

Покусаева Яна Андреевна

**«Гидрирование диоксида углерода на Fe-, Co- и Ni-содержащих катализаторах  
в газовой фазе и сверхкритических условиях»**

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://zios.ru/>

11 марта 2020 года

Дата приема к защите

17 марта 2020 года

Дата размещения автореферата на сайте ВАК [vak.minobrnauki.gov.ru](http://vak.minobrnauki.gov.ru)

18 марта 2020 года

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

*На правах рукописи*



**Покусаева Яна Андреевна**

**Гидрирование диоксида углерода на Fe-, Co- и Ni-содержащих катализаторах  
в газовой фазе и сверхкритических условиях**

02.00.15 – Кинетика и катализ

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Москва – 2020

Работа выполнена в группе № 15 «Лаборатории катализа и процессов в сверхкритических средах» Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органической химии имени Н.Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ РАН)

Научный руководитель: **Богдан Виктор Игнатьевич**  
Доктор химических наук, ведущий научный сотрудник группы № 15 «Лаборатории катализа и процессов в сверхкритических средах» Института органической химии имени Н.Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ РАН)

Официальные оппоненты: **Локтев Алексей Сергеевич**  
Доктор химических наук, профессор кафедры общей и неорганической химии Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) им. И.М. Губкина»

**Бухтиярова Галина Александровна**  
Кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник, зав. лабораторией комплексной переработки ископаемого и растительного сырья Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук»

Ведущая организация: Федеральное государственное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН)

Защита диссертации состоится «20» мая 2020 г. в 11<sup>00</sup> часов на заседании диссертационного совета Д 002.222.02 в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте органической химии имени Н.Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ РАН) по адресу: 119991 Москва, Ленинский проспект, 47.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИОХ РАН и на сайте ИОХ РАН <https://zioc.ru/education/dissertations/d-00222202/2020/pokysaeva-yana>

Автореферат разослан

« » марта 2020 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
Д 002.222.02  
доктор химических наук



О.Л. Елисеев

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность проблемы.** Бурное развитие техники и технологий последние несколько столетий сопровождалось использованием углеродных видов топлива, бесконтрольной вырубкой лесов и сокращением зеленых насаждений. Это привело к росту количества диоксида углерода в биосфере Земли, с чем связывают негативные изменения в климате планеты. Ученые и технологи изучают и разрабатывают способы как физического хранения компримированного  $\text{CO}_2$ , так и его химической переработки.

Существует три пути уменьшения выбросов диоксида углерода в атмосферу:

- переход от углеродных видов топлива к безуглеродным;
- химическое, биохимическое или физическое улавливание и хранение диоксида углерода;
- получение ценных химических соединений из  $\text{CO}_2$ .

Диоксид углерода может служить дешевым, безопасным и возобновляемым источником углерода для получения органических соединений. Использование  $\text{CO}_2$  в качестве реагента для синтеза химических соединений может благотворно отразиться на геоклиматических процессах и, в частности, открывает новые возможности для исследования и развития каталитических процессов. На данный момент использование  $\text{CO}_2$  в качестве химического сырья ограничивается синтезом мочевины и ее производных, салициловой кислоты и карбонатов. Это связано с термодинамической стабильностью молекулы диоксида углерода и высокой эндотермичностью ее вовлечения в химические взаимодействия.

Одним из способов вовлечения  $\text{CO}_2$  в химическое взаимодействие является гетерогенно-каталитическое гидрирование. Fe- и Co-содержащие катализаторы синтеза Фишера-Тропша активны в превращении диоксида углерода путем гидрирования в монооксид углерода, метан и углеводороды: легкие и  $\text{C}_{5+}$ . Представляет интерес получение углеводородов  $\text{C}_{2+}$  напрямую из диоксида углерода как способ вовлечения  $\text{CO}_2$  в химическое взаимодействие и одновременно возможность получить компоненты синтетического топлива. Для приготовления катализаторов наиболее широко применяются оксидные носители, в то же время

синтетические углеродные материалы изучены мало. Их применение может позволить получить активные и селективные катализаторы для получения углеводородов гетерогенно-каталитическим гидрированием диоксида углерода.

Диоксид углерода в сверхкритическом состоянии (ск-СО<sub>2</sub>) давно используется в качестве экологически чистого, возобновляемого, легко рециклизуемого экстрагента-растворителя в получении масел, душистых веществ, биологически активных веществ из растительного сырья, декофеинизации зерен кофе, аналитической и препаративной хроматографии. Поэтому весьма актуально развивать теорию и практику химической фиксации СО<sub>2</sub> в сверхкритическом состоянии.

**Основной целью** настоящей работы являлось комплексное исследование реакции гидрирования диоксида углерода на нанесенных катализаторах триады железа.

Цели и задачи:

- оценка влияния реакционных параметров гидрирования СО<sub>2</sub> на активность и селективность Fe-, Co- и Ni-содержащих катализаторов, нанесенных на углеродные носители: Сибунит и нанотрубки;

- установление зависимости распределения продуктов реакции от промотирования Fe-содержащих катализаторов на Сибуните калием, медью, кадмием и хромом;

- определение активных фаз Fe-содержащих катализаторов на Сибуните в процессе гидрирования СО<sub>2</sub>.

**Научная новизна работы и ее практическая ценность.**

Впервые проведено комплексное исследование процесса гидрирования диоксида углерода на промотированных Fe-содержащих катализаторах на Сибуните. Выявлены закономерности протекания процесса при атмосферном и повышенном давлении. Показано, что переход от атмосферного давления к давлению 85 атм при

температуре 300-400 °С приводит к росту селективности образования углеводородов C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> до 80 % в гидрировании CO<sub>2</sub> на катализаторах FeK/C и FeKCu/C.

Впервые сопоставлены экспериментальные и расчетные данные плотностей реагентов с каталитическими данными гетерогенно-каталитического гидрирования CO<sub>2</sub> в газовой фазе и сверхкритических условиях.

Показано, что промотирование Fe-содержащего катализатора хромом и кадмием приводит к селективному протеканию реакции водяного газа. На Fe-Cr катализаторе CO<sub>2</sub> восстанавливается до CO с селективностью 100 % в диапазоне давлений 1-85 атм и температур 300-500 °С. Промотирование кадмием имеет схожий эффект при температурах реакции до 300 °С. В восстановительных условиях при температуре 350 °С на катализаторе FeCd/C происходит восстановление кадмия и его сублимация из зоны реакции. Операционные параметры такого катализатора не отличаются от Fe/C.

Впервые показано методом магнитометрии, что достаточным условием получения углеводородов C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> в процессе гидрирования диоксида углерода на Fe-содержащих катализаторах является образование в среде CO активной фазы - карбида Хегга  $\chi$ -Fe<sub>5</sub>C<sub>2</sub>.

На примере Co-, Ni- и Fe-содержащих катализаторов на углеродных нанотрубках показано, что направление реакции гидрирования диоксида углерода зависит от металла. На катализаторах Co/УНТ и Ni/УНТ CO<sub>2</sub> превращается в метан с селективностью 100 %, а на Fe/УНТ можно получить углеводороды с селективностью до 93 %.

