

Вестник Евразийской науки / The Eurasian Scientific Journal <https://esj.today>

2022, №5, Том 14 / 2022, No 5, Vol 14 <https://esj.today/issue-5-2022.html>

URL статьи: <https://esj.today/PDF/33NZVN522.pdf>

DOI: 10.15862/33NZVN522 (<https://doi.org/10.15862/33NZVN522>)

Ссылка для цитирования этой статьи:

Чекушина, Т. В. Разработка и применение нанокатализаторов для переработки синтез-газа в метанол / Т. В. Чекушина, Л. Чжан, К. А. Воробьев // Вестник евразийской науки. — 2022. — Т. 14. — № 5. — URL: <https://esj.today/PDF/33NZVN522.pdf> DOI: 10.15862/33NZVN522

For citation:

Chekushina T.V., Zhang L., Vorobyev K.A. Development and application of nanocatalysts for processing synthesis gas into methanol. *The Eurasian Scientific Journal*, 14(5): 33NZVN522. Available at: <https://esj.today/PDF/33NZVN522.pdf>. (In Russ., abstract in Eng.). DOI: 10.15862/33NZVN522

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 20-35-90063)

This paper was supported by the Russian Foundation for Basic Research (Grant No. 20-35-90063)

Чекушина Татьяна Владимировна

ФГБУН «Институт проблем комплексного освоения недр имени академика
Н.В. Мельникова Российской академии наук», Москва, Россия
Ведущий научный сотрудник отдела горной экологии
ФГАОУ ВО «Российский университет дружбы народов», Москва, Россия
Доцент департамента недропользования и нефтегазового дела
Доктор экономических наук, кандидат технических наук, доцент
E-mail: tanija_ch@mail.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9261-1105>

РИНЦ: https://elibrary.ru/author_profile.asp?id=61549

SCOPUS: <https://www.scopus.com/authid/detail.url?authorId=8848759700>

Чжан Ляньцзы

ФГАОУ ВО «Российский университет дружбы народов», Москва, Россия
Аспирант департамента недропользования и нефтегазового дела
E-mail: zhanglz04@mail.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8266-3427>

РИНЦ: https://elibrary.ru/author_profile.asp?id=1000284

Воробьев Кирилл Александрович

ФГБУН «Институт проблем комплексного освоения недр имени академика
Н.В. Мельникова Российской академии наук», Москва, Россия
Аспирант
ФГАОУ ВО «Российский университет дружбы народов», Москва, Россия
Учебный мастер департамента недропользования и нефтегазового дела
E-mail: k.vorobyev98@mail.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5792-3979>

РИНЦ: https://elibrary.ru/author_profile.asp?id=887256

SCOPUS: <https://www.scopus.com/authid/detail.url?authorId=57193517186>

Разработка и применение нанокатализаторов для переработки синтез-газа в метанол

Аннотация. В статье приведены результаты исследования по разработке и усовершенствованию наноразмерных гетерогенных нанокатализаторов на основе меди и оксида цинка для последующей переработки синтез-газа в метанол. Представлены общие сведения о видах нанокатализаторов для получения метанола, обоснованы методологические

подходы к разработке новых и усовершенствованию имеющихся нанокатализаторов. Показаны результаты лабораторных исследований, связанных с созданием структур новых типов нанокатализаторов, обоснован оптимальный их состав и проведено компьютерное моделирование с использованием программы "Material Studio". Исследованы модификации матриц нанокатализаторов, промоторов и соотношений Cu/Zn в катализаторах. Описан механизм химических реакций, происходящих на поверхности металлических наночастиц, при получении метанола из синтез-газа, смоделирован процесс адсорбции CO на поверхности наночастиц меди, показан процесс разделения и получения метанола, рассчитана энергия активации протекающих химических реакций. Разработаны компьютерные модели: наночастиц на основе Cu и ZnO; адсорбции CO на поверхности наночастиц; присоединения водорода к поверхности наночастиц; получения метанола на поверхности наночастиц с расчетом энергии активизации химических реакций на поверхности наночастиц. Разработана технологическая схема получения метанола с использованием наноструктурированного биметаллического катализатора. Показано, что полученные нанокатализаторы на основе Cu и ZnO, имеют оптимальные каталитические свойства для лабораторных экспериментов.

Ключевые слова: нанокатализаторы; химическое сырье; метанол; биотопливо; синтез-газ

Введение

Актуальность темы исследования обусловлена тем, что в научной и практической сфере все больше внимание уделяют разнообразным химическим технологиям (рис. 1), где важную роль, для интенсификации процесса, имеют катализаторы.

Разработку новых и усовершенствование известных нанокатализаторов и технологий их образования и обработки, а также получаемых с их помощью продуктов — в первую очередь, метанола, в настоящее время относят к «ключевым» или «критическим» аспектам основы формирования энергетической мощи современных государств. В настоящее время в химической промышленности для интенсификации химических реакций применяют медно-цинковые катализаторы.

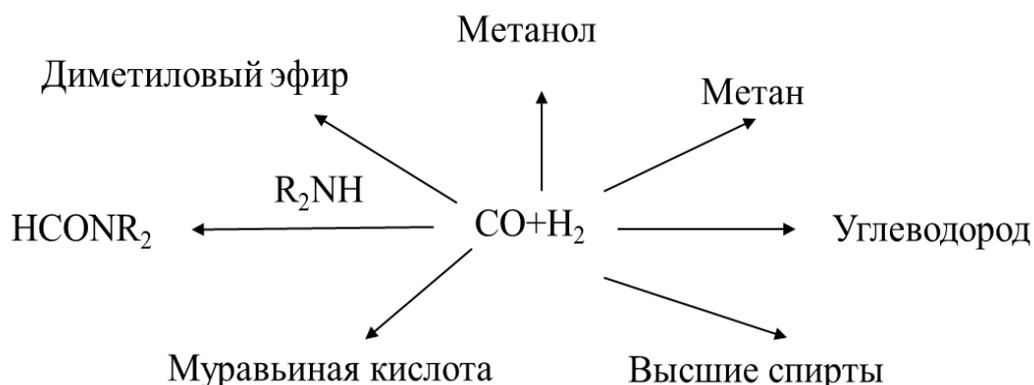


Рисунок 1. Химические технологии получения востребованных продуктов

Ранее авторами проведено сравнение каталитической активности наноразмерных катализаторов на основе меди, с различным средним размером частиц и составом, оценены окисляемость облученного и необлученного растительного сырья, а также с помощью капиллярного электрофореза исследованы продукты окисления лигноцеллюлозного сырья, которые можно рассматривать как полупродукты нефтехимии [1].

