

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

*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

ДИССЕРТАЦИЯ

На соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:  
к.х.н. Кустов Александр Леонидович

Москва, 2020

**C'est une question de discipline – quand on a terminé sa toilette du matin, il faut  
faire soigneusement la toilette de la planète.**

*(Есть такое твердое правило: встал поутру, умылся, привел себя в порядок — и  
сразу же приведи в порядок свою планету.)*

**Антуан де Сент-Экзюпери**

## ОГЛАВЛЕНИЕ

|   |    |
|---|----|
| Введение .....  | 7  |
| 1. Обзор литературы.....  | 11 |
| 1.1. Способы утилизации углекислого газа .....  | 11 |
| 1.2. Образование монооксида углерода при гидрировании $\text{CO}_2$ .....   | 13 |
| 1.3. Образование метана при гидрировании $\text{CO}_2$ .....  | 20 |
| 1.4. Гидрирование $\text{CO}_2$ с образованием метанола .....   | 29 |
| 1.5. Синтез углеводородов $\text{C}_{2+}$ гидрированием $\text{CO}_2$ .....                                       | 33 |
| 1.6. Влияние условий гидрирования $\text{CO}_2$ на производительность и селективность образования продуктов ..... | 47 |
| 1.7. Обобщение результатов литературного обзора.....  | 48 |
| 2. Экспериментальная часть.....   | 50 |
| 2.1. Характеристики исходных веществ и материалов .....   | 50 |
| 2.2. Используемое в работе лабораторное оборудование .....  | 50 |
| 2.3. Синтез носителей и катализаторов .....   | 51 |
| 2.3.1. Синтез Ce-ZrO <sub>2</sub> носителей катализаторов .....   | 51 |
| 2.3.2. Синтез нанесенных железосодержащих катализаторов .....   | 51 |
| 2.3.3. Синтез нанесенных промотированных калием железосодержащих катализаторов .....                              | 53 |
| 2.3.4. Синтез нанесенных промотированных переходными металлами железосодержащих катализаторов .....               | 54 |
| 2.4. Методики исследования физико-химических свойств образцов катализаторов .....                                 | 56 |
| 2.4.1. Исследование текстурных характеристик носителей .....  | 56 |
| 2.4.2. Температурно-программированное восстановление водородом .....  | 56 |
| 2.4.3. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия .....  | 57 |
| 2.4.4. Спектроскопия комбинационного рассеяния .....  | 57 |
| 2.4.5. Спектроскопия в УФ- и видимой области .....  | 57 |
| 2.4.6. Инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье .....   | 58 |
| 2.4.7. ИК-спектроскопии диффузного отражения.....   | 58 |
| 2.4.8. Сканирующая электронная микроскопия .....  | 58 |

|          |   |    |
|----------|---|----|
| 2.4.9.   | Просвечивающая электронная микроскопия.....   | 59 |
| 2.5.     | Методика проведения каталитических экспериментов.....   | 59 |
| 2.5.1.   | Установка для проведения гидрирования $\text{CO}_2$ .....   | 59 |
| 2.5.2.   | Режимы каталитических исследований гидрирования $\text{CO}_2$ .....   | 60 |
| 3.       | Результаты и обсуждение.....  | 73 |
| 3.1.     | Исследование влияние состава и метода синтеза на свойства непромотированных нанесенных железосодержащих катализаторов гидрирования $\text{CO}_2$ .....          | 73 |
| 3.1.1.   | Исследование влияния носителя на свойства железосодержащих катализаторов гидрирования $\text{CO}_2$ .....   | 73 |
| 3.1.2.   | Исследование влияния природы исходного соединения железа, используемого в процессе синтеза образцов, на свойства катализаторов гидрирования $\text{CO}_2$ ..... | 77 |
| 3.1.3.   | Исследование влияния используемого в синтезе растворителя на свойства железосодержащих катализаторов гидрирования $\text{CO}_2$ .....                           | 80 |
| 3.1.4.   | Исследование влияния процентного содержания железа на свойства катализаторов реакции гидрирования $\text{CO}_2$ .....   | 81 |
| 3.1.5.   | Исследование влияния диффузионных процессов на протекание реакции гидрирования $\text{CO}_2$ на катализаторе $5\%\text{Fe}/\text{ZrO}_2(\text{La})$ .....       | 86 |
| 3.2.     | Исследование влияния добавки калия на свойства железосодержащих катализаторов гидрирования $\text{CO}_2$ .....  | 86 |
| 3.2.1.   | Способ введения калия в структуру катализатора.....   | 87 |
| 3.2.2.   | Влияние процентного содержания калия на свойства железосодержащих катализаторов гидрирования $\text{CO}_2$ .....  | 88 |
| 3.3.     | Исследование влияния добавок переходных металлов на свойства железосодержащих катализаторов гидрирования $\text{CO}_2$ .....                                    | 90 |
| 3.3.1.   | Влияние добавки цинка на свойства железосодержащих катализаторов гидрирования $\text{CO}_2$ .....   | 91 |
| 3.3.1.1. | Способ введения цинка в структуру катализатора.....   | 92 |
| 3.3.1.2. | Влияние процентного содержания цинка на свойства железосодержащих катализаторов гидрирования $\text{CO}_2$ .....  | 93 |

|  |     |
|--|-----|
| 3.3.2. Влияние добавки кобальта на свойства железосодержащих катализаторов гидрирования CO <sub>2</sub> .....  | 94  |
| 3.3.3. Влияние добавки никеля на свойства железосодержащих катализаторов гидрирования CO <sub>2</sub> .....  | 95  |
| 3.3.4. Влияние добавки меди на свойства железосодержащих катализаторов гидрирования CO <sub>2</sub>  | 96  |
| 3.4. Свойства оптимизированных по составу и методу синтеза железосодержащих катализаторов гидрирования CO <sub>2</sub> .....                                 | 97  |
| 3.4.1. Исследования физико-химических свойств оптимизированных по составу и методу синтеза железосодержащих катализаторов гидрирования CO <sub>2</sub> ..... | 98  |
| 3.4.1.1. Температурно-программируемое восстановление водородом .....   | 98  |
| 3.4.1.2. Инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье .....  | 104 |
| 3.4.1.3. Спектроскопия комбинационного рассеяния .....   | 106 |
| 3.4.1.4. Спектроскопия в видимой и ближней УФ-области .....  | 108 |
| 3.4.1.5. ИК-спектроскопия диффузного отражения .....   | 111 |
| 3.4.1.6. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия.....  | 113 |
| 3.4.1.7. Сканирующая электронная микроскопия.....  | 116 |
| 3.4.1.8. Просвечивающая электронная микроскопия.....   | 117 |
| 3.4.2. Исследование каталитических свойств оптимизированных по составу и методу синтеза железосодержащих катализаторов гидрирования CO <sub>2</sub> .....    | 119 |
| 3.4.2.1. Каталитические свойства непротированного железосодержащего образца 5%Fe/ZrO <sub>2</sub> (La) в гидрировании CO <sub>2</sub> .....                  | 119 |
| 3.4.2.2. Каталитические свойства протированного калием железосодержащего катализатора 5%Fe/0,05%K/ZrO <sub>2</sub> (La) в гидрировании CO <sub>2</sub> ..... | 124 |
| 3.4.2.3. Свойства протированного цинком железосодержащего катализатора 5%Fe6%Zn/ZrO <sub>2</sub> (La) в гидрировании CO <sub>2</sub> .....                   | 129 |
| 3.4.2.4. Свойства протированного кобальтом железосодержащего катализатора 5%Fe1%Co/ZrO <sub>2</sub> (La) в гидрировании CO <sub>2</sub> .....                | 134 |
| 3.4.2.5. Свойства протированного никелем железосодержащего катализатора 5%Fe0,1%Ni/ZrO <sub>2</sub> (La) в гидрировании CO <sub>2</sub> .....                | 139 |

|   |     |
|---|-----|
| 3.4.2.6. Свойства промотированного медью железосодержащего катализатора<br>5% Fe <sub>2</sub> Cu/ZrO <sub>2</sub> (La) в гидрировании CO <sub>2</sub> ..... | 144 |
| Заключение.....   | 150 |
| Выводы .....  | 152 |
| Список литературы.....  | 153 |
| Приложение 1. ....  | 173 |
| Приложение 2. ....  | 175 |
| Приложение 3. ....  | 181 |
| Список сокращений и условных обозначений .....  | 187 |

# ВВЕДЕНИЕ

## 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 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 более ценных органических соединений. Реакции гидрирования на гетерогенных катализаторах являются одним из перспективных способов утилизации  $\text{CO}_2$ . Они достаточно широко исследуются в последние годы в связи с их практической значимостью не только в катализе, но и в таких областях как нанотехнология и экология. В этом отношении гетерогенные катализаторы оказываются более интересными для промышленного применения.

На сегодняшний день превращение углекислого газа в углеводороды представляет наибольший интерес, как наиболее 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 Fe-катализатор в отсутствие носителя и дополнительных промоторов демонстрирует низкую термическую стабильность, а также недостаточно высокую активность и селективность образования углеводородов. Наличие носителя может коренным образом менять характер процесса. Взаимодействие между носителем и активными центрами катализатора может в значительной степени влиять на механизм 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 гидрирование 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 переходных металлов на активность и селективность протекания 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 процентного 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. Образцы катализаторов были исследованы комплексом физико-химических методов до и после проведения гидрирования  $\text{CO}_2$ . На основе полученных данных определено влияние 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 и стендовых докладов на российских и международных конференциях. Автором были подготовлены статьи к публикации в рецензируемых научных журналах. По результатам работы был получен патент РФ.

### **Степень достоверности и апробация работы**

Синтезированные катализаторы исследованы комплексом современных физико-химических методов (ТПВ- $\text{H}_2$ , ИК-спектроскопия с Фурье-преобразованием, спектроскопия в оптической и УФ-области, спектроскопия комбинационного рассеяния, ИК-спектроскопия диффузного отражения, РФЭС, СЭМ+ЭДС, ПЭМ). Состав продуктов гидрирования  $\text{CO}_2$  установлен на основании результатов анализа реакционной смеси методом газовой хроматографии.

По результатам работы опубликовано 3 статьи в научных рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК (Mendelev Communications, Катализ в промышленности, Functional Materials Letters) и получен патент РФ №2017143159. Отдельные части работы были представлены в виде 7 устных докладов на конференциях: 3rd International Symposium Nanomaterials and Environment (8-10 июня 2016, Москва), Proceedings of international symposium «Nanostructured adsorbents and catalysts» (6-7 декабря 2016, Москва), VII Youth Conference IOC

RAS (17-18 мая 2017, Moscow), III Russian Congress on Catalysis ROSKATALIZ (22-26 мая 2017, Нижний Новгород), IX Scientific and Practical Conference: "Supercritical Fluids: Fundamentals, Technologies, Innovations" (9-14 October 2017, Сочи), 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).

### **Объем и структура работы**

Диссертация изложена на 188 страницах, состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения, выводов, списка литературы, приложения 1, приложения 2, приложения 3 и списка условных обозначений. Библиография насчитывает 254 литературных источника.

# 1. Обзор литературы

## 1.1. Способы утилизации углекислого газа

Ранние технологии переработки углекислого газа представляли собой термические реакции в узком интервале температур. Позже стали применяться каталитические реакции. На сегодняшний день, согласно разным источникам литературы, количество используемого в промышленности CO<sub>2</sub> колеблется на уровне 150-160 млн. тонн в год. В таблице 1.1 представлена информация о производстве и использовании CO<sub>2</sub>.<sup>1</sup>

**Таблица 1.1.** Масштабы производства и использования CO<sub>2</sub> (млн. тонн в год).

|                                    | Производство CO <sub>2</sub><br>в 2010 году | Использовалось<br>CO <sub>2</sub> в 2010 году | Производство CO <sub>2</sub><br>в 2016 г. | Использовалось<br>CO <sub>2</sub> в 2016 году | Производство CO <sub>2</sub> в<br>2020 г. | Используется CO <sub>2</sub> в<br>2020 г. |
|------------------------------------|---|---|---|---|---|---|
| Мочевина                           | 155   | 114   | 180                                       | 132   | 210                                       | 154                                       |
| Метанол                            | 50  | 8   | 60  | 10  | 80  | 28  |
| CH <sub>2</sub> O                  | 21  | 3,5   | 25  | 5   | 30  | 6   |
| Карбонаты                          | 0,2   | 0,005   | >2  | 0,5   | >10                                       | 5   |
| Поликарбонаты                      | 4   | 0,1   | 5   | 1   | 9   | 2–3                                       |
| Карбаматы                          | 5,3   | 0   | >6  | 1   | 11  | 4   |
| Полиуретан                         | >8  | 0   | 10  | 0,5   | 15  | 5–10                                      |
| Акрилаты                           | 2,5   | 0   | 3   | 1,5   | 8   | 5   |
| Муравьиная<br>кислота              | 0,6   | 0   | 1   | 0,9   | >10                                       | >9  |
| Неорганические<br>карбонаты        | 200   | 50  | 250                                       | 70  | 400                                       | 100                                       |
| Технологический<br>CO <sub>2</sub> | -   | 28  | -   | 80  | -   | 200                                       |
| Всего                              | ≈450  | ≈200  | ≈540                                      | ≈300  | ≈775                                      | 1055                                      |

Углекислый газ, как экономичный и возобновляемый источник углерода, оказывается очень привлекательным сырьем для синтеза многих органических соединений, таких как метанол, муравьиная кислота и углеводороды различного строения. Самым большим препятствием, для промышленного использования  $\text{CO}_2$  является инертность его молекулы. Для решения этой проблемы существует два пути. Первый путь подразумевает использование высокоэнергетических реагентов, таких как водород, «напряженные» циклические или ненасыщенные молекулы. Эти процессы требуют использования катализатора, который обеспечивает активацию  $\text{CO}_2$  для протекания химических реакций. Второй путь заключается в проведении эндотермической реакции с подводом дополнительной энергии в каком-либо виде (тепловой, электрической, световой).

Снижение выбросов  $\text{CO}_2$  в атмосферу с применением технологий, основанных на использовании солнечной энергии или электричества, привлекает интерес многих исследователей по всему миру, но для ее практической реализации требуются масштабные исследования. Большинство известных электрокатализаторов <sup>3-6</sup> или фотокатализаторов <sup>7, 8</sup> показывают маленькую производительность или требуют использования сильных восстановителей. На фоне этих процессов гетерогенно-каталитическое гидрирование  $\text{CO}_2$  является наиболее интересным способом утилизации углекислого газа. <sup>2</sup>

Превращение  $\text{CO}_2$  с целью производства углеводородов или оксигенатов является одной из интенсивно исследуемых областей. <sup>9</sup> До сих пор не ясно способствует ли гидрирование  $\text{CO}_2$  снижению выбросов углекислого газа. Тем не менее, гидрирование  $\text{CO}_2$  может быть привлекательной стратегией для хранения энергии в химических веществах и топливах. Широко исследуются гомогенные <sup>10</sup> и гетерогенные <sup>11</sup> катализаторы для проведения гидрирования  $\text{CO}_2$  с целью улучшения кинетики протекания реакции и селективности образования продуктов. Гомогенные катализаторы проявляют высокую активность и селективность в этих реакциях, но их трудно отделять от продуктов реакции и регенерировать. В тоже время, гетерогенные катализаторы являются более стабильными, более дешевыми и более простыми в использовании, что делает их перспективными для широкомасштабного применения в промышленности. <sup>12, 13</sup>

Хотя гидрирование  $\text{CO}_2$  на гетерогенных катализаторах с целью получения ценных продуктов остается серьезной проблемой из-за высокого энергетического барьера связи  $\text{C}-\text{C}$  и конкуренцией образования связей  $\text{C}-\text{C}$  с образованием связей  $\text{H}-\text{H}$  и  $\text{C}-\text{H}$ , в последние годы в этом направлении достигнуты значительные успехи. <sup>14, 15</sup> В зависимости от природы используемого катализатора и условий проведения процесса, при гидрировании  $\text{CO}_2$  могут быть получены различные химические вещества. Углеводороды  $\text{C}_{2+}$  могут использоваться в качестве

сырья для существующих технологических цепочек. Например, алканы C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> увеличивают теплотворную способность природного газа или биогаза в случае закачки в газораспределительные сети. Высшие алканы (C<sub>5+</sub>) являются жидкостями в условиях окружающей среды, имеют высокую плотность энергии и могут быть использованы в существующей инфраструктуре. Легкие олефины C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> являются ценными химическими веществами для производства полимеров.<sup>16</sup> При синтезе углеводородов из CO<sub>2</sub> на железосодержащих катализаторах образуется целый ряд веществ, которые могут являться либо промежуточной стадией синтеза углеводородов, либо сырьем для других процессов химической промышленности или же топливом. Этими продуктами в первую очередь являются монооксид углерода, метан и метанол. Монооксид углерода и метанол могут выступать как в качестве промежуточного продукта реакции синтеза углеводородов, так и как сырье для химической или металлургической промышленности. В нашей стране, обладающей большими залежами природного газа, метан трудно рассматривать как ценный продукт, однако, за рубежом процессы синтеза метана могут оказаться крайне востребованными.

## 1.2. Образование монооксида углерода при гидрировании CO<sub>2</sub>

Реакция превращения CO<sub>2</sub> в CO является обратной реакцией водяного сдвига (RWGS). Эта реакция является одной из самых исследуемых направлений в области переработки углекислого газа. Она протекает в любой системе, где присутствуют углекислый газ и водород.