Сравнительное гидрирование CO и CO<sub>2</sub> на катализаторе FeK/C показало, что распределение продуктов реакции зависит от состава исходной смеси реагентов. Приготовленный катализатор активнее и селективнее в получении углеводородов из синтез-газа по сравнению с гидрированием CO<sub>2</sub>. Однако возможность получения углеводородов из CO<sub>2</sub> в одну стадию, минуя получение CO, более привлекательна.

### **Положения, выносимые на защиту:**

1. Селективность каталитического превращения  $\text{CO}_2$  зависит от фазового состояния реакционной смеси.

2. Для селективного гидрирования  $\text{CO}_2$  в углеводороды  $\text{C}_{2+}$  на Fe-содержащих катализаторах достаточно формирования активной фазы карбида Хегга  $\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$ , образующейся путем карбидизации магнетита углеводородами или CO в интервале реакционных температур 300-400 °С.

3. Внесение хрома в Fe-содержащий катализатор препятствует образованию карбида Хегга  $\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$ , на FeCr катализаторах не протекает образование углеводородов.

**Личный вклад автора.** Автор лично провела поиск и анализ научно-технической литературы по теме диссертации по доступным информационным ресурсам SciFinder, Elsevier, ScienceDirect. Полностью осуществила работы по синтезу исследованных катализаторов, тестированию каталитической активности в непрерывном режиме на собранной установке гидрирования при повышенных до 100 атм давлениях. Отработала методическую часть и провела оригинальные эксперименты по мониторингу плотностей реакционной среды. Соискатель лично обрабатывала полученные каталитические и аналитические данные и принимала участие в их обсуждении, а также результатов физико-химического изучения катализаторов. Автор представляла результаты исследований на конференциях и принимала активное участие в написании статей.

**Апробация работы.** Результаты работы были представлены на конференциях: XXXVI Всероссийский симпозиум молодых ученых по химической кинетике (8 – 21 марта 2019 года, Москва), VIII Молодежная конференция ИОХ РАН (22 – 23 мая 2019 года, Москва); X Научно-практическая конференция (с международным участием) «Сверхкритические флюиды: фундаментальные основы, технологии, инновации» (30 сентября – 6 октября 2019 года, Ростов-на-Дону).

**Публикации.** По основным результатам работы опубликовано 3 статьи в профильных журналах, рекомендованных ВАК, и 3 публикации в сборниках тезисов докладов на научных конференциях.

**Структура и объем работы.** Диссертационная работа состоит из введения, трех глав (литературный обзор, экспериментальная часть, результаты и обсуждение), основных результатов и выводов, списка литературы. Материалы диссертации изложены на 128 страницах, работа содержит 60 рисунков и 18 таблиц. Список литературы содержит 131 библиографическую ссылку.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность представленной темы диссертационной работы, сформулированы основные цели исследования, отражены научная новизна и практическая значимость работы, а также личный вклад автора.

**В Главе 1** диссертации приведен обзор литературы, посвященный современному состоянию исследований в области гетерогенного гидрирования  $\text{CO}_2$ . Представлены данные по трем возможным направлениям превращения диоксида углерода: в  $\text{CO}$  (реакция водяного газа), метан (реакция Сабатье) и углеводороды. Описаны данные по используемым катализаторам, условиям процесса и дезактивации, а также по возможному фазовому составу железосодержащих катализаторов.

**В Главе 2** приведена экспериментальная часть диссертационной работы. Гидрирование диоксида углерода проводили в проточной установке в U-образном реакторе в диапазоне давлений от 1 до 85 атм при температурах 250-500 °С. Мольное соотношение  $\text{H}_2:\text{CO}_2$  составляло 1:1 и 2:1, загрузка катализатора – 1,5 г ( $2 \text{ см}^3$ ), подача  $\text{CO}_2$  – 1,6 л/( $\Gamma_{\text{кат}} \cdot \text{ч}$ ).

Нанесенные Fe- (20 % масс. железа) и Fe-Cr (по 5 % масс.) катализаторы были приготовлены методом трехкратной пропитки по влагоемкости растворами нитратов соответствующих солей. Для разложения нанесенных нитратов металлов катализаторы прокачивали в токе гелия при температуре 450 °С. В качестве носителей использовали шпинель состава  $\text{MgAl}_x\text{O}_y$  (Puralox MG 30 Spinel фирмы Sasol), оксид алюминия  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  марки HC-1 (производства КФ «Нижегородский сорбент»), углеродный синтетический материал Сибунит (ФГБУН "Институт проблем переработки углеродов" Сибирского отд. РАН). Удельная площадь поверхности Сибунита ( $340 \text{ м}^2/\text{г}$ ) была определена методом низкотемпературной сорбции азота с

использованием полимолекулярной БЭТ модели. Распределение по размерам пор было получено на основании данных адсорбции CO.

Серия катализаторов Co/УНТ, Ni/УНТ и Fe/УНТ была приготовлена методом пропитки. Углеродные нанотрубки пропитывали растворами нитратов солей соответствующих металлов в этаноле, затем упаривали и после сушили при температуре 110 °C<sup>1</sup>.

Для определения фаз на поверхности катализатора использовали рентгенофазовый анализ. Анализ проводили на дифрактометре ДРОН-3 с CuK $\alpha$  излучением в диапазоне  $2\theta = 20 - 60^\circ$  с шагом 1 °/мин. Средний размер частиц рассчитывали по формуле Шеррера.<sup>2</sup>

Микроструктуру образцов изучали методом сканирующей электронной микроскопии с полевой эмиссией (FE-SEM) на электронном микроскопе марки Hitachi SU8000. Съемку изображений вели в режиме регистрации вторичных электронов при ускоряющем напряжении 2 кВ и рабочем расстоянии 8 - 10 мм. Исследование образцов методом микрорентгеноспектрального анализа (EDS-SEM) проводили с использованием энергодисперсионного рентгеновского спектрометра Oxford Instruments X-max 80 при ускоряющем напряжении 30 кВ и рабочем расстоянии 15 мм.<sup>3</sup>

Также микроструктуру образцов изучали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на электронном микроскопе марки Hitachi HT7700. Съемку изображений вели в режиме регистрации прошедших электронов (режим светлого поля) при ускоряющем напряжении 100 кВ<sup>4</sup>.

---

<sup>1</sup> Автор выражает глубокую благодарность к.х.н. Черняку С.А. (МГУ) за предоставленные образцы катализаторов на углеродных нанотрубках

<sup>2</sup> Автор выражает глубокую благодарность д.х.н. Мишину И.В. (ИОХ РАН) за проведение рентгенофазового анализа катализаторов

<sup>3,4</sup> Автор благодарит Отдел структурных исследований ИОХ РАН за исследование образцов методом электронной микроскопии.