Нами были выделены и обоснованы основные этапы разработки, усовершенствования и применения нанокатализаторов для переработки диоксида углерода в синтетическое топливо и другие ценные продукты [2; 3]:

- каталитическая оптимизация и расширение масштабов, служащих максимизации производственной деятельности и отбора ценных продуктов синтеза;
- адаптация технологических условий и промышленного применения нанокатализаторов (включая опытное испытание новых конструкций реакторов);
- интеграция технологических процессов и инженерное проектирование, в совокупности позволяющих использовать нанокатализаторы в эффективном производстве возобновляемых видов углеводородного топлива;
- подробный энергетический, экономический и экологический анализ основных технологических процессов синтеза полезных продуктов из CO.

В данной статье представлены результаты тестирования нанокатализаторов:

- на основе меди в процессе переработки попутного нефтяного газа с использованием компьютерной моделирующей системы;
- на основе оксида цинка в процессе переработки попутного нефтяного газа с использованием компьютерной моделирующей системы;
- на основе меди и оксида цинка в процессе переработки природного газа с использованием компьютерной моделирующей системы.

Проведено обоснование эффективности применения новых нанокатализаторов в нефтедобывающей и перерабатывающей промышленности для снижения антропогенной нагрузки на окружающую среду.

Методы и материалы

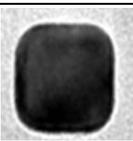
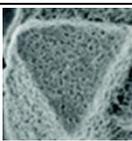
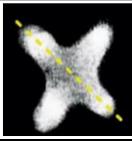
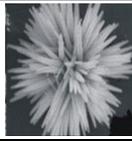
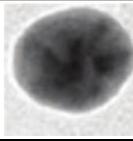
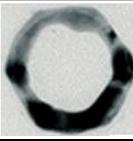
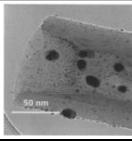
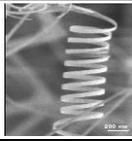
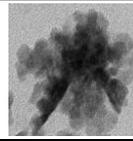
В работе использовались теоретические и экспериментальные методы решения поставленной научной задачи: теоретическое обоснование — компьютерное моделирование — инструментально-приборный анализ — лабораторное изучение. Теоретическое обоснование механизма получения метанола из синтез-газа проводилось на основе изучения современных знаний ведущих ученых и практиков, работающих над аналогичными проблемами. Для создания структур новых типов нанокатализаторов использована компьютерная программа «Material Studio», для расчетов ключевых параметров и характеристики — программа «VASP» на основе теории функционала плотности. С помощью компьютерного моделирования металлических наночастиц получены модели поверхности наночастиц на основе меди/оксида цинка. Применение инструментально-приборного анализа послужило ранжированию коллекции металлических наночастиц меди и цинка по морфологическому признаку. Методами химического анализа установлено влияние размера катализатора на его каталитические свойства, природу и распределение активных центров в процессах проведения реакций по синтезу метанола. В экспериментах использовались современные экспериментальные методы органической и неорганической химии: плазмохимический синтез нанокатализаторов; сканирующая и просвечивающая электронная микроскопия; капиллярный электрофорез; гравиметрический анализ и определение изменения pH. Сравнение эффективности нанокатализаторов и методов предобработки проводилось на модельном субстрате. Для обоснования механизмов новых типов нанокатализатора использована и собственная разработанная методика компьютерного моделирования и расчета.

Результаты

Инструментально-аналитическая часть исследований базировалась на визуализации наночастиц (табл. 1), полученных от компании нанкинского научно-исследовательского института химической промышленности при Sinoprec (КНР), осуществленные на микроскопе JEOL 2010F.

Таблица 1

Морфология различных наночастиц [4]

Провод	Стержень	Лента	Куб	Треугольник	Пятиугольник	Шестиугольник
						
Четырехугольная звездочка	Цветок	Сфера	Кольцо	Трубка	Спираль	Дендример
						

Нами выделено 14 морфологических типов металлических наночастиц, имеющих различную площадь поверхности и различную каталитическую активность (даже при одинаковых размерах). При этом было установлено, что нанокатализаторы находящиеся в различных агрегатных состояниях имеют разную эффективность (рис. 2) в технологическом катализе.

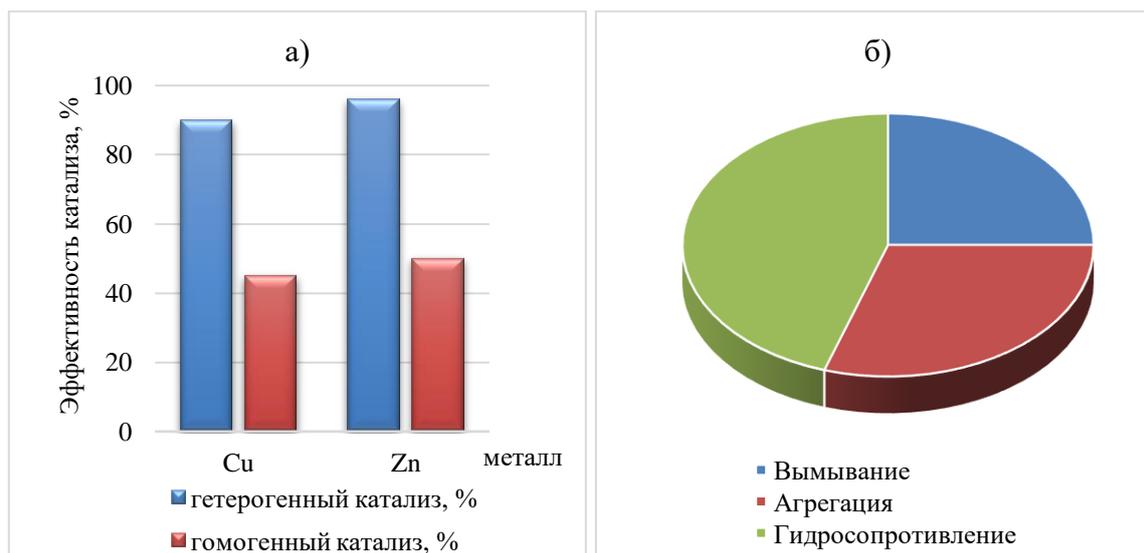


Рисунок 2. Катализ в различных агрегатных состояниях [5]: (а) влияние металлов в гетерогенной и гомогенной формах на эффективность химического катализа; (б) соотношение причин снижения эффективности работы гомогенных нанокатализаторов

Выявлена зависимость эффективности нанокатализатора от размера его наночастиц (рис. 3), вычисленная (по собранным и дополненным автором количественным данным) по соотношению значения их активности наночастиц, с шагом экспоненциальной размерности.