История исследования реакции RWGS насчитывает более двух веков. Большая часть этих исследований была посвящена прямой реакции (WGS), нейтрализации CO, в частности достижению равновесных условий при низких температурах. Реакция RWGS является эндотермической, следовательно увеличение температуры может сдвигать равновесие в сторону образования CO.<sup>17</sup> Низкое значение константы равновесия является основным препятствием для протекания реакции RWGS.<sup>18</sup> Сдвинуть равновесие в сторону образования CO можно путем увеличения концентрации CO<sub>2</sub> в реакторе для обеспечения полного использования H<sub>2</sub> (с рециркуляцией избытка CO<sub>2</sub>) или увеличения концентрации H<sub>2</sub> для обеспечения полного использования CO<sub>2</sub> (с рециркуляцией избытка H<sub>2</sub>) с использованием Pd–Ag мембраны для восстановления водорода и снижения концентрации водяного пара. В последнее время появилось несколько работ о применении мембран в реакторах, где цеолит образует водопроницаемую мембрану.<sup>19-21</sup> Использование таких реакторов позволяет снизить парциальное давление воды в реакторе и существенно сдвинуть равновесие реакции в сторону образования CO. Тот же

принцип можно использовать для смещения равновесия в реакции RWGS. Некоторые из наиболее популярных каталитических систем включают в себя:

1. Катализаторы на основе меди, особенно оксиды CuO-ZnO, модифицированные оксидами титана, циркония, алюминия или кремния.<sup>22</sup> Катализаторы на основе CuO-ZnO обычно содержат около 30% CuO, 33–60% ZnO, и часто какой-либо третий компонент. Эти катализаторы пирофорны и чувствительными к каталитическим ядам и спеканию. По этим причинам они обычно используются при низких температурах.

2. Модифицированные коммерческие катализаторы на основе железа с добавкой Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Катализаторы на основе железа работают при температурах проведения процесса выше 400 °С. Эти катализаторы обладают значительно меньшей чувствительностью к отравлению хлором, щелочами и серой, а также устойчивостью к спеканию.

3. Катализаторы на основе церия часто исследуют в реакции WGS.<sup>23</sup> Непирофорный катализатор Pt / CeO<sub>2</sub> для средне- и высокотемпературных процессов (300–400 °С) был разработан NexTech Materials, было показано, что, несмотря на превосходную начальную активность в интервале температур 325–400 °С, этот катализатор быстро деактивируется, как при использовании синтетического, так и реального сырья.<sup>23</sup>

Катализаторы, используемые в реакции WGS пригодны и для проведения обратной реакции, включая катализаторы на основе меди.<sup>24</sup> Никель и медь в составе биметаллических катализаторов Cu-Ni/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> для гидрирования CO<sub>2</sub> активны в образовании CH<sub>4</sub> и CO соответственно. Их соотношение (Cu / Ni) влияет на селективность образования продуктов и конверсию CO<sub>2</sub>.<sup>25</sup> Катализаторы Cu-Ni/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Cu/ZnO, используемые для реакций WGS и синтеза метанола, были исследованы для процесса RWGS.<sup>26</sup> Образцы с большим содержанием меди в составе (Cu/Zn > 3), нанесенные на оксид алюминия, демонстрируют наивысшую реакционную способность, при этом наблюдается линейная зависимость между активностью катализатора и площадью поверхности меди.

Катализатор Cu/SiO<sub>2</sub> более активен при введении калиевого промотора (конверсия CO<sub>2</sub> 12,8% при 600 °С) по сравнению с катализатором без промотора (конверсия CO<sub>2</sub> 5,3% при 600 °С). Имеющиеся на границе раздела между медью и калием активные центры способствуют образованию интермедиатов-формиатов.<sup>27</sup> Основными функциями K<sub>2</sub>O являются адсорбция CO<sub>2</sub> и образование активных центров для разложения формиата.<sup>28</sup> Калий также повышает селективность в отношении легких олефинов (C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>).<sup>29, 30</sup>

Скорость реакции RWGS и, соответственно, образование CO увеличивается с повышением температуры. Низкая термическая стабильность (например, из-за спекания наночастиц меди) может быть улучшена при использовании термостабилизатора. Добавка железа эффективно препятствует спеканию меди. Например, каталитическая активность и стабильность Cu/SiO<sub>2</sub> при повышенной температуре может быть увеличена при введении небольшой добавки Fe. Такой катализатор показывает высокую стабильностью в течение 120 ч при 600 °C при атмосферном давлении, в то время как катализатор 10%Cu/SiO<sub>2</sub> без добавки железа быстро теряет свою активность.<sup>31</sup>

Выбор метода синтеза катализатора может влиять на каталитическую активность. Катализаторы Cu/SiO<sub>2</sub>, полученные методом эпитаксии атомного слоя (ALE), с улучшенной термической стабильностью показали высокую каталитическую активность для RWGS реакции, чему способствует адсорбция CO<sub>2</sub> мелкими частицами Cu.<sup>32</sup>

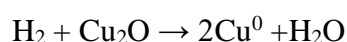
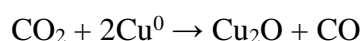
Активность катализатора зависит и от природы прекурсоров металлов. В реакции RWGS были исследованы рутениевые катализаторы на носителе из диоксида кремния для гидрирования CO<sub>2</sub> с использованием растворов нитрата, ацетата и хлорида на этапе пропитки носителя по влагоемкости во время проведения синтеза.<sup>33</sup> Катализаторы, синтезированные с использованием ацетата и нитрата в качестве прекурсора, производят в основном CO, в то время как образец, синтезированный с использованием хлорида в качестве прекурсора, производит большее количество CH<sub>4</sub>. Детальные исследования методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии прояснили влияние прекурсора на активность гидрирования CO<sub>2</sub>. Соотношение гидроксильных групп и Rh на поверхности SiO<sub>2</sub> определяет реакционную способность – увеличение доли гидроксильных групп способствует выработке CO. Это соотношение увеличивается в ряду: хлорид < нитрат < ацетат.<sup>33</sup>

Оксид церия активен в прямой и обратной реакции водяного сдвига.<sup>34</sup> Катализатор 2%Ni/CeO<sub>2</sub> проявляет высокую селективность, активность и стабильность в реакции RWGS. Выход CO при 600 °C составляет порядка 35% в 9-часовом процессе. Важную роль играют кислородные вакансии в кристаллической решетке церия и мелкие частицы никеля, в то время как объемный никель способствует образованию метана.<sup>35</sup> Однако, катализаторы на основе церия быстро деактивируются. Деактивация резко уменьшается в случае предварительного нанесения тонкого слоя углерода на CeO<sub>2</sub>. Это указывает на то, что небольшая доля носителя участвует в реакции и что эта доля находится на границе металл-носитель.<sup>36</sup>

Благородные металлы, такие как Rh, Pt и Ru, проявляющие высокую активность в диссоциации H<sub>2</sub>, были опробованы в реакции гидрирования CO<sub>2</sub>. Проведено гидрирование CO<sub>2</sub> на промотированных литием Rh-ионообменных цеолитах (Li/RhY).<sup>38</sup> Селективность образования CH<sub>4</sub> смещается в сторону образования CO с увеличением содержания Li. При соотношениях Li/Rh больше десяти CO является основным продуктом (селективность 87%). Наличие Li на поверхности приводит к образованию новых активных центров, которые улучшают адсорбцию CO<sub>2</sub> и стабилизируют адсорбированный CO.<sup>37</sup>

Обширные исследования наряду с различными методами физико-химического анализа используются для исследования механизма прямой и обратной реакции RWGS. Механизм реакции WGS остается неоднозначным, хотя в научной литературе существуют две основные схемы механизма реакции.<sup>38</sup> Окислительно-восстановительный механизм предусматривает адсорбцию CO на поверхности восстановленного металла, и последующее взаимодействие CO с атомом кислорода, поступающим с поверхности носителя, с образованием CO<sub>2</sub>.<sup>39</sup> Восстановленный носитель окисляется водой, выделяя водород.<sup>40</sup> Ассоциативный вариант механизма подразумевает образование промежуточного соединения- формиата, который образуется в результате реакции CO с концевыми гидроксильными группами на поверхности оксидных носителей. Этот промежуточный продукт разлагается с образованием H<sub>2</sub> и монодентатного карбоната.<sup>41</sup>

Окислительно-восстановительный путь для реакции RWGS может быть смоделирован следующими образом:



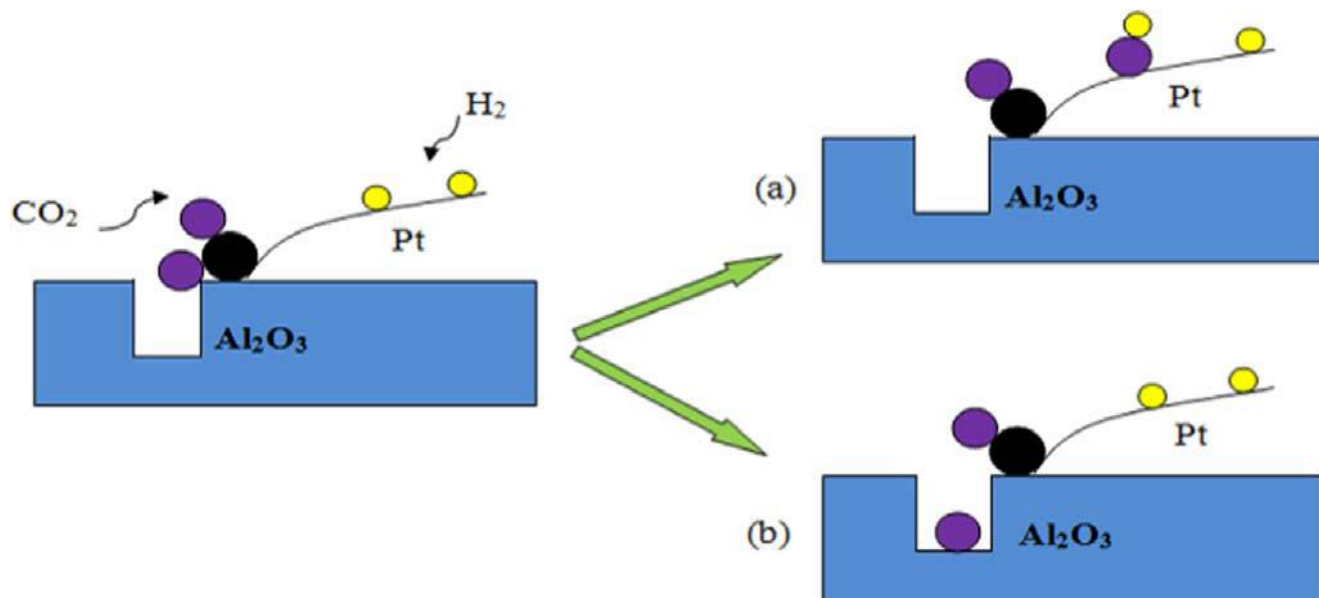
Хотя атомы Cu<sup>0</sup> восстанавливают CO<sub>2</sub>, процессы окисления должны быть более медленными, чем восстановление окисленного катализатора.<sup>42</sup> Это значит, что активация CO<sub>2</sub> идет медленнее, чем активация водорода, вследствие чего активированный водород взаимодействует непосредственно с промежуточным соединением, образующимся на поверхности катализатора. Согласно схеме механизма с разложением формиата, CO получается из ассоциации H<sub>2</sub> и CO<sub>2</sub>.<sup>43</sup>

Образование CO на катализаторах на основе Pd и Pt протекает по разным механизмам. Методами ИК-спектроскопии установлено наличие карбоната, формиата и карбонила на поверхности катализатора Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в сверхкритической смеси CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>.<sup>44, 45</sup> Сравнение



показывает, что Pd способствует диссоциативной адсорбции  $H_2$  и образованию формиата и CO, хотя последние были обнаружены только на поверхности оксида алюминия. Используя расчеты наряду со спектроскопическим анализом, было обнаружено, что формиаты являются лишь адсорбированными структурами на катализаторе 2%Pt/CeO<sub>2</sub> при температуре 433 К, и основными интермедиатами в реакциях WGS/RWGS при температуре 493 К.<sup>46</sup> На рисунке 1.1 показан возможный механизм, предложенный для катализатора Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, основанный на результатах «in situ» исследований методом инфракрасной спектроскопии полного отражения (ATR-IRS).<sup>47</sup> CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub> реагируют на границе раздела Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, в то время как на граничных участках CO присутствует в качестве адсорбированной молекулы. Карбонатные комплексы образуются в результате адсорбции CO<sub>2</sub> на кислородных дефектах поверхности оксида алюминия, а CO образуется в результате реакции CO<sub>2</sub> с водородом, который адсорбирован на поверхности металла.

Рассмотрены энергия разложения CO<sub>2</sub>, активные центры реакции и путь протекания реакции RWGS на наночастицах меди.<sup>48</sup> CO<sub>2</sub> связан с наночастицами меди, что подтверждается результатами исследований модельных катализаторов методами термпературно-программируемой десорбции CO<sub>2</sub> и ИК-спектроскопии. Сделан вывод, что в этом случае реакция в основном протекает через образование и разложение формиатов.<sup>8</sup> Группа исследователей расширила возможности точного спектрально-кинетического анализа, проводя исследования с использованием инфракрасной спектроскопии диффузного отражения с



**Рисунок 1.1** Схема предложенного механизма восстановления CO<sub>2</sub> на модельном катализаторе Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Фиолетовые, желтые и черные шары изображают атомы углерода, водорода и кислорода соответственно.<sup>47</sup>

преобразованием Фурье (DRIFT), масс-спектрометрии (MS) и стационарного изотопного переходного кинетического анализа (SSITKA) для определения поверхностных групп на катализаторе на Pt/CeO<sub>2</sub> в режиме «in situ». <sup>49, 50</sup>

Рисунок 1.2 иллюстрирует модель реакции, включающую три типа механизма; образование CO из формиата, карбоната и Pt-связанных карбониллов. Реакция RWGS протекает через поверхностные карбонатные промежуточные продукты, включая реакцию между поверхностными карбонатными соединениями и кислородными дефектами или диффузию кислородных вакансий в церии. <sup>51</sup>

Для реакции RWGS были проведены теоретические исследования, которые могут прояснить характер молекулярных взаимодействий - DFT-расчеты на разных кристаллографических поверхностях меди. <sup>52</sup> Это исследование было проведено с целью анализа окислительно-восстановительного механизма, по которому CO и O образуются при разложении CO<sub>2</sub> перед гидрированием. Экспериментально полученная диаграмма потенциала хорошо согласуется с расчетными данными, где разложение CO<sub>2</sub> является лимитирующей стадией. Тенденция снижения энергетического барьера уменьшилась в следующем порядке: медь (111) > медь (100) > медь (110). Поскольку геометрия переходного состояния оказалась похожей на конечное состояние, фактически ограничивающим фактором была энергия адсорбции

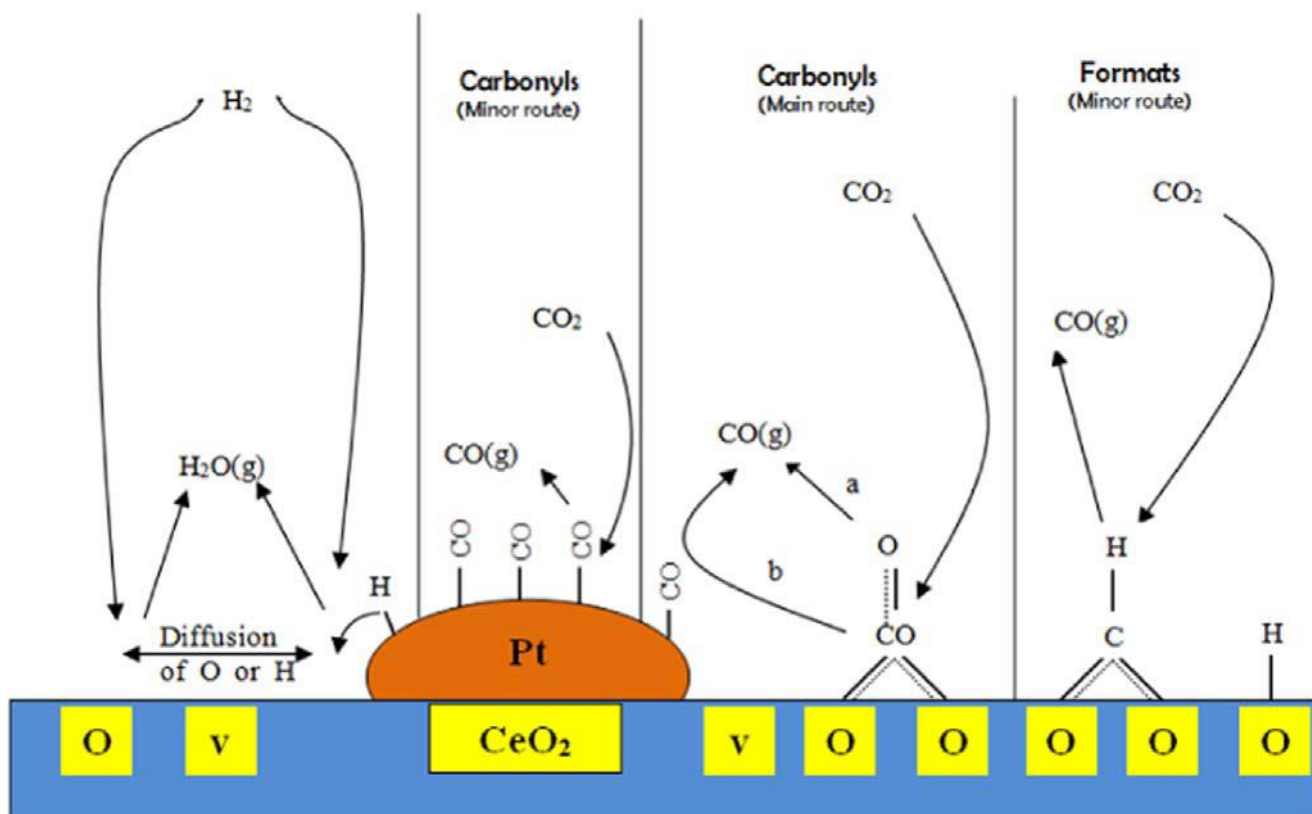


Рисунок 1.2. Механизм реакции RWGS на катализаторе Pt/CeO<sub>2</sub> <sup>49, 50</sup>