Термопрограммированное восстановление образцов железосодержащих катализаторов проводили на полуавтоматической установке с детектором по теплопроводности. Перед исследованием образец предварительно продували аргоном. Образец обрабатывали смесью газов 5%Н<sub>2</sub>/Ar ( $V_{см} = 30$  мл/мин), нагревая со скоростью 10°/мин до 850 °С.<sup>5</sup>

Фазы железа, магнетита и карбидов также детектировали магнитометрическим методом в условиях *in situ* с помощью вибрационного магнитометра. Навески катализатора обрабатывали в токе Н<sub>2</sub>/Ar, синтез-газа или смеси Н<sub>2</sub>/СО<sub>2</sub> в ячейке магнитометра при нагревании от комнатной температуры до 600 °С со скоростью 10 °/мин. После достижения заданной температуры катализатор выдерживали до достижения постоянного значения намагниченности, что служило индикатором достижения полного восстановления. Далее образцы охлаждали в токе аргона. Для полученных на поверхности соединений определяли точку Кюри.<sup>6</sup>

Для анализа продуктов реакции гидрирования СО<sub>2</sub> использовали метод газовой хроматографии. Продукты реакции анализировали на хроматографах «Хроматэк-Кристалл 5000.2» (колонка Thermo TR-5ms, колонка СаА) и ЛХМ-80 (колонка Porapak Q). Качественный анализ углеводородных продуктов С<sub>1</sub>-С<sub>13</sub> и оксигенатов проводили на хромато-масс-спектрометре Thermo Focus GC-DSQ II с капиллярной колонкой Thermo TR-5ms. Измерение плотности реакционной смеси Н<sub>2</sub>/СО<sub>2</sub> проводили с использованием волоконно-оптического денситометра «Лазерохим». При проведении измерения плотности один из волноводов прибора помещали в U-образный реактор. Измерение проводили при линейном подъеме температуры в зоне реактора.

В **Главе 3** представлены результаты экспериментов по гидрированию диоксида углерода на Fe-, Co- и Ni-содержащих катализаторах.

В работе приготовлены и исследованы катализаторы Fe/C, FeCr/C, FeK/C, FeCuK/C, FeCd/C на Сибуните и исследованы катализаторы Co/УНТ, Ni/УНТ и

---

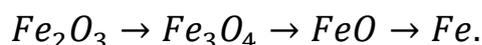
<sup>5,6</sup> Автор выражает глубокую благодарность д.х.н. Чернавскому П.А. (МГУ) за проведение термопрограммированного восстановления катализаторов и магнитометрическое исследование катализаторов

Fe/УНТ. Каталитическое гидрирование  $\text{CO}_2$  проводили в газовой фазе (интервал давлений 1-20 атм) и в сверхкритических условиях (65-85 атм).

### 1. Фазовый состав катализаторов

Фазовый состав и фазовые переходы на приготовленных Fe-содержащих катализаторах на Сибуните исследовали с помощью физико-химических методов анализа: магнитометрии, ТПВ, РФА, ПЭМ и СЭМ-ЭДС.

На поверхности Fe-содержащих катализаторов в восстановительной среде могут протекать следующие фазовые превращения:



Магнетит  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и железо обладают достаточно высокими магнитными моментами, что обуславливает высокую намагниченность образцов, содержащих эти фазы, а гематит  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и вюстит  $\text{FeO}$  магнитными моментами не обладают. Различие в магнитных свойствах фаз железа позволяет использовать для изучения фазовых переходов метод магнитометрии.

Образцы катализаторов нагревали в токе  $\text{H}_2/\text{Ar}$  и измеряли их намагниченность при линейном подъеме температуры (рис.1, а).

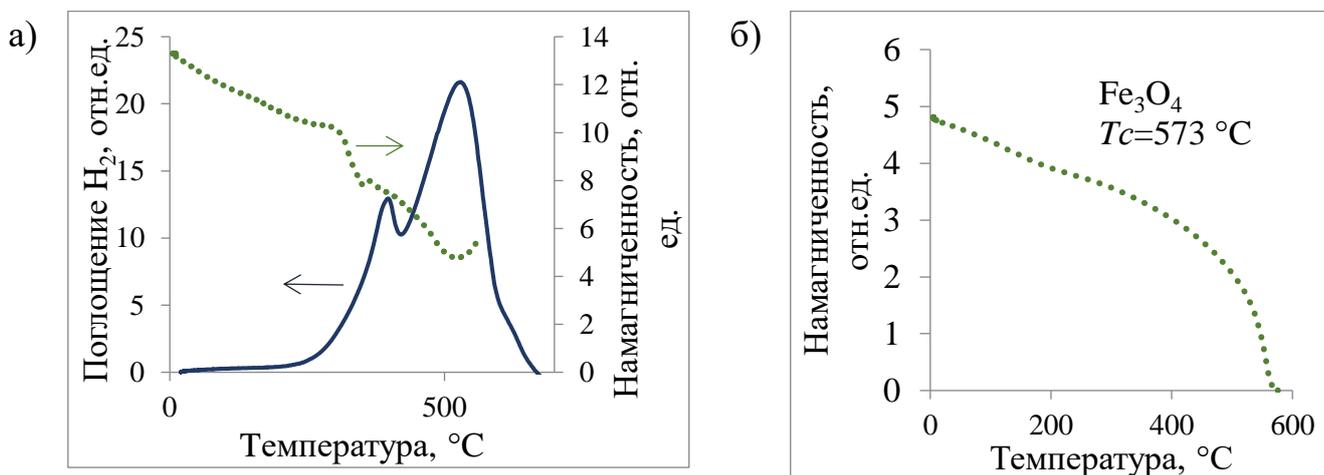


Рисунок 1 – Зависимость намагниченности от температуры для FeK/C: а) в атмосфере 5%  $\text{H}_2$  в Ar; б) в токе Ar

На поверхности свежеприготовленного катализатора FeK/C присутствует фаза магнетита, так как образец обладает значительной намагниченностью. Это происходит из-за частичного восстановления гематита  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в магнетит  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  уже

при прокаливании катализатора в процессе приготовления. Фаза магнетита определена по значению точки Кюри  $T_c = 573 \text{ }^\circ\text{C}$  (рис. 1, б).

Наличие фазы магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  было показано методом магнитометрии для катализаторов FeCr/C, FeK/C, FeCuK/C и FeCd/C.

Наличие магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  на поверхности катализаторов также было подтверждено методом рентгенофазового анализа. На основе данных РФА рассчитан средний размер частиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ : 15 нм для FeK/C, 13 нм для FeCuK/C и 11 нм для FeCr/C.

Переходы фаз в восстановительной среде на катализаторах FeK/C, FeCuK/C и FeCd/C также были изучены методом ТПВ (рис. 2).