Используемый программный модуль DMol3 позволил исследовать влияние геометрической формы наночастиц на каталитическую активность (рис. 4).

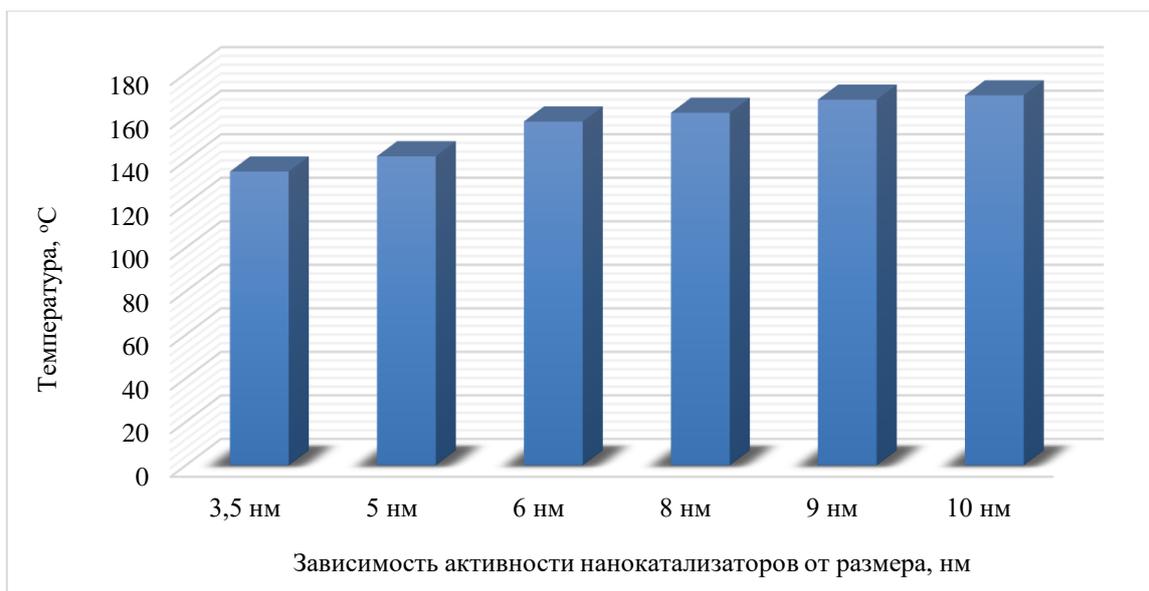


Рисунок 3. Влияние размера наночастиц на их каталитическую активность [5]

Как показали проведенные теоретические исследования на каталитическую активность оказывают существенное влияние наличие, число и форма граней металлических наночастиц. Установлено, что тетраэдрические наночастицы, с большим количеством ребер и углов, значительно активнее сферических. Данное обстоятельство обусловлено тем, что поскольку большинство каталитических реакций происходят на границах раздела периметра вокруг наночастиц, то нанокатализаторы с большой площадью поверхности (такие, как пористые материалы) обычно содержат большое количество поверхностно-активных центров и, как правило, обладают гораздо более высокими значениями каталитической активности. Это обусловлено тем, что поверхностные атомы очень активны, особенно атомы, расположенные по углам и краям наночастицы [6]. Эти атомы имеют самую низкую степень координации и поэтому являются наиболее реактивными.

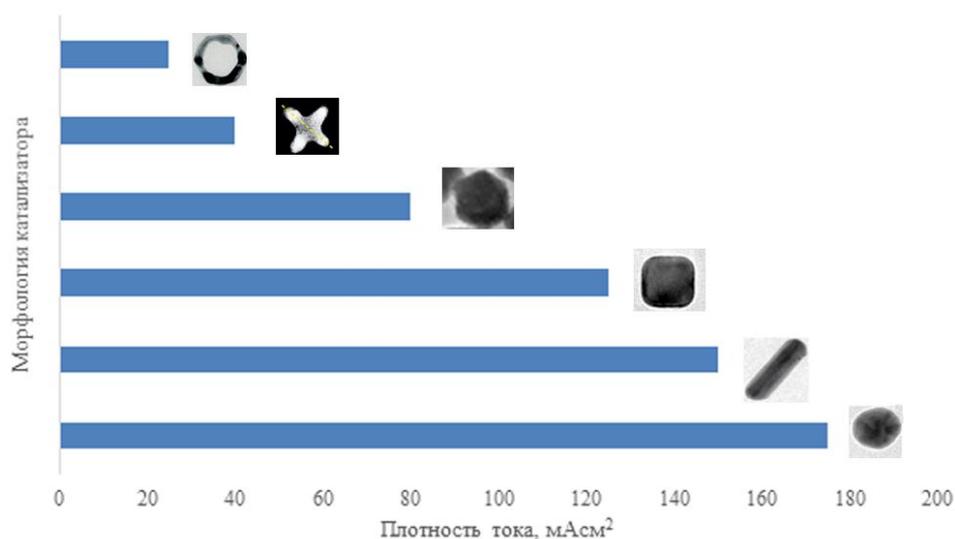


Рисунок 4. Влияние геометрической формы наночастиц на каталитическую активность (составлено авторами)

Непосредственно технологический эффект катализатора заключается в уменьшении энергии активации химической реакции, способствуя при этом образованию переходного состояния реагируемого вещества с более низкой потенциальной энергией.

Тестирование нанокатализаторов на основе меди в процессе переработки попутного нефтяного газа с использованием компьютерной моделирующей системы

Авторами установлено, что механизм химических реакций, происходящих на поверхности металлических наночастиц, при получении метанола из синтез-газа, объясняется реакциями восстановления угарного газа (рис. 5) [7; 8].

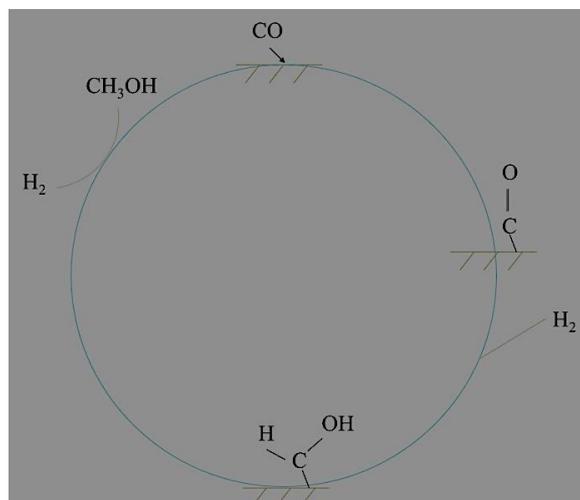


Рисунок 5. Цикл реакции получения метанола на поверхности металла (составлено авторами)

В работе для тестирования реакции с использованием нанокатализаторов использовался модуль Dmol3 на основе программы «Material Studio».