поверхности. Систематические расчеты, не учитывающие эффект поверхностного теплообмена, позволили предположить, что среди поверхностей железа (111), кобальта (111), никеля (111) и меди (111) поверхности кобальта и никеля были наиболее активны для протекания реакции RWGS по окислительно-восстановительному механизму. При изучении протекания реакции RWGS на поверхности никеля (110) был сделан вывод, что CO образуется из CO<sub>2</sub> по механизму Или-Ридила.<sup>53</sup>

Были проанализированы различные кластерные модели катализаторов, в том числе нанесенные. Используя расчеты DFT для карбида молибдена, было показано, что, подобно окислительно-восстановительному механизму, он способствует разложению адсорбированного CO<sub>2</sub> на CO и OH при наличии атома H.<sup>54</sup> Однако, применение расчетов для нескольких различных металлических катализаторов на основе TiC показало, что в основном CO образуется по формиатному механизму.<sup>55</sup> Образование CO на кластерах Ni<sub>4</sub>, нанесенных на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, происходило через образование формиата, а увеличение количества поверхностного гидроксила могло бы еще больше снизить реакционный барьер для реакции RWGS, увеличивая селективность по отношению к образованию CO вместо метанола.<sup>56-58</sup>

При исследовании реакции RWGS на поверхности Ni с помощью DFT-расчетов<sup>51</sup> было показано, что разрыв связи C – O в CO<sub>2</sub> произошел до диссоциации молекулы H<sub>2</sub>. Водород в свою очередь может увеличивать перенос заряда для активации никеля, а также способствовать разложению скоординированных молекул CO<sub>2</sub> за счет снижения энергетического барьера.<sup>59</sup>

Был продемонстрирован механизм реакции RWGS с использованием каталитических материалов на основе переходных металлов 4го периода LX (L = C<sub>3</sub>N<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-; X = Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn).<sup>60</sup> Координация молекулы CO<sub>2</sub> (LX(CO<sub>2</sub>)) является основным этапом реакции. Вторым этапом является разрушение связи C–O в комплексе LX(CO<sub>2</sub>) с образованием LX(CO) и LX(O) путем добавления H с последующим гидрированием оксокомплекса LX (O) с образованием LX (H<sub>2</sub>O). Последний этап включает десорбцию H<sub>2</sub>O и CO. На рисунке 1.3 показаны энтальпии реакции.<sup>60</sup> Координация и восстановление CO<sub>2</sub> являются ключевыми отличительными характеристиками для каталитического цикла реакции RWGS. Хотя легкие металлы имеют термодинамические преимущества на этих стадиях, тяжелые металлы более эффективны в процессе гидрирования оксокомплексов.<sup>8</sup>

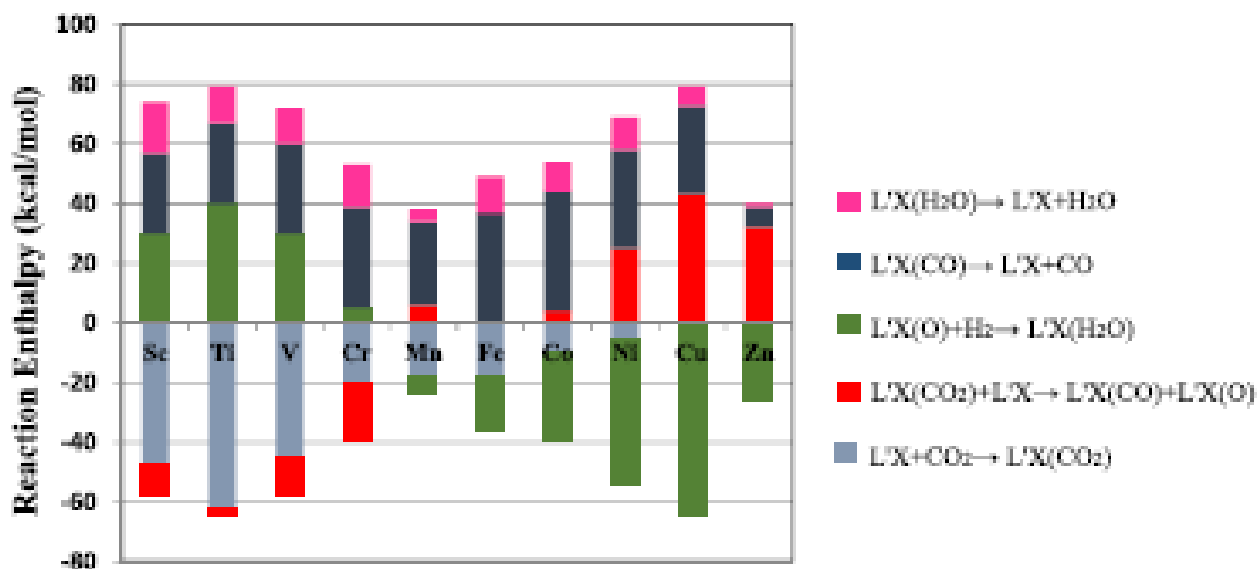


Рисунок 1.3. Энтальпии различных стадий реакции RWGS на поверхности различных переходных металлов <sup>60</sup>

### 1.3. Образование метана при гидрировании CO<sub>2</sub>

В последние десятилетия производство синтетического природного газа (СПГ) приобретает все большее значение. В процессе преобразования энергии в газ (PtG) возобновляемое электричество используется для образования «зеленого» H<sub>2</sub> при электролизе воды. Впоследствии H<sub>2</sub> превращается в CH<sub>4</sub>, который может быть легко сохранен и транспортирован в существующей сети газопроводов. В результате СПГ представляет собой подходящий энергоноситель для химического хранения избыточного электричества. При использовании CO<sub>2</sub> в качестве источника углерода, метанирование может способствовать снижению выбросов парниковых газов. <sup>61-63</sup>

Реакция каталитического гидрирования CO<sub>2</sub> с целью получения метана называется реакцией Сабатье. На сегодняшний день она имеет важное промышленное значение



Хотя с термодинамической точки зрения образование метана выгодно, для проведения реакции требуется активный катализатор с целью улучшения кинетических характеристик протекания процесса. В научной литературе достаточно подробно рассмотрены термодинамические и кинетические параметры протекания этой реакции. <sup>64</sup>

Никель был признан активным компонентом катализаторов для метанирования оксидов углерода еще со времени первых исследований в 1902 году.<sup>65</sup> В настоящее время известно, что другие металлы 8–10 групп, прежде всего Ru, Rh, Co и Fe, тоже активны в метанировании.<sup>66</sup> Тем не менее, в основном в реакция метанирования CO и CO<sub>2</sub> используют никелевые катализаторы вследствие их высокой активности и селективности по отношению к образованию CH<sub>4</sub> и их более низкой стоимости, чем в случае катализаторов на основе благородных металлов. Структура и состав никелевых катализаторов, а также катализаторов метанирования на основе благородных металлов достаточно подробно описаны в научной литературе.<sup>67</sup> Одним из главных факторов, определяющих активность никелевых катализаторов, является взаимодействие никеля и носителя.

Ni/MgO катализаторы, полученные с использованием лимонной кислоты в качестве комплексообразователя, демонстрируют высокую каталитическую активность.<sup>68</sup> Метод получения образцов заключался в следующем: в колбе смешивали нитрат никеля, нитрат магния и эквимолярное количеству ионов металлов количество лимонной кислоты без растворителя и нагревали до 343 К в роторном испарителе, затем образовавшейся субстанции давали застыть на воздухе при температуре 473 К и прокаливали при температуре 773 К. Некоторые образцы готовили тем же методом, но без использования лимонной кислоты. Размер частиц образцов, полученных методом синтеза с использованием лимонной кислоты, меньше, чем полученных обычным восстановлением без использования лимонной кислоты, что может объяснить их большую каталитическую активность. Было замечено, что образование твердого раствора NiO-MgO, вероятно, предотвращает спекание частиц никеля, чем обеспечивает его большую дисперсность.

На образцах катализаторов Ni/MCM-41 была достигнута высокая селективность (порядка 96% по CH<sub>4</sub>) и производительность.<sup>69</sup> Таким образом, эти образцы показали лучшие характеристики, чем катализаторы типа Ni/SiO<sub>2</sub>. Высокая селективность и производительность сохраняются при высокой температуре (673 К). Стабильные катализаторы, полученные восстановлением прекурсоров при 973 К, проявляют высокую активность и селективность, так как большая часть никеля оказывается полностью восстановленной из-за эффекта поверхностной стабилизации носителем.

Оксид циркония тоже является интересным носителем для катализаторов на основе никеля вследствие его кислотно-основных свойств и способности адсорбировать CO<sub>2</sub>. Показана возможность получения Ni/ZrO<sub>2</sub> с различным количеством полиморфного оксида циркония из аморфного сплава Ni-Zr. С увеличением количества никеля возрастает доля тетрагонального

ZrO<sub>2</sub>, что влияет на активность катализатора.<sup>70</sup> Так наночастицы Ni на тетрагональном оксиде циркония показывают большую удельную каталитическую активность, чем на моноклинном ZrO<sub>2</sub>.

Были исследованы Ni/Ce<sub>0.72</sub>Zr<sub>0.28</sub>O<sub>2</sub> катализаторы.<sup>71</sup> Образцы с 10% Ni показывают отличную каталитическую активность и стабильность в течение продолжительного времени работы, а также высокую степень конверсии углекислого газа ( $\approx 75,9\%$ ) и селективность по метану (99,1%). Высокая кислородная емкость носителя и его способность усиливать дисперсность никеля дает высокую производительность процесса. Включение катионов никеля в структуру носителя и высокая дисперсность никеля улучшает окислительно-восстановительные свойства материала и предотвращает спекание металла.

Образцы катализаторов Ni/ZrO<sub>2</sub> с 30% Ni легированные церием и самарием показали максимально пористую структуру и высокую каталитическую активность.<sup>72</sup> Авторы приписывают это синергетическому эффекту между поверхностью и легированием редкоземельными элементами. Площадь поверхности катализатора увеличивается за счет образования мезопор в носителе и встраивания в них атомов никеля.

Особое внимание уделяется никелю Ренея, который показывает прекрасные каталитические свойства. Его каталитические свойства приписывают его уникальным тепловым и структурным свойствам, а также большой удельной поверхности. Увеличение содержания Ni приводит к более селективному образованию метана (до 100%).<sup>73, 74</sup>

При использовании смеси аморфного кремнезема и оксида алюминия, полученного методом ионного обмена, восстановление NiO затруднено из-за наличия Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в частицах NiO из-за увеличения энергии активации при восстановлении никеля.<sup>75</sup> Селективность конверсии углекислого газа сильно зависит от температуры прокаливания и восстановления катализатора. Активность катализатора снижается с увеличением содержания Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и это указывает на решающую роль наличия основных активных центров.

Нанесенные на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Ni-Fe катализаторы показывают лучшую степень конверсии чем монометаллические катализаторы, причем лучшие каталитические свойства показывают образцы с отношением Ni/Fe больше 1.<sup>76, 76</sup> Наиболее высокий выход метана показали образцы с составом 33,78% Ni и 7,67% Fe (порядка 32,9% по метану при 523K). Замечено, что активность катализатора не зависит от порядка пропитки носителя прекурсорами железа и никеля перед их восстановлением.

Введение добавки железа в никелевые катализаторы метанирования повышает активность и стабильность катализаторов при гидрировании оксидов углерода  $\text{CO}_x$ . Увеличение конверсии  $\text{CO}_2$  (до 71%) и селективности образования метана (98%) наблюдается, при проведении гидрирования  $\text{CO}_2$  при температуре 360 °С и давлении 6 бар на катализаторе  $\text{Ni}_3\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$  по сравнению с катализатором без добавки железа  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (конверсия  $\text{CO}_2$  51%, селективность образования метана 91%). При этом не наблюдается дезактивация катализатора  $\text{Ni}_3\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$  в течение 40 часов работы в атмосфере синтез-газа, в то время как чистые никелевые катализаторы показывают снижение конверсии  $\text{CO}_2$  с 51% до 47%.<sup>77</sup>

Крайне высокую селективность и производительность показали Ru-Ni катализаторы на носителе из оксида циркония при температуре 300-400 °С и давлении 10 Бар.<sup>78</sup> Производительность по метану на никелевом катализаторе составляет 40 (кг/кг<sub>Ni</sub>)·ч<sup>-1</sup>, на рутениевом – 70 (кг/кг<sub>Ni</sub>)·ч<sup>-1</sup> и 50-100 (кг/кг<sub>Me</sub>)·ч<sup>-1</sup> для биметаллического катализатора. Таким образом, дорогостоящий рутений может быть хотя бы частично заменен на никель. Однако, при повышенных концентрациях никель начинает образовывать отдельные агломераты на поверхности рутения.

Исследовано влияние носителя на каталитические свойства наночастиц Ru.<sup>79</sup> Показано, что каталитические свойства и дисперсность металла зависит от материала подложки, так по значению УКА можно построить следующую шкалу:  $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Ru}/\text{MgAl}_2\text{O}_3 > \text{Ru}/\text{MgO} > \text{Ru}/\text{C}$ . Эти результаты демонстрируют, что активность катализатора сильно зависит от взаимодействия металл-носитель.

При исследовании катализаторов Pd/Mg-SiO<sub>2</sub> оказалось, что подобные системы более селективны в отношении образования метана, чем аналогичные без добавки магния.<sup>80</sup> Наночастицы Pd, размером 5-10 нм, распределены на аморфной поверхности окиси магния и кремния. При температуре 450 °С селективность составила 95% при степени конверсии углекислого газа порядка 59%. Оксиды магния и кремния без добавки переходного металла относительно неактивны. Таким образом проявляется синергетический эффект между палладием и магний-кремниевым оксидом.

Одним из недостатков традиционных никелевых катализаторов является их токсичность. Это требует специальных методов извлечения отработанных катализаторов.<sup>81, 82</sup> Кроме того, образование высокотоксичных и летучих карбониллов никеля может привести к дезактивации катализатора за счет потери активного металла или уменьшением площади активной поверхности, обусловленной спеканием частиц.<sup>83, 84</sup> Эффекты спекания носителя также

вызывают дезактивацию никелевых катализаторов в жестких гидротермальных условиях при метанировании.<sup>85</sup>

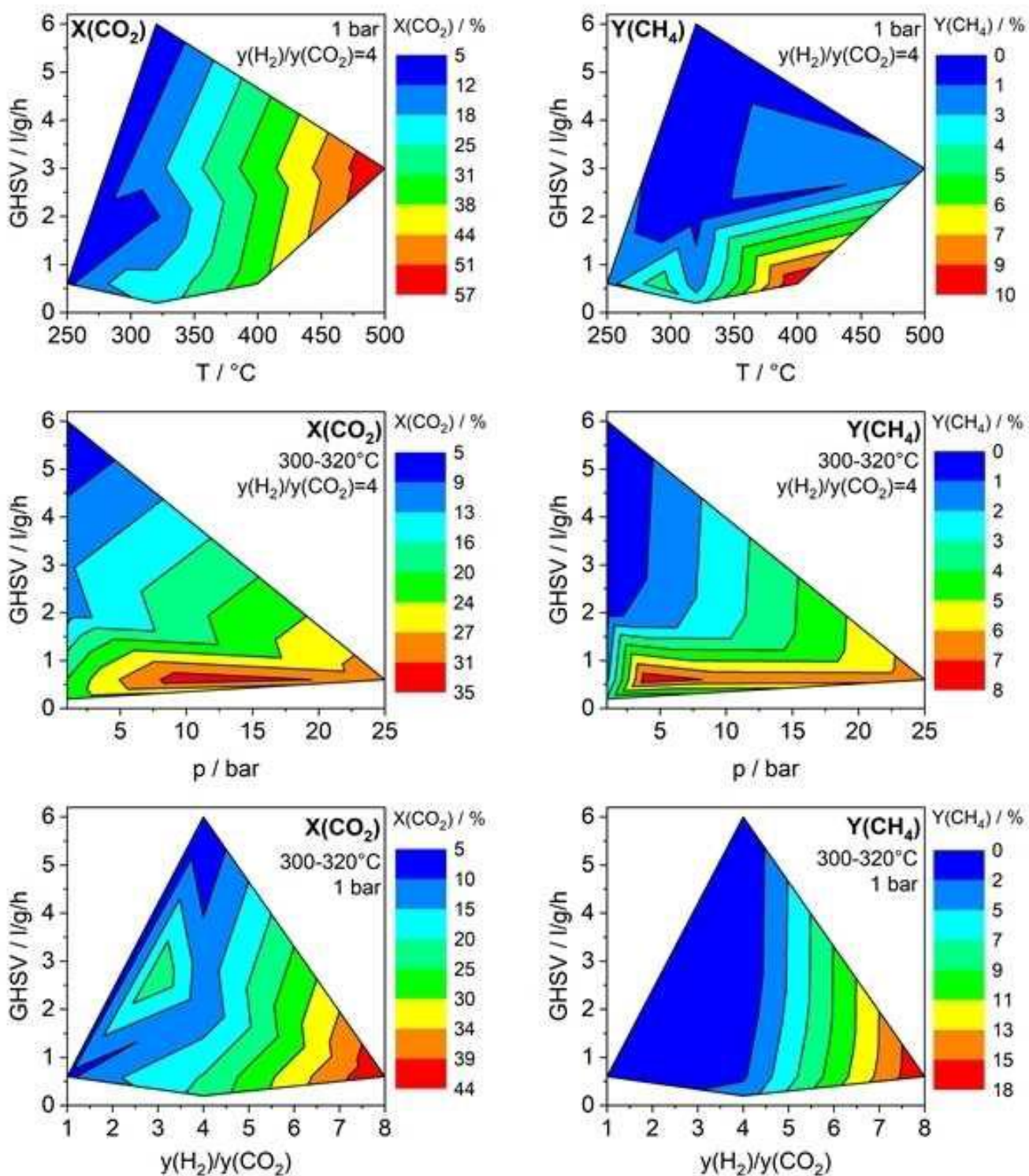
Известно, что катализаторы на основе железа активны в реакциях с использованием синтез-газа, и особенно в производстве углеводородов в процессе Фишера-Тропша.<sup>86, 87</sup> Кроме того, оксиды железа катализируют реакцию WGS.<sup>88</sup> Однако, в научной литературе мало информации об эффективном образовании  $\text{CH}_4$  при гидрировании  $\text{CO}_2$  с использованием Fe-катализаторов. Сделать четкие выводы сложно из-за широкого спектра продуктов, которые образуются на этих катализаторах в процессе гидрирования оксидов углерода, включая  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$ , высшие алканы, олефины и даже спирты. Кроме того, катализаторы на основе железа подвержены сложным структурным изменениям в атмосфере смеси  $\text{H}_2/\text{CO}_x$ , препятствующими идентификации активных частиц.

