

**Евдокименко Николай Дмитриевич**

«Влияние условий процесса и состава моно- и биметаллических железосодержащих катализаторов на гидрирование диоксида углерода»

Шифр специальности - 02.00.15 – Кинетика и катализ

Химические науки

Шифр диссертационного совета Д 002.222.02

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук

119991, Москва, Ленинский проспект, 47

Тел.:(499) 137-13-79

Е-mail: [sci-secr@ioc.ac.ru](mailto:sci-secr@ioc.ac.ru)

Дата размещения полного текста диссертации на сайте института <http://zioc.ru/>

24 марта 2020 года

Дата приема к защите

25 марта 2020 года

Дата размещения автореферата на сайте ВАК <https://vak.minobrnauki.gov.ru>

27 марта 2020 года

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ  
НАУКИ ИНСТИТУТ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ им. Н.Д. ЗЕЛИНСКОГО  
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК (ИОХ РАН)

---



*На правах рукописи*

ЕВДОКИМЕНКО НИКОЛАЙ ДМИТРИЕВИЧ

**ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПРОЦЕССА И СОСТАВА МОНО- И  
БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ  
НА ГИДРИРОВАНИЕ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА**

02.00.15 – Кинетика и катализ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва, 2020

Работа выполнена в Лаборатории разработки и исследования полифункциональных катализаторов №14 Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук.

Научный руководитель: **Кустов Александр Леонидович**

Кандидат химических наук, научный сотрудник Лаборатории разработки и исследования полифункциональных катализаторов Института органической химии имени Н.Д. Зелинского РАН

Официальные оппоненты: **Вишнецкая Марина Викторовна**

Доктор химических наук, профессор кафедры промышленной экологии Российского государственного университета нефти и газа имени И.М. Губкина»

**Караханов Эдуард Аветисович**

Доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой химии нефти и органического катализа Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.

Фрумкина Российской академии наук

Защита диссертации состоится «9» июня 2020 г. в 12 часов 30 минут на заседании Диссертационного совета Д 002.222.02 в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ РАН) по адресу: 119991, г. Москва, Ленинский проспект, 47.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИОХ РАН и на сайте ИОХ РАН <http://zioc.ru/>.

Автореферат разослан «6» апреля 2020 г.

Ваш отзыв в двух экземплярах, заверенный гербовой печатью, просим направлять по адресу: 119991, Москва, Ленинский проспект, 47, ученому секретарю Диссертационного совета ИОХ РАН.

Ученый секретарь

Диссертационного совета Д 002.222.02

Доктор химических наук

О. Л. Елисеев

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность проблемы.** За последнее столетие использование ископаемого топлива позволило человечеству достичь высокого уровня развития промышленного и энергетического производства. В свою очередь, интенсивное развитие автомобильного транспорта, топливной энергетики и химической промышленности привело к тому, что концентрация углекислого газа в атмосфере значительно возросла. По некоторым прогнозам, содержание  $\text{CO}_2$  в атмосфере к концу XXI века может достичь 0,06%. Увеличение выбросов углекислого газа промышленными предприятиями приводит к усилению так называемого «парникового эффекта», что приводит к увеличению глобальной температуры планеты и, соответственно, изменению климата. Это требует разработки и внедрения новых и эффективных технологий, позволяющих уменьшить концентрацию углекислого газа в земной атмосфере, в частности, за счет использования различных химических процессов, в которых  $\text{CO}_2$  выступает в качестве основного реагента.

Самым большим препятствием для реализации подобных процессов является инертность молекулы  $\text{CO}_2$ . Одним из решений данной проблемы является процесс, в котором  $\text{CO}_2$  реагирует с водородом в присутствии гетерогенного катализатора. С этой точки зрения углекислый газ, как возобновляемый источник углерода, можно считать достаточно привлекательным сырьем для получения ценных органических соединений.

На сегодняшний день превращение углекислого газа в углеводороды представляет наибольший интерес, как простой, технологичный и экономичный процесс. Наиболее эффективными для этого процесса являются гетерогенные катализаторы на основе соединений железа из-за их низкой стоимости, высокой активности и селективности в образовании насыщенных и непредельных углеводородов  $\text{C}_2\text{-C}_{10}$ . Однако, как известно, массивный железосодержащий катализатор в отсутствие носителя и дополнительных промоторов демонстрирует низкую термическую стабильность, а также недостаточно высокую активность и селективность в образовании углеводородов. Наличие носителя может коренным образом менять характер процесса. Причиной этому может стать взаимодействие между носителем и активными центрами катализатора, что может в значительной степени отражаться на механизме реакций, протекающих на поверхности катализатора. В тоже время использование носителя обеспечивает механическую прочность катализатора и большую площадь поверхности для протекания реакции, способствует увеличению дисперсности активного компонента. Введение промотора в структуру катализатора позволяет добиться

увеличения активности катализатора и селективности образования углеводородов  $C_2-C_{10}$  различного строения.

**Цель и задачи работы.** Целью данной работы являлось исследование влияния условий процесса и состава моно- и биметаллических железосодержащих катализаторов на протекание гидрирования диоксида углерода с образованием углеводородных продуктов. Для осуществления поставленной цели были решены следующие задачи:

- проведены синтез и исследования каталитических свойств монометаллических железосодержащих катализаторов на различных носителях;
- изучено влияние метода синтеза катализатора (стадий нанесения компонентов, природы прекурсора железа, растворителя) на каталитические свойства в гидрировании  $CO_2$ ;
- исследовано влияние добавок калия и некоторых переходных металлов на активность и селективность гидрирования  $CO_2$ ;
- с использованием различных физико-химических методов изучены состав и строение полученных каталитических систем;
- исследовано влияние давления и температуры на протекание гидрирования диоксида углерода с образованием углеводородных продуктов.

**Научная новизна и практическая значимость работы.** В работе впервые проведено комплексное исследование и установлены основные закономерности протекания гидрирования углекислого газа в широком диапазоне давлений и температур, в том числе в сверхкритической области для смеси  $H_2-CO_2$ , на нанесенных железосодержащих катализаторах. Показано, что повышение давления в реакторе увеличивает скорость гидрирования  $CO_2$  и влияет на селективность образования углеводородных продуктов.

Впервые проведены систематические исследования влияния различных факторов на каталитическую активность нанесенных железосодержащих катализаторов в гидрировании  $CO_2$ , в частности, изучено влияние природы исходного соединения железа, комплексообразователя, растворителей, используемых для приготовления пропиточного раствора, носителя катализатора, а также содержания железа в образцах.

Впервые проведены комплексные исследования каталитических свойств нанесенных биметаллических железосодержащих катализаторов с добавками калия, цинка, кобальта, никеля и меди в гидрировании  $CO_2$ . Были использованы различные пути синтеза Fe-K и Fe-Zn катализаторов, включающие различные варианты пропитки и термической обработки образцов катализаторов. Полученные образцы катализаторов были исследованы комплексом

физико-химических методов до и после проведения гидрирования  $\text{CO}_2$ . На основе полученных данных определена степень влияния добавок на каталитические свойства исследованных образцов в гидрировании  $\text{CO}_2$ . Высказаны предположения о роли добавок на протекание гидрирования  $\text{CO}_2$  на поверхности этих катализаторов.

Результаты данной работы могут быть использованы для создания эффективной технологии утилизации углекислого газа с одновременным получением предельных и непредельных углеводородов  $\text{C}_2\text{-C}_{10}$ , ценных продуктов для химической и энергетической отраслей.

**Личный вклад соискателя.** Автор диссертации Евдокименко Н.Д. принимал участие в постановке цели и задач диссертационной работы, самостоятельно синтезировал образцы катализаторов, проводил каталитические эксперименты, обрабатывал полученные результаты, принимал участие в исследовании образцов катализаторов различными физико-химическими методами анализа и интерпретации полученных данных, представлял полученные результаты в форме устных докладов на российских и международных конференциях. Автором были подготовлены к публикации статьи в рецензируемых научных журналах. По результатам работы был получен патент РФ.

**Степень достоверности и апробация работы.** По результатам работы опубликовано 3 статьи в научных рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК (Mendeleviev Communications, Катализ в промышленности, Functional Materials Letters) и получен патент РФ №2017143159. Отдельные части работы были представлены в виде 10 устных докладов на конференциях: 3rd International Symposium «Nanomaterials and Environment» (8-10 июня 2016, Москва), Международный симпозиум «Наноструктурные адсорбенты и катализаторы» (6-7 декабря 2016, Москва), VII Молодежная конференция ИОХ РАН (17-18 мая 2017, Moscow), III Российский конгресс по катализу «РОСКАТАЛИЗ» (22-26 мая 2017, Нижний Новгород), IX Научно-практическая конференция «Сверхкритические флюиды: фундаментальные основы, технологии, инновации» (9-14 October 2017, Сочи), XXVI Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов 2019» (8-10 апреля 2019, Москва), III Scientific-Technological Symposium «CATALYTIC HYDROPROCESSING IN OIL REFINING» (15-18 апреля 2018, Лион, Франция), 12th International Symposium on Heterogeneous Catalysis (25-30 августа 2018, София, Болгария), Международная научно-практическая конференция «Инновативные перспективы развития нефтепереработки и нефтехимии», посвященная 110-летию академика В.С.Алиева: (9-10 октября 2018, Баку, Азербайджан).

**Публикации.** По теме диссертации опубликованы 3 статьи и 10 тезисов устных докладов на научных конференциях, получен 1 патент.