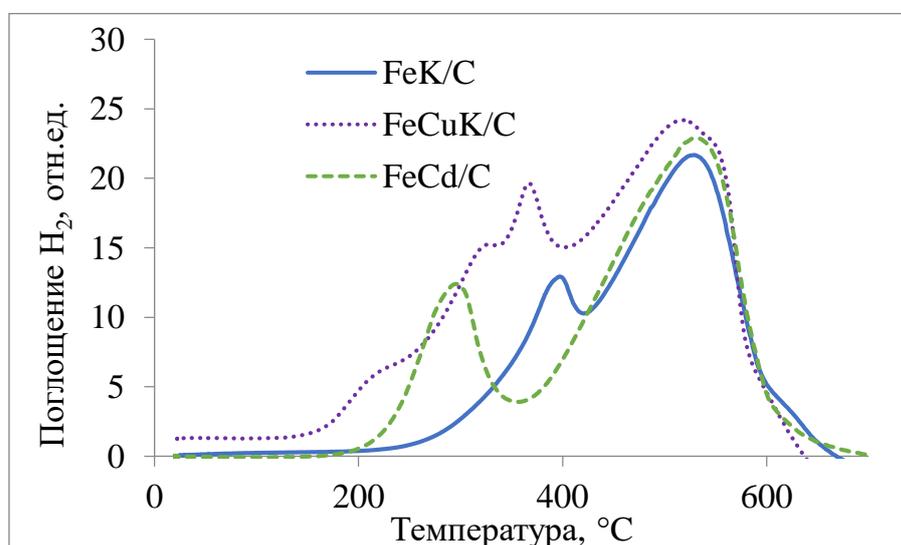


Рисунок 2 – Кривые ТПВ для FeK/C, FeCuK/C, FeCd/C (5%  $\text{H}_2$  в Ar)

На кривых ТПВ присутствует два максимума: первый низкотемпературный пик относится к восстановлению  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , а второй – к восстановлению  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  в  $\text{Fe}^0$ . Добавление меди и кадмия снижает температуру восстановления фазы  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Методом ТПВ было также показано, что Сибунит остается химически инертным при температурах выше 500 °C.

На основании полученных данных реакцию изучали в диапазоне температур 300-500 °C. В данных условиях на поверхности катализаторов присутствует фаза магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и соблюдается условие инертности носителя.

## 2. Реакция водяного газа на железосодержащих катализаторах

Реакция водяного газа является первой стадией синтеза углеводородов из  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2$ . Реакцию изучали на серии Fe-содержащих катализаторов: 5Fe5Cr/C; 5Fe1Cr/C; 5Fe/C; FeCuK/C; FeCuK/MgAl<sub>x</sub>O<sub>y</sub>; FeK/C (рис. 3).

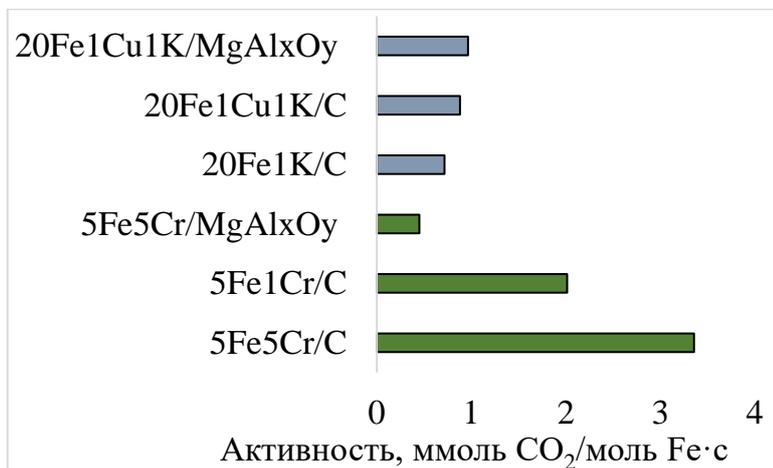


Рисунок 3 – Конверсия диоксида углерода на Fe- и Fe-Cr-содержащих катализаторах (350 °C,  $\text{H}_2:\text{CO}_2 = 1:1$ , 1 атм)

При давлении 1 атм и температуре 350 °C наиболее активны в реакции водяного газа биметаллические Fe-Cr катализаторы. Селективность по CO на всех системах составила 100 %, при этом катализаторы стабильно работали в течение времени эксперимента (8 часов).

Увеличение давления от 1 до 85 атм практически не оказывает влияния на активность Fe-Cr катализаторов. Это хорошо согласуется с принципом Ле-Шателье, так как реакция водяного газа протекает без изменения объема.

Присутствие хрома оказывает значительное влияние на селективность образования продуктов (рис. 4). На Fe-Cr катализаторах селективность по CO составляет практически 100 % в диапазоне давлений 1-85 атм. А на Fe-содержащем катализаторе 5Fe/C без хрома при давлении 85 атм селективность по CO снижается до 58 %, и происходит образование углеводородов  $\text{C}_1\text{-C}_7$  с преобладанием метана в смеси.

Конверсия диоксида углерода растет с увеличением количества хрома в катализаторе при давлении 85 атм (рис. 4, а).

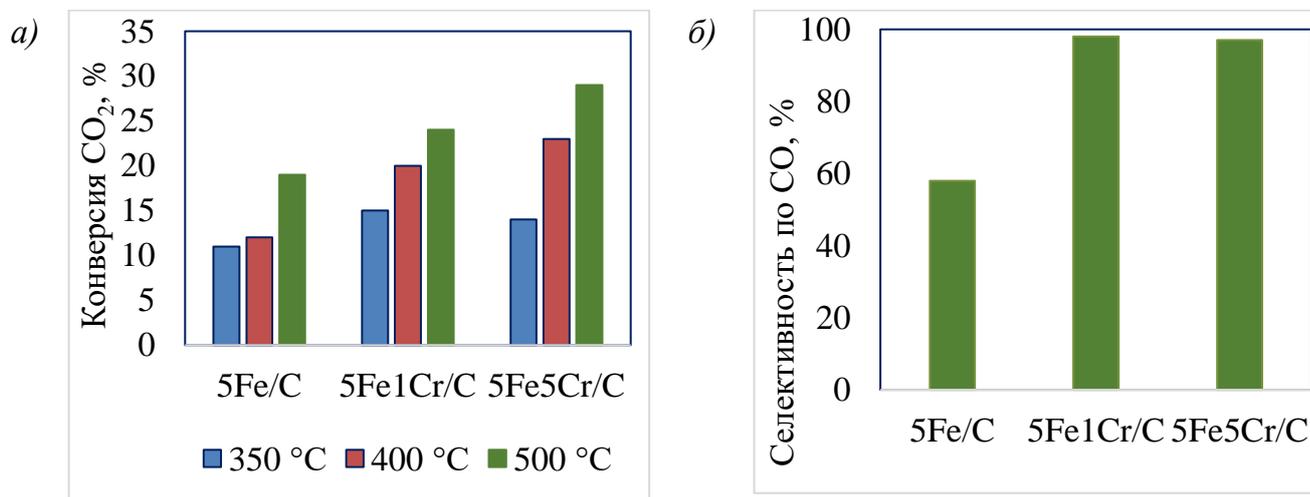


Рисунок 4 – Гидрирование CO<sub>2</sub> на Fe-Cr катализаторах: а) зависимость конверсии CO<sub>2</sub> от температуры и содержания хрома; б) селективность по СО при 400 °С (H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub> = 1:1, 85 атм)

По данным магнитометрии и РФА на поверхности свежего катализатора Fe-Cr/C присутствует магнетит Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Магнетит является активной фазой в реакции водяного газа и сохраняется на отработанном катализаторе. Магнитометрический анализ образца, обработанного в смеси СО и Н<sub>2</sub>, показал, что на его поверхности в присутствии монооксида углерода не происходит образования карбида Хегга. На Fe-Cr катализаторах не протекает образования смеси углеводородов даже при повышенном давлении. Вероятно, карбид Хегга  $\chi$ -Fe<sub>5</sub>C<sub>2</sub> является активной и необходимой фазой в синтезе углеводородов из СО<sub>2</sub> и Н<sub>2</sub>. Добавление хрома в катализатор, вероятно, препятствует образованию карбида Хегга.