Реакции метанирования  $\text{CO}_2$  и  $\text{CO}$  сильно экзотермичны, а объем смеси значительно уменьшается в процессе реакции. Следовательно, низкие температуры и высокие давления являются термодинамически выгодными. Очевидно, что обе реакции метанирования напрямую связаны реакцией WGS, которая может влиять на состав газа в этом процессе.<sup>89</sup>

Влияние температуры, давления, молярного отношения  $\text{H}_2:\text{CO}_2$  и объемной скорости на конверсию  $\text{CO}_2$  ( $X(\text{CO}_2)$ ), а также выход  $\text{CH}_4$  ( $Y(\text{CH}_4)$ ) во время гидрирования  $\text{CO}_2$  на оксидах железа 3+ без добавок показано на рисунке 1.4. Образцы исследованных катализаторов были активированы водородом перед каталитическими исследованиями.<sup>90-100</sup> Конверсия  $\text{CO}_2$  увеличивается с ростом температуры при постоянном давлении и постоянном молярном отношении  $\text{H}_2:\text{CO}_2$ . Однако, конверсия  $\text{CO}_2$  всегда ниже термодинамического предела, который составляет 97% при 250 °C и 71% при 500 °C. Выход  $\text{CH}_4$  тоже значительно ниже, чем термодинамический. Максимум -10% расположен около 400 °C при давлении 1 бар и молярном соотношении  $\text{H}_2:\text{CO}_2$  равном 4.<sup>97</sup> Выход метана в процессе гидрирования оксидов углерода увеличивается при уменьшении объемной скорости.

Влияние давления в реакторе исследовано в диапазоне от 1 до 25 бар, в температурном диапазоне от 300 до 320 °C и молярном отношении  $\text{H}_2:\text{CO}_2$  равном 4, в соответствии со стехиометрией реакции метанирования. С ростом давления выход  $\text{CH}_4$  сначала увеличивается, а затем снова снижается при давлениях от 10 до 15 бар. Этот эффект в основном объясняется предпочтительным образованием высших углеводородов в процессе ФТ, протекающего в реакторе при гидрировании  $\text{CO}_2$ . Подобное поведение наблюдается и для объемной скорости – образование  $\text{CH}_4$  снижается при объемных скоростях выше  $0,5 \text{ л} \cdot \text{г}_{\text{кат}}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$ . В соответствии с





**Рисунок 1.4.** Влияние температуры, давления, молярного отношения H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub> и объемной скорости на конверсию CO<sub>2</sub> (слева) и выход CH<sub>4</sub> (справа) при гидрировании CO<sub>2</sub> с использованием оксидов железа 3+, активированных водородом <sup>90-100</sup>

влиянием давления в реакторе, большое время пребывания  $\text{CO}_x$  и  $\text{H}_2$  в слое катализатора увеличивает вероятность роста цепи углеводородов. Кроме того, небольшое снижение конверсии  $\text{CO}_2$  при повышении давления обнаруживается в диапазоне от 0,5 до 1,0 л·г<sub>кат</sub><sup>-1</sup>·ч<sup>-1</sup>, что объясняется конденсацией высших углеводородов в порах железосодержащего катализатора, ограничивающей диффузию газа.<sup>101</sup>

Высокие значения молярного отношения  $\text{H}_2:\text{CO}_2$  способствуют достижению высокой конверсии  $\text{CO}_2$  и увеличению выхода метана. Избыток водорода увеличивает термодинамический выход  $\text{CH}_4$  и ускоряет реакцию метанирования. В частности, увеличение парциального давления водорода усиливает гидрирование активных поверхностных частиц углерода в направлении образования  $\text{CH}_4$ .<sup>102</sup> Вероятно, что окисление активных фаз карбида железа  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  в менее реакционноспособный  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  подавляется при высоком парциальном давлении водорода.<sup>97</sup> Значительный выход  $\text{CH}_4$  наблюдается при повышении температуры выше 400 °С, давлении около 15 бар, высоком молярном соотношении  $\text{H}_2:\text{CO}_2$  равном 6 и объемной скорости 1,14 л·г<sub>кат</sub><sup>-1</sup>·ч<sup>-1</sup>. При этом выход метана составляет  $Y(\text{CH}_4) = 34\%$ , а селективность 50%. Недавние исследования демонстрируют максимальный выход метана 81% ( $X(\text{CO}_2) = 85\%$ ) при использовании непротированного  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , предварительно активированного в токе водорода.<sup>106</sup> Образуется значительное количество  $\text{CO}$  в качестве побочного продукта, в то время как углеводороды  $\text{C}_{2+}$  образуются в незначительном количестве. Эти данные получены при температуре 400 °С, давлении 15 бар, стехиометрическом соотношении  $\text{H}_2:\text{CO}_2$  равном 4 и объемной скорости 8,3 л·г<sub>кат</sub><sup>-1</sup>·ч<sup>-1</sup>. Было продемонстрировано увеличение выхода  $\text{CH}_4$  от 60 до 70% на частично восстановленном водородом  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .<sup>101</sup> Однако прямое сравнение этого результата с вышеупомянутыми исследованиями затруднено, поскольку реакцию проводят при температуре 300 °С и давлении 1 бар в виде периодического процесса с большим временем пребывания смеси в реакторе (около 30 минут).

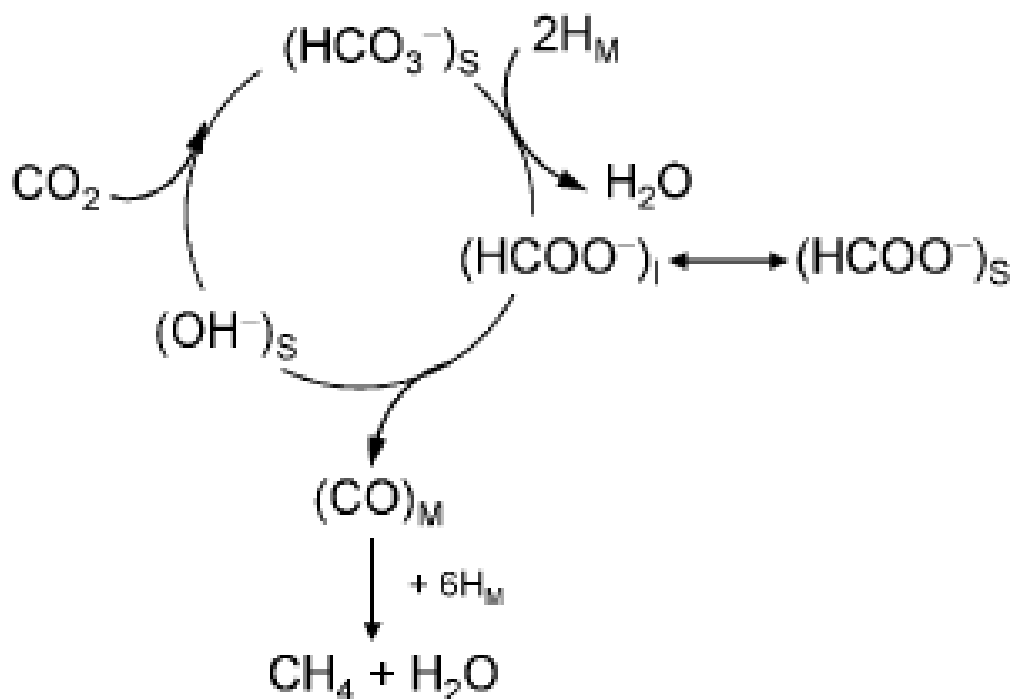
Нанесенные катализаторы на основе железа активно исследуются в процессе гидрирования  $\text{CO}_2$ . Показано увеличение выхода  $\text{CH}_4$  с 2% ( $X(\text{CO}_2) = 7\%$ ) до 5% ( $X(\text{CO}_2) = 16\%$ ) и 9% ( $X(\text{CO}_2) = 23\%$ ) при проведении гидрирования  $\text{CO}_2$  при температуре 300 °С, давлении 10 бар, молярном отношении  $\text{H}_2:\text{CO}_2$  равном 3 и объемной скорости 1,9 л·г<sub>кат</sub><sup>-1</sup>·ч<sup>-1</sup>, используя катализаторы, содержащие 0,25% Fe на различных носителях ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).<sup>113</sup> Образование метана на катализаторе 5%Fe/ $\text{TiO}_2$  более выраженное по сравнению с катализатором 5%Fe/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ .<sup>105</sup> Катализаторы на основе железа на углеродных нанотрубках показывают выход метана до 10% при температуре 360 °С, давлении 25 бар, молярном соотношении  $\text{H}_2:\text{CO}_2$  равном 3 и объемной скорости 50 л·г<sub>кат</sub><sup>-1</sup>·ч<sup>-1</sup>.<sup>121</sup> На цеолитном катализаторе

НУ максимальный выход метана 4% достигается при 300 °С, давлении 10 бар и молярном соотношении  $H_2:CO_2$  равном 3. <sup>99</sup>

Влияние различных промоторов на активность и селективность железосодержащих катализаторов в гидрировании  $CO_2$  систематически исследовали с целью повышения выхода продуктов. Катализаторы Фишера-Тропша на основе железа обычно содержат добавку калия, который увеличивает адсорбцию оксидов углерода  $CO_x$  при одновременном снижении адсорбции водорода. Следовательно, увеличивается производительность углеводородов и олефинов. <sup>95, 96, 106</sup> Поэтому нет необходимости добавления калия для эффективного образования метана при гидрировании  $CO_2$ . Аналогичные эффекты в отношении увеличения средней молекулярной массы углеводородных продуктов сообщаются для меди. <sup>107</sup> Обнаружена повышенная хемосорбция  $CO_2$  и выход  $CH_4$  при промотировании катализатора на основе железа различными металлами: V, Cr, Mn или Zn. Добавки Al, Ce, Sm и Mg тоже оказываются эффективными промоторами для катализаторов на основе железа. <sup>102</sup> Например, легирование  $\alpha-Fe_2O_3$  2% Mg приводит к увеличению выхода метана с 3% до 8% в процессе гидрирования  $CO_2$  при температуре 400 °С, давлении 8 бар, молярном соотношении  $H_2:CO_2$  равном 4 и объемной скорости 150 л·г<sub>кат</sub><sup>-1</sup>·ч<sup>-1</sup>. <sup>108</sup>

На сегодняшний день имеется два принципиальных представления о механизме протекания реакции гидрирования углекислого газа в метан. Первое включает конверсию углекислого газа в CO на первом этапе и последующее гидрирование CO до метана. Другой механизм подразумевает прямое гидрирование  $CO_2$ , без образования CO как промежуточного продукта.

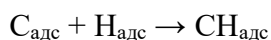
Проведены исследования образования промежуточных продуктов при гидрировании  $CO_2$  на катализаторе Ru/SiO<sub>2</sub> с целью выявления механизма реакции. <sup>109</sup> Оказалось, что образование CO является ключевой стадией реакции. Формиаты, являющимися промежуточными для образования CO, и сам адсорбированный CO преимущественно находятся на поверхности носителя, а водород диссоциативно сорбируется на переходном металле. Реакция протекает на границе раздела носитель-металл. Схема механизма приведена рисунке 1.5



**Рисунок 1.5.** Схема механизма реакции гидрирования  $\text{CO}_2$  до  $\text{CH}_4$  на  $\text{Ru}/\text{SiO}_2$  <sup>109</sup>

Подобная картина наблюдается в работе, <sup>110</sup> где реакция гидрирования  $\text{CO}_2$  исследовалась на катализаторах  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Механизм похож на описанный в работе <sup>109</sup>, однако, схема, представленная на рисунке 1.6, является более наглядной.

Диссоциативный механизм, прямое превращение  $\text{CO}_2$  в метан без образования  $\text{CO}$ , наблюдался при исследовании адсорбции  $\text{CO}_2$  на поверхности никеля. <sup>111</sup> Элементарные стадии процесса можно представить следующим образом



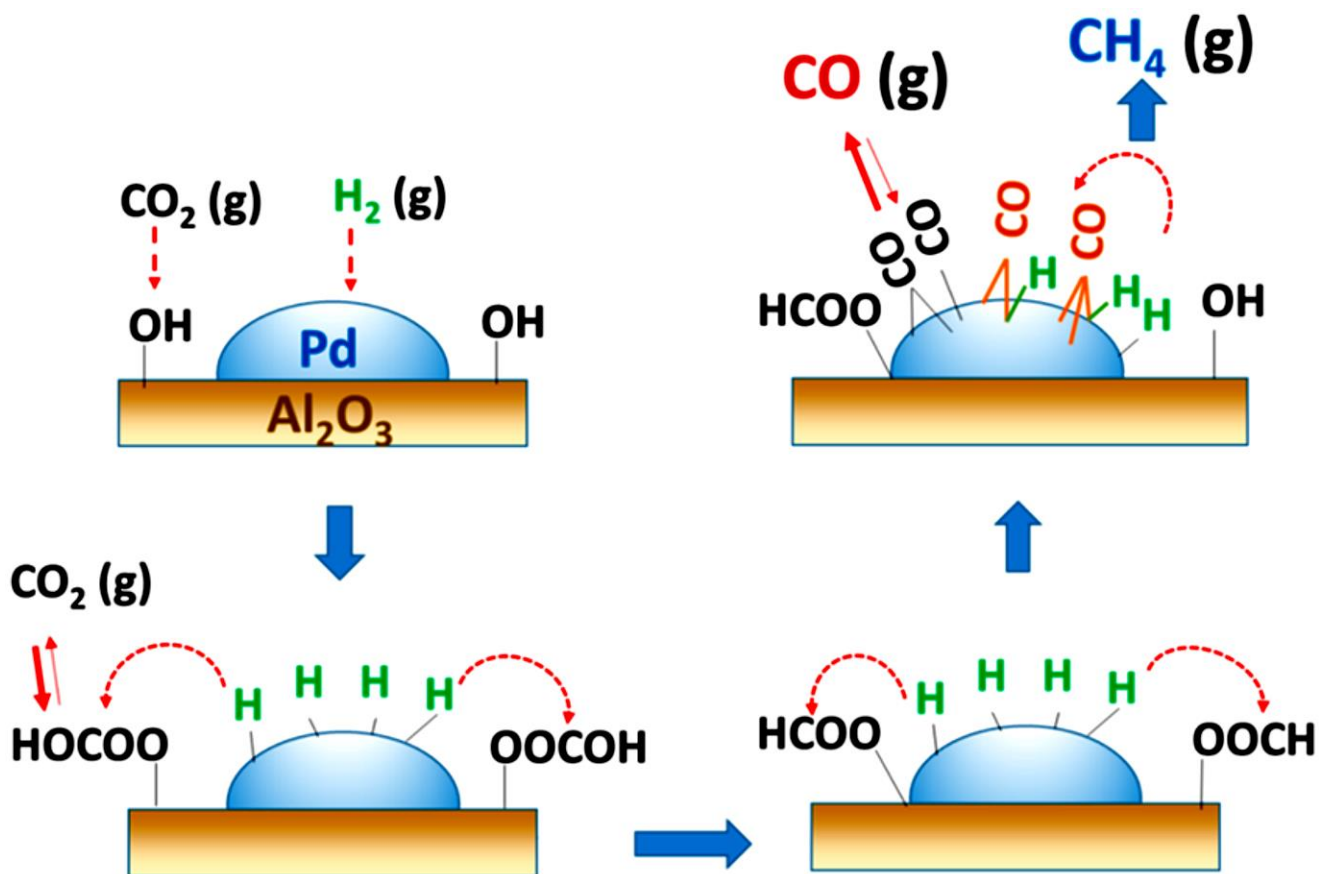


Рисунок 1.5. Схема механизма реакции гидрирования CO<sub>2</sub> до CH<sub>4</sub> на Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> <sup>110</sup>

Хотя на сегодняшний день трудно сказать какой именно механизм является однозначно верным, можно предположить, что каждый из них вносит свой вклад в протекание реакции. В обоих случаях лимитирующей является стадия формирования промежуточного CH<sub>x</sub>O и его гидрирования, либо образование адсорбированного на поверхности CO.