**Объем и структура работы.** Диссертация изложена на 188 страницах, содержит 29 таблиц и 53 рисунка. Работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения, выводов, списка литературы, трех приложений и списка условных обозначений. Библиография насчитывает 254 литературных источника.

## КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В **Введении** обоснована актуальность проблемы, сформулирована цель исследования, обсуждены научная и практическая значимость полученных результатов.

В **Главе 1** представлен обзор научной литературы по современному состоянию исследований в области гидрирования углекислого газа на гетерогенных катализаторах. Показано, что железосодержащие катализаторы являются перспективными каталитическими системами в данном процессе. Особое внимание в обзоре уделено влиянию носителя и введению промотирующих добавок щелочных и переходных металлов, а также механизмам протекания реакции с образованием различных продуктов на этих катализаторах.

В **Главе 2** приведены методики приготовления гетерогенных нанесенных железосодержащих катализаторов, описаны методы исследования их физико-химических и каталитических свойств, обоснованы режимы проведения каталитических экспериментов при различных условиях.

Непромотированные нанесенные железосодержащие катализаторы были синтезированы методом пропитки носителя по влагоемкости различными прекурсорами железа с использованием различных растворителей для пропиточного раствора. В процессе синтеза железосодержащих катализаторов, промотированных калием или цинком, была использована пропитка совместным водным раствором нитратов железа и металла-промотора, а так же различные варианты последовательной пропитки в два этапа отдельными растворами железа и второго металла с промежуточным этапом сушки образцов при 100 °С в течение 24 часов или прокаливания при 500 °С в течение 4 часов в атмосфере воздуха. Образцы железосодержащих катализаторов, промотированных кобальтом, никелем или медью, готовили методом пропитки носителя по влагоемкости совместным водным раствором нитратов железа и металла-промотора. Все образцы синтезированных катализаторов прокаливали на воздухе в течение 4 часов при температуре 500 °С, а перед проведением каталитических исследований предварительно активировали «in situ» в установке в токе водорода при температуре 500 °С в течение 10 часов.

Физико-химическая характеристика синтезированных катализаторов была проведена с использованием следующих методов: температурно-программированное восстановление водородом (ТПВ-Н<sub>2</sub>), рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), спектроскопия комбинационного рассеяния, спектроскопия в УФ- и видимой области (УФ-ВИД), инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье (ИК-Фурье), ИК-спектроскопии диффузного отражения (DRIFT-CO), сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) и просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ).

Исследование каталитических свойств образцов катализаторов проводили в проточной каталитической установке, оборудованной реактором из нержавеющей стали с неподвижным слоем катализатора. Давление в установке регулировали пневматическим мембранным клапаном оригинальной конструкции, разработанной автором работы. Режимы каталитических экспериментов представлены в таблице 1. Скорость реакции гидрирования СО<sub>2</sub> определяли при проведении эксперимента в условиях низкой конверсии исходных реагентов, а селективность образования продуктов и вероятность роста цепи рассчитывали по результатам эксперимента в режиме глубокой конверсии исходных реагентов. Для сохранения гидродинамического режима натекания реагентов в слое катализатора при различных условиях осуществляли подбор фракции катализатора и диаметра реактора. Соотношение

**Таблица 1.** Режимы каталитических экспериментов.

Тип эксперимента	Диапазон температур, °С	Давление, атм	Фракция катализатора, мм	Диаметр реактора, мм	Объем загрузки катализатора, см <sup>3</sup>	Объемная скорость, ч <sup>-1</sup> (н.у.)	Соотношение Н <sub>2</sub> :СО <sub>2</sub>	Поток Н <sub>2</sub> , мл/мин (н.у.)	Поток СО <sub>2</sub> , мл/мин (н.у.)
Низкая конверсия	220-350	1	0,25-0,5	4	0,15	≈ 40000	2	66,7	33,3
	220-350	20	0,1-0,14	1,5	0,0015	≈ 40000	2	13,3	6,7
	220-350	50	0,1-0,14	1,5	0,0015	≈ 40000	2	33,2	16,6
	220-350	80	0,1-0,14	1,5	0,0015	≈ 40000	2	53,0	26,5
	220-350	100	0,1-0,14	1,5	0,0015	≈ 40000	2	66,0	33,0
Высокая конверсия	220-350	1	0,25-0,5	4	2	≈ 500	2	13,3	6,7
	220-350	20	0,25-0,5	4	0,15	≈ 500	2	13,3	6,7
	220-350	50	0,25-0,5	4	0,15	≈ 500	2	33,2	16,6
	220-350	80	0,25-0,5	4	0,15	≈ 500	2	53,0	26,5
	220-350	100	0,25-0,5	4	0,15	≈ 500	2	66,0	33,0



высоты слоя катализатора к диаметру реактора составляло от 3 до 6, соотношение фракции катализатора к диаметру реактора во всех экспериментах составляло больше 10.

Анализ продуктов реакции осуществляли в «online» режиме с помощью газового хроматографа Хроматэк-Кристалл 5000. Хроматограф оснащен тремя детекторами по теплопроводности, одним пламенно-ионизационным детектором, насадочными колонками М ss316 NaX 80/100 меш 2м\*2мм, HayeSep R 80/100 меш 1м\*2мм, М ss316 HayeSep Q 80/100 меш 2м\*2мм и капиллярной колонкой MXT®-Alumina BOND/MAPD 30м\*0,53мм.

В **Главе 3** обобщены результаты исследований синтезированных катализаторов физико-химическими методами анализа и их каталитических свойств в гидрировании CO<sub>2</sub>.

### **1. Исследование влияние состава и метода синтеза на свойства**

#### **непромотированных железосодержащих катализаторов гидрирования CO<sub>2</sub>**

Существенное влияние на активность железосодержащих катализаторов в гидрировании CO<sub>2</sub> оказывает носитель. В работе был исследован широкий круг катализаторов на основе различных коммерческих и синтезированных носителей. Как видно из таблицы 2, самую высокую скорость реакции гидрирования CO<sub>2</sub> демонстрируют образцы на основе ZnO, CeO<sub>2</sub> и ZrO<sub>2</sub>, особенно промотированного лантаном.

Существенным фактором, влияющим на каталитические свойства образцов, оказалась природа исходного соединения железа, используемого для приготовления катализатора. Установлено, что активность железосодержащих катализаторов при использовании различных прекурсоров и комплексообразователей значительно снижается в ряду нитрат железа(III) + мочевины > нитрат железа(III) > ацетат железа (II) > цитрат железа (III) > триоксалатоферрат(III) аммония > нитрат железа(III) + глицин.

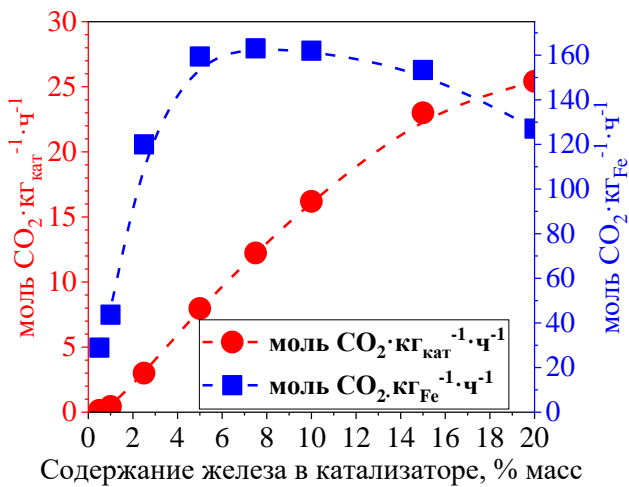
Кроме того, в работе показано, что лучшим растворителем для пропиточного раствора при приготовлении катализаторов является вода. Использование спиртов (метанола, этанола, пропанола-2, бутанола-1) для приготовления пропиточного раствора приводит к снижению каталитической активности, причем активность катализатора снижается с увеличением длины углеродной цепи спирта.

На примере катализаторов Fe/ZrO<sub>2</sub>(La) было показано, что с увеличением содержания железа в катализаторе происходит увеличение скорости гидрирования CO<sub>2</sub>, однако, как видно из рисунка 1, при пересчете скорости реакции на единицу массы железа зависимость скорости гидрирования CO<sub>2</sub> от содержания железа в катализаторе имеет экстремальный характер, при этом максимум активности находится в районе 5-10 % масс железа.

**Таблица 2.** Результаты исследований образцов катализаторов в гидрировании  $\text{CO}_2$ , содержащих 5% масс железа на различных коммерческих носителях, производства фирм ACROS или Saint-Gobain, и синтезированном  $\text{CeO}_2$  при температуре  $280^\circ\text{C}$ , давлении 1 атм., объемной скорости  $40000\text{ ч}^{-1}$  в смеси состава  $\text{H}_2:\text{CO}_2=2:1$  (НС – селективность по углеводородам,  $\text{C}_{2+}$  – селективность по углеводородам  $\text{C}_{2+}$ , О – селективность по олефинам).