Таким образом, катализатор FeCr/C активно и стабильно работает в получении монооксида углерода гидрированием диоксида углерода с селективностью по СО до 100 % при давлении 1-85 атм и температурах 350-500 °С. Образование углеводородов на Fe-Cr катализаторах практически не наблюдается.

### 3. Прямое метанирование СО<sub>2</sub> на Со- и Ni-содержащих катализаторах

Ni- и Со-содержащие катализаторы практически неактивны в синтезе углеводородов C<sub>2+</sub>, на их поверхности протекает реакция прямого метанирования СО<sub>2</sub> (реакция Сабатье) с образованием СН<sub>4</sub>.

Реакцию Сабатье изучали на серии Со- и Ni-содержащих катализаторов, нанесенных на углеродные нанотрубки, с размером частиц металла 3-6 нм по данным проникающей электронной микроскопии (табл. 1).

Таблица 1 – Результаты гидрирования диоксида углерода на Co- и Ni-содержащих катализаторах ( $H_2:CO_2 = 1:1$ )

Катализатор	P, атм	T, °C	Число оборотов, $10^3 \cdot c^{-1}$	Конверсия $CO_2$ , %	Селективность, %		
					CO	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>
10Co/УНТ	85	200	86	19	0	100	0
	1	200	9	2	6	94	0
10Ni/УНТ	85	250	-	4	0	100	0
10Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	85	200	-	10	0	96	4

Co- и Ni-содержащие катализаторы, нанесенные на УНТ, активно и стабильно работают в реакции Сабатье. При атмосферном давлении на Co/УНТ селективность по метану составляет 94 %. При проведении гидрирования в сверхкритических условиях (85 атм) диоксид углерода превращается в метан на катализаторах Co/УНТ и Ni/УНТ с селективностью 100 %. Селективность по CO на Co/УНТ составляла меньше 0,2 %, а образования метанола и других оксигенатов не наблюдалось.

На катализаторе Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> селективность по метану ниже по сравнению с катализатором на УНТ, а селективность по этану достигала нескольких процентов. Основным преимуществом проведения процесса при давлении 85 атм является высокая производительность. Производительность по метану на катализаторе Co/УНТ составила 1,54 г/г·ч<sup>-1</sup>, что в 7-8 раз выше найденных в литературных данных значений. Данный эффект может быть связан с увеличением плотности реакционной смеси при работе под давлением 85 атм ( $38 \cdot 10^{-3}$  г/см<sup>3</sup>) по сравнению с атмосферным давлением ( $0,45 \cdot 10^{-3}$  г/см<sup>3</sup>).

Таким образом, Co- и Ni-содержащие катализаторы на УНТ активны в гидрировании диоксида углерода с селективностью по метану практически 100 %. Проведение реакции при 85 атм по сравнению с процессом при атмосферном давлении позволяет увеличить производительность Co-содержащего катализатора – число оборотов увеличивается почти в 8 раз.

#### ***4. Гидрирование диоксида углерода на Fe-содержащих катализаторах в углеводороды***

Синтез углеводородов из диоксида углерода и водорода исследовали на серии Fe-содержащих катализаторов: Fe/C, FeK/C, FeCuK/C и FeCd/C, нанесенных на Сибунит, и Fe/УНТ на углеродных нанотрубках. Продуктами реакции были углеводороды C<sub>1</sub>-C<sub>13</sub> нормального и изо-строения, как насыщенные, так и олефины.

Молекулярно-массовое распределение полученных углеводородов подчинялось распределению Андерсона-Шульца-Флори с локальным минимумом в количестве  $C_2$  (рис. 6). Подобное отклонение от распределения было ранее описано в литературных источниках, его связывают с возможностью этана и этилена инициировать образование новых углеводородных цепей и встраиваться в уже растущие.

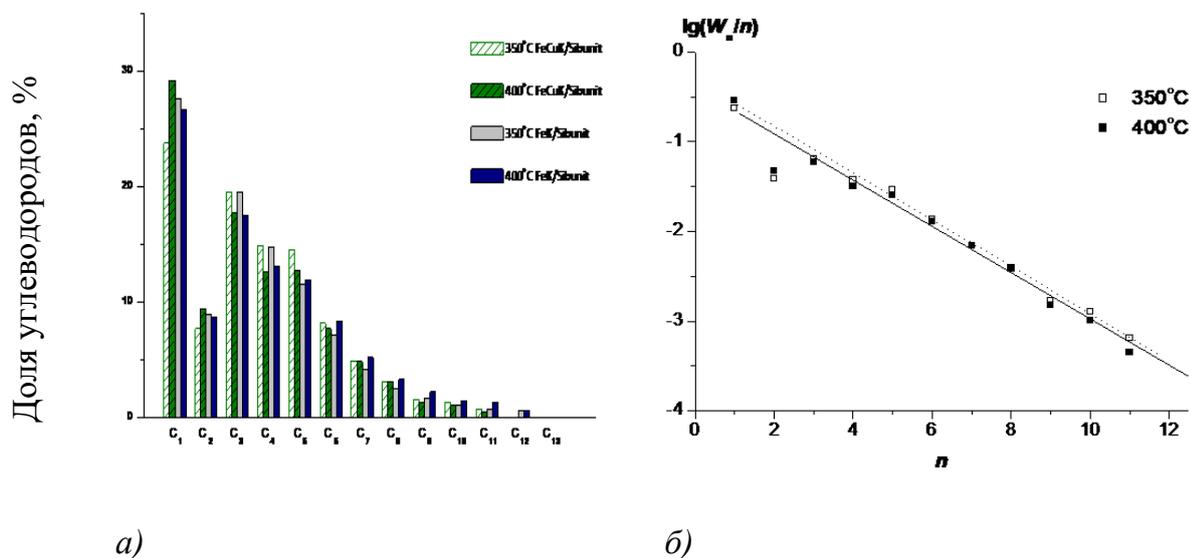


Рисунок 6 – Молекулярно-массовое распределение углеводородов (350-400 °С,  $H_2:CO_2 = 1$ ; 85 атм): а) на FeCuK/C и FeK/C; б) на FeCuK/C.

Промотирование Fe-содержащих катализаторов может влиять как на скорость образования активных центров, так и на распределение продуктов реакции. В гидрировании  $CO_2$  были протестированы свежеприготовленные и предварительно восстановленные в токе водорода образцы Fe-содержащих катализаторов (табл. 2). Восстановление проводили в токе водорода при 400 °С – температуре образования магнетита на основании данных ТПВ.