#### 1.4. Гидрирование CO<sub>2</sub> с образованием метанола

Получение метанола из CO<sub>2</sub> может представлять собой промежуточную стадию синтеза углеводородов различной конфигурации. Этот путь является одним из основных при синтезе углеводородов из CO<sub>2</sub>. При этом обычно катализаторы, активные в синтезе метанола или процессе ФТ, также активны в реакции RWGS. <sup>8, 112</sup> Процесс трансформации метанола в углеводороды был впервые обнаружен сотрудниками Mobil Research Laboratories в 1976 году на кислотных цеолитных катализаторах и широко исследовался в последние годы. <sup>113</sup> Метанол или диметилловый эфир, являющийся продуктом дегидратации метанола, можно использовать в качестве сырья для получения нескольких различных классов углеводородов, включая низшие олефины, углеводороды бензинового ряда, разветвленные алканы и ароматические соединения. Селективность к любому из этих классов соединений определяется как природой катализатора, так и рабочими условиями. Главным критерием процесса является контроль селективности

продукта и повышение каталитической стабильности путем разработки высокоэффективных катализаторов и оптимизации условий реакции. Катализаторы, механизмы, промежуточные соединения и причины дезактивации, а также коммерческие проекты конверсии метанола в бензин были подробно рассмотрены в научной литературе.<sup>114-117</sup>

Начиная с 1920-х годов компания BASF в Германии вела производство метанола из синтез-газа в промышленных масштабах. Каталитическая система Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> используется в промышленном синтезе метанола при давлении около 6 МПа и температуре 250 °С и широко изучается в промышленности более 40 лет.<sup>118</sup> Замена СО на СО<sub>2</sub> в качестве альтернативного сырья рассматривается как эффективный способ использования СО<sub>2</sub> при производстве метанола.<sup>119</sup> В отличие от синтеза метанола из синтез-газа, неизбежно образование водяного пара при прямом гидрировании СО<sub>2</sub>, что сильно тормозит реакцию и приводит к сильной дезактивации катализатора.<sup>120, 121</sup> Кроме того, другие побочные продукты, такие как СО и углеводороды, образуются при гидрировании СО<sub>2</sub>. Следовательно, необходим эффективный катализатор для улучшения каталитической стабильности и предотвращения образования нежелательных побочных продуктов, что требует постоянной оптимизации каталитической системы или разработки новых катализаторов.

Широкий спектр гетерогенных катализаторов был исследован в конверсии СО<sub>2</sub> и Н<sub>2</sub> в метанол. Обычно «метанольные» катализаторы можно разделить на три категории:

1. Катализаторы на основе меди, которые в основном представляют собой модифицированные «метанольные» катализаторы для гидрирования СО, а частицы меди составляют основной активный компонент каталитической системы.
2. Катализаторы с благородными металлами, такими как Pd и Pt в качестве активных компонентов.
3. Кислород-дефицитные материалы, используемые в качестве активных центров. Механизм реакции этого типа катализатора отличается от механизма реакции двух типов каталитических систем, упомянутых выше.

С термодинамической точки зрения, понижение температуры или повышение давления должно способствовать образованию метанола. Однако, учитывая малую скорость реакции и инертность молекулы СО<sub>2</sub>, повышение температуры хотя бы больше 513 К способствует активации молекулы СО<sub>2</sub> и последующим ее преобразованиям.<sup>119</sup> При этом образуются различные побочные продукты, такие как СО, углеводороды, вода и более тяжелые спирты. Это может приводить к дезактивации катализатора. Поэтому, катализаторы, используемые для этой

реакции, должны быть высокоселективными. Как правило, используются те же катализаторы, что и для синтеза метанола из синтез-газа.

Хотя, различные металлические катализаторы были опробованы для синтеза метанола из  $\text{CO}_2$ , медные катализаторы с различными модификаторами (такими как Zn, Zr, Ce, Al, Si, V, Ti, Ga, В, Ст, и т.д.) являются самыми перспективными.<sup>122-124</sup> Ввиду значительно более низким селективности по метанолу, каталитической активности и стабильности, одна медь неэффективна в синтезе метанола из  $\text{CO}_2$ .<sup>125, 126</sup>

Носитель оказывает сильное влияние не только на формирование и стабильность дисперсной фазы, но и на взаимодействие активного компонента с реагентами. Кроме того, кислотно-основные свойства катализатора так же определяются носителем.<sup>131</sup> Подходящий носитель не только влияет на образование и стабилизацию активной фазы катализаторов, но также способен регулировать взаимодействия между основным компонентом и промотором. Будь то промышленный катализатор гидрирования  $\text{CO}_2$  в метанол или модельный для теоретических исследований,  $\text{CuO-ZnO}$  и другие модифицированные катализаторы остаются в центре внимания современных исследований.<sup>127, 128</sup>

Оксид цинка может улучшать дисперсность и стабильность меди.<sup>129, 130</sup> Кристаллическая решетка  $\text{ZnO}$  содержит много кислородных вакансий, из-за пар электронов в решетке, которые участвуют в синтезе метанола.<sup>131</sup> Было показано, что высокая активность и селективность катализатора  $\text{CuO-ZnO}$  обусловлена высокой дисперсностью меди преимущественно из-за образования плоских медных металлических поверхностей.<sup>132, 133</sup> Наибольшую активность и селективность (80%) при температуре 450 °С показали наночастицы меди на нанокристаллическом  $\text{ZnO}$ , синтезированные в пентане.<sup>134</sup>

Термическое воздействие электронного пучка использовали для преобразования структуры промышленного катализатора  $\text{CuO-ZnO}$  в наночастицы  $\text{Cu}$ , окруженные метастабильным «графитоподобным»  $\text{ZnO}$  после восстановительной активации.<sup>135</sup> При этом  $\text{ZnO}$  кинетически стабилизируется путем взаимодействия с дефектной и изогнутой поверхностью  $\text{Cu}$  под ним. Дефекты могут играть ключевую роль в стабильности слоя  $\text{ZnO}$  и могут приводить к присутствию некоторых видов  $\text{ZnO}_x$ , действующих в качестве сокатализатора в синтезе метанола, что показывает, что миграция  $\text{Zn}$  на поверхность  $\text{Cu}$  тесно связана с образованием стабильной поверхности  $\text{Cu-ZnO}$  и активных центров  $\text{Cu-ZnO}_x$  в процессе восстановления. Аналогичные выводы сделаны в недавних исследованиях, в которых были разработаны катализаторы  $\text{Cu/ZnO}_x$  со структурой ядро-оболочка, что позволяет увеличить контакты  $\text{Cu-ZnO}$

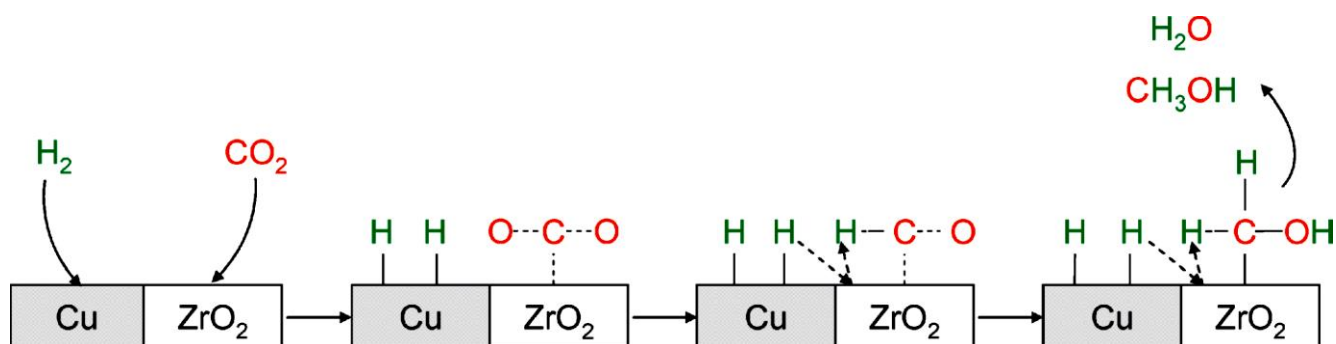
и способствует высокой диффузии Zn в Cu, чтобы заполнить поверхность металлической меди кислород-дефицитной фазой  $Cu_xZn_{(1-x)}O_y$ , которая является активной фазой для синтеза метанола.<sup>136</sup> Обнаружено, что слой активного наносплава Cu – Zn формировался на нанокластерах Cu–ZnO, что уменьшало энергию активации адсорбции CO. Поверхностный слой сплава и центры Cu–ZnO играют совместную каталитическую роль в синтезе диметилового эфира из синтез-газа.<sup>137</sup> Таким образом было экспериментально показано, что скорость образования метанола является линейной функцией количества цинка, который мигрировал в Cu. Таким образом понятно, что активным центром синтеза метанола является поверхностный сплав Cu–Zn и активная фаза  $Cu_xZn_{(1-x)}O_y$ , образованная путем диффузии атомов цинка из ZnO на металлическую поверхность Cu.

Каталитическая активность и селективность в отношении синтеза метанола были значительно улучшены за счет увеличения дисперсности меди на  $ZrO_2$ .<sup>138-141</sup>  $ZrO_2$  введенный в катализаторы на основе меди, может увеличить площадь поверхности и улучшить дисперсность частиц меди. Кроме того, типы кристаллитов Zr влияют на производительность катализатора. Показано, что  $ZrO_2$  имеет большое значение в каталитических характеристиках Cu/ $ZrO_2$ .<sup>142</sup> Результаты показали, что только кислородные вакансии в тетрагональном  $ZrO_2$  способствуют миграции атомов меди в решетку  $ZrO_2$  и образованию стабильного центра  $Cu^+$ . Включение ионов  $Cu^+$  или  $Cu^{2+}$  в структуру  $ZrO_2$  компенсирует накопление отрицательного заряда, и способствует стабилизации тетрагональной фазы  $ZrO_2$ . Участок границы раздела Cu- $ZrO_2$ , содержащий кислородные вакансии для образования метанола, полученный в результате этого взаимодействия между Cu и  $ZrO_2$ , увеличивает выход и селективность по метанолу.

Тип кристаллической решетки циркония влияет на каталитическую активность.<sup>143, 144</sup> Например, образцы Cu/m- $ZrO_2$  в 4,5 раза более активны, чем Cu/t- $ZrO_2$  за счет большей концентрации адсорбированных промежуточных продуктов.<sup>145-147</sup>

Переходные металлы обладают способностью диссоциативно адсорбировать водород, который после диссоциации способен мигрировать на соседние центры по «спилловер» механизму. Поэтому были попытки модифицировать обычные медные катализаторы (Cu/ZnO или Cu/Zn/ $Al_2O_3$ ), например, палладием.<sup>148</sup> Это приводит к появлению сильно восстановленной поверхности катализатора, которая способствует процессу гидрирования. Добавление других компонентов, таких как Ga, В и Al, уменьшает адсорбцию воды, которая ингибирует образования метанола, и улучшает дисперсность меди и концентрацию  $ZrO_2$  на поверхности, что приводит к увеличению каталитической активности.<sup>149-152</sup>





**Рисунок 1.7.** Упрощенная схема гидрирования  $\text{CO}_2$  до метанола <sup>8</sup>

В целях увеличения каталитической активности и стабильности  $\text{Cu}/\text{ZnO}$  использовались  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$ .<sup>125</sup> Промотирующий эффект напрямую связан с размером частиц  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ . Малый размер частиц  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  способствует формированию промежуточного состояния  $\text{Cu}^0$ ,  $\text{Cu}^{+2}$  и, вероятно,  $\text{Cu}^{+1}$ . Многокомпонентные катализаторы на носителе из  $\text{SiO}_2$ , особенно в случае использования гидрофобного  $\text{SiO}_2$ , являются достаточно стабильными и эффективными в синтезе метанола при температурах до  $270\text{ }^\circ\text{C}$ .<sup>125</sup>

Упрощенный механизм образования метанола при гидрировании  $\text{CO}_2$  представлен на рисунке 1.7.<sup>2</sup> Молекулы  $\text{CO}_2$  адсорбируются на поверхности  $\text{ZrO}_2$  в виде карбонатов, затем реагируют с водородом до промежуточного формиата.<sup>127</sup> Водород, необходимый для формирования формиатов, обеспечивается поверхностью металла, в данном случае  $\text{Cu}$ .<sup>138, 139</sup>

Полученный таким образом метанол может быть конвертирован в углеводороды в том же реакторе. Как правило, для синтеза углеводородов через стадию образования метанола используются бифункциональные структурированные катализаторы, включающие в себя активные центры образования метанола из  $\text{CO}_2$  и центры преобразования метанола в углеводороды.

## 1.5. Синтез углеводородов $\text{C}_{2+}$ гидрированием $\text{CO}_2$

Диоксид углерода также может быть преобразован в углеводороды прямым или косвенным путем, например, через промежуточное образование синтез-газа или метанола.<sup>153, 154</sup>

Прямая реакция похожа на синтез Фишера-Тропша, но в качестве сырья рассматривается только смесь  $\text{H}_2\text{-CO}_2$ . Синтез углеводородов через выделение, образованных из  $\text{CO}_2$ , оксигенатов требует использования большего количества ресурсов, за счет чего оказывается неприемлемым в большинстве случаев.

Производство легких алканов из диоксида углерода является модификацией синтеза Фишера-Тропша, где вместо CO используется CO<sub>2</sub>. В этом случае катализатор процесса ФТ должен быть адаптирован для максимального образования углеводородов в гидрировании CO<sub>2</sub>. Большинство гетерогенных катализаторов гидрирования CO<sub>2</sub> в углеводороды представляют собой катализаторы на основе Fe и Co.<sup>155</sup> Продукты этого процесса могут использоваться в качестве сжиженного нефтяного или нефтехимического сырья. В процессе ФТ в реакторе конкуренция между CO и CO<sub>2</sub> является важным аспектом, который необходимо учитывать. При исследовании конверсии смесей H<sub>2</sub>-CO, H<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> и (CO + CO<sub>2</sub>)-H<sub>2</sub> с использованием кобальтовых катализаторов в типичных условиях процесса ФТ было показано, что катализаторы показывают аналогичные одинаковые активности, но разные селективности образования продуктов при наличии только CO или CO<sub>2</sub> в смеси с водородом.<sup>156, 157</sup> При гидрировании CO наблюдались нормальные распределения продуктов синтеза ФТ с вероятностью роста цепи около 0,80. В тоже время, продукты гидрирования CO<sub>2</sub> содержали более 70% метана. Следовательно, гидрирование CO<sub>2</sub> и CO идет по разным направлениям. Существенные различия заметны и в стабильности работы катализатора в смесях оксидов углерода с водородом. Образец, работающий в смеси H<sub>2</sub>-CO теряет активность быстрее, чем образец работающий в смеси H<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>.<sup>158</sup>

На катализаторе Fe-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cu-K были получены одинаковые углеводородные продукты при гидрировании CO<sub>2</sub> или CO.<sup>159</sup>

Различное поведение катализаторов в процессе Фишера-Тропша на основе Fe и Co объясняется различными скоростями образования интермедиатов, ингибирования метанирования и десорбции продуктов роста цепи.<sup>159</sup> В случае железа наблюдается необратимое науглероживание и защелачивание поверхности, тогда как в случае кобальта наблюдается сильная обратимая адсорбция CO. Многие исследователи утверждают, что g-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> является одним из лучшим носителем железосодержащих катализаторов, а калий при этом является одним из основных промоторов.<sup>159</sup> Следует также учитывать, что для железных катализаторов активная фаза необходимая для формирования углеводородов образуется «in situ» (карбида железа – Fe<sub>5</sub>C<sub>2</sub>).<sup>160</sup> При этом параметры кристаллической решетки карбидов железа и кобальта меняются в зависимости от состава сырья.<sup>161</sup> Эти параметры постоянны в смеси H<sub>2</sub>-CO, но уменьшаются в смеси H<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>. Кроме того, реакция в смеси H<sub>2</sub>-CO происходит без предварительного восстановления в отличие от реакции H<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>, для которой это необходимо. Следовательно, эффективность, механизм и структура поверхности катализатора для реакций гидрирования CO и CO<sub>2</sub> отличаются даже в случае одного и того же образца. С точки зрения характеристик катализаторы на основе Co образуют большие количества метана, в то время как катализаторы на основе Fe показывают результаты, сравнимые с теми, которые демонстрируют при конверсии

синтез-газа. Системы на основе Fe могут катализировать как реакцию RWGS, так и гидрирование CO до алканов, что однозначно делает железо одним из основных элементов катализатора для проведения гидрирования CO<sub>2</sub> с получением углеводородов различного строения.<sup>160, 161</sup>

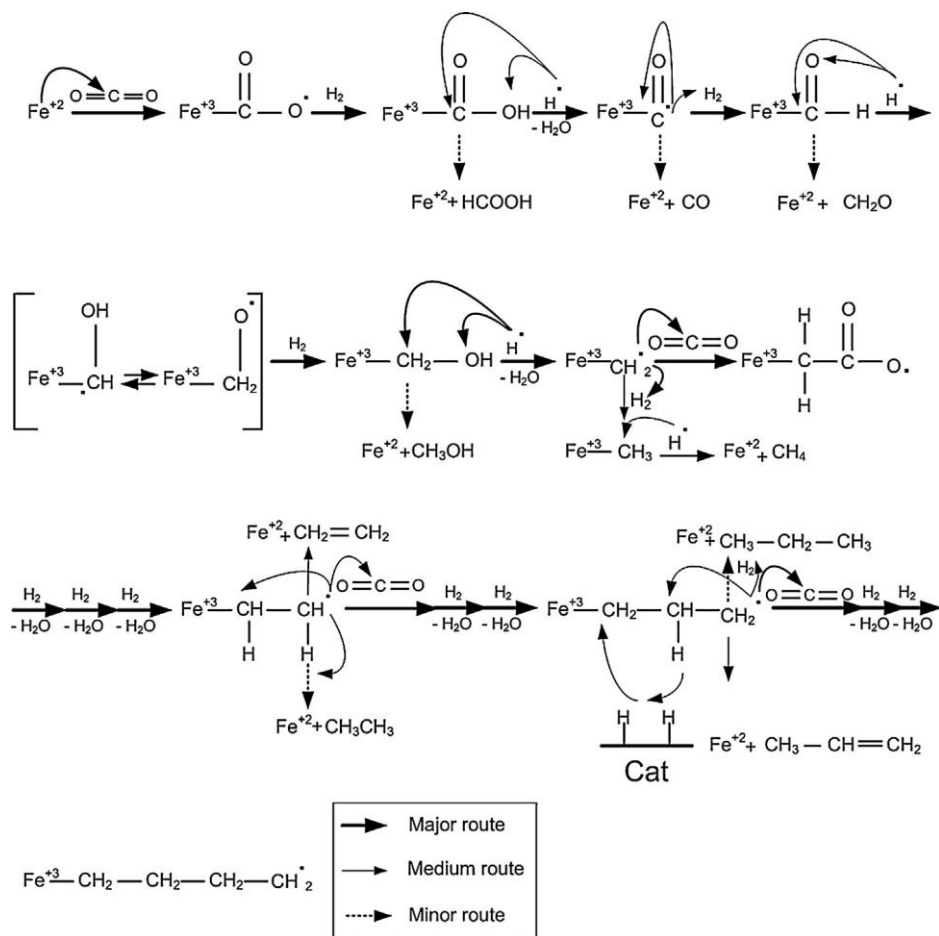
Кобальтовые катализаторы широко используются в процессе ФТ благодаря выгодному соотношению производительности и стоимости. При смене газа в процессе реакции гидрирования оксидов углерода с синтез-газа на газовую смесь CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub> кобальт действует как катализатор метанирования, а не как катализатор ФТ.<sup>157, 159, 31, 162</sup> Смешанные Fe-Co катализаторы тоже показывают низкую селективность по отношению к требуемым углеводородам.<sup>169</sup> Продукты гидрирования CO<sub>2</sub> на катализаторе Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> содержат 70 мол.% и более метана.<sup>167</sup> Чтобы объяснить разницу в распределении продуктов гидрирования CO и CO<sub>2</sub> было сделано предположение, что превращение CO и CO<sub>2</sub> происходит по разным путям реакции: первый включает в себя главным образом связи C–H и O–H, образующиеся в результате гидрирования, второй - с поверхностно-связанными промежуточными соединениями H–C–O и -OH.