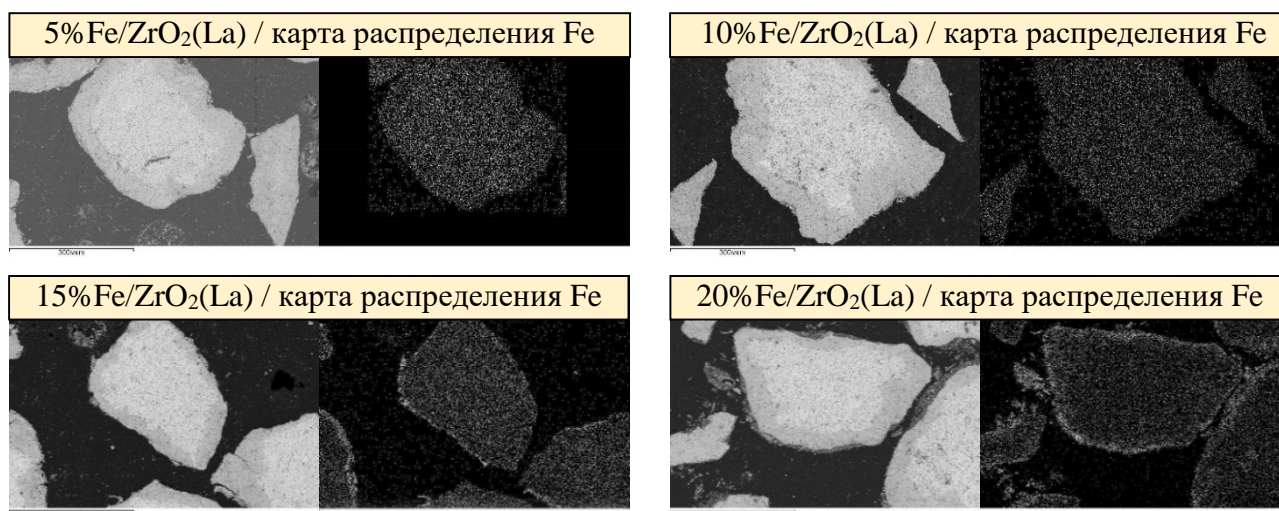
Катализатор	Селективность, %		Соотношение селективности		Скорость реакции, моль $\text{CO}_2 \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{кг}_{\text{кат}}^{-1}$
	CO	НС	$\text{C}_{2+}/\text{НС}$	О/ $\text{C}_{2+}$	
5%Fe/TiO <sub>2</sub>	95,6	4,4	0,00	-	0,2
5%Fe/ZrO <sub>2</sub> (Ti)	86,1	13,9	0,01	0,00	0,2
5%Fe/t-ZrO <sub>2</sub> (Si)	94,3	5,7	0,03	0,48	1,3
<b>5%Fe/ZrO<sub>2</sub>(La)</b>	<b>94,6</b>	<b>5,4</b>	<b>0,10</b>	<b>0,09</b>	<b>8,0</b>
5%Fe/ZrO <sub>2</sub> (Y)	93,6	6,4	0,01	0,65	1,8
5%Fe/ZrO <sub>2</sub> (W)	87,2	12,8	0,07	0,00	0,1
5%Fe/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	98,4	1,6	0,00	-	1,3
<b>5%Fe/ZnO</b>	<b>94,8</b>	<b>5,2</b>	<b>0,16</b>	<b>0,18</b>	<b>6,7</b>
5%Fe/MgO	77,3	22,7	0,08	0,00	0,1
5%Fe/SiO <sub>2</sub>	90,9	9,1	0,12	0,04	0,4
5%Fe/C <sub>акт</sub>	75,3	24,7	0,12	0,00	0,2
<b>5%Fe/CeO<sub>2</sub>(t)</b>	<b>90,4</b>	<b>9,6</b>	<b>0,09</b>	<b>0,23</b>	<b>5,4</b>

На рисунке 2 представлены микрофотографии СЭМ и карты распределения железа по поверхности шлифов катализаторов Fe/ZrO<sub>2</sub>(La) с различным содержанием железа. Видно, что в образцах, содержащих до 10% масс. железа, наблюдается равномерное распределение железа



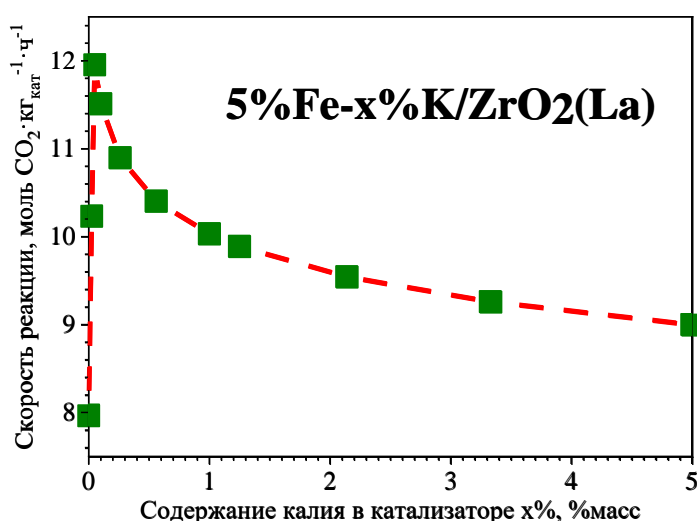
**Рисунок 1.** Зависимость скорости гидрирования  $\text{CO}_2$  от содержания железа в катализаторе Fe/ZrO<sub>2</sub>(La).

по глубине зерна катализатора. При дальнейшем увеличении содержания железа наблюдается резкий градиент у поверхности зерна катализатора. Вероятно, это вызвано насыщением объема пор носителя прекурсором железа и концентрацией избытка на поверхности гранул. Темная широкая полоса по периметру зерна катализатора на фотографиях обусловлена натеканием эпоксидной смолы в поры образца в процессе изготовления шлифов катализаторов.



**Рисунок 2.** Микрофотографии СЭМ шлифов и карты распределения железа по поверхности катализаторов  $\text{Fe}/\text{ZrO}_2(\text{La})$  с различным содержанием железа.

## 2. Исследование влияния добавки калия на свойства железосодержащих катализаторов гидрирования $\text{CO}_2$



**Рисунок 3.** Влияние содержания калия на активность катализатора  $5\% \text{Fe}/x\% \text{K}/\text{ZrO}_2(\text{La})$  гидрирования  $\text{CO}_2$ .

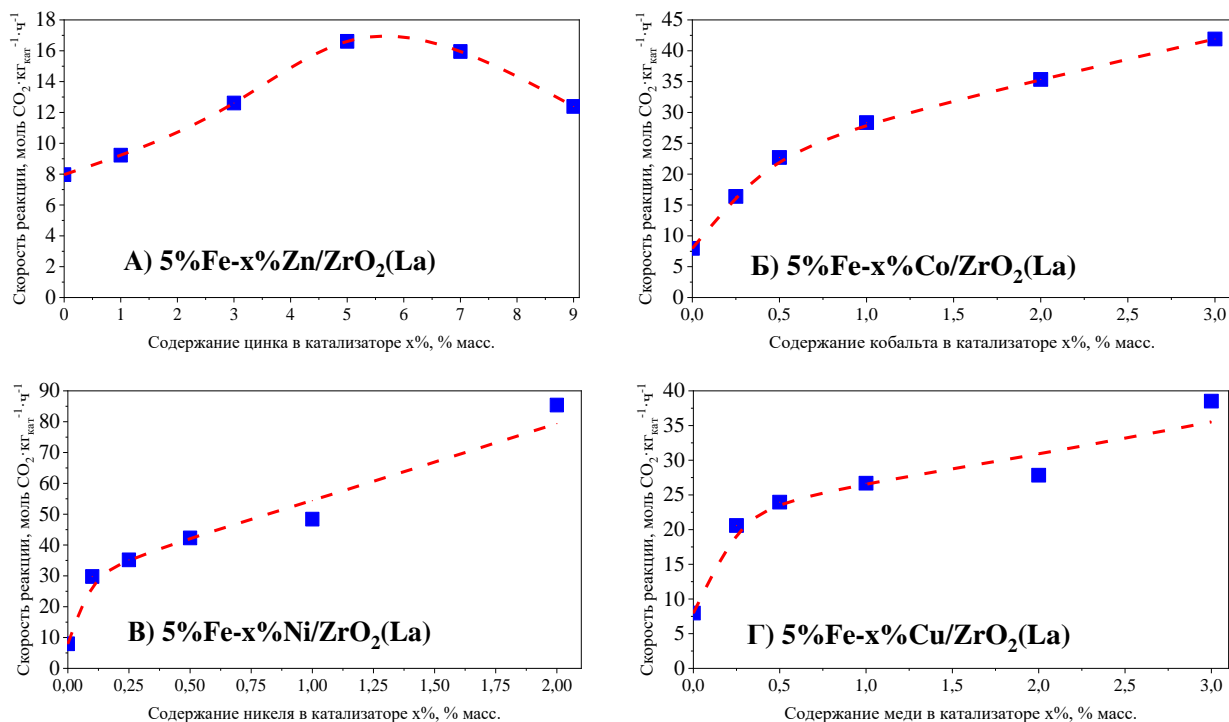
В работе были опробованы различные методы введения калия в состав катализатора  $5\% \text{Fe}5\% \text{K}/\text{ZrO}_2(\text{La})$ , в том числе совместная пропитка раствором солей металлов и различные варианты двухстадийной пропитки с промежуточным этапом прокаливания при  $500^\circ\text{C}$  на воздухе в течение 4 часов или сушки при температуре  $100^\circ\text{C}$  в течение 24 часов. После пропитки все образцы прокаливались при  $500^\circ\text{C}$  на воздухе в течение 4 часов. Наиболее высокую активность проявил образец, полученный двухстадийной пропиткой по влагеомкости растворами металлов, на первой стадии - раствором нитрата калия, на второй стадии - раствором нитрата железа (III) с промежуточным этапом сушки носителя, пропитанного раствором соли калия. В научной литературе показано, что при проведении процесса гидрирования  $\text{CO}_2$  водород, в основном, адсорбируется на поверхности железа, а диоксид углерода на атомах калия. Таким образом можно предположить, что введения калия в структуру катализатора по этой методике приводит к увеличению адсорбции  $\text{CO}_2$  на носителе, без снижения адсорбции водорода на поверхности железа. Это может ускорять активацию молекулы  $\text{CO}_2$  на границе железо-носитель с

образованием CO. Другие варианты введения калия в структуру железосодержащего катализатора приводят к снижению активности в гидрировании CO<sub>2</sub>.

