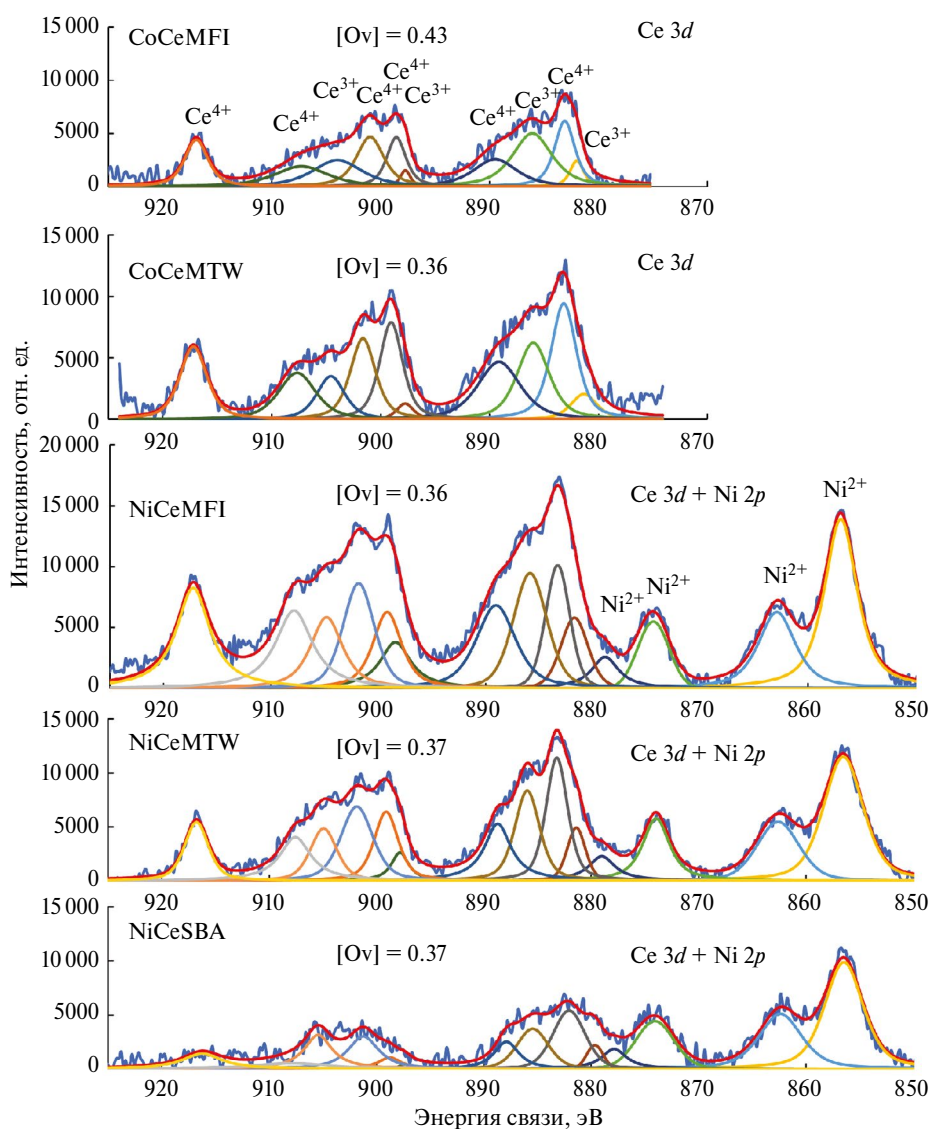


Рис. 3. Рентгенофотоэлектронные спектры синтезированных образцов катализаторов. Синяя линия — экспериментальные данные, красная линия — аппроксимирующий спектр.