Перед поиском переходного состояния для достижения точности расчета необходимо оптимизировать структуры реагентов и продуктов, затем химическую реакцию определяют через поиск переходного состояния.

Сопоставляя данные и проведя построения графика зависимости, можно получить соответствующие свойства химической реакции и сделать научно обоснованные выводы.

Все анализы, описанные в этом отчете, используют программный модуль DMol3 в Material Studio, работающий на основе функционала Perdew Burke-Ernzerho (PBE), обобщенного приближения градиента (GGA) и базиса DNP, установленного для корректировки соответствующих обменных энергий, а все электроны были обработаны с DFT Semi-core Pseudopotents. В ходе исследований 2-го этапа с помощью «Material Studio» были смоделированы различные поверхности нанокатализаторов. Соответствие между цветами и молекулами показано в таблице 2.

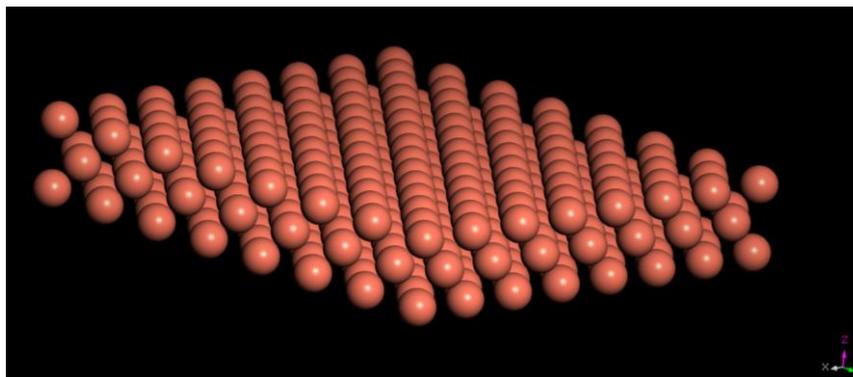
Таблица 2

Соответствие элемента и цвета

Нумерация	Цвет	Элемент
1	Красный	Кислород
2	Шаровый	Цинк
3	Коралловый	Медь
4	Белый	Водород
5	Серый	Углерод

Составлено авторами

Посредством программного моделирования были смоделированы поверхности металлических наночастиц меди (рис. 6).



*Рисунок 6. Моделированная поверхность
металлических наночастиц меди (составлено авторами)*

Поверхностная свободная энергия металлических наночастиц является принципиально важной термодинамической величиной, служащей для характеристики поверхностного эффекта, с помощью которой осуществляют описание таких характеристик, как динамика снижения энергии активации и увеличения эффективности протекания заданных химических реакций [9].

В металлических наночастицах, из-за оборванных или неудовлетворенных электронных связей, поверхностные атомы или молекулы, как правило, подвергаются действию сил, направленных внутрь такого материала, а расстояние связи между поверхностными атомами обычно существенно меньше, чем расстояние связи между внутренними атомами.

Для металлических наночастиц это уменьшение длины связи между поверхностными и внутренними атомами становится весьма существенным, и постоянные значения их решеток заметно снижаются.

Дополнительная энергия, которой обладает поверхность атомов, описывается как поверхностная энергия, поверхностная свободная энергия (SFE) или поверхностное натяжение.

Необходимо отметить, что поверхностные атомы можно разделить на две широкие категории: атомы лицевой стороны, как правило, имеющие высокое координационное число, в отличие от краевых и угловых атомов, обычно имеющих более низкие координационные числа. При этом поверхностная энергия γ определяется как энергия, необходимая для создания единицы площади «новой» поверхности, как это показано в следующем уравнении:

$$\gamma = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{n_i, T, P}$$

где: A — площадь свободной поверхности.

В ходе исследований были установлены модели протекания химической реакции синтеза метанола, параметры которой были установлены ранее (в прошлом году, при реализации I этапа исследований) (рис. 7–8).

В расчетах значений энергии активации использовалось уравнение Аррениуса, которое имеет вид:

$$k(T) = A \cdot e^{-E_a/RT}$$

где: k — константа скорости; E_a — энергия активации; A — частотный коэффициент; R — газовая постоянная и T — температура.

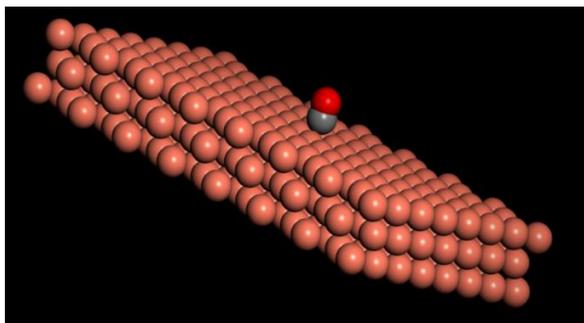


Рисунок 7. Адсорбция CO на поверхности наночастиц меди (составлено авторами)

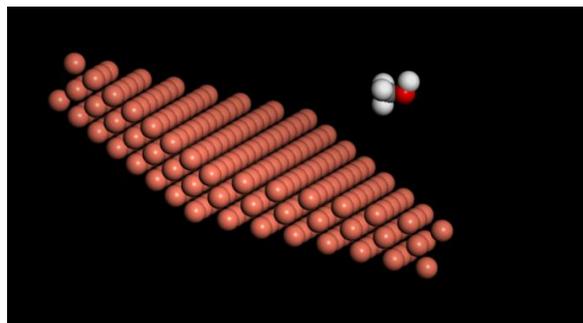


Рисунок 8. Разделение с поверхности наночастиц меди и получение метанола (составлено авторами)

Используя это уравнение для определения энергии активации, был построен график между $1/T$ и $\ln K$. Получаем линию с наклоном $-E_a/R$ и у-перехватом $\ln A$. R является константой, так что тогда мы можем решить для энергии активации.

Параметры геометрической оптимизации и структурных свойств нанокатализа тора были установлены следующим образом: конвергенция по энергии составляет 2×10^{-5} га, максимальное напряжение составляет $0,004$ га/Å, а максимальное смещение составляет $0,005$ Å.