Для изучения влияния содержания калия на активность катализаторов 5%Fe/x%K/ZrO<sub>2</sub>(La), полученных методом двухстадийной пропитки (I этап – K, II этап –Fe) с промежуточным этапом сушки на воздухе при 100°C в течение 4 часов, использовали серию образцов с содержанием K 0,025÷5 %масс. По результатам, представленным на рисунке 3, видно, что при введении добавки калия ≈ 0,025÷0,5% масс. активность катализатора возрастает в 1,5 раза. Однако, с дальнейшим увеличением содержания калия активность начинает плавно снижаться до уровня активности непрототированного катализатора.

### 3. Исследование влияния добавок переходных металлов на свойства железосодержащих катализаторов гидрирования CO<sub>2</sub>

В рамках представленной работы исследован ряд добавок переходных металлов четвёртого периода Периодической системы. Для этого методом совместной пропитки по влагеомкости была синтезирована серия катализаторов состава 5%Fe1%Me/ZrO<sub>2</sub>(La), где Me - переходный металл, включая V, Mn, Cr, Co, Ni, Cu, Zn. По полученным результатам, представленным на рисунке 4, сделан вывод, что наиболее перспективными промоторами



**Рисунок 4.** Скорость реакции гидрирования CO<sub>2</sub> при температуре 280°C в зависимости от содержания металла-промотора на катализаторах А) 5%Fe-x%Zn/ZrO<sub>2</sub>(La), Б) 5%Fe-x%Co/ZrO<sub>2</sub>(La), В) 5%Fe-x%Ni/ZrO<sub>2</sub>(La), Г) 5%Fe-x%Cu/ZrO<sub>2</sub>(La), где x% – содержание второго металла в катализаторе.

являются Co, Ni, Cu. Образцы катализатора, промотированные этими металлами, показали значительное увеличение активности в гидрировании CO<sub>2</sub> по сравнению с непромотированным образцом состава 5%Fe/ZrO<sub>2</sub>(La). Образец катализатора, промотированного цинком, также продемонстрировал увеличение активности, а введение добавки ванадия, марганца или хрома приводило к снижению активности в гидрировании CO<sub>2</sub>.

Введение добавок значительно влияло на селективность образования продуктов гидрирования CO<sub>2</sub>. Введение больших добавок кобальта и никеля приводило к увеличению селективности образования метана, а введение цинка и меди способствовало образованию углеводородов C<sub>2+</sub> различного строения. На основании полученных результатов было выбрано оптимальное содержание каждой из добавок в железосодержащем катализаторе: Co – 1 % масс., Ni – 0.1 % масс., Cu – 2 % масс., Zn – 6% масс.

#### 4. Свойства железосодержащих катализаторов гидрирования CO<sub>2</sub>, оптимизированных по составу и методу синтеза

По результатам исследований по оптимизации состава и метода синтеза катализаторов гидрирования CO<sub>2</sub> были выбраны шесть различных систем на основе железа, показавших наиболее интересные результаты. Эти системы были более детально исследованы рядом физико-химических методов анализа и испытаны в реакции гидрирования CO<sub>2</sub> в широком диапазоне температур от 220°C до 350°C и давлений от 1 атм. до 100 атм. Каталитические свойства выбранных образцов, полученные в результате проведения экспериментов по оптимизации, представлены в таблице 3.

**Таблица 3.** Первичные данные о каталитической активности образцов (при T = 280 °C, P = 1 атм., H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub>=2, объемная скорость = 40000 ч<sup>-1</sup>), оптимизированных для реакции гидрирования CO<sub>2</sub> (НС – селективность по углеводородам, C<sub>2+</sub> – селективность по углеводородам C<sub>2+</sub>, O – селективность по олефинам).

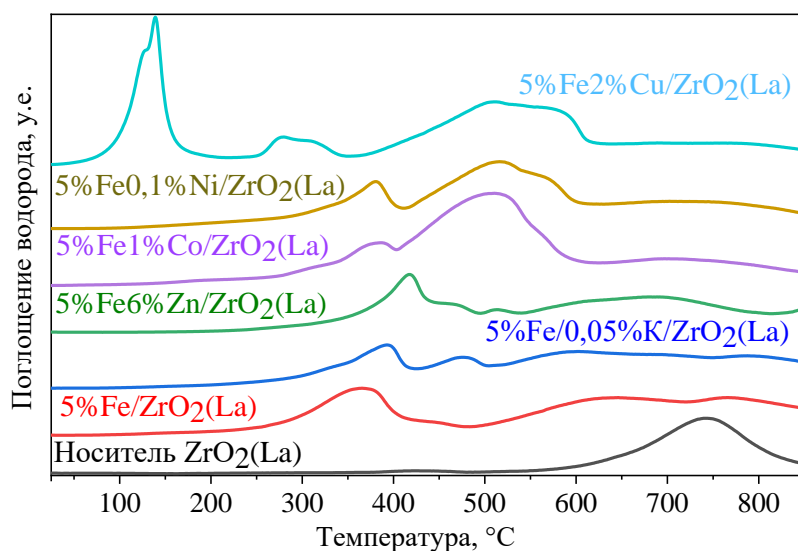
Образец	Селективность, %		Соотношение селективности		Скорость реакции, моль CO <sub>2</sub> ·ч <sup>-1</sup> ·кг <sub>кат</sub> <sup>-1</sup>
	CO	НС	C <sub>2+</sub> /НС	O/C <sub>2+</sub>	
5%Fe/ZrO <sub>2</sub> (La)	94,6	5,4	0,10	0,09	8,0
5%Fe/0,05%K/ZrO <sub>2</sub> (La)	94,6	5,4	0,09	0,36	12,0
5%Fe6%Zn/ZrO <sub>2</sub> (La)	90,9	9,1	0,11	0,05	16,6
5%Fe1%Co/ZrO <sub>2</sub> (La)	84,3	15,7	0,09	0,49	28,4
5%Fe0,1%Ni/ZrO <sub>2</sub> (La)	89,3	10,7	0,10	0,12	29,8
5%Fe2%Cu/ZrO <sub>2</sub> (La)	92,0	7,0	0,12	0,13	27,8

## 5. Исследования физико-химических свойств железосодержащих катализаторов гидрирования $\text{CO}_2$ , оптимизированных по составу и методу синтеза

Полученные образцы были исследованы рядом физико-химических методов анализа: температурно-программированное восстановление водородом (ТПВ- $\text{H}_2$ ), рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), спектроскопия комбинационного рассеяния, спектроскопия в УФ- и видимой области (УФ-ВИД), инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье (ИК-Фурье), ИК-спектроскопии диффузного отражения (DRIFT-СО), сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) и просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ).

На ТПВ- $\text{H}_2$  кривой, представленной на рисунке 5, образца катализатора  $5\% \text{Fe}/\text{ZrO}_2(\text{La})$  присутствуют четыре пика, два из которых относятся в частичному восстановлению носителя по реакциям  $\text{La}^{3+} \rightarrow \text{La}^{2+}$  при  $448^\circ\text{C}$  и  $\text{Zr}^{4+} \rightarrow \text{Zr}^{2+}$  при  $767^\circ\text{C}$ , а еще два с максимумами при  $367^\circ\text{C}$  и  $647^\circ\text{C}$  соответствуют восстановлению железа по схеме  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe}^0$ . Введение промотирующих добавок калия или цинка приводит к смещению этих четырех пиков в более высокотемпературную область. При этом так же наблюдается появление дополнительных пиков на ТПВ- $\text{H}_2$  кривых при температурах около  $330^\circ\text{C}$ ,  $470^\circ\text{C}$  и  $590^\circ\text{C}$ , которые, вероятно, отвечают восстановлению железа по схеме  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO} \rightarrow \text{Fe}^0$ . Вюститная фаза оксида железа при температурах ниже  $590^\circ\text{C}$  является метастабильной, однако, миграция ионов калия или цинка способствует стабилизации этой фазы, что в свою очередь способствует образованию металлического железа при более низких температурах.