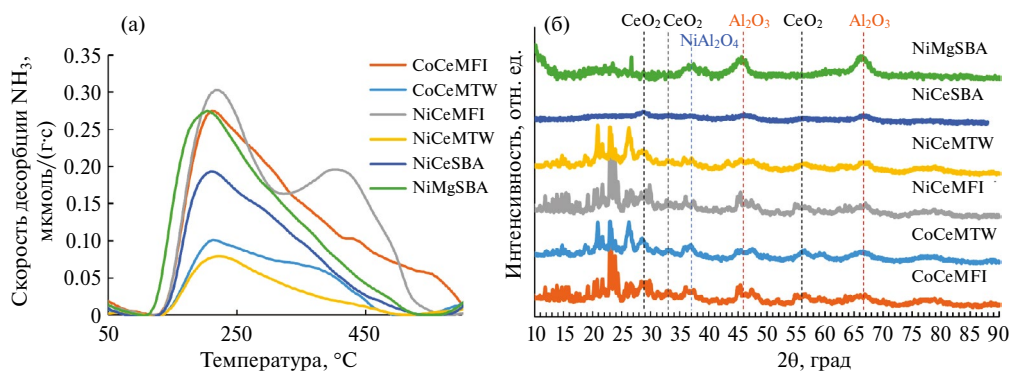


Рис. 4. Кривые  $\text{NH}_3$ —ТПД (а) и рентгенограммы (б) синтезированных образцов катализаторов.



ности по СО (рис. 5б). Из данных литературы известно, что с повышением соотношения Si/Al в цеолите снижается сродство к молекулам Н<sub>2</sub>O, присутствие которых на поверхности цеолита может снижать активность катализатора в реакции метанирования СО<sub>2</sub> [10]. Исходя из данных рентгенофлуоресцентного анализа исходных цеолитов MFI и MTW, было рассчитано соотношение Si/Al, которое составило 40 и 280 соответственно. Это подтвердило гипотезу о связи роста селективности по СН<sub>4</sub> с уменьшением кислотных свойств цеолитсодержащих катализаторов.

При использовании Ni–Ce-катализатора на основе мезопористого материала SBA-15, достигается повышение выхода СО, в сравнении с процессом без использования катализатора или в присутствии цеолитсодержащих образцов. Основным продуктом реакции в присутствии образца NiCeSBA являлся СО, при этом СН<sub>4</sub> в продуктах реакции не наблюдали. В присутствии образца NiMgSBA конверсия СО<sub>2</sub> и выход СО максимальны, среди всех исследованных образцов (рис. 5в), что может быть связано с повышением адсорбции СО<sub>2</sub> вследствие наличия основных центров MgO, а также мезопористой структуры материала SBA-15. Можно заключить, что используемые катализаторы на основе мезопористого материала SBA-15 были эффективны в реакции гидрирования СО<sub>2</sub> до СО, но не про-

являют активность в реакции метанирования СО<sub>2</sub>.

Для *in situ* характеристики процесса гидрирования СО<sub>2</sub>, была проведена регистрация оптических спектров в видимом диапазоне длин волн. Для регистрации спектров конструкция реактора была изменена: материал внешнего электрода был заменен на медную фольгу; на поверхности электрода было вырезано отверстие (рис. 6а). Спектры регистрировали в разных областях: в области разряда до катализатора и в слое катализатора. На обзорном спектре (рис. 6б) наблюдаются полосы второй положительной системы N<sub>2</sub> (два максимума при 336 и 357 нм). Появление данных линий на спектре связано с излучением вне ректора по окружности отверстия во внешнем электроде. За исключением N<sub>2</sub>, остальные атомарные линии на спектрах характерны для Ag, при этом выделяются две линии с наибольшей интенсивностью: 750.4 и 844.7 нм (рис. 6в). При регистрации спектра в зоне катализатора интенсивность линии 750.4 нм резко снижается, что связано со значительным снижением интенсивности свечения разряда в области расположения катализатора в реакторе (рис. 6г). Следует отметить, что сигналов, соответствующих другим атомам, помимо указанных N<sub>2</sub> и Ag, в спектрах не наблюдалось. По всей видимости, концентрация диссоциированных молекул Н<sub>2</sub> была мала вследствие относительно невысокой поглощае-