Таблица 2 – Влияние восстановления на работу катализаторов (350 °С,  $H_2:CO_2=1:1$ , 85 атм)

Катализатор	Невосстановленный			Восстановленный		
	Конверсия $CO_2$ , %	Селективность, %		Конверсия $CO_2$ , %	Селективность, %	
		CO	$C_xH_y$		CO	$C_xH_y$
FeCuK/C	15	50	50	15	48	52
FeK/C	12	76	24	23	51	49
FeCd/C	12	98	2	17	47	53
Fe/УНТ	3	97	3	11	36	64

Скорость образования активных центров для получения углеводородов была максимальна для катализатора FeCuK/C. Разницы между распределением продуктов, полученным на восстановленном и невосстановленном образцах, практически не наблюдается – селективность по C<sub>x</sub>H<sub>y</sub> составила 50 %. Подобный эффект может быть связан с возможностью ускорения образования карбида Хегга при добавлении калия и меди в катализатор. Невосстановленный образец FeK/C характеризуется меньшей селективностью по углеводородам (24 %), а восстановленный – 49 %.

Для катализаторов FeCd/C и Fe/УНТ наблюдалась наибольшая разница каталитических характеристик восстановленного и невосстановленного образцов. На невосстановленных катализаторах в основном протекает реакция водяного газа. В восстановительных условиях при температуре 350 °С на катализаторе FeCd/C происходит восстановление кадмия и его сублимация из зоны реакции. Восстановление приводит к резкому увеличению селективности по углеводородам – с 2 до 53 % для FeCd/C и с 3 до 64 % для Fe/УНТ. На основании полученных данных для дальнейших исследований образцы предварительно восстанавливали для формирования активных центров синтеза углеводородов.

Промотирование влияет на распределение углеводородных продуктов (табл. 3).

Таблица 3 – Влияние промотирования кадмием, калием и медью на распределение продуктов гидрирования CO<sub>2</sub> (350 °С, 85 атм, H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub> = 1:1)

Катализатор	Конверсия CO <sub>2</sub> , %	Селективность, %				Выход C <sub>x</sub> H <sub>y</sub> , %	α
		CO	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub>	C <sub>5+</sub>		
Fe/C	16	58	21	18	3	7	0,39
FeCd/C	17	47	25	23	5	9	0,43
FeK/C	23	51	13	20	16	11	0,57
FeCuK/C	15	48	10	21	21	8	0,61
Fe/УНТ	11	36	25	28	11	7	0,49

Калий часто используется для промотирования железосодержащих катализаторов. Внесение калия привело к увеличению активности катализатора, к снижению доли метана в углеводородных продуктах, образованию углеводородов с большим числом атомов углерода в цепи, повышению количества более тяжелых углеводородов и олефинов. Промотирующее действие калия связывают с увеличением скорости образования карбидов железа при внесении К в катализатор.

Внесение Cu снижает температуру восстановления гематита  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в магнетит  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , что было показано по результатам ТПВ (рис. 5), и практически не влияет на активность катализатора и селективность по углеводородам (по сравнению с FeK/C).

С ростом температуры конверсия  $\text{CO}_2$  на FeK/C возрастает при всех изученных давлениях: 1, 20 и 85 атм (рис. 7, а). Давление значительно влияет на распределение продуктов (рис. 7, б).

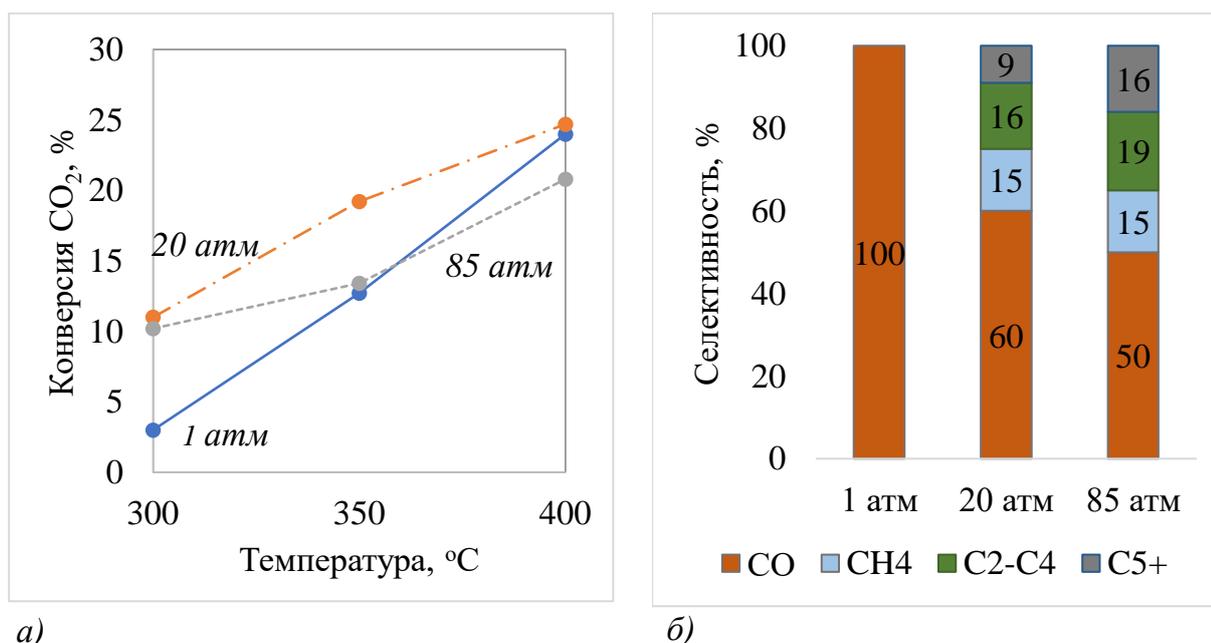


Рисунок 7 – Зависимость конверсии  $\text{CO}_2$  от температуры (а) и селективность образования продуктов при  $400\text{ }^\circ\text{C}$  (б) на катализаторе FeK/C ( $\text{H}_2:\text{CO}_2 = 1:1$ )

Селективность каталитического превращения  $\text{CO}_2$  зависит от фазового состояния и плотности реакционной смеси. При атмосферном давлении (плотность среды  $0,45 \cdot 10^{-3}$  г/см<sup>3</sup> при  $350\text{ }^\circ\text{C}$ ) единственным продуктом гидрирования диоксида углерода является монооксид углерода – на катализаторе протекает лишь первая стадия гидрирования – реакция водяного газа. Повышение давления до 20 атм (плотность среды  $9 \cdot 10^{-3}$  г/см<sup>3</sup>) приводит к образованию углеводородов  $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ . Дальнейшее увеличение давления до 85 атм (плотность среды  $38 \cdot 10^{-3}$  г/см<sup>3</sup>) способствует увеличению селективности по углеводородам (максимальная селективность – 50 %), а также повышению содержания олефинов в углеводородной смеси. При 20 и 85 атм селективность образования метана одинакова, а селективность по фракции  $\text{C}_2\text{-C}_4$  выше на 3 % и по  $\text{C}_{5+}$  – на 7 % при давлении 85 атм. Повышение температуры до  $500\text{ }^\circ\text{C}$  приводит к значительному росту количества монооксида

углерода в продуктах реакции – селективность по CO возрастает до 90 %. Данный эффект может быть связан с восстановлением железа до состояния Fe<sup>0</sup> и спеканием частиц.