Все расчеты частот промежуточных и переходных состояний были выполнены с использованием одного и того же базового набора для определения минимальной (без мнимых) частоты и седловых точек первого порядка (мнимые частоты, представляющие желаемые координаты реакции).

Переходные состояния (TS) были определены с использованием метода LST/QST и скорректированы с помощью ZPE. Наконец, оптимальный путь реакции определялся на основе теории внутренней координаты реакции (IRC).

По результатам теоретического расчета было установлено, что энергия активации первой реакции гидрирования равна $99,76$ кДж, а второй реакции — $43,84$.

Тестирование нанокатализаторов на основе оксида цинка в процессе переработки попутного нефтяного газа с использованием компьютерной моделирующей системы

Металлические наночастицы ZnO привлекли к себе внимание благодаря своим каталитическим характеристикам (особенно при применении тонких пленок).

Оксид цинка имеет гексагональную структуру (пространственная группа C_6mc) с параметрами решетки $a = 0,3296$ и $c = 0,520$ 65 нм. Структуру ZnO можно описать как ряд чередующихся плоскостей, состоящих из тетраэдрически координированных O_2^- и Zn^{2+} ионы, уложенные поочередно вдоль с-ось (рис. 9).

Тетраэдрическая координация в ZnO приводит к нецентральной симметричной структуре и, следовательно, к появлению пьезоэлектричества. Еще одна важная характеристика ZnO — наличие полярных поверхностей. Самая обычная полярная поверхность — это базисная плоскость. Противоположно заряженные ионы создают положительно заряженные поверхности Zn — (0001) и отрицательно заряженные O — (0001), что приводит к нормальному дипольному моменту и спонтанной поляризации вдоль с-оси, а также появление поверхностной энергии.

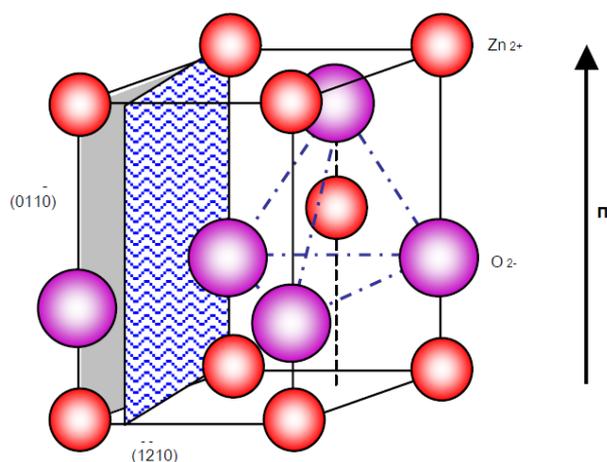


Рисунок 9. Модель структуры ZnO (составлено авторами)

Авторами установлены следующие формы наночастиц ZnO — нанокольца, наноспирали/нанопружины, наноленты, нанопроволоки и наноклетки. Посредством программного моделирования были смоделированы поверхности наночастиц оксида цинка (рис. 10).

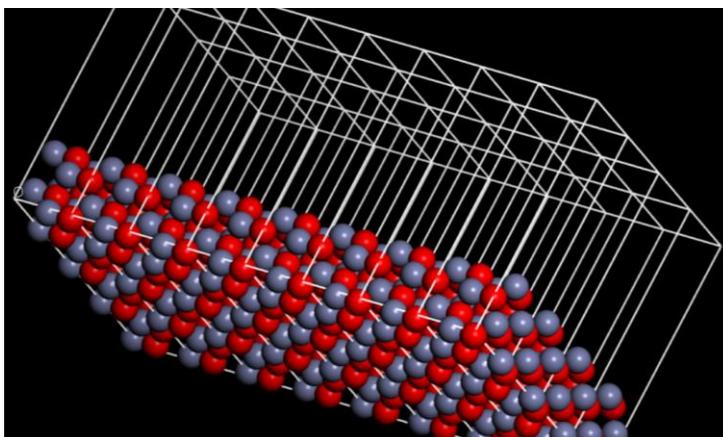


Рисунок 10. Моделированная поверхность наночастицы оксида цинка (составлено авторами)

На основе проведенного моделирования поверхности наночастиц меди и оксида цинка было рассчитано значение энергии активизации процесса получения метанола и разработаны модели адсорбции CO на поверхности наночастицы ZnO и получения метанола (рис. 11–12).

В процессе получения метанола из угарного газа, в данном моделировании, энергия реакции гидрирования составляет 134,98 кДж, при получении метанола энергия реакции равна 74,29 кДж.

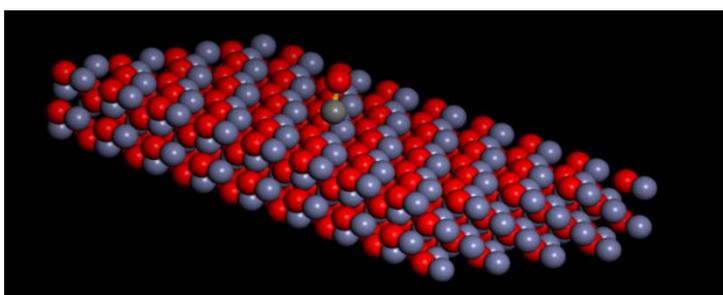


Рисунок 11. Адсорбция угарного газа на поверхности наночастицы оксида цинка (составлено авторами)

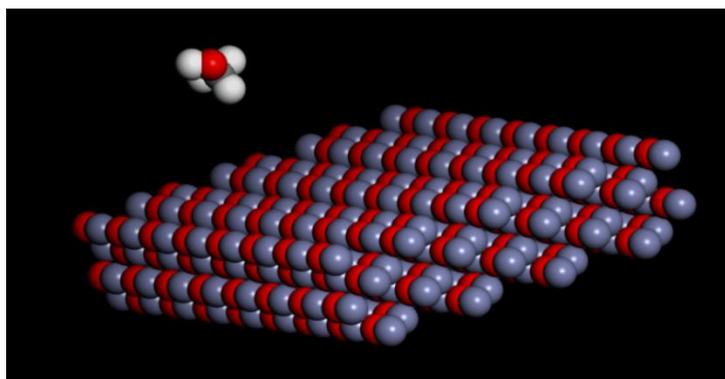


Рисунок 12. Процесс получения метанола на поверхности оксида цинка (составлено авторами)

Тестирование нанокатализаторов на основе меди и оксида цинка в процессе переработки природного газа с использованием компьютерной моделирующей системы

Для удешевления и повышения эффективности работы инновационного нанокатализатора оказался весьма важным еще один параметр его исполнения — это химическая модификация состава наночастиц. В частности, отдельный интерес представляют инновационные комплексные нанокатализаторы, сформированные из 2-х металлов, одновременно, либо последовательно вступающих в технологические химические реакции.