Оксиды железа, которые использовались в качестве катализаторов ФТ в течение многих лет, активны в реакциях WGS и RWGS.<sup>9, 88, 162</sup> Железосодержащие катализаторы привлекательны для синтеза углеводородов благодаря образованию олефинов.<sup>2, 163, 164</sup> В отличие от кобальта железо в качестве активного элемента катализатора обладает более высокой активностью в реакции WGS, что делает его менее привлекательным для применения в процессе ФТ, поскольку он дает значительную долю CO<sub>2</sub> в качестве продукта. Тем не менее, при выборе активного металла для применения в гидрировании CO<sub>2</sub>, свойства, которые делают Fe непривлекательным для процесса ФТ, работают в его пользу в процессе гидрирования CO<sub>2</sub> в углеводороды. Было показано, что гидрирование CO<sub>2</sub> на катализаторах на основе железа протекает в два этапа, с первоначальным превращением CO<sub>2</sub> в CO с помощью реакции RWGS с последующим формированием цепи.<sup>165-168</sup>

Существует несколько механизмов реакции гидрирования диоксида углерода в углеводороды на железосодержащих катализаторах. Предложен механизм реакции гидрирования CO<sub>2</sub> в углеводороды, в котором, как показано на рисунке 1.8,<sup>169</sup> сначала происходит восстановление CO<sub>2</sub> железом (II) с последующей миграцией радикала H на поверхность катализатора. Когда остаточный водород взаимодействует с карбонилем C или OH образуются муравьиная кислота и CO соответственно. Таким же образом образуется радикал Fe-CH<sub>2</sub>, который рассматривается как интермедиат для роста цепи. В представленной реакционной системе рост цепи рассматривается как основной путь гидрирования CO<sub>2</sub>, поскольку высшие углеводороды являются основными продуктами. Более высокая селективность α-олефина по

отношению к парафину объясняется меньшим поглощением  $H_2$  и отсутствием избытка  $H_2$  в этой реакционной системе.

Хотя прекурсоры катализаторов на основе Fe в основном присутствуют в оксидном состоянии, в условиях синтез-газа и смеси  $CO_2-H_2$  происходят сильные структурные изменения и фазовые превращения. Установлено, что оксиды железа, металлическое железо и карбиды железа могут находиться в одном и том же катализаторе. Углеродные частицы, образующиеся на поверхности катализатора, существенно влияют на активность. Как правило, они представлены адсорбированным атомарным углеродом ( $C_\alpha$ ), полимерным поверхностным углеродом ( $C_\beta$ ), карбидами железа ( $C_\gamma$ ) и графитоподобным углеродом ( $C_\delta$ ).<sup>77, 170</sup> Высокодинамичная природа Fe-катализатора при воздействии смеси  $CO_x-H_2$  исключительна по сравнению с другими переходными металлами. В результате активации и гидрирования  $CO_2$  образуются карбиды железа, включая  $\theta-Fe_3C$ ,  $\chi-Fe_5C_2$  и  $Fe_7C_3$ . Эти карбиды образуют устойчивые структуры, в которых атомы углерода расположены в тригональных призматических междуузлиях. Кроме того, недавно было показано, что метастабильные карбиды, такие как  $Fe-Fe_2C$  и  $\epsilon'-Fe_{2,2}C$ ,



**Рисунок 1.8.** Один из возможных общих механизмов реакции гидрирования  $CO_2$ .<sup>169</sup>

содержат атомы углерода в октаэдрических междуузлиях.<sup>171. 172</sup> Также известны нестехиометрические карбиды ( $\text{Fe}_x\text{C}$ ), образующиеся из  $\alpha\text{-Fe}$  и карбидов железа.<sup>173</sup>

Термодинамическая стабильность карбидов была исследована в зависимости от температуры и состава газовой фазы.<sup>174</sup> Обычно  $\theta\text{-Fe}_3\text{C}$  существует при относительно низкой концентрации углеродсодержащих газов, в то время как  $\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$  и  $\text{Fe}_7\text{C}_3$  появляются в присутствии более высоких количеств углерода. Кроме того,  $\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$  обычно получают при температуре около 250 °С. Следовательно, повышение температуры приводит к образованию объемного карбидного состава  $\theta\text{-Fe}_3\text{C}$  и  $\text{Fe}_7\text{C}_3$ .

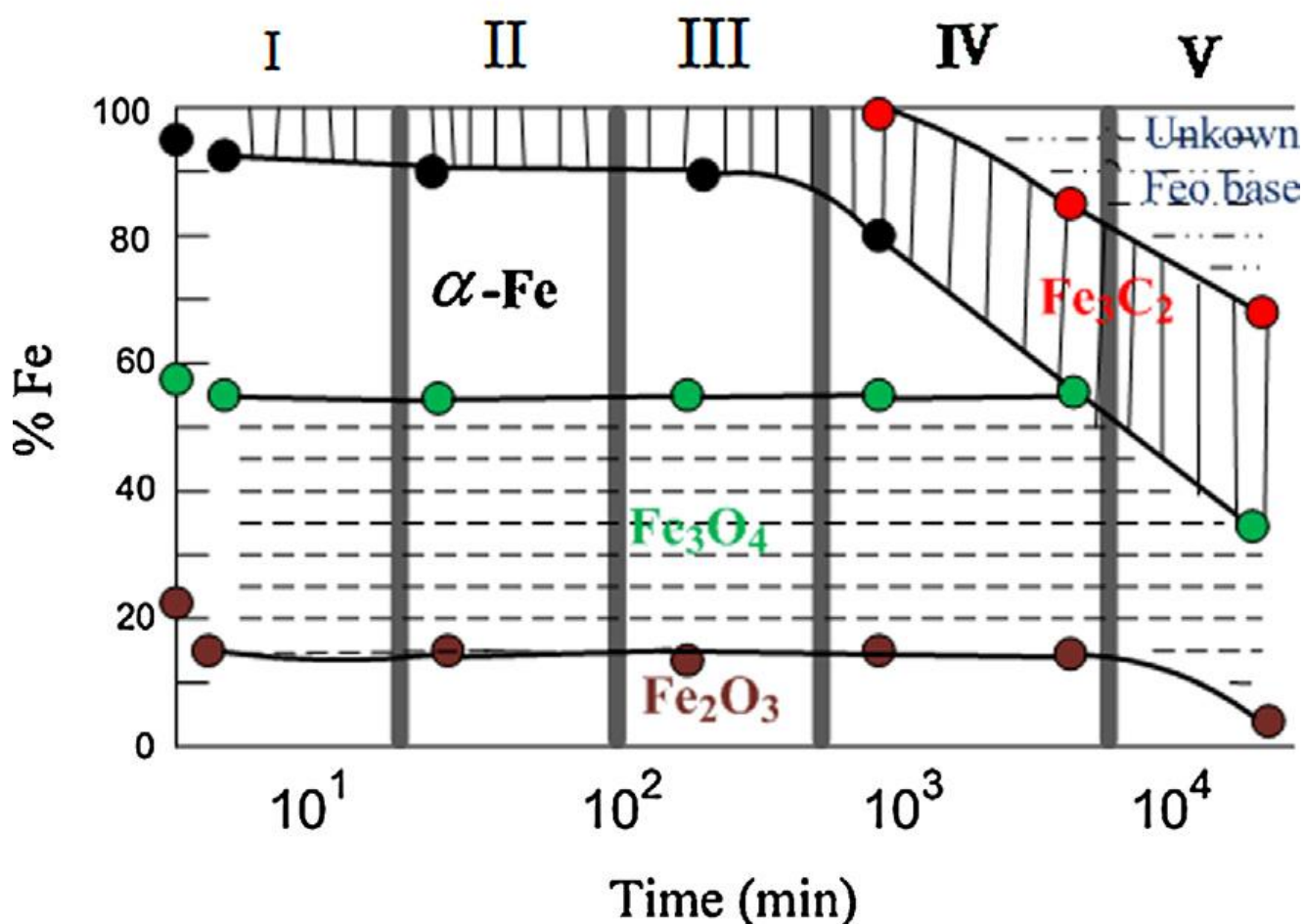
Однако подтвердить термодинамические наблюдения экспериментальными испытаниями довольно сложно, поскольку катализаторы на основе железа демонстрируют значительные фазовые превращения в условиях процессов гидрирования оксидов углерода в зависимости от температуры, газового состава, физико-химических свойств образцов, а также процедуры активации. Например, наблюдается увеличение доли  $\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$  с 20 до 63% при гидрировании  $\text{CO}_2$  при давлении 1 бар и молярном соотношении  $\text{H}_2\text{-CO}_2$  равном 4, с увеличением температуры в диапазоне 250 - 400 °С.<sup>97</sup> Эта тенденция противоречит выводам, полученным в другой работе.<sup>172</sup> Кроме того, различные свойства исходных оксидов железа сильно влияют на активность гидрирования  $\text{CO}_2$ , а также на структурные изменения катализаторов.<sup>90</sup> Различные выходы метана получают при гидрировании  $\text{CO}_2$  при температуре 300 °С и давлении 10 бар на катализаторах  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  при изменении способа приготовления: при осаждении выход метана составляет 7%, а в случае темплатного синтеза всего 3%. Кроме того, отработанные катализаторы, полученные методом осаждения, в основном состоят из  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (72%) и относительно небольшого количества  $\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$  (28%), в то время как катализаторы, приготовленные с помощью темплатного синтеза, показывают содержание карбидов железа выше 80% при тех же условиях. Кроме того, катализаторы на основе железа не достигают стационарных характеристик и состава в течение длительного времени в потоке, что существенно затрудняет сравнение различных материалов. Структурные изменения непротитированного катализатора  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  во время гидрирования  $\text{CO}_2$  при 300 °С, 10 бар и молярном соотношении  $\text{H}_2\text{-CO}_2$  равном 2 происходят даже после 100 часов работы.<sup>98</sup> После активации водородом при 400 °С этот катализатор быстро науглероживается на начальной стадии реакции гидрирования  $\text{CO}_2$  с образованием  $\text{CO}$ . Впоследствии количество  $\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$  увеличивается, а доля  $\theta\text{-Fe}_3\text{C}$  уменьшается. Кроме того, в первые часы реакции появляется  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (около 27%). Частичное окисление катализатора обычно приписывают присутствию  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . Аналогичные результаты наблюдаются при гидрировании  $\text{CO}_2$  при температуре 320 °С, давлении 1 бар и молярном соотношении  $\text{H}_2\text{-CO}_2$  равном 4 на непротитированных катализаторах  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .<sup>97</sup> После

предварительного воздействия водородом количество  $\theta$ -Fe<sub>3</sub>C и  $\chi$ -Fe<sub>5</sub>C<sub>2</sub> непрерывно увеличиваются, в то время как максимальное соотношение Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, равное 34%, вероятно, снижается с увеличением временем нахождения катализатора в потоке реакционной смеси.

Карбиды железа представляют собой активные частицы в образовании углеводородов во время гидрирования CO<sub>x</sub>.<sup>174-176</sup> Однако, не существует единого мнения в отношении детальных корреляций между структурой и активностью, а также роли различных объемных карбидных фаз. Некоторые группы исследователей предполагают важное участие поверхностных видов углерода (C<sub>α</sub> и C<sub>β</sub>) в образовании углеводородов, в то время как объемные карбидные структуры в основном выступают в качестве инертных образований.<sup>177, 178</sup> Выделены три модели реакций для синтеза Фишера-Тропша,<sup>102</sup> которые в основном имеют отношение к гидрированию CO<sub>2</sub> на катализаторах на основе железа. В карбидной модели объемная структура карбида железа в катализаторе определяет количество активных поверхностных карбидных центров. Модель конкуренции предполагает наличие поверхностных атомов железа в качестве активных центров, которые обеспечивают диссоциативную адсорбцию оксидов углерода CO<sub>x</sub>. Впоследствии эти поверхностные атомы углерода (C<sub>α</sub>) участвуют в трех различных реакциях: диффузия в объеме и образование карбидов железа, реакция с адсорбированным водородом, приводящая к образованию углеводородов, и полимеризация в менее реакционноспособные объемные частицы углерода. Наконец, в модели медленной активации предполагается, что гидрирование происходит на поверхностных комплексах, состоящих из атомов Fe, C и H, с условием, что предварительная адсорбция и диссоциация CO происходит быстрее, чем все последующие стадии. Как правило, начальная гидрогенизационная активность в этой модели довольно низкая, поскольку поверхностные комплексы образуются с низкой скоростью. Наоборот, механизмы дезактивации катализатора исследуются более последовательно. Окисление катализаторов в направлении Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> представлено в качестве одного из основных путей дезактивации гидрирования оксидов углерода CO<sub>x</sub>. Кроме того, осаждение менее реакционноспособных объемных углеродных образований (C<sub>δ</sub>) приводит к блокированию активных поверхностных участков, что способствует дезактивации катализатора.<sup>87</sup> Эти углеродные фрагменты образуются в результате полимеризации и агломерации поверхностного углерода, особенно при высоких температурах и в течение длительного времени в потоке. Наконец, морфологические изменения также происходят в условиях синтез-газа, включая истирание и разрушение частиц катализатора, вызванное физическим напряжением, связанным с фазовым превращением и отложением углерода.<sup>179</sup>

Режим синтеза углеводородов с помощью оксидов железа можно разделить на пять различных этапов, как показано на рисунке 1.9.<sup>107, 180</sup> На первом этапе реагенты адсорбируются

## Iron Phase composition episodes of synthesis



**Рисунок 1.9.** Фазовый состав железа фазы как функция времени при синтезе углеводородов на катализаторе Fe/Al/Cu.<sup>180</sup>

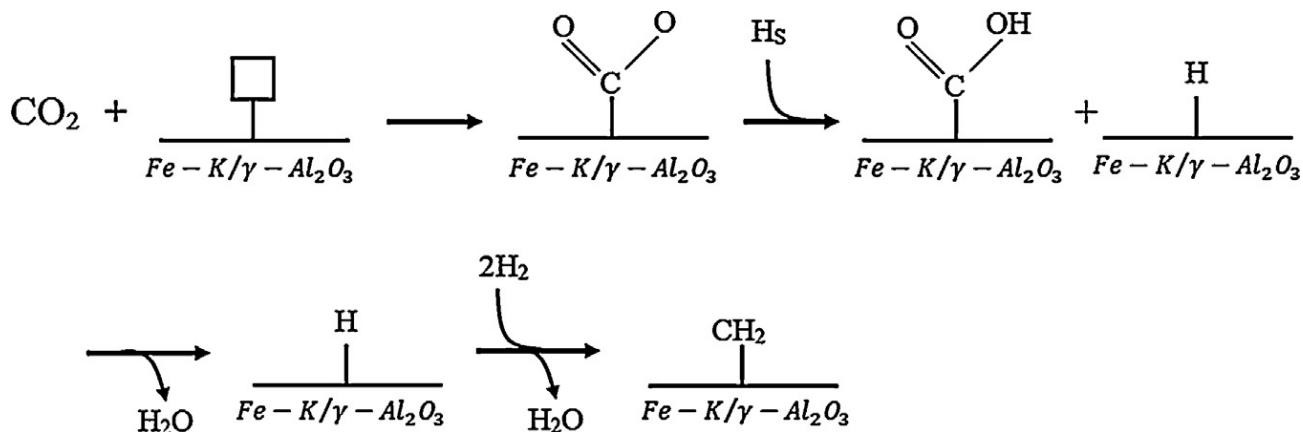
на поверхности катализатора, и преимущественно происходит карбонизация катализатора. Во время этапов II и III преимущественно образуются продукты реакции RWGS, продолжается отложения углерода. На этапе IV активность ФТ достигает устойчивого состояния и сохраняет эти показатели на этапе V. Фазы железа восстановленного катализатора перед реакцией состоят в основном из Fe и  $Fe_3O_4$ . С течением временем фазы  $Fe_3O_4$  и  $Fe_2O_3$  трансформируются, образуя новую аморфную оксидную фазу железа, которая является активной для протекания реакции RWGS. Активность в процессе ФТ начинается при реакции железа с углеродом и образовании карбида железа ( $Fe_5C_2$ ) в результате диссоциации CO. Стоит упомянуть, что катализаторы на основе железа значительно деактивируются во время реакции RWGS из-за образования воды, которая может вызвать отравление катализатора.<sup>8, 181</sup> Вот почему так важно удалить воду «in situ». Например, на катализаторе Fe-K/g- $Al_2O_3$  происходит дезактивация в реакторе с уплотненным слоем, конверсия в течение стационарного режима работы составляет всего 35%.