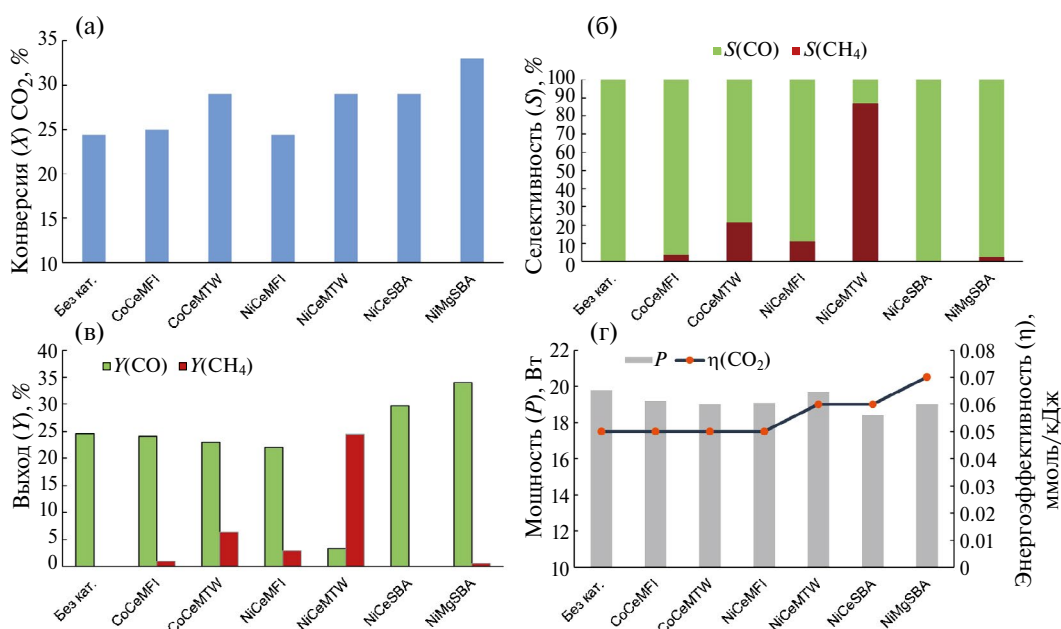
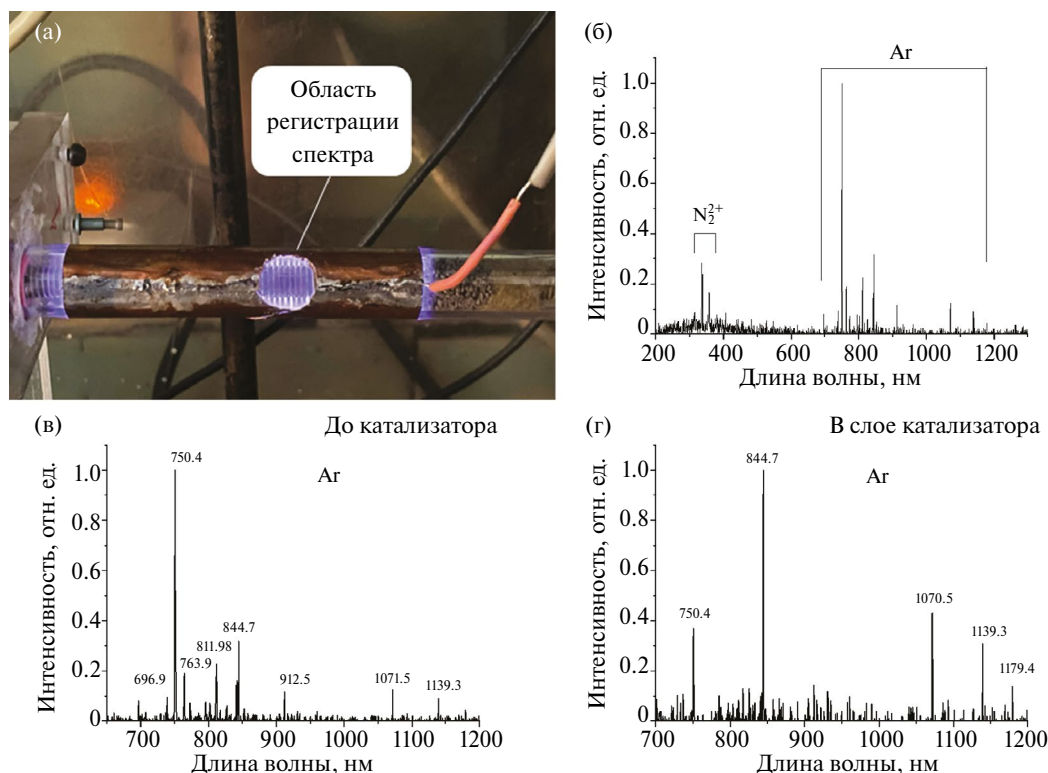