Посредством программного моделирования были смоделированы поверхности наночастиц биметалла Cu/ZnO (рис. 13).

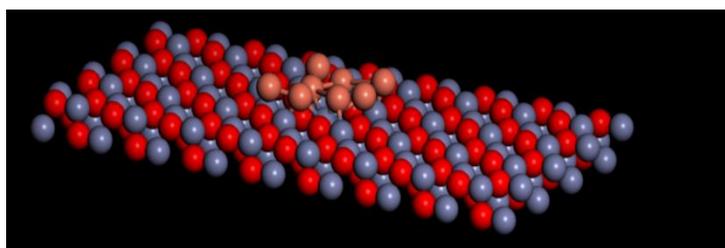


Рисунок 13. Модель поверхности биметалла Cu/ZnO (составлено авторами)

В ходе дальнейших исследований было установлено, что эффективность биметаллических наночастиц, как катализаторов, обычно имеют зависимость от их состава, структуры поверхности, поведения атомной сегрегации.

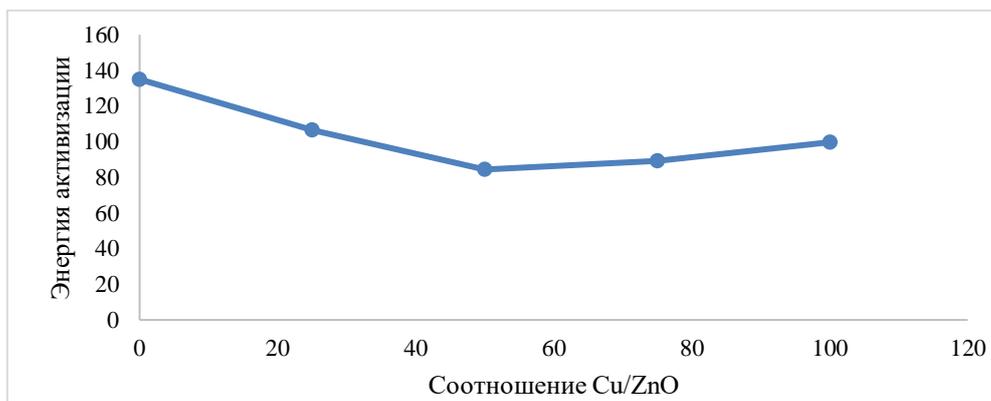


Рисунок 14. Отношения между соотношениями Cu/ZnO и энергией активации (составлено авторами)

Сосуществование в наночастице атомов 2-х металлов, как правило, кардинально влияет на ее каталитические свойства (рис. 14) за счет проявления многоэлементных структурных мотивов и сочетания геометрических эффектов (например, изменения параметров решетки, поверхностная деформация и усиление структурного беспорядка), а также возникновения электронных (лигандных) эффектов.

В дополнение к структурным характеристикам, которые, как было установлено, влияют на каталитическую активность и селективность химических реакций (например, степень окисления, структура, эффекты конечного размера, взаимодействие частиц с подложкой и т. д.), дополнительные степени свободы в биметаллических наночастицах открывают принципиально новые пути управления взаимодействиями с адсорбатами, что приводит к появлению уникальных каталитических свойств и практических применений [10–12].

Нами установлены значения энергии активации, а также условия адсорбции CO и модель восстановления водорода на биметаллической наночастицы (рис. 15–18).

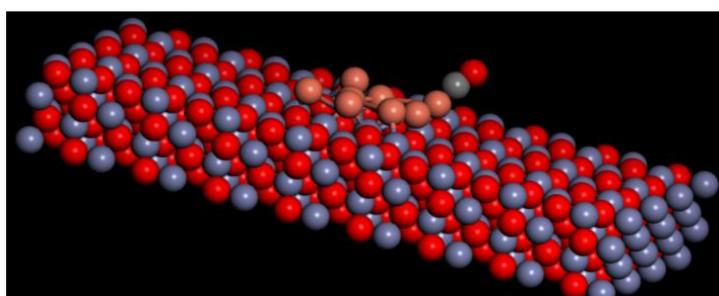


Рисунок 15. Адсорбция CO на поверхности наночастицы меди/оксида цинка (составлено авторами)

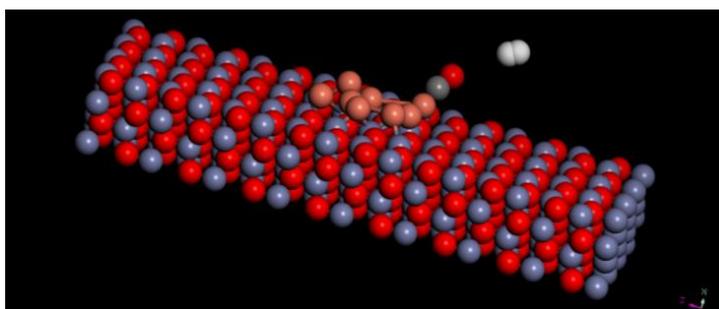


Рисунок 16. Модель восстановления водорода на поверхности наночастицы меди/оксида цинка (составлено авторами)

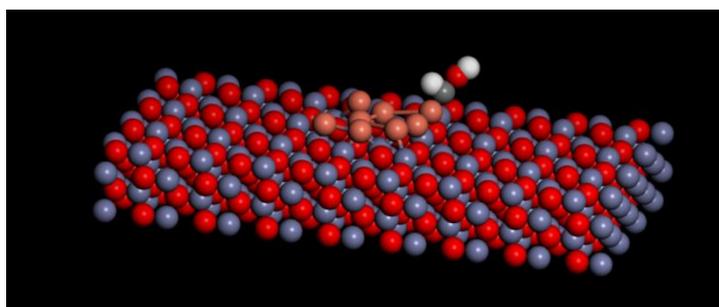


Рисунок 17. Модель восстановления водорода на поверхности наночастицы меди/оксида цинка (составлено авторами)

Расчётами подтверждено, что энергия активации первой реакции гидрирования равна 134,98 кДж, при второй реакции — 74,29 кДж.