<sup>46</sup> Активность может достигать 88% при использовании мембранного реактора с отводом

образующейся воды. Стабильный, но неактивный карбид  $\text{Fe}_3\text{C}$ , которая образуется в результате науглероживания  $\text{Fe}_5\text{C}_2$ , отвечает за дезактивацию катализатора.<sup>182</sup>

На рисунке 1.10 продемонстрирован механизм реакции гидрирования  $\text{CO}_2$  в углеводороды, предложенный для изучения пути дезактивации катализатора  $\text{Fe-K}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  с помощью XPS, HR-TEM, TPO, мессбауэровской спектроскопии. Катализаторы на основе железа были значительно дезактивированы во время гидрирования  $\text{CO}_2$  из-за отравления катализатора и отложения углерода. Характеристики дезактивированного катализатора также были использованы для получения информации о пути дезактивации как функции времени и состояния катализатора. Деактивация произошла на  $\text{Fe-K}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  во время реакции, хотя конверсия в стационарном режиме была выше 35%. С течением времени гематит  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  образовывался после восстановления водородом и постепенно науглероживался до  $\chi\text{-Fe}_5\text{C}_3$ . Наконец, карбид  $\chi\text{-Fe}_5\text{C}_3$  был преобразован в  $\chi\text{-Fe}_3\text{C}$ , который является неактивным для гидрирования  $\text{CO}_2$ . Причины дезактивации катализатора различны в начале и в конце реакционной зоны. Основной причиной дезактивации в начале реактора является фазовое превращение. И наоборот, основным фактором на выходе из реакторной части является отложение кокса, создаваемое вторичными реакциями.

Образующаяся вода оказывает ингибирующее влияние на скорость реакции.<sup>167</sup> Ингибирующий эффект, проявляемый водой, может быть сведен на нет благодаря использованию водонепроницаемых мембран внутри реактора.<sup>183</sup> Следовательно, необходимо найти способ удаления  $\text{H}_2\text{O}$ , чтобы избежать дезактивации. Показано, что расчетная конверсия в условиях равновесия достигает 72%, с фактическими значениями конверсии всего лишь в диапазоне 46-53%.<sup>167</sup> В целом, уровни конверсии колеблются от 19% до 68%.<sup>184-186</sup> Диапазон значений конверсии можно объяснить различными реакторами, катализаторами и условиями эксперимента. Следует отметить, что метан является термодинамически наиболее выгодным продуктом среди углеводородов,<sup>167</sup> в то время как селективность по алкенам в



**Рисунок 1.10.** Схема механизма образования углеводородов в процессе гидрирования  $\text{CO}_2$  на катализаторе  $\text{Fe-K}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .<sup>183</sup>



диапазоне  $C_2$ – $C_5$  около 80%.<sup>165, 167, 185, 186</sup> Этан может повторно адсорбироваться на поверхности катализатора и впоследствии вступать в процессы формирования и роста цепи, что приводит к протеканию процесса с образованием более длинных углеродных цепей, отклонению доли  $C_{2+}$  в распределении АШФ в меньшую сторону и снижение селективности образования углеводородов  $C_{2+}$  в меньшую сторону, чем ожидалось.<sup>188-190</sup> Это явление не проявляется на диаграммах распределения АШС в режимах гидрирования  $CO_2$ , где концентрация продуктов  $C_2$ , высока.<sup>167, 187</sup> Однако, как и в режимах ФТ, можно предположить, что фаза оксида железа магнетита ответственна за активность в реакции WGS<sup>191</sup> или аморфная оксидная железная фаза,<sup>180</sup> в то время как карбидная фаза необходима для роста цепи, причем скорее всего фаза  $\chi$ - $Fe_5C_2$ .<sup>192, 193</sup> Гидрирование  $CO_2$  на железосодержащих катализаторах дает высокий процент алкенов, которые можно конвертировать в углеводородное топливо.<sup>194</sup>

Объемный катализатор на основе железа в отсутствие промоторов имеет ряд негативных ограничения с точки зрения стабильности, активности и селективности по углеводородным продуктам. С целью увеличить выход желаемых углеводородных продуктов, к катализаторам часто добавляют промоторы, чтобы адаптировать и оптимизировать распределение продуктов под конкретную задачу. Катализаторы на основе железа и кобальта, используемые для процесса Фишера-Тропша, не пригодны для гидрирования  $CO_2$ , в случае если целевыми продуктами являются получение углеводородов с достаточно длинной цепью. Чтобы улучшить селективность образования углеводородов и активность катализаторов, чаще всего используют пористый носитель с большой поверхностью и легирующие добавки.<sup>106, 134, 135, 194-197</sup> Обычно природа катализатора является основным фактором, существенно влияющим на селективность и активность продукта. Хотя железные катализаторы способны конвертировать  $CO_2$  с гораздо большей селективностью образования алкенов и длинноцепочечных углеводородов по сравнению с кобальтом, нелегированный катализатор все еще демонстрирует высокую селективность по отношению к нежелательным продуктам, и поэтому необходимо использовать промоторы, чтобы добиться высоких выходов целевых продуктов.<sup>187</sup> Эти добавки могут действовать как электронные промоутеры или как структурные промоутеры, или одновременно как электронные и структурные. Структурные промоторы влияют на образование и стабилизацию активной фазы катализатора, что приводит к лучшей дисперсности железано поверхности носителя, и, как следствие, к более высоким скоростям протекания реакций. Электронные промоторы могут отдавать или принимать электронную плотность вблизи валентной зоны катализатора, что приводит к модификации локальной электронной плотности вокруг поверхности и, таким образом, приводит к изменению активного центра. Электронные

промоторы обычно не только повышают уровни конверсии, но и изменяют селективность продукта.<sup>187</sup>

Использование промоторов, таких как щелочные металлы (Na, K или Rb)<sup>198, 199</sup> и переходные металлы (Mn, Cu, La, Zr, Cr, Mo или Ta)<sup>200-202</sup>, может значительно повысить устойчивость к дезактивации и улучшить селективность образования длинноцепочечных алканов. Переходные металлы, такие как Mn, могут способствовать восстановлению железа в катализаторах, увеличивать дисперсность частиц и основность поверхности катализатора. Роль Mn проявляется в двух факторах. Помимо действия в качестве структурного промотора, Mn также оказывает электронное воздействие на железо. Добавление Mn к железному катализатору способствует образованию метана и увеличивает соотношение алкен/алкан в процессе ФТ в процессе гидрирования CO<sub>2</sub>,<sup>180, 187</sup> действуя как в качестве структурного, так и электронного промотора.<sup>203</sup> Предполагается, что Mn способствует восстановлению катализатора, диспергированию и науглероживанию Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, а также значительному повышению основности поверхности катализатора<sup>204</sup> путем внедрения в решетку железа.<sup>184</sup> Слишком большое содержание Mn в железном катализаторе приводит к обратному эффекту из-за блокировки активных сайтов, образованию нежелательных продуктов и снижению конверсии CO<sub>x</sub>.<sup>204-206</sup> При исследовании влияния добавок V, Cr, Mn, Zn на свойства катализаторов на основе железа было установлено, что присутствие ванадия предотвращает образование карбидов, в то время как присутствие Cr, Mn, Zn способствовало этому процессу.<sup>207</sup>

По сравнению с марганцем цинк имеет более основную поверхность и обеспечивает более высокую адсорбцию CO и CO<sub>2</sub>. Цинк также играет роль в стабилизации катализатора, тем самым ограничивая его первоначальную дезактивацию и способствуя более высоким выходам алканов, чем Mn.<sup>199</sup> Zn рассматривается как структурный промотор и может способствовать увеличению площади поверхности и дисперсности фазы железа с целью изменения структуры катализаторов.<sup>14</sup> Изменения в дисперсии и структуре фазы железа влияют на протекание процесса гидрирования CO<sub>2</sub>. Продемонстрировано, что легирование Zn может подавлять образование углеводородов с длинной цепью и способствовать образованию легких олефинов. Это явление может быть приписано образующемуся ZnO, который увеличивает активность катализатора в реакции RWGS. При введении цинка может образовываться ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, то есть изменяется электронная структура железа. Тем не менее, следует отметить, что Mn и Cr с железом могут образовывать твердый раствор, который имеет гораздо лучшую стабильность, в отличие от Zn, образующего с железом соединение ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.<sup>208</sup> Некоторые авторы утверждают, что ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> в случае процесса ФТ является не только структурным промотором, так как наблюдается снижение образования CO<sub>2</sub>.<sup>209, 210</sup> Помимо того, что Zn действует как структурный промотор, он может выступать в

роли и электронного промотора, при этом он повышает основность поверхности катализатора и, таким образом, увеличивает селективность по отношению к легким олефинам в процессе гидрирования  $\text{CO}_2$ .<sup>207</sup> Было показано, что образование шпинельной фазы  $\text{Fe-Al-O}$ , как прекурсора активной фазы, оказывает влияние на селективность образования углеводородов  $\text{C}_{5+}$ . По аналогии, было сделано предположение, что натрийсодержащая шпинель  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ , в качестве прекурсора катализатора, позволяет добиться высокой селективности образования углеводородных продуктов  $\text{C}_{2+}$  с высоким соотношением олефины/парафины.<sup>211, 93</sup>

Включение других переходных металлов, включая  $\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Cu}$ , а также благородных металлов, таких как  $\text{Pd}$ , в катализаторы  $\text{Fe}$  также повышает выход алканов  $\text{C}_{2+}$  при гидрировании  $\text{CO}_2$ .<sup>187</sup> Медь часто используют чтобы заменить  $\text{Mn}$  в качестве промотора в катализаторах гидрирования  $\text{CO}_2$  на основе железа, поскольку ее характеристики по своей природе очень похожи на  $\text{Mn}$  и она способна значительно повышать способность железа к гидрированию  $\text{CO}_2$ . Медь, помимо того, что она является катализатором реакции  $\text{RWGS}$ ,<sup>92</sup> способствует восстановлению частиц гематита во время активации и приводит к увеличению дисперсности каталитических частиц.<sup>192</sup> Когда медь восстанавливается до металлического состояния, она обеспечивает активные центры для диссоциативной адсорбции водорода.<sup>184</sup> В тоже время, медь может способствовать восстановлению  $\text{Fe}^{3+}$  и науглероживанию  $\text{Fe}$  во время процесса ФТ. При использовании медьсодержащей шпинелеподобной структуры делафоссит- $\text{CuFeO}_2$  в качестве прекурсора катализатора, удастся добиться высокой селективности образования углеводородов  $\text{C}_{5+}$  и более низкой селективности образования метана по сравнению с обычными катализаторами.<sup>93</sup> Одной из причин этого указано уникальное строение структуры  $\text{CuFeO}_2$ .

Если протекание лимитирующей стадии образования  $\text{C-C}$  связи затруднено, можно увеличить активность катализатора в реакции  $\text{RWGS}$  за счет образования промежуточного соединения  $\text{CO}$ , что повышает эффективность протекания реакции на поверхности карбида и способствует образованию большего количества углеводородов. На основе этого, в железосодержащие катализаторы добавляют еще один элемент - металл, который обладает более высокой активностью для сочетания  $\text{C-C}$ , но неактивный для реакции  $\text{RWGS}$ . При исследовании активности кобальта, железа и некоторых их сплавов в качестве катализаторов гидрирования  $\text{CO}_2$  предположено, что ингибирующее действие железа на кобальт было полезным, за счет того, что образовалось очень небольшое количество углеводородов.<sup>212</sup> Сплав  $\text{Fe-Co}$  способный к диссоциативной адсорбции водорода, обеспечивает рост цепи, и участвует в реакции посредством образования  $\text{CO}$ .<sup>161</sup> Это усиленное каталитическое действие можно объяснить тем фактом, что введение небольшого количества  $\text{Co}$  увеличивало активность катализатора в процессе ФТ, а увеличение активности в реакции  $\text{RWGS}$  способствует гидрированию  $\text{CO}_2$ .<sup>213</sup>

Хотя введение кобальта заметно увеличивает активность катализатора в процессе конверсии  $\text{CO}_2$ , наблюдается более высокая селективность образования метана из-за большей способности  $\text{Co}$  к ускорению процессов гидрирования по сравнению с  $\text{Fe}$ .<sup>214</sup> Существует работа, где введение небольших количеств  $\text{Co}$  в железосодержащий катализатор, при атомном соотношении  $\text{Co}/(\text{Co}+\text{Fe})$  равном 0,17, увеличивает активность гидрирования  $\text{CO}_2$ .<sup>215</sup> Введение  $\text{K}$  значительно меняет адсорбционные свойства катализатора по отношению к  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}_2$ , что влияет на распределение углеводородов. Доля адсорбированного водорода на поверхности металла уменьшается за счет добавления  $\text{K}$ , что указывает на частичное перекрытие поверхности металла частицами оксида калия подавляющих гидрирование образующихся олеинов. Показано, что биметаллические катализаторы на основе  $\text{Fe}$  и  $\text{Co}$  способствуют образованию легких олеинов в большей степени, чем катализаторы, содержащие только  $\text{Fe}$  или  $\text{Co}$ .<sup>216</sup> Недавно был изготовлен и исследован полиметаллический волокнистый катализатор  $\text{Fe-Co-Zr}$  для катализа гидрирования  $\text{CO}_2$  в легкие олеины. Он показал, что волокнистая структура полиметаллического катализатора демонстрирует хорошую способность к увеличению дисперсности металла и устойчивость к спеканию.<sup>217</sup> Биметаллический  $\text{Fe-Cu}$  катализатор был изготовлен для селективного гидрирования  $\text{CO}_2$  до олефиновых углеводородов  $\text{C}_{2+}$ .<sup>218</sup> Введение  $\text{Cu}$  подавляло образование метана, одновременно способствуя образованию углеводородов  $\text{C}_{2+}$ .

В качестве альтернативы биметаллическим катализаторам на основе  $\text{Fe-Co}$ , активированным в атмосфере  $\text{H}_2$ , были исследованы катализаторы, активированные в атмосфере  $\text{CO}$  для гидрирования  $\text{CO}_2$ , что представляется логичным учитывая, что науглероженная форма железа была более активной в образования углеводородов.<sup>13, 213</sup> Биметаллические катализаторы  $\text{Fe-Co}$ , обработанные  $\text{CO}$ , показали довольно низкую селективность по метану, но лучшую селективность образования оксигенатов по сравнению с активированными в токе водорода. Было исследовано влияние температуры прокаливания на физико-химические свойства катализаторов  $\text{Fe-Co/K-Al}_2\text{O}_3$  и их каталитическую активность при гидрировании  $\text{CO}_2$  в олефины.<sup>219</sup> Соотношение олефины/парафин имело зависимость от температуры прокаливания, самые лучшие результаты показали образцы прокаленные при высокой температуре, при которой происходило полное разложение  $\text{KNO}_3$  до  $\text{K}_2\text{O}$ . Разработаны гетероструктурированные наночастицы  $\text{Fe}_5\text{C}_2/\text{Co}$  с помощью метода вторичного роста.<sup>220</sup> Предположено, что добавка  $\text{Co}$  способствовала диссоциации  $\text{CO}$ , а  $\text{Fe}_5\text{C}_2$  отвечает за рост цепи и таким наблюдается синергетический эффект присутствия двух металлов в составе катализатора. Это значительно повышает производительность процесса.

Введение калия, вероятно, наиболее существенно влияет на общую эффективность катализатора.<sup>221</sup> Роль калия, как в процессе ФТ, так и в конверсии  $\text{CO}_2$ , до сих пор не совсем

понятна.<sup>184</sup> Щелочные элементы усиливают каталитическую активность, выступая в качестве электронного промотора для смещения распределения продуктов в сторону более тяжелых углеводородов, промотора адсорбции  $\text{CO}_2$  посредством введения основных центров и ингибитора поверхностного метанирования. Оптимизация содержания промоторов может увеличить отношение олефины/парафины и среднюю молекулярную массу продуктов.<sup>222</sup> Среди щелочных промоторов  $\text{K}$  является наиболее эффективным.<sup>223</sup> Помимо перечисленных выше функций,  $\text{K}$  также может увеличивать содержание  $\text{Fe}_5\text{C}_2$  и изменить состояние  $\text{Fe}$  в оксидной и карбидной фазах в более восстановленное, увеличивая тем самым относительное воздействие активных центров на поверхности катализатора.<sup>224</sup> Недавно  $\text{Na}$ -модифицированные  $\text{Fe-Zn}$  катализаторы были синтезированы гидротермальным методом с помощью микроволнового излучения с использованием  $\text{Na}$ -содержащего прекурсора  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ .<sup>211</sup> По сравнению с чистым  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , и физически смешанным  $\text{ZnO-Fe}_2\text{O}_3$  без  $\text{Na}$  катализатор на основе железа и цинка, синтезированный из  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  с содержанием  $\text{Na}$  0,08% (мас.) и выше, демонстрировали превосходную активность, что привело к высокой конверсии  $\text{CO}_2$ , улучшенной селективности  $\text{C}_{5+}$  (~ 58%) и высокому соотношению олефины/парафины (~ 11) в продуктах реакции.