Значительное снижение температуры восстановления наблюдается в случае добавок кобальта, никеля или меди. Вероятно, в случае этих добавок, они восстанавливаются до



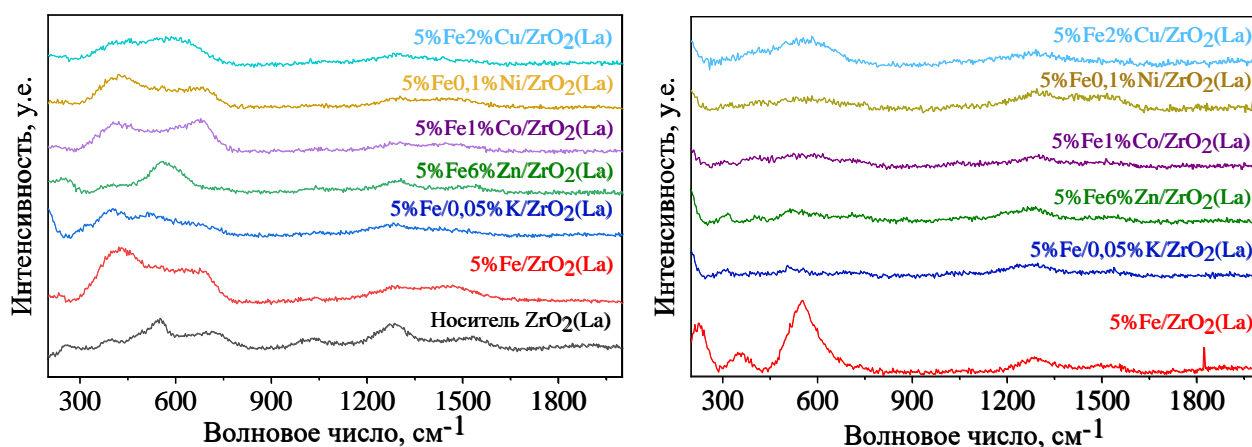
металлического состояния при более низких температурах и в дальнейшем действуют как центры адсорбции и активации водорода, который участвует в восстановлении оксидов железа. При этом, судя по форме ТПВ- $\text{H}_2$  кривых образцов катализаторов, промотированных этими элементами, восстановление железа происходит по

**Рисунок 5.** Кривая ТПВ- $\text{H}_2$  образцов оптимизированных железосодержащих катализаторов на носителе  $\text{ZrO}_2(\text{La})$

трехстадийной схеме с образованием вюститной фазы. Стоит также отметить, что при введении этих добавок значительно увеличивается количество поглощенного водорода, что говорит о более глубоком восстановлении нанесенной фазы.

В спектрах комбинационного рассеяния, представленных на рисунке 6, образцов катализаторов на основе непромотированного железа и промотированного добавками калия, кобальта и никеля наблюдается наличие линий  $235\text{ см}^{-1}$ ,  $400\text{ см}^{-1}$  и широкого плеча выше  $510\text{ см}^{-1}$ , отвечающего суперпозиции одной из основных линий циркония и нескольких малоинтенсивных линий, характерных для гематита. В спектрах этих образцов не наблюдаются характерные линии металлов промоторов из-за низкого содержания этих металлов в образцах, а также наложения линий оксидов кобальта и никеля на линии оксидов железа. В образце, промотированном цинком, наблюдаются пики, относящиеся к структуре гематита, и присутствует интенсивная линия около  $560\text{ см}^{-1}$ , которая относится к образованию смешанного оксида железа и цинка структуры франклинита  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ . В спектре образца, промотированного медью, наблюдается сужение плеча в области  $510\text{ см}^{-1} - 700\text{ см}^{-1}$  и усиление интенсивности линии  $610\text{ см}^{-1}$ , что отвечает образованию оксида двухвалентной меди. Линии характерные для гематита остаются на спектре. По полученным результатам можно сделать вывод, что в процессе синтеза железо и цинк образуют единую композицию смешанных оксидов, предположительно структуры франклинита, а медь кристаллизуется отдельной от железа фазой. Это объясняется значительными различиями в свойствах оксидов железа и меди.

В спектре непромотированного катализатора после катализа наблюдается формирование выраженных полос при  $222\text{ см}^{-1}$ ,  $350\text{ см}^{-1}$  и  $550\text{ см}^{-1}$ , соответствующих магнетиту. В промотированных образцах интенсивность всех линий значительно



**Рисунок 6.** Спектры комбинационного рассеяния образцов оптимизированных железосодержащих катализаторов для гидрирования СО до активации (слева) и после проведения каталитических экспериментов (справа)



уменьшается из-за отложения продуктов реакции на поверхности катализатора в процессе проведения гидрирования  $\text{CO}_2$ . Оставшиеся линии с низкой интенсивностью можно отнести к образованию магнетита.

Результаты аппроксимации РФЭ спектров высокоспиновых электронов  $\text{Fe}2p_{3/2}$  мультиплетами Гупты и Сена представлены в таблице 4. В процессе аппроксимации наилучшие результаты на всех образцах достигаются при использовании мультиплетов Гупты-Сена, отвечающих структуре магнетита. Видно, что введение любой из исследуемых добавок в разной степени способствует образованию металлического железа на поверхности катализатора. Присутствие этого состояния железа является обязательным условием для формирования карбидов Хегга – активных центров формирования и роста цепи углеводородов. Наибольшая доля металлического железа присутствует в образце, промотированном кобальтом, до 13%, и калием, до 7 %.

Методом сканирующей электронной микроскопии было показано, что на всех оптимизированных для реакции гидрирования  $\text{CO}_2$  катализаторах железа и добавки металлов равномерно распределены по поверхности носителя и по глубине зерна катализатора. Не наблюдалось изменения морфологии носителя или распределения компонентов на поверхности катализатора даже после проведения восстановления (10 часов при  $500\text{ }^\circ\text{C}$  в токе водорода) и процесса гидрирования  $\text{CO}_2$  (диапазон температур  $220\text{-}350\text{ }^\circ\text{C}$ , давление 1 атм, состав смеси  $\text{H}_2:\text{CO}_2=2:1$ , продолжительность эксперимента 24 часа), что говорит о хорошей термической устойчивости исследованных систем в условиях активации и протекания реакции. Содержание элементов в составе катализаторов до активации и после проведения реакции, измеренное методом энерго-дисперсионного анализа представлено в таблице 5.

**Таблица 4.** Содержание железа в различных степенях окисления на катализаторах, оптимизированных для проведения реакции  $\text{CO}_2$ , после каталитических экспериментов.

Образец	Доля различных форм железа на поверхности катализаторов, полученная методом РФЭС, %		
	$\text{Fe}^0$	$\text{Fe}^{2+}$	$\text{Fe}^{3+}$
5%Fe/ZrO <sub>2</sub> (La)	-	48	52
5%Fe/0,05%K/ZrO <sub>2</sub> (La)	7	45	48
5%Fe6%Zn/ZrO <sub>2</sub> (La)	3	47	50
5%Fe1%Co/ZrO <sub>2</sub> (La)	13	29	58
5%Fe0,1%Ni/ZrO <sub>2</sub> (La)	4	42	54
5%Fe2%Cu/ZrO <sub>2</sub> (La)	4	51	45



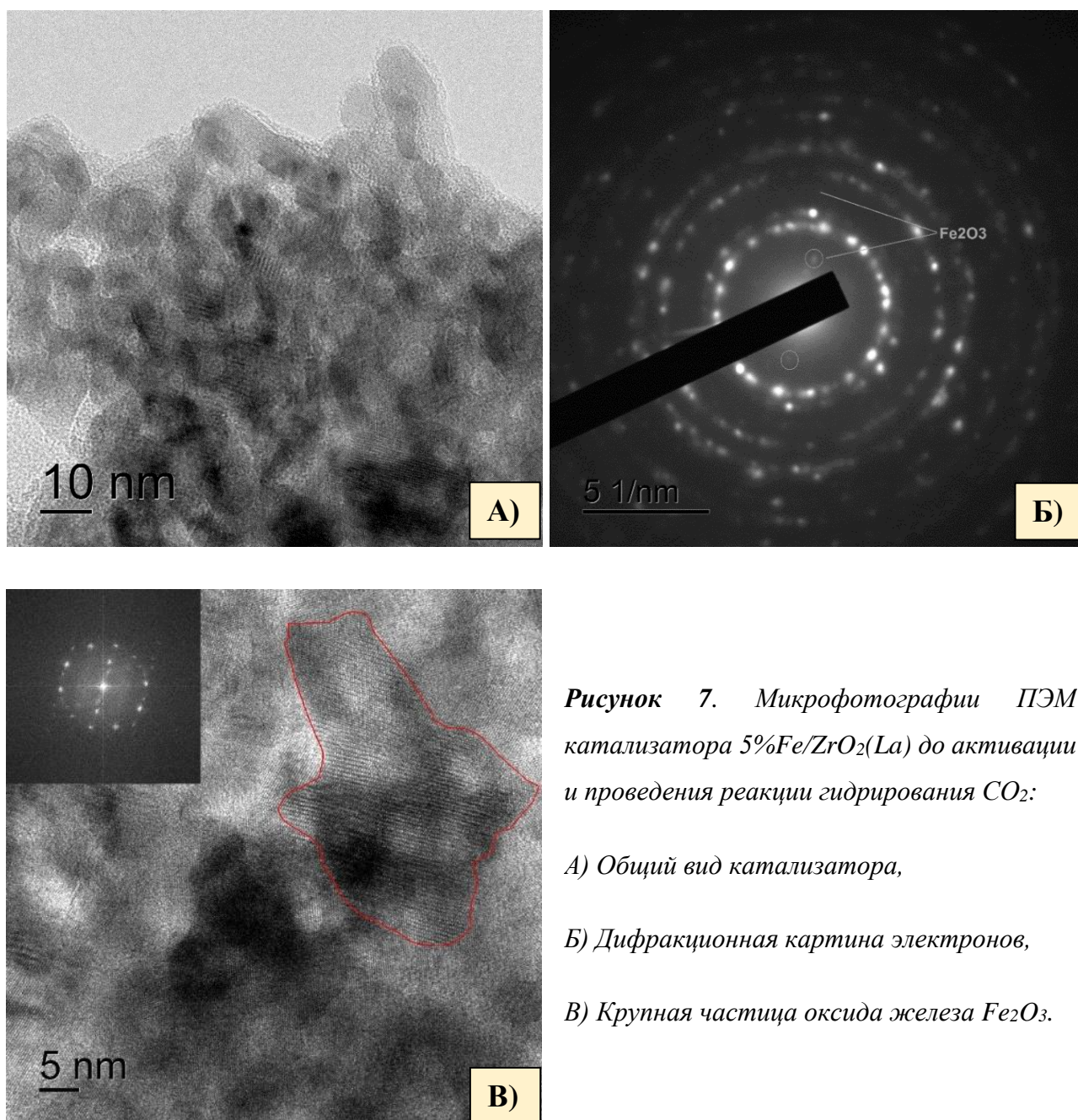
**Таблица 5.** Содержание элементов на поверхности катализаторов, оптимизированных для реакции гидрирования  $CO_2$ , определенное энерго-дисперсионным анализом (Me – промотор).