### 5. Сравнительное гидрирование CO<sub>2</sub> и CO на катализаторе FeK/C

Для проведения сравнительного гидрирования оксидов углерода CO и CO<sub>2</sub> был использован катализатор FeK/C (табл. 6).

Таблица 6 – Гидрирование моно- и диоксида углерода на катализаторе FeK/C  
(H<sub>2</sub> : CO<sub>x</sub> = 1:1, 20 атм)

Реагент	T, °C	X CO <sub>2</sub> , %	Селективность, %					% олефинов в C <sub>5+</sub>	α	A
			CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub>	C <sub>5+</sub>			
CO	300	36	-	28	2	9	61	17	0,75	8,70*
	350	11	92	-	2	3	3	5,6	0,66	0,61
	400	19	56	-	11	17	16	27,5	0,62	1,05
CO <sub>2</sub>	400	25	60	-	15	16	9	13,3	0,60	1,38

\* A – активность катализатора, моль CO<sub>2</sub>/(ч·моль Fe) или моль CO/(ч·моль Fe)

Катализатор FeK/C активен в превращении CO уже при температуре 300 °C: конверсия CO составляет 27 %, а конверсия CO<sub>2</sub> в тех же условиях – всего 11 %. Первой стадией превращения CO<sub>2</sub> в углеводороды является реакция водяного газа, для ее протекания благоприятно повышение температуры. Поэтому более высокое значение селективности по углеводородам при гидрировании CO<sub>2</sub> было получено при температуре 350-400 °C.

От состава реакционной смеси значительно зависит и распределение продуктов. Фактор роста цепи α выше для синтез-газа – 0,78 против 0,66 для CO<sub>2</sub>. Гидрирование CO<sub>2</sub> приводило к образованию более легких и насыщенных продуктов с высокой долей метана, тогда как гидрирование CO характеризовалось получением парафинов с большей долей олефинов в смеси. Основными продуктами в гидрировании монооксида углерода являются углеводороды фракции C<sub>5+</sub>, из которых на долю олефинов приходится 17 %. По сравнению с гидрированием монооксида углерода, гидрирование диоксида углерода приводит к образованию большего количества метана и фракции легких углеводородов C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>.

Данные различия могут быть связаны с различной силой адсорбции оксидов углерода на железных центрах. CO адсорбируется на активном центре сильнее, что

благоприятствует дальнейшему росту цепи и преобладанию более тяжелых углеводородов в продуктах. Более слабая адсорбция  $\text{CO}_2$  приводит к усилению процессов гидрирования в системе, увеличивается доля метана и легких насыщенных углеводородов. Десорбция продуктов происходит легче, наблюдаемый фактор роста цепи при гидрировании диоксида углерода ниже, чем при работе с синтез-газом.

В процессе гидрирования  $\text{CO}$  (синтез Фишера-Тропша) и  $\text{CO}_2$  на железосодержащих катализаторах происходит образование карбидов железа. Так как карбид Хегга ( $\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$ ) считается активным центром для образования и роста углеводородной цепи, особый интерес представляет возможность обнаружения карбидов на поверхности металла. Для определения возможности образования карбидов в среде  $\text{CO}/\text{H}_2$  и  $\text{CO}_2/\text{H}_2$  были проведены магнитометрические исследования на катализаторе  $\text{FeK}/\text{C}$  (рис. 8). Катализатор обрабатывали в токе смеси  $\text{CO}/\text{H}_2$  и  $\text{CO}_2/\text{H}_2$ .

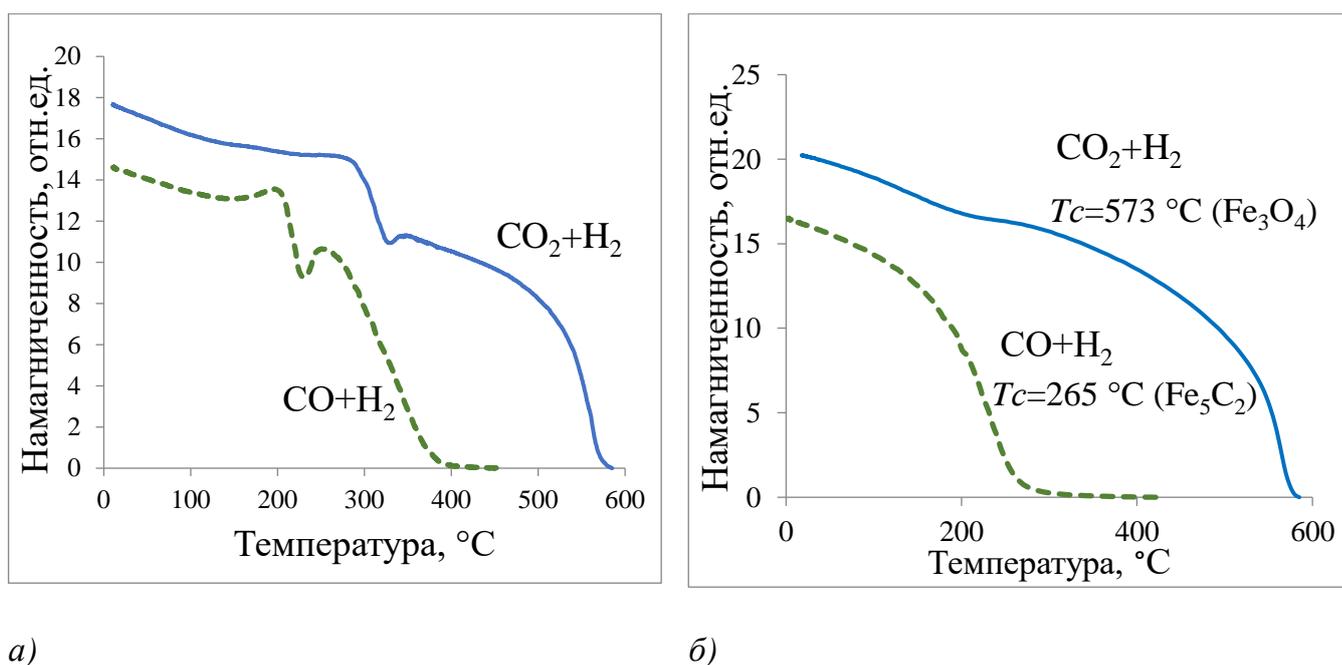


Рисунок 8 – Кривые изменения намагниченности на  $\text{FeK}/\text{C}$ :

а) в токе  $\text{CO}/\text{H}_2$ ; в токе  $\text{CO}_2/\text{H}_2$  б) в токе Ar после обработки в  $\text{CO}/\text{H}_2$  и  $\text{CO}_2/\text{H}_2$

При обработке в смеси  $\text{CO}_2/\text{H}_2$  и  $\text{CO}/\text{H}_2$  на кривых присутствует локальный минимум, относящийся к образованию  $\text{FeO}$ . В конце нагрева намагниченность образца падает. Точки Кюри для исследуемых образцов были получены охлаждением в аргоне. Значение точки Кюри для образца, обработанного в смеси  $\text{CO}_2/\text{H}_2$ , оказалось

равным 573 °С, что соответствует фазе Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Для образца, обработанного в СО/Н<sub>2</sub>, точка Кюри равна 265 °С, что соответствует  $\chi$ -Fe<sub>5</sub>C<sub>2</sub>.