Рис. 5. Результаты плазменно-каталитического гидрирования СО<sub>2</sub>: а) конверсия реагентов; б) селективность по СО/СН<sub>4</sub>; в) выход СО/СН<sub>4</sub>; г) мощность и энергоэффективность.



**Рис. 6.** Конструкция реактора барьерного разряда: а) регистрация оптических спектров; б) обзорный спектр; в) спектр области вне зоны катализатора; г) спектр области слоя катализатора.

мой мощности в реакторе (~20 Вт). Таким образом, для детектирования промежуточных частиц необходимо повышать мощность разряда, а также снижать содержание Ar в смеси.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Плазменно-каталитическое гидрирование  $\text{CO}_2$  — перспективный способ утилизации  $\text{CO}_2$  с получением различных продуктов, таких как CO и  $\text{CH}_4$ . При плазмохимическом гидрировании  $\text{CO}_2$  без использования катализатора основным продуктом реакции является CO, а образования  $\text{CH}_4$  не наблюдается. Варьировать селективность по продуктам реакции возможно при использовании катализаторов с заданными свойствами и с определенным составом. Установлено, что при использовании катализаторов на основе цеолитов селективность по  $\text{CH}_4$  можно повысить до 88%, при этом селективность по продуктам сильно зависит от кислотности катализаторов. Так, при использовании в качестве носителя катализатора сильнокислотного цеолита типа MFI достигается незначительное увеличение селективности и выхода по  $\text{CH}_4$ , в то время как при использовании цеолита типа MTW селективность

по  $\text{CH}_4$  резко возрастает. Введение в состав носителя мезопористого материала SBA-15 изменяло пористые характеристики катализаторов, а также приводило к повышению конверсии  $\text{CO}_2$ , однако не приводило к повышению селективности по  $\text{CH}_4$ . Полученные результаты могут быть использованы при дальнейшей разработке катализаторов для эффективной плазмохимической переработки диоксида углерода в компоненты нефтехимического сырья.

### БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят Д. Е. Цаплина за предоставление образцов цеолитов MTW и MFI. Авторы благодарят Т. С. Батукаева за помощь в регистрации и интерпретации оптических спектров.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Аналитический центр глубокой переработки нефти и нефтехимии» ИНХС РАН.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИНХС РАН.



## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

А.Л. Максимов является главным редактором журнала «Нефтехимия». Остальные авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

## ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Голубев Олег Владимирович, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8558-3094>

Максимов Антон Львович, д.х.н., чл.-корр. РАН, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9297-4950>

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Vogt C., Monai M., Kramer G.J., Weckhuysen B.M. The renaissance of the Sabatier reaction and its applications on Earth and in space // *Nat. Catal.* 2019. V. 2. № 3. P. 188–197. <https://doi.org/10.1038/s41929-019-0244-4>
2. Fan W.K., Tahir M. Recent trends in developments of active metals and heterogenous materials for catalytic CO<sub>2</sub> hydrogenation to renewable methane: A review // *J. Environ. Chem. Eng.* 2021. V. 9. № 4. ID105460. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105460>
3. Gao J., Liu Q., Gu F., Liu B., Zhon, Z., Su F. Recent advances in methanation catalysts for the production of synthetic natural gas // *RSC Adv.* 2015. V. 5. P. 22759–22776. <https://doi.org/10.1039/C4RA16114A>
4. Tahir M., Tahir B. Constructing a stable 2D/2D heterojunction of oxygen-cluster-modified Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> MAX cocatalyst with proton-rich C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> for highly efficient photocatalytic CO<sub>2</sub> methanation // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2020. V. 59(21). P. 9841–9857. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c00193>
5. Manthiram K., Beberwyck B.J., Alivisatos A.P. Enhanced electrochemical methanation of carbon dioxide with a dispersible nanoscale copper catalyst // *J. Am. Chem. Soc.* 2014. V. 136 № 38. P. 13319–13325. <https://doi.org/10.1021/ja5065284>
6. Alitalo A., Niskanen M., Aura E. Biocatalytic methanation of hydrogen and carbon dioxide in a fixed bed bioreactor // *Bioresour. Technol.* 2015. V. 196. P. 600–605. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.08.021>
7. Chen H., Goodarzi F., Mu Y., Chansai S., Mielby J.J., Mao B., Sooknoi T., Hardacre C., Kegnaes S., Fan X. Effect of metal dispersion and support structure of Ni/silicalite-1 catalysts on non-thermal plasma (NTP) activated CO<sub>2</sub> hydrogenation // *Appl. Catal. B Environ.* 2020. V. 272. ID119013. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119013>
8. Ahmad F., Lovell E.C., Masood H., Cullen P.J., Ostrikov K.K., Scott J.A., Amal R. Low-temperature CO<sub>2</sub> methanation: Synergistic effects in plasma–Ni hybrid catalytic system // *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2020. V. 8. P. 1888–1898. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b06180>
9. Chen H., Mu Y., Shao Y., Chansai S., Xiang H., Jiao Y., Hardacre C., Fan X. Nonthermal plasma (NTP) activated metal–organic frameworks (MOFs) catalyst for catalytic CO<sub>2</sub> hydrogenation // *AIChE J.* 2020. V. 66. ID e16853. <https://doi.org/10.1002/aic.16853>
10. Bacariza M.C., Biset-Peiró M., Graça I., Guilera J., Morante J., Lopes J.M., Andreu T., Henriques C. DBD plasma-assisted CO<sub>2</sub> methanation using zeolite-based catalysts: Structure composition–reactivity approach and effect of Ce as promoter // *J. CO<sub>2</sub> Util.* 2018. V. 26. P. 202–211. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2018.05.013>
11. Biset-Peiró M., Guilera J., Zhang T., Arbiol J., Andreu T. On the role of ceria in Ni–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for CO<sub>2</sub> plasma methanation // *Appl. Catal. A Gen.* 2019. V. 575. P. 223–229. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2019.02.028>
12. Chen H., Mu Y., Shao Y., Chansai S., Xu S., Stere C.E., Xiang H., Zhang R., Jiao Y., Hardacre C., Fan X. Coupling non-thermal plasma with Ni catalysts supported on BETA zeolite for catalytic CO<sub>2</sub> methanation // *Catal. Sci. Technol.* 2019. V. 9. P. 4135–4145. <https://doi.org/10.1039/C9CY00590K>
13. Mikhail M., Da Costa P., Amouroux J., Cavadias S., Ta-touliau M., Ognier S., Gálvez M.E. Effect of Na and K impurities on the performance of Ni/CeZrO<sub>x</sub> catalysts in DBD plasma–catalytic CO<sub>2</sub> methanation // *Fuel.* 2021. V. 306. ID121639. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.121639>
14. Mu Y., Xu S., Shao Y., Chen H., Hardacre C., Fan X. Kinetic study of nonthermal plasma activated catalytic CO<sub>2</sub> hydrogenation over Ni supported on silica catalyst // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2020. V. 59(20). P. 9478–9487. <https://dx.doi.org/10.1021/acs.iecr.0c01477>
15. Wang J., Wang X., AlQahtani M.S., Knecht S.D., Bil'en S.G., Chu W., Song C. Synergetic effect of non-thermal plasma and supported cobalt catalyst in plasma-enhanced CO<sub>2</sub> hydrogenation // *Chem. Eng. J.* 2023. V. 451. ID138661. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.138661>
16. Lan L., Wang A., Wang Y. CO<sub>2</sub> hydrogenation to lower hydrocarbons over ZSM-5-supported catalysts in a dielectric-barrier discharge plasma reactor // *Catal. Commun.* 2019. V. 130. ID105761. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2019.105761>