Образец катализатора		Содержание элементов на поверхности, % масс.				
		O	Zr	La	Fe	Me
5% Fe/ZrO <sub>2</sub> (La)	Свежий	27	61	7	5	-
	Отработанный	25	61	8	6	-
5% Fe/0,05% K/ZrO <sub>2</sub> (La)	Свежий	28	60	7	5	0
	Отработанный	27	57	7	9	0
5% Fe6% Zn/ZrO <sub>2</sub> (La)	Свежий	22	53	8	8	9
	Отработанный	25	53	8	13	1
5% Fe1% Co/ZrO <sub>2</sub> (La)	Свежий	28	59	7	5	1
	Отработанный	21	51	7	19	2
5% Fe0,1% Ni/ZrO <sub>2</sub> (La)	Свежий	25	62	8	5	0
	Отработанный	23	59	8	10	00
5% Fe2% Cu/ZrO <sub>2</sub> (La)	Свежий	25	59	8	6	2
	Отработанный	24	48	7	17	4

Во всех образцах до активации концентрация компонентов близка к рассчитанной в процессе синтеза. Во всех образцах, кроме промотированного цинком, наблюдается увеличение содержания металлов и снижение доли кислорода, что говорит о восстановлении поверхности катализатора. В образце, промотированном цинком, значительно снижается доля цинка, что указывает на его потерю за счет испарения после процесса восстановления.

Исследование образцов катализаторов на основе железа, нанесенных на оксид циркония, методом просвечивающей электронной микроскопии затруднено из-за близких атомных масс и схожих кристаллических решеток железа и циркония. Тем не менее, в отдельных случаях удается обнаружить отдельные частицы оксида железа на поверхности оксида циркония и сами кристаллиты оксида циркония в составе крупных агломератов циркония. Фотографии ПЭМ и дифракционная картина, полученные для катализатора 5% Fe/ZrO<sub>2</sub>(La), представлены на рисунке 7. Видно, что кристаллиты оксида циркония в составе агломератов носителя имеют размер около 10-15 нм. Наблюдаемая дифракционная картина, в основном, соответствует ГЦК решетке диоксида циркония. Из-за низкого содержания железа и близкого положения основных дифракционных колец оксидов железа и циркония, частицы соединений железа трудноразличимы. Однако, в отдельных случаях удается различить рефлексы наночастиц железа по положению дифракционных колец диаметром 9,39 нм и 4,17

нм. Таким образом, можно различить отдельные наночастицы железа размером порядка 5-10 нм. Характерная фотография такой частицы представлена на рисунке 7В. Данные энергодисперсионного анализа показывают, что железо равномерно распределено по всей поверхности оксида циркония, из чего можно сделать вывод, что основное количество железа представлено наночастицами размером менее 5 нм, которые не вносят вклад в дифракционную картину. В случае образцов, промотированных различными металлами, вообще не удастся обнаружить отдельные наночастицы железа или металлов-промоторов, что говорит о существенном снижении размеров частиц нанесенных компонентов.



*Рисунок 7. Микрофотографии ПЭМ катализатора 5%Fe/ZrO<sub>2</sub>(La) до активации и проведения реакции гидрирования CO<sub>2</sub>:*

*А) Общий вид катализатора,*

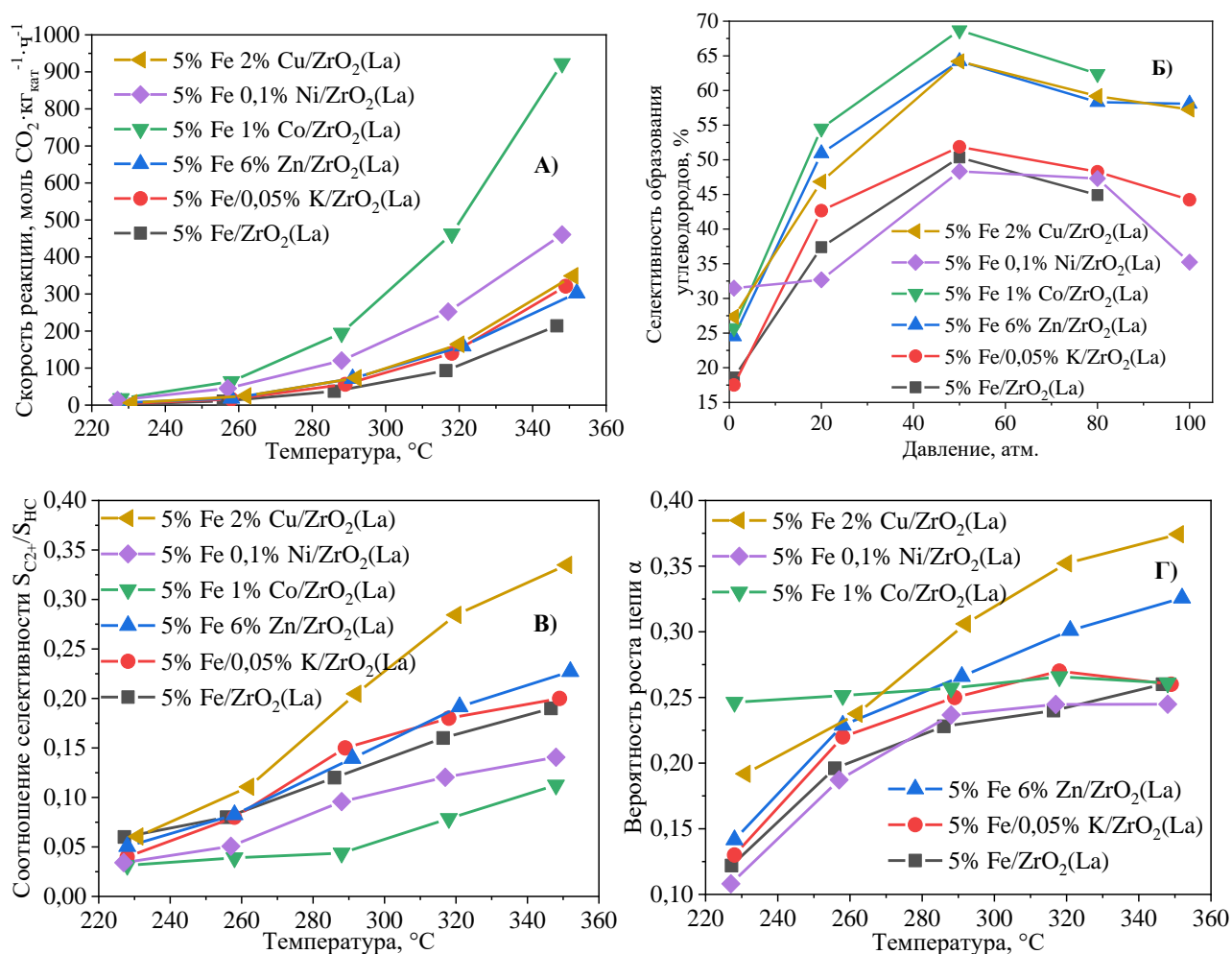
*Б) Дифракционная картина электронов,*

*В) Крупная частица оксида железа Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.*

## Исследование каталитических свойств железосодержащих катализаторов гидрирования $\text{CO}_2$ , оптимизированных по составу и методу синтеза