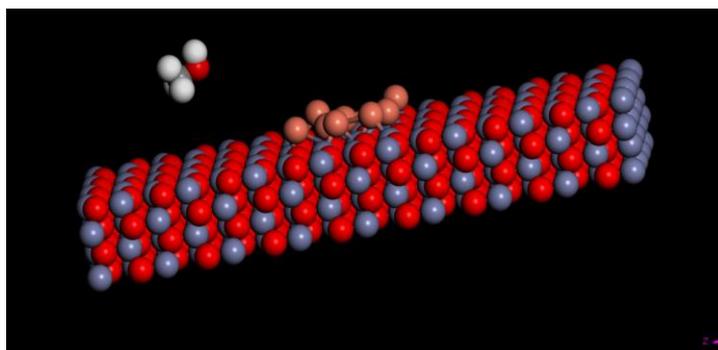


Рисунок 18. Разделение на поверхности наночастиц меди/оксида цинка и получение метанола (составлено авторами)

Обсуждение

В ходе исследований, для работы в промышленном масштабе, была разработана технологическая схема (рис. 19), где катализатор Cu/ZnO был упакован в корпус специального химического реактора.

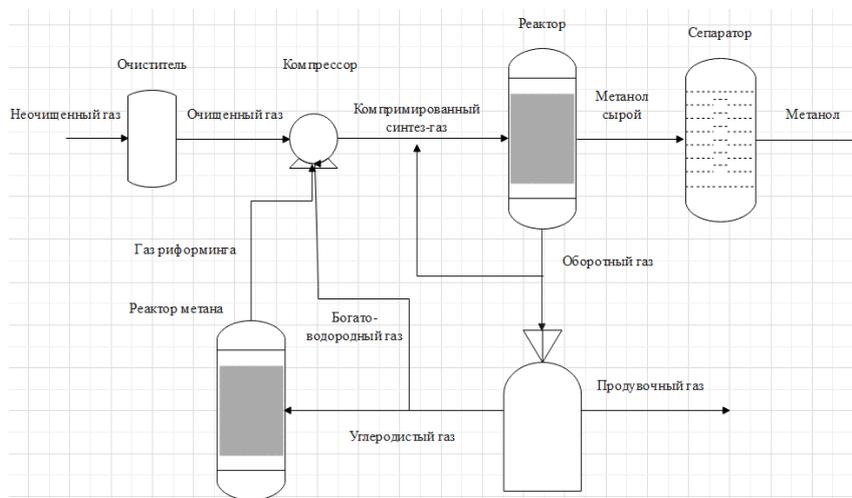


Рисунок 19. Технологическая схема переработки синтез-газа в метанол (составлено авторами)

Сравнение объемов очищенного метанола и потоков технологического газа на НПЗ показано в таблице 3.

Таблица 3
Объемы очищенного метанола и потоков технологического газа на НПЗ

Поток технологического газа / ($m^3 \cdot ч^{-1}$)	Производство очищенного метанола / ($t \cdot д^{-1}$)
185733	1960
192377	2105
196676	2146
203333	2226
205121	2237
206959	2260
211625	2318
212249	2324
214668	2344
215229	2350

Составлено авторами

Очищенный метанол положительно коррелирует с потоками технологического газа, при этом средняя конверсия синтез-газа составляет 65 % в течение испытания (рис. 20).

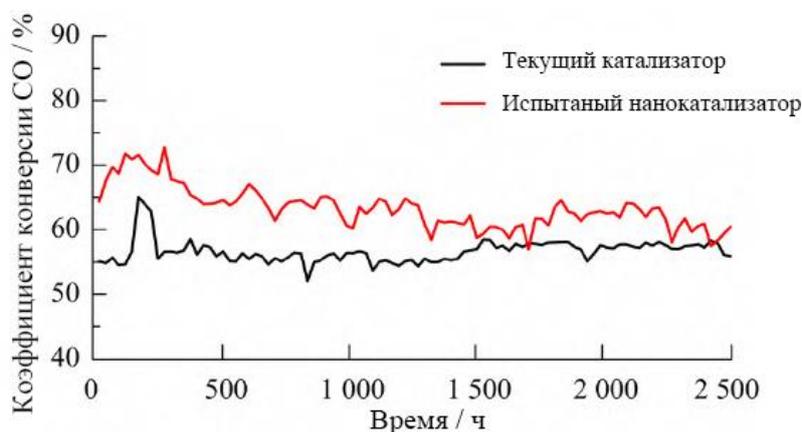


Рисунок 20. Отношения между временем и коэффициентом конверсии СО (составлено авторами)

В ходе полупромышленных исследований был протестирован масштабов (на 2-м Фушуньском НПЗ, КНР) нанокатализатор на основе меди/оксида цинка. В результате было установлено, что эффективность катализа в химических реакциях составляет 85 %. На испытаниях селективность химических реакций составила 65 %.

В рамках исследования был осуществлен инструментально-приборный анализ полученной коллекции металлических наночастиц меди и цинка по морфологическому признаку. Выделены 14 морфологических типа металлических наночастиц, как наиболее перспективных и представительных для последующих исследований. Также была разработана модель биметаллической (Cu/ZnO) наночастицы.

При снижении активизации биметаллический нанокатализатор Cu/ZnO обладает существенным эффектом — 84,38 кДж. Второе и третье место занимают нанокатализаторы Cu и ZnO. По компьютерным расчетам было установлено, что Cu/ZnO служит весьма эффективным катализатором во процессе получения метанола из синтез-газа, и было установлено, что очищенный метанол положительно коррелирует с потоками технологического газа. При этом средняя конверсия синтез-газа составляет 65 % в течение испытания.

Выводы

В соответствии с целью и запланированными задачами проведены теоретические и экспериментальные исследования и получены новые научные знания, в том числе:

- I. Проведены теоретические и лабораторные исследования, связанные с созданием структур новых типов нанокатализатора, обоснован оптимальный их состава и проведено компьютерное моделирование.
- II. Разработаны модели:
 - биметаллической (Cu/ZnO) наночастицы и модель процесса адсорбции СО на поверхности наночастицы Cu/ZnO;
 - процесса присоединения водорода к поверхности наночастицы Cu/ZnO и модель процесса реакции водорода к поверхности наночастицы Cu/ZnO;

- получения метанола на поверхности наночастицы Cu/ZnO и рассчитана энергии активизации химических реакций на поверхности наночастицы Cu/ZnO.
- III. Разработана технологическая схема получения метанола с использованием наноструктурированного биметаллического катализатора на основе Cu/ZnO. Установлено, что очищенный метанол положительно коррелирует с потоками технологического газа. При этом средняя конверсия синтез-газа составляет 65 % в течение испытания.
- IV. В проведенных экспериментах по разработке нанокатализаторов для переработки угарного газа полученные нанокатализаторы показали очень хорошие каталитические свойства. Исследования методов введения меди показали, что соответствующая технология может привести к получению очень активного нанокатализатора с низкой загрузкой по меди (ниже 1 мас. %).