Разница в образовании фаз на поверхности железосодержащих катализаторов при обработке их в смеси СО<sub>2</sub>/Н<sub>2</sub> и СО/Н<sub>2</sub> может объясняться механизмом гидрирования оксидов углерода и образования карбидов на поверхности. Поверхностный углерод, который может образоваться при диспропорционировании СО, реагирует с железом с образованием карбидов. Концентрация диоксида углерода в используемой смеси для магнитометрии может оказаться недостаточной для образования существенного количества СО в ячейке магнитометра и образования карбидов на поверхности катализатора. Однако в условиях эксперимента необходимый для синтеза карбидов монооксид углерода образуется в результате реакции водяного газа. Наличие смеси карбидов железа, фазы Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и Fe<sup>0</sup> на поверхности отработанного катализатора также было показано магнитометрии. Давление может оказывать положительное влияние на образование карбидов на поверхности катализатора, так как по принципу Ле-Шателье равновесие реакции диспропорционирования СО смещается в сторону образования СО<sub>2</sub> и С при увеличении давления в системе.

Таким образом, образование углеводородной смеси С<sub>1</sub>-С<sub>13</sub> происходит на промотированных Fe-содержащих катализаторах. Селективность по углеводородам зависит от давления в системе: при атмосферном давлении единственным продуктом является СО, а при повышении давления происходит синтез углеводородов. Для образования С<sub>1</sub>-С<sub>13</sub> достаточно формирования активной фазы карбида Хегга  $\chi$ -Fe<sub>5</sub>C<sub>2</sub> на поверхности катализатора в среде СО. Внесение в Fe-содержащий катализатор хрома препятствует образованию карбида Хегга, а на катализаторе не происходит образования углеводородов во всем интервале давлений 1-85 атм.

## Основные результаты и выводы

1. Изучено гидрирование диоксида углерода на Fe-, Co- и Ni-содержащих катализаторах на основе Сибунита, углеродных нанотрубок,  $MgAl_xO_y$  и  $Al_2O_3$  в интервале температур 300-500 °С и давлений 1-85 атм. Fe-содержащие катализаторы активны в гидрировании  $CO_2$  в СО и синтезе углеводородов Фишера-Тропша с конверсией  $CO_2$  до 35 % и селективностью по углеводородам до 80 %, Co- и Ni-нанесенные на углеродные и оксидные системы катализаторы – в реакции метанирования Сабатье с конверсией  $CO_2$  до 44 % и селективностью по метану 100 %.

2. Впервые проведено сопоставление активных фаз Fe-содержащих катализаторов, установленных методом магнитометрии, и их каталитическим действием. Активной фазой реакции водяного газа является магнетит  $Fe_3O_4$ , а в синтезе углеводородов из  $CO_2$  и  $H_2$  – карбид Хегга  $\chi-Fe_5C_2$ . Внесение хрома в Fe-нанесенный катализатор препятствует образованию карбида Хегга и приводит к протеканию реакции водяного газа с селективностью по СО 100 % в интервале давлений 1-85 атм и температур 300-500 °С.

3. Впервые показано, что фазовый состав (плотность) реакционной смеси определяет направление реакции каталитического восстановления  $CO_2$ . В газовых условиях при температуре 350 °С (плотность среды  $0,45 \cdot 10^{-3}$  г/см<sup>3</sup>) на Fe-содержащих катализаторах протекает реакция водяного газа с образованием СО. Повышение давления до 20 атм (плотность -  $9 \cdot 10^{-3}$  г/см<sup>3</sup>) приводит к образованию углеводородов  $C_1-C_{12}$ . Дальнейшее увеличение давления до 85 атм (плотность -  $38 \cdot 10^{-3}$  г/см<sup>3</sup>) способствует увеличению селективности по углеводородам, а также повышению содержания олефинов в углеводородной смеси.

4. Гидрирование СО (синтез Фишера-Тропша) по сравнению с  $CO_2$  на катализаторе FeK/C протекает с большей селективностью по углеводородам и большему содержанию олефинов и фракции  $C_{5+}$  в продуктах с фактором роста цепи 0,75 и 0,66 при температуре 300 °С соответственно.

5. Co- и Ni-содержащие катализаторы на УНТ активны в гидрировании диоксида углерода с селективностью по метану практически 100 %. Проведение реакции при 85 атм по сравнению с процессом при атмосферном давлении позволяет увеличить производительность Co катализатора почти в 8 раз.

## Список публикаций

1. Pokusaeva Ya. A. CO<sub>2</sub> hydrogenation on Fe-based catalysts doped with potassium in gas phase and under supercritical conditions // Ya. A. Pokusaeva, A. E. Koklin, V. V. Lunin, V. I. Bogdan // *Mendeleev Commun.* – 2019. – V. 29 (4). – P. 382-384.
2. Bogdan V. I. Carbon Dioxide Reduction with Hydrogen on Carbon-Nanotube-Supported Catalysts under Supercritical Conditions // V. I. Bogdan, Ya. A. Pokusaeva, A. E. Koklin, S. V. Savilov, S. A. Chernyak, V. V. Lunin, L. M. Kustov // *Energy Technology* – 2019. – V. 7(9). – P. 1900174.
3. Покусаева Я. А. Гидрирование оксидов углерода на Fe-содержащих катализаторах на углеродном носителе // Я. А. Покусаева, А. Е. Коклин, О. Л. Елисеев, Р. В. Казанцев, В. И. Богдан // *Изв. АН. Сер. Хим.* – 2020. – N. 2. – С. 237-240.
4. Pokusaeva Ya. A. Comparative study of carbon dioxide hydrogenation in gas phase and under supercritical conditions over Fe-based catalysts // Ya. A. Pokusaeva, V. I. Bogdan // Тезисы докладов X Научно-практическая конференция с международным участием «Сверхкритические флюиды: фундаментальные основы, технологии, инновации», Ростов-на-Дону. – 2019. – С. 277-278
5. Покусаева Я. А. Гидрирование CO<sub>2</sub> на промотированных железосодержащих катализаторах // Я.А. Покусаева, В. И. Богдан // Сборник тезисов докладов VIII Молодежная конференция ИОХ РАН, Москва. – 2019. – С. 72
6. Покусаева Я. А. Изучение гидрирования CO<sub>2</sub> на железных катализаторах, промотированных калием // Я. А. Покусаева, В. И. Богдан // Сборник трудов XXXVI Всероссийский симпозиум молодых ученых по химической кинетике, Москва. – 2019. – С. 139