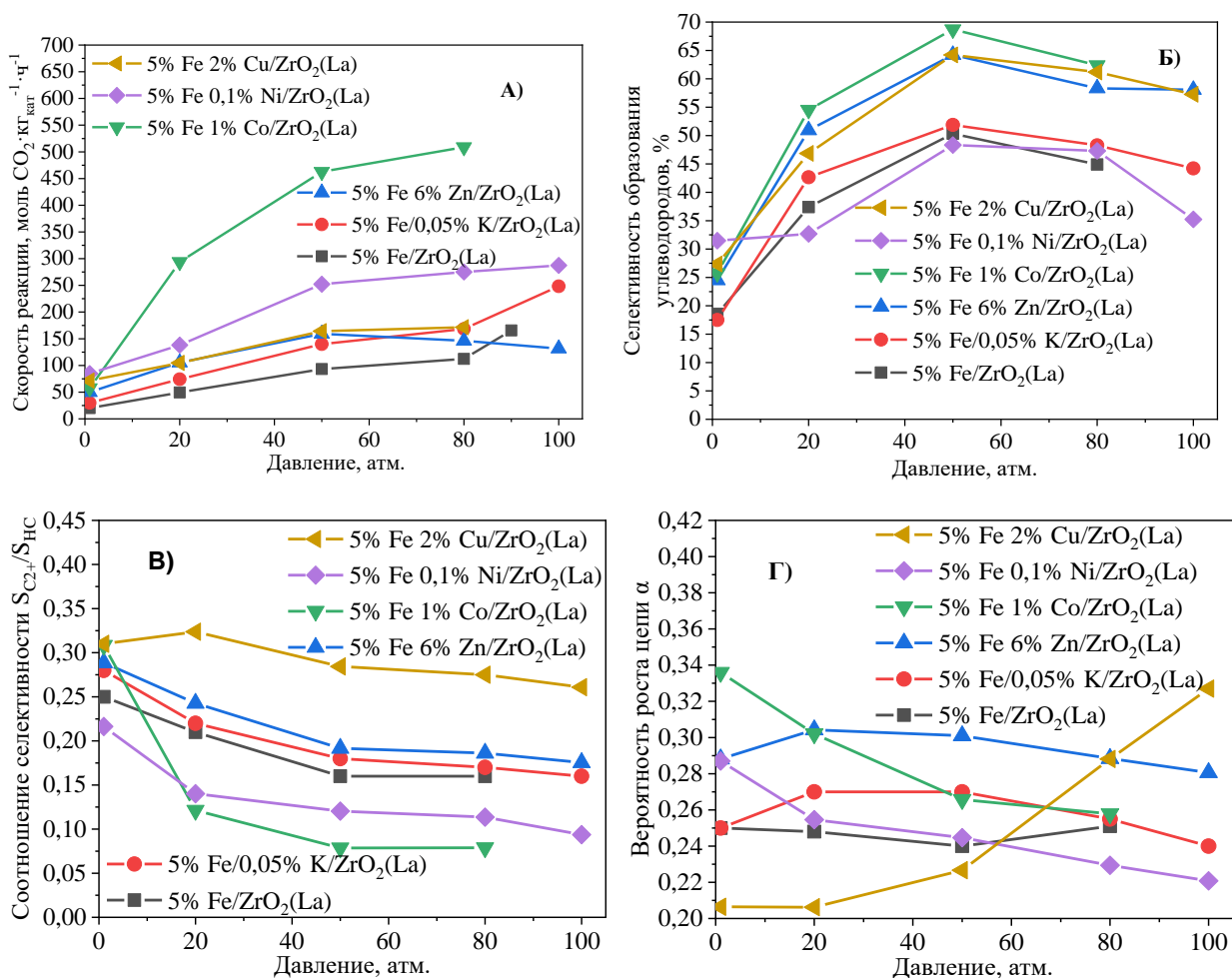
Свойства оптимизированных железосодержащих катализаторов были исследованы в гидрировании  $\text{CO}_2$  в широком диапазоне температур и давлений. Скорость реакции рассчитывали по результатам эксперимента с высокой объемной скоростью и низкой конверсией исходных реагентов, а селективность образования продуктов и вероятность роста цепи по результатам эксперимента с низкой объемной скоростью и высокой конверсией исходных компонентов.

На рисунке 8 представлены зависимости некоторых параметров протекания реакции гидрирования  $\text{CO}_2$  от температуры. Скорость реакции на всех образцах увеличивалась с ростом температуры. Все промотированные образцы показывают увеличение скорости реакции гидрирования  $\text{CO}_2$  по сравнению с непромотированным образцом. Самое значительное увеличение активности наблюдается на образцах, промотированных кобальтом и никелем. Основными продуктами гидрирования  $\text{CO}_2$  являются монооксид углерода, парафины  $\text{C}_1\text{-C}_9$  и олефины  $\text{C}_2\text{-C}_9$ , а также вода. В некоторых случаях наблюдается образование следовых количеств метанола. В данном случае  $\text{CO}$  рассматривается как промежуточное соединение в образовании углеводородов по механизмам процесса Фишера-Тропша, а углеводороды  $\text{C}_{2+}$  являются наиболее ценными продуктами реакции. Метан считали побочным продуктом, так как, во-первых, он обладает большим парниковым потенциалом, чем углекислый газ и, во-вторых, является дешевым продуктом из-за значительных залежей природного газа в нашей стране. Использование калия, цинка, кобальта, никеля или меди в качестве промоторов приводит к увеличению селективности образования углеводородов. Наибольшую селективность образования углеводородов показывает образец, промотированный кобальтом. С повышением температуры селективность образования всех углеводородов значительно повышается и может достигать 75-77% в случае катализатора, промотированного кобальтом, однако основную долю среди углеводородов занимает метан. Доля метана среди углеводородных продуктов снижается с увеличением температуры, а доля углеводородов  $\text{C}_{2+}$  различного строения увеличивается. При этом добавки кобальта и никеля приводят к увеличению доли метана в продуктах реакции, а введение калия, цинка и, особенно, меди способствует образованию углеводородов  $\text{C}_{2+}$ . Кроме того, наблюдается увеличение вероятности роста цепи с ростом температуры на всех образцах, кроме образца катализатора, промотированного кобальтом, на котором эта величина с ростом температуры остается относительно постоянной.



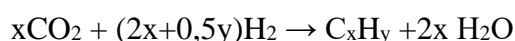
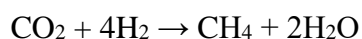
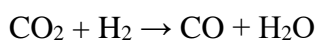
**Рисунок 8.** Зависимость некоторых характеристик гидрирования СО<sub>2</sub> от температуры при давлении 50 атм.: А) Скорость реакции гидрирования, Б) Селективность образования углеводородов, В) Отношение селективности образования углеводородов С<sub>2+</sub> к селективности образования всех углеводородов, Г) Вероятность роста цепи α

На протекание реакции существенное влияние оказывает давление. На рисунке 9 представлены зависимости некоторых параметров протекания гидрирования СО<sub>2</sub> от давления. Скорость реакции увеличивается с ростом давления до 50 атм., а при дальнейшем увеличении давления меняется слабо. Селективность образования углеводородов значительно увеличивается при увеличении давления до 50 атм., а при дальнейшем увеличении давления несколько снижается, хотя, из термодинамических соображений, ожидалось, что увеличение давления должно способствовать образованию углеводородов. Увеличение давления приводит к незначительному снижению доли С<sub>2+</sub> среди образующихся углеводородов. В наименьшей степени это явление наблюдается на образце катализатора, промотированного медью. Кроме того, увеличение вероятности роста цепи с увеличением давления также наблюдалось только на этом образце.



**Рисунок 9.** Зависимость некоторых характеристик гидрирования CO<sub>2</sub> от давления при температуре 320 °С: А) Скорость реакции гидрирования, Б) Селективность образования углеводородов, В) Отношение селективности образования углеводородов C<sub>2+</sub> к селективности образования всех углеводородов, Г) Вероятность роста цепи α

Из полученных данных можно сделать вывод о том, что в процессе гидрирования CO<sub>2</sub> наблюдается несколько конкурирующих реакций, скорости которых по-разному зависят от температуры и давления. Предположительно на поверхности катализатора одновременно могут протекать следующие реакции:



Принято считать, что образование углеводородов на железосодержащих катализаторах идет в две стадии – на первой образуется СО или метанол, а на второй эти продукты превращаются в углеводороды по механизмам процесса Фишера-Тропша. При этом процесс формирования цепи достаточно медленный и является лимитирующей стадией. Кроме того,

для протекания этого процесса на катализаторах на основе железа требуется формирование на поверхности катализатора специфических активных центров – карбидов Хега. В то же время, первые две реакции являются достаточно быстрыми, что и приводит к достаточно высокой селективности образования СО и метана. Однако, каждая из этих реакций имеет свой температурный коэффициент, скорость всех этих реакций растет с увеличением температуры, но с разной интенсивностью. Реакция гидрирования протекает гораздо быстрее реакции роста цепи, что в избытке водорода приводит к более быстрому формированию метана из адсорбированных атомов углерода, вместо формирования поверхностного карбида и начала процесса роста цепи. Таким образом становится ясно, что образование цепи будет преимущественно проходить на поверхности катализатора, обедненной адсорбированным и активированным водородом.

С увеличением температуры происходит значительное увеличение скорости процессов гидрирования, что, в свою очередь, может приводить к еще большему обеднению поверхности водородом, то есть с увеличением температуры накладываются некоторые диффузионные ограничения для реакции гидрирования. Это приводит к изменению адсорбционного равновесия в сторону увеличения концентрации адсорбированных оксидов углерода на поверхности катализатора, снижению конкуренции процессов гидрирования (метанирования) и роста цепи и, впоследствии к увеличению вероятности роста цепи и, соответственно, селективности образования углеводородов  $C_{2+}$ .

Увеличение давления вносит сразу три фактора, которые могут в той или иной степени влиять на скорость реакции и селективность образования тех или иных продуктов реакции. Во-первых, с увеличением давления увеличивается концентрация исходных реагентов на поверхности вблизи активных центров при относительно постоянном значении вязкости, что само по себе способствует увеличению скорости протекания реакции. Во-вторых, увеличение давления приводит к увеличению концентрации водорода вблизи поверхности, что снижает диффузионные ограничения процессов гидрирования и способствует протеканию реакции в сторону образования метана. В-третьих, увеличение давления способствует образованию молекул углеводородов  $C_{2+}$ , в большей степени, чем метана, поскольку они содержат большее число атомов углерода, то есть реакция протекает с наибольшим сокращением объема. Судя по всему, все эти три фактора вносят вклад в наблюдаемую картину, а изменение доли участия каждой из упомянутых реакций (образования СО, метарования и роста цепи) в результат процесса гидрирования  $CO_2$

В **Заключении** обобщены итоги работы, кратко описаны основные исследованные системы и ключевые результаты.



## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Разработаны новые высокоэффективные нанесенные железосодержащие катализаторы с использованием различных носителей; активность железосодержащих катализаторов гидрирования  $\text{CO}_2$  в зависимости от природы носителя увеличивается в ряду:  $\text{ZrO}_2(\text{Ti}) \approx \text{TiO}_2 \approx \text{ZrO}_2(\text{W}) \approx \text{MgO} < \text{SiO}_2 < \text{Al}_2\text{O}_3 < \text{ZrO}_2(\text{Si}) < \text{ZrO}_2(\text{Y}) < \text{Zr}_x\text{Ce}_{(1-x)}\text{O}_2 < \text{CeO}_2 < \text{ZnO} < \text{ZrO}_2(\text{La})$ .

2. Увеличение температуры и давления процесса способствуют увеличению скорости гидрирования  $\text{CO}_2$  и селективности по углеводородам, однако при этом в продуктах реакции может снижаться относительная доля углеводородов  $\text{C}_{2+}$ , олефинов и вероятность роста цепи; оптимальное давление процесса составляет 50-80 атм.

3. Найдены оптимальные условия приготовления и составы железосодержащих катализаторов, включая природу прекурсора, природу растворителя, количественные содержания железа и промотора.

4. Впервые установлено, что при использовании добавки калия наблюдается увеличение активности катализатора в гидрировании  $\text{CO}_2$  только в случае последовательного нанесения калия и железа с промежуточным этапом сушки при 100 °С; оптимальное содержание калия составляет 0,025-0,1%; по результатам исследований было сделано предположение, что добавка калия приводит к увеличению адсорбции  $\text{CO}_2$  на катализаторе.

5. Введение в катализатор добавок кобальта и никеля способствует значительному увеличению скорости гидрирования  $\text{CO}_2$ , однако, это приводит к ускорению процесса метанирования, снижению образования углеводородов  $\text{C}_{2+}$  и вероятности роста цепи; в некоторых случаях введение добавки кобальта увеличивает долю олефинов среди углеводородных продуктов  $\text{C}_{2+}$ , при этом соотношение олефины/  $\text{C}_{2+}$  достигает 0,56.

6. Впервые показано, что введение добавок меди и цинка в железосодержащий катализатор приводит к увеличению скорости гидрирования  $\text{CO}_2$  и селективности образования углеводородов  $\text{C}_{2+}$ , а также к увеличению вероятности роста цепи этих углеводородов.

7. При введении добавок калия и переходных металлов в железосодержащие катализаторы происходит более глубокое восстановление железа в процессе активации катализатора с образованием металлического железа.

**ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ИЗЛОЖЕНО В СЛЕДУЮЩИХ  
ПУБЛИКАЦИЯХ:**

1. *Evdokimenko N.D., Kustov A.L., Kim K.O., Igonina M.S., Kustov L.M.* Direct hydrogenation of CO<sub>2</sub> on deposited iron-containing catalysts under supercritical conditions // *Mendeleev communications* -2017. -V. 28(2). -P. 147-149;
2. *Evdokimenko N.D., Kim K.O., Kapustin G.I., Davshan N.A., Kustov A.L.* Carbon Dioxide Hydrogenation under Subcritical and Supercritical Conditions in the Presence of 15% Fe/SiO<sub>2</sub> Catalyst// *Catalysis in industry* -2018. -V. 10(4). -P. 288-293;
3. *Evdokimenko N.D., Kustov A. L., Kim K.O., Mishin I.V., Nissenbaum V.D., Kapustin G.I., Aymaletdinov T.R. and Kustov L.M.* Ce-Zr materials with a high surface area as catalyst supports for hydrogenation of CO<sub>2</sub> // *Functional Materials Letters* -2020. -V. \*\*. -P. \*\* (in press);
4. *Evdokimenko N.D., Kustov A.L., Kim K.O., Aymaletdinov T.R., Kustov L.M.* A method for producing synthesis gas from CO<sub>2</sub> // Патент РФ №2017143159, 11.12.2017;
5. *Evdokimenko N.D., Igonina M.S., and Kustov A.L.* Investigation of the catalytic properties of transition-metal oxides (Fe, Co, Ni, Cu), mixed oxides and perovskites inflection on a support of TiO<sub>2</sub>, in the direct hydrogenation reactions in supercritical CO<sub>2</sub> conditions // 3rd International Symposium Nanomaterials and Environment: сб. тез. докл. (8-10 июня 2016, Москва);
6. *Евдокименко Н.Д., Кустов Л.М., Ким К.О., Иголина М.С.* Каталитические свойства нанесенных катализаторов переходных металлов в реакции прямого гидрирования CO<sub>2</sub> в сверхкритических условиях с целью получения газообразных продуктов // Международный симпозиум «Наноструктурные адсорбенты и катализаторы»: сб. тез. докл. (6-7 декабря 2016, Москва);
7. *Евдокименко Н.Д., Кустов А.Л., Ким К.О., Иголина М.С.* Переработка CO<sub>2</sub> гидрированием в сверхкритических условиях на железосодержащих катализаторах // VII Молодежная конференция ИОХ РАН: сб. тез. докл. (17-18 мая 2017, Moscow);
8. *Евдокименко Н.Д., Кустов А.Л., Боева О.А., Иголина М.С., Ким К.О.* Каталитические свойства нанесенных катализаторов переходных металлов в реакции прямого гидрирования CO<sub>2</sub> в сверхкритических условиях, а также в реакции орто-пара конверсии протия и гомомолекулярного изотопного обмена водорода // III Российский конгресс по катализу «РОСКАТАЛИЗ»: сб. тез. докл. (22-26 мая 2017, Нижний Новгород);
9. *Евдокименко Н.Д., Кустов А.Л., Ким К.О., Иголина М.С.* Конверсия CO<sub>2</sub> методом прямого гидрирования в сверхкритических условиях на железосодержащих катализаторах // IX Научно-практическая конференция «Сверхкритические флюиды: фундаментальные основы, технологии, инновации»: сб. тез. докл. (9-14 October 2017, Сочи);



10. *Evdokimenko N.D., Kustov A.L., Kim K.O.* Catalytic properties of iron-containing catalysts in the reaction of direct CO<sub>2</sub> hydrogenation at supercritical conditions // III Scientific-Technological Symposium «CATALYTIC HYDROPROCESSING IN OIL REFINING»: сб. тез. докл. (15-18 апреля 2018, Лион, Франция);
11. *Evdokimenko N.D., Kustov A.L., Kim K.O., Kustov L.M.* Catalytic hydrogenation of CO<sub>2</sub> into valuable products on heterogeneous iron-based catalysts // 12th International Symposium on Heterogeneous Catalysis: сб. тез. докл. (25-30 августа 2018, София, Болгария);
12. *Герчиков А.М., Фёдорова А.А., Кустов А.Л., Евдокименко Н.Д.* Синтез образцов FeO<sub>y</sub>/Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> с использованием бета-циклодекстрина и исследование их каталитической активности в реакции гидрирования CO<sub>2</sub> // XXVI Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов 2019»: сб. тез. Докл. (8-10 апреля 2019);
13. *Evdokimenko N.D., Kustov A.L., Kim K.O.* The properties of iron-containing catalysts on Ce-Zr-based carrier with a coprecipitation method with the template in the reaction of CO<sub>2</sub> hydrogenation // Международная научно-практическая конференция “Инновативные перспективы развития нефтепереработки и нефтехимии”, посвященная 110-летию академика В.С.Алиева: сб. тез. докл. (9-10 октября 2018);
14. *Kustov A.L., Evdokimenko N.D., Kim K.O., Tedeeva M.A., Pribytkov P.V.* Investigation of the involvement of CO<sub>2</sub> in catalytic reactions for the purpose of obtaining valuable products // Международная научно-практическая конференция “Инновативные перспективы развития нефтепереработки и нефтехимии”, посвященная 110-летию академика В.С.Алиева: сб. тез. докл. (9-10 октября 2018).

## БЛАГОДАРНОСТЬ

Автор благодарит своего научного руководителя к.х.н. Кустова Александра Леонидовича за помощь и поддержку, оказанные в ходе выполнения работы. Также автор выражает благодарность д.х.н., профессору Кустову Л.М. за ценные советы и помощь в работе по теме диссертации. Автор благодарит д.х.н. Мишина И.В., к.х.н. Ниссенбаум В.Д., к.х.н. Ткаченко О.П., к.х.н. Капустина Г.И., д.х.н. Грейша А.А., к.х.н. Калмыкова К.Б., Давшана Н.А. и Прибыткова П.В. за помощь в исследовании синтезированных образцов. Автор выражает благодарность центру коллективного пользования НИТУ «МИСиС» за исследование образцов методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и просвечивающей электронной микроскопии. Также автор благодарит к.х.н. Редину Е.А., к.х.н. Шестеркину А.А., ВIKANову К.В., Костюхина Е.М., Аймалетдинова Т.Р., Максимова В.В. и Ким К.О. за всестороннюю помощь и поддержку. Отдельно автор благодарит свою семью и близких друзей за поддержку.

Часть исследования, связанная с синтезом материалов, выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта 14-50-00126.

Часть исследования, связанная с характеристикой материалов, выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и образования Российской Федерации в рамках программы Повышения конкурентоспособности НИТУ МИСиС (грант № К2-2019-005).

Часть исследования, связанная с каталитическими исследованиями, выполнена при финансовой поддержке ФЦП в рамках научного проекта 14.616.21.0041.