Реализация разработки указанных выше нанокатализаторов осуществлена на 2-м Фушуньском НПЗ, КНР. Запланировано полупромышленное испытание, по завершении которого будет оформляться патент.

Дальнейшие исследования в этой области позволят разработать еще более активный, селективный и стабильный нанокатализатор для переработки угарного газа, что позволит в будущем коммерциализировать процесс.

ЛИТЕРАТУРА

1. Воробьев А.Е., Чжан Л., Воробьев К.А. Наномембраны активного действия // Бурение и нефть. 2019. № 1. С. 30–37.
2. Горбылева Я.А. О технологиях закачки выхлопных (дымовых) газов для извлечения нефти // Вестник Евразийской науки, 2021 № 4.
3. Салаватов Т.Ш., Байрамова А.С.К., Воробьев К.А. Использование диоксида углерода в качестве химического сырья // Вестник евразийской науки. 2021. Т. 13. № 2. — URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/ispolzovanie-dioksida-ugleroda-v-kachestve-himicheskogo-syrya/viewer>.
4. Чекушина, Т.В., Чжан Л., Воробьев К.А. Разработка наноразмерных катализаторов для переработки синтез-газа в метанол // Вестник Евразийской науки. — 2021. — Т. 13. — № 5. — URL: <https://esj.today/PDF/22SAVN521.pdf> DOI: 10.15862/22SAVN521.
5. Воробьев К.А., Щерба В.А. Диоксид углерода как химическое сырье // В сборнике: География: развитие науки и образования. Сборник статей по материалам ежегодной международной научно-практической конференции LXXIV Герценовские чтения. Отв. редакторы С.И. Богданов, Д.А. Субетто, А.Н. Паранина. Санкт-Петербург, 2021. С. 149–157.
6. Sood Ashok K., et al. ZnO nanostructures for optoelectronic applications. // Micro (MEMS) and Nanotechnologies for Space, Defense, and Security II. SPIE, 2008. p. 279–286.
7. Воробьев К.А. Изменение химических свойств металлических частиц при переходе на наноуровень // Теория и практика современной науки. 2017. № 6(24). С. 981–983.

8. Xu S.K., Su Y.L. and Li L.M. Effect of ZrO₂ on CuO-ZnO-ZrO₂ Catalysts for Methanol Synthesis from Synthesis Gas. (Journal of Fuel Chemistry and Technology vol 35(6) pp. 696–700.
9. Zhang L., Sun H. Development of Catalysts for Synthesizing Methanol from Syngas // Materials Science Forum / doi: 10.4028/p-0eor9r — / Trans Tech Publications Ltd. — 2022, Vol. 1053, PP. 165–169.
10. Качала В.В. Комплексное исследование структуры и механизмов получения и превращений газообразных, жидких и твердых химических систем методами масс-спектрометрии, спектроскопии ЯМР и электронной микроскопии / В.В. Качала, Л.Л. Хемчян, А.С. Кашин, Н.В. Орлов, А.А. Грачев, С.С. Залесский, В.П. Анаников // Успехи химии, — 2013. — Т. 82. — С. 648–685.
11. Мещук А.А., Болдырев К.А., Баженов П.А. Применение биогаза для газификации удаленных регионов и снижения негативного влияния деятельности человека на окружающую среду // Вестник Евразийской науки, 2019 № 1 — URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/primeneniye-biogaza-dlya-gazifikatsii-udalennyh-regionov-i-snizheniya-negativnogo-vliyaniya-deyatelnosti-cheloveka-na-okruzhayuschuyu>.
12. Воробьев К.А., Щерба В.А. Оценка эффективности применения аэрогелевого и ксерогельного катализаторов для получения синтез-газа // В сборнике: Геоэкология, инженерная геодинамика, геологическая безопасность. Печеркинские чтения. Сборник научных статей по материалам Международной научно-практической конференции. Пермь, 2020. С. 63–67.

Chekushina Tatiana Vladimirovna

Institute of Comprehensive Exploitation of Mineral Resources Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia
RUDN University, Moscow, Russia
E-mail: taniya_ch@mail.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9261-1105>

RSCI: https://elibrary.ru/author_profile.asp?id=61549

SCOPUS: <https://www.scopus.com/authid/detail.url?authorId=8848759700>

Zhang Lianzi

RUDN University, Moscow, Russia
E-mail: zhanglz04@mail.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8266-3427>

RSCI: https://elibrary.ru/author_profile.asp?id=1000284

Vorobyev Kirill Alexandrovich

Institute of Comprehensive Exploitation of Mineral Resources Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia
RUDN University, Moscow, Russia
E-mail: k.vorobyev98@mail.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5792-3979>

RSCI: https://elibrary.ru/author_profile.asp?id=887256

SCOPUS: <https://www.scopus.com/authid/detail.url?authorId=57193517186>

Development and application of nanocatalysts for processing synthesis gas into methanol

Abstract. This article presents a study on the development and improvement of nanoscale heterogeneous nanocatalysts based on copper and zinc oxide for the subsequent processing of synthesis gas into methanol. An analytical review of modern types of nanocatalysts is presented, general information about the types of nanocatalysts for methanol production is provided, a patent search is performed, methodological approaches to the development of new and improvement of existing nanocatalysts are substantiated. The results of laboratory studies related to the creation of structures of new types of nanocatalysts are presented, their optimal composition is justified and computer modeling using the "Material Studio" program is carried out. Modifications of nanocatalyst matrices, promoters, and Cu/Zn ratios in catalysts have been investigated. The mechanism of chemical reactions occurring on the surface of metal nanoparticles during the production of methanol from synthesis gas is described, the process of adsorption of CO on the surface of copper nanoparticles is modeled, the process of separation and production of methanol is shown, the activation energy of the chemical reactions occurring is calculated. Models have been developed for: nanoparticles based on Cu and ZnO; adsorption of CO on the surface of nanoparticles; addition of hydrogen to the surface of nanoparticles; production of methanol on the surface of nanoparticles with the calculation of the activation energy of chemical reactions on the surface of nanoparticles. A technological scheme for the production of methanol using a nanostructured bimetallic catalyst has been developed. It is shown that the obtained nanocatalysts based on Cu and ZnO have optimal catalytic properties for laboratory experiments.

Keywords: nanocatalysts; chemical raw materials; methanol; biofuels; synthesis gas