17. Wang J., AlQahtani, M.S., Wang X., Knecht S.D., Bilén S.G., Song C., Chu W. One-step plasma-enabled catalytic carbon dioxide hydrogenation to higher hydrocarbons: Significance of catalyst-bed configuration // *Green Chem.* 2021. V. 23. P. 1642–1647. <https://doi.org/10.1039/D0GC03779F>
18. Men Y.-L., Liu Y., Wang Q., Luo Z.-H., Shao S., Li Y.-B., Pan Y.-X. Highly dispersed Pt-based catalysts for selective CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol at atmospheric pressure // *Chem. Eng. Sci.* 2019. V. 200. P. 167–175. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2019.02.004>
19. Xiao S., Zhang Y., Gao P., Zhong L., Li X., Zhang Z., Wang H., Wei W., Sun Y. Highly efficient Cu-based catalysts via hydrotalcite-like precursors for CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol // *Catal. Today.* 2017. V. 281. P. 327–336. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.02.004>
20. Du J., Zong L., Zhang S., Gao Y., Dou L., Pan J., Shao T. Numerical investigation on the heterogeneous pulsed dielectric barrier discharge plasma catalysis for CO<sub>2</sub> hydrogenation at atmospheric pressure: Effects of Ni and Cu catalysts on the selectivity conversions to CH<sub>4</sub> and CH<sub>3</sub>OH // *Plasma Process Polym.* 2022. V. 19(2). ID2100111. <https://doi.org/10.1002/ppap.202100111>
21. Michiels R., Engelmann Y., Bogaerts A. Plasma catalysis for CO<sub>2</sub> hydrogenation: unlocking new pathways toward CH<sub>3</sub>OH // *J. Phys. Chem. C.* 2020. V. 124(47). P. 25859–25872. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c07632>
22. Цаплин Д.Е., Макеева Д.А., Куликов Л.А., Максимов А.Л., Караханов Э.А. Синтез цеолитов ZSM-12 с применением новых темплатов на основе солей этаноламинов // *Журн. прикл. химии.* 2018. Т. 91. № 12. С. 1729–1734. <https://doi.org/10.1134/S004446181812006X> [Tsaplin D.E., Makeeva D.A., Kulikov L.A., Maksimov A.L., Karakhanov E.A. Synthesis of ZSM-12 zeolites with new templates based on salts of ethanolamines // *Russ. J. Appl. Chem.* 2018. V. 91. № 12. P. 1957–1962. <https://doi.org/10.1134/S1070427218120066>]
23. Meynen V., Cool P., Vansant E.F. Verified syntheses of mesoporous materials // *Microporous. Mesoporous. Mater.* 2009. V. 125. P. 170–223. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2009.03.046>