Было показано, что калий действует как электронный промотор в процессе ФТ. Вероятно, калий снижает работу выхода металла, увеличивая электронную плотность вакантной орбитали железа, усиливая диссоциативную адсорбцию  $\text{CO}$  и снижая адсорбционную способность  $\text{H}_2$ .<sup>225</sup> Снижение адсорбции  $\text{H}_2$  приводит к снижению гидрогенизации алкенов и, следовательно, к увеличению содержания алкенов.<sup>154, 205, 225, 226</sup> В то же время, хоть для процесса ФТ большие количества  $\text{K}$  отравляют катализатор, при гидрировании  $\text{CO}_2$  выгодно использовать катализатор с большим количеством  $\text{K}$ -промотора в составе.<sup>167, 205</sup> Было показано, что введение калия увеличивает конверсию  $\text{CO}_2$  и снижает выход метана.<sup>205, 227, 228</sup> При этом наблюдается увеличение соотношения алкен/алкан почти в четыре раза со сдвигом в сторону длинноцепочечных углеводородов.<sup>205</sup> Распределение АШФ для катализаторов  $\text{K/Mn/Fe}$  гидрирования  $\text{CO}_2$  показывает высокую вероятность роста цепи, которая лишь немного ниже, чем для аналогичных железосодержащих катализаторов в процессе ФТ.<sup>165, 205, 229</sup>

В случае, если целевыми продуктами являются олефины использование щелочного металла в качестве промотора оказывается обязательным. Щелочной металл  $\text{K}$  может переносить электронную плотность на свободную орбиталь железа, что повышает основность поверхности катализатора, приводит к снижению адсорбции  $\text{H}_2$  и увеличению адсорбции  $\text{CO}_2$ .<sup>213, 230, 231</sup> Исследования хемосорбции показали, что  $\text{CO}_2$ , скорее всего, адсорбируется на атомах  $\text{K}$ , а  $\text{H}_2$  адсорбируется на  $\text{Fe}$ , таким образом, увеличение доли адсорбированного  $\text{CO}_2$ , а не  $\text{H}_2$ , увеличивает вероятность образования связей  $\text{C-C}$ .<sup>88</sup> Образование большего числа связей  $\text{C-C}$  при

низких поверхностных концентраций  $H_2$  является благоприятным условием для образования олефинов. Например наблюдается высокая селективность образования (около 54 мас.%) при использовании катализаторов на основе железа промотированного калием.<sup>14</sup> Обнаружено, что соответствующее количество бора, присутствующего в К-модифицированных железных катализаторах, может повысить селективность образования олефинов и снизить селективность образования высших углеводородов без изменения активности катализаторов.

Соединения церия являются хорошо известными и исследованными катализаторами реакции WGS. Исходя из механизма реакции, где  $CO_2$  первоначально превращается в  $CO$  посредством реакции RWGS до того, как происходит рост цепи, диоксид церия можно считать идеальным промотором для катализаторов гидрирования  $CO_2$  на основе железа. Массивные Fe-Ce катализаторы проявляют меньшую активность, чем непромотированный катализатор в процессе роста цепи, но дают больший процент  $CO$ .<sup>233, 234</sup> Исходя из состава продуктов и учитывая механизм реакции, можно предположить, что церий снижает гидрогенизационную активность катализатора, блокируя активные центры железа. Основываясь на этом предположении, был испытан нанесенный катализатор на основе железа, где церий выступал в роли носителя для Fe-Mn частиц. Полученные результаты оказываются похожи на результаты массивного катализатора, при этом церий оказывается осажден на поверхности активных частиц, блокируя важные активные центры роста цепи.<sup>195</sup> Дезактивация катализатора с течением времени происходит за счет увеличения размера кристаллитов и разделения компонентов, при этом коксование катализатора играет лишь незначительную роль в дезактивации.<sup>235</sup>

$SiO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $HfO_2$ ,  $CeO_2$  и  $MnO_2$  могут изменять текстуру и поверхностную реакционную способность катализатора K/Fe-Al-O и улучшать его характеристики в процессе гидрирования  $CO_2$ .<sup>236</sup> Добавка  $SiO_2$  существовала в форме карбида железа и селективно блокирует центры Fe. В то время как  $ZrO_2$  существовал в форме привитых частиц и оксидных наночастиц, что способствовало улучшению активности как для реакции RWGS, так и для синтеза ФТ. Это было связано с сильным электронным взаимодействием между  $ZrO_2$  и расположенной рядом фазой карбида железа.

Пористые носители обеспечивают большую площадь поверхности, способствуя увеличению дисперсности нанесения активных компонентов, и механическую прочность катализатора в процессе длительной работы, а взаимодействие между носителями и активной фазой может в значительной степени влиять на весь процесс.<sup>237</sup> Оксиды металлов, особенно  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $CeO_2$  и  $ZrO_2$ , являются наиболее часто используемыми носителями для катализаторов на основе железа.<sup>238</sup>  $Al_2O_3$  обладает большим количеством поверхностных групп

Al-OH, которые способствуют адсорбции промежуточного соединения - CO. Большая площадь поверхности  $Al_2O_3$  способствует образованию мелких частиц карбида железа с высокой дисперсией, давая углеводороды  $C_{5+}$  с селективностью до 31,1%.<sup>239</sup> Было обнаружено, что только соответствующий размер пор  $Al_2O_3$ , порядка 7–10 нм, позволяет добиться оптимальной активности.<sup>240</sup> Кислородные дефекты на восстановленном моноклинном  $ZrO_2$  (m- $ZrO_2$ ) подходят лучше для адсорбции и активации  $CO_2$ , чем поверхность тетрагонального  $ZrO_2$  (t- $ZrO_2$ ).<sup>241</sup> Было исследовано влияние морфологии носителей на основе оксида церия на каталитические свойства железо-содержащих катализаторов.<sup>242</sup> Среди трех видов различных форм частиц (частицы, стержень и куб) наноструктурированные стержни из оксида церия обеспечивают самую высокую селективность образования углеводородов.

### **1.6. Влияние условий гидрирования $CO_2$ на производительность и селективность образования продуктов**

Помимо использования катализатора, также условия проведения процесса оказывают большое влияние на распределение или селективности образования продуктов и скорость гидрирования  $CO_2$ . Промежуточные продукты процесса образуют соответствующие углеводороды на поверхности катализатора. Время контакта промежуточных продуктов будет влиять на селективность образования углеводородов, поэтому этот параметр, а также объемная скорость рассматриваются в качестве одного из основных способов управления селективностью и скоростью гидрирования  $CO_2$ .<sup>167, 169</sup> Высокая конверсия  $CO_2$ , сопровождаемая повышенным выходом углеводородов при низкой объемной скорости (большое время контакта), приводит к образованию значительно большего количества  $H_2O$ . Считается, что образование сильно окисленного железа при низкой объемной скорости можно частично отнести к окислению металлического железа  $H_2O$ , которая накапливается в слое катализатора в результате реакции гидрирования.

Помимо эффекта снижения объемной скорости, вероятность роста цепи растет с повышением выхода УВ при повышенном давлении, но при этом снижается соотношение олефин/парафин. Повышение реакционного давления увеличивает селективность образования углеводородов при одновременном снижении селективности образования метана  $CH_4$ . Поскольку реакция RWGS является обратимой, повышение давления не должно влиять на конверсию  $CO_2$ , если только CO, полученный в результате реакции RWGS, не будет впоследствии расходоваться на протекание процесса ФТ. Хотя процесс ФТ можно считать необратимым, образующаяся вода неизбежно вносит большой вклад в ингибирование протекания реакции RWGS. Мессбауэровская спектроскопия показывает, что  $Fe_3O_4$  является

доминирующей фазой на использованном катализаторе при проведении процесса в условиях повышенного давления реакционной смеси. Вода, образующаяся в процессе реакций RWGS и процесса ФТ при высокой конверсии CO<sub>2</sub>, особенно в случае с высоким выходом углеводородов, может привести к блокированию поверхности и снижению скорости реакций. Таким образом необходимо определить оптимальное давление процесса.

В опубликованной литературе описано влияние температуры на процесс гидрирования CO<sub>2</sub>. Конверсия CO<sub>2</sub> медленно увеличивалась с увеличением времени контакта. Зависимость выхода УВ от температуры не была столь очевидной при балансе между более высокой активностью и большей тенденцией дезактивации катализатора из-за отложения инертного углерода. Кроме того, разрыв углерод-углеродной цепи (эффект крекинга) может оказывать серьезное влияние на протекание процесса ФТ при высокой температуре, приводя к более высокой доле метана среди углеводородных продуктов. Увеличение науглероживания также приводит к более высокому соотношению олефины/парафины в продуктах при более высокой температуре благодаря усиленному эффекту Н-элиминирования при прекращении роста углерод-углеродной цепи на богатой углеродом поверхности и протекании побочной реакции Будуара.



Следовательно, концентрация H<sub>2</sub> должна быть выбрана оптимальной, чтобы избежать этих ограничений.

Распределение углеводородов и скорости конверсии можно регулировать, изменяя состав подаваемого газа и давление.<sup>31</sup> Более низкое содержание водорода в смеси приводят к небольшому увеличению вероятности роста цепи углеводородов C<sub>2+</sub>.<sup>214, 267, 268</sup> Вероятность роста цепи обычно зависит от парциального давления CO, образующегося в процессе реакции RWGS. Таким образом, проведение процесса с низким парциальным давлением CO способствует формированию и росту цепи углеводородов C<sub>2+</sub>.

## 1.7. Обобщение результатов литературного обзора

Анализ литературных данных по теме гидрирование углекислого газа на гетерогенных катализаторах показал, что в настоящее время большое количество работ сосредоточено в направлении разработки эффективных гетерогенных железосодержащих каталитических систем для получения предельных и непредельных углеводородов в процессе гидрирования CO<sub>2</sub>. В свою очередь активация и вовлечение углекислого газа в производство является перспективным направлением в современном катализе. Однако, в подавляющем большинстве исследований



гидрирования  $\text{CO}_2$  на гетерогенных катализаторах оценка каталитической активности происходит лишь с точки зрения селективности образования продуктов и конверсии углекислого газа, хотя эти величины могут значительным образом зависеть от целого ряда факторов не связанных со скоростью протекания каталитической реакции. В тоже время очевидно, что процесс утилизации углекислого газа для решения проблемы его накопления в атмосфере должен отвечать ряду требований, одним из которых является высокая производительность в масштабах до 200 млн. тонн в год. Столь высокой производительности можно добиться только лишь при использовании не только катализатора, селективного в образовании целевых продуктов, но и способного в значительной мере ускорять протекание реакции гидрирования  $\text{CO}_2$  на своей поверхности. В научной литературе практически полностью отсутствует информация о зависимости структуры и состава железосодержащих катализаторов, а также условий процесса гидрирования  $\text{CO}_2$  на скорость протекания каталитической реакции преобразования углекислого газа.

Кроме того, в научной литературе имеются крайне разрозненные сведения о наиболее эффективном носителе и методе синтеза железосодержащего катализатора, способе и оптимальном количестве введения активных промотирующих добавок щелочных и переходных металлов.

Таким образом целью данной работы являлось исследование влияния условий процесса и состава моно- и биметаллических железосодержащих катализаторов на гидрирование диоксида углерода с образованием углеводородных продуктов. Для осуществления данной цели были поставлены и решены следующие задачи:

- Проведен синтез и исследование каталитических свойств монометаллических железосодержащих катализаторов на различных носителях;
- Изучено влияния метода синтеза катализатора (стадий нанесения компонентов, прекурсора железа, растворителя) на каталитические свойства в гидрировании  $\text{CO}_2$ ;
- Исследовано влияние добавок калия и переходных металлов на активность и селективность протекания гидрирования  $\text{CO}_2$ ;
- 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.

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 2.1. Характеристики исходных веществ и материалов

В работе были использованы следующие реактивы: нитрат железа (III) нонагидрат  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (99+%, ACROS), цитрат железа (III)  $\text{FeC}_6\text{H}_5\text{O}_7$  (98+%, ACROS), ацетат железа (II)  $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  (95+%, ACROS), триоксолатоферрат (III) аммония  $((\text{NH}_4)_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3])$  (98%, ACROS), нитрат калия  $\text{KNO}_3$  (99+%, ACROS), нитрат цинка  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (99+%, ACROS), нитрат кобальта (II)  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (99+%, ACROS), нитрат никеля (II)  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (99+%, ACROS), нитрат меди (II)  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (99+%, ACROS), нитрат цирконила  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$  (98+ %, ACROS), нитрат церия (III)  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  (99,5 %, ACROS), гексадецилтриметиламмония бромид  $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$  (ЦТАБ) (99+ %, ACROS), мочевины  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$  (98%, ACROS), аминокислота (глицин)  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$  (98%, ACROS), аммиак (раствор 28-30% масс. в воде, для анализа, ACROS); водород (ос.ч. - > 99,999%, «НИИ КМ»), диоксид углерода (ос.ч. - > 99,999%, «НИИ КМ»), гелий (ос.ч. - > 99,999%, «НИИ КМ»), аргон (ос.ч. - > 99,999%, «НИИ КМ»).

В качестве растворителей использовали дистиллированную воду, метанол (ХЧ), этанол (ХЧ), пропанол-2 (ХЧ) и бутанол-1 (ХЧ) без дополнительной очистки.

В качестве носителей катализаторов использовали: оксид цинка  $\text{ZnO}$  (98+%, порошок, ACROS), оксид магния  $\text{MgO}$  (99+%, порошок, ACROS),  $\text{SiO}_2$  (гранулы, ACROS), активированный уголь  $\text{C}_{\text{акт}}$  NORIT GAC 1240 (гранулы, ACROS), оксид алюминия  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (для хроматографии, гранулы 50-200 меш, ACROS), оксид титана  $\text{TiO}_2$  (до 100%  $\text{TiO}_2$ , гранулы, Saint-Gobain), оксид циркония, промотированный оксидом титана  $\text{ZrO}_2(\text{Ti})$  (55-65%  $\text{ZrO}_2$ +45-35%  $\text{TiO}_2$ , гранулы, Saint-Gobain), оксид циркония, промотированный оксидом кремния  $\text{ZrO}_2(\text{Si})$  (70-100%  $\text{ZrO}_2$ +3-15%  $\text{SiO}_2$ , гранулы, Saint-Gobain), оксид циркония, промотированный оксидом лантана  $\text{ZrO}_2(\text{La})$  (70-100%  $\text{ZrO}_2$ +5-15%  $\text{La}_2\text{O}_3$ , гранулы, Saint-Gobain), оксид циркония, промотированный оксидом иттрия  $\text{ZrO}_2(\text{Y})$  (70-100%  $\text{ZrO}_2$ +3-15%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , гранулы, Saint-Gobain), оксид циркония, промотированный оксидом вольфрама  $\text{ZrO}_2(\text{W})$  (70-100%  $\text{ZrO}_2$ +5-20%  $\text{WO}_3$ , гранулы, Saint-Gobain).

### 2.2. Используемое в работе лабораторное оборудование

В процессе работы были использованы сушильный шкаф MEMMERT UF55, муфельная печь Nabertherm B 180, аналитические электронные весы A&D Company Limited HR-150AZ, пресс гидравлический настольный LabTools ПГР-10 с цилиндрической пресс-формой диаметром 24 мм, стеклянная посуда ISOLAB (чашки Петри, химические стаканы, мерные колбы различного

объема, мерный цилиндр 50 мл, стеклянные палочки), корундовая ступка ISOLAB, керамические тигли с крышками ISOLAB, сита из нержавеющей стали калибрами 0,1 мм, 0,14 мм, 0,2 мм, 0,25 мм, 0,315 мм, 0,355 мм, 0,4 мм и 0,5 мм.

## **2.3. Синтез носителей и катализаторов**

### **2.3.1. Синтез Ce-ZrO<sub>2</sub> носителей катализаторов**

Для синтеза Ce-ZrO<sub>2</sub> носителей навески нитрата циркония, нитрата церия и ЦТАБ для получения 10 г носителя растворяли в 150 мл дистиллированной воды. Отношение количества ионов металлов (Zr + Ce) в растворе к количеству ЦТАБ составляло 0,33. Температура синтеза составляла 40 °С. Гидроксиды металлов осаждали путем добавления по каплям 75 мл раствора аммиака к каждому раствору и оставляли при температуре синтеза и интенсивном перемешивании на 72 часа. Наблюдалось образование мелкодисперсных осадков гидроксидов металлов. Осадок фильтровали от маточного раствора, промывали дистиллированной водой, сушили при температуре 120 °С в течение 24 часов и прокаливали на воздухе при 550 °С в течение 4 часов. Таким образом, были синтезированы следующие носители: темплатный-ZrO<sub>2</sub>, темплатный-Zr<sub>0,95</sub>Ce<sub>0,05</sub>O<sub>2</sub>, темплатный-Zr<sub>0,5</sub>Ce<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub> и темплатный-CeO<sub>2</sub>. Используя аналогичный метод, но без использования ЦТАБ, были синтезированы образцы ZrO<sub>2</sub> и Zr<sub>0,95</sub>Ce<sub>0,05</sub>O<sub>2</sub>.

### **2.3.2. Синтез нанесенных железосодержащих катализаторов**

Для приготовления катализаторов предварительно формировали фракцию носителя путем прессования при давлении 5,5 МПа, дробления и просеивания на ситах 0,25-0,5 мм. Перед пропиткой растворами прекурсоров фракционированные носители сушили в сушильном шкафу в атмосфере воздуха при температуре 200 °С в течение 4х часов.

Для измерения влагоемкости навеску высушенного носителя массой 5 г взвешивали, добавляли по каплям дистиллированную воду и взвешивали. За влагоемкость принимали количество воды, поглощенное носителем до появления несвязанной воды. Для получения значения влагоемкости в миллилитрах поглощенной воды на грамм носителя производили перерасчет с учетом плотности воды при температуре воздуха в лаборатории.

$$V \left[ \frac{\text{мл}}{\text{г}} \right] = \frac{m_{H_2O}}{m_{\text{носителя}} \cdot \rho_T} \quad (1)$$

где  $V \left[ \frac{\text{мл}}{\text{г}} \right]$ -влагоемкость носителя,  $m_{H_2O}$  – масса поглощенной воды,  $\rho_T$  – плотность воды при температуре воздуха в лаборатории,  $m_{\text{носителя}}$  – масса навески носителя.

Для исследования влияния носителя на каталитическую активность в реакции гидрирования  $\text{CO}_2$  катализаторы состава 5%Fe/носитель готовили методом пропитки по влагоемкости водными растворами нитрата железа (III) нонагидрата соответствующих носителей. Для каждого образца готовили отдельный раствор с учетом влагоемкости носителя. Таким образом были получены образцы: № 1 - 5%Fe/ $\text{TiO}_2$ , № 2 - 5%Fe/ $\text{ZrO}_2(\text{Ti})$ , № 3 - 5%Fe/ $\text{t-ZrO}_2(\text{Si})$ , № 4 - 5%Fe/ $\text{ZrO}_2(\text{La})$ , № 5 - 5%Fe/ $\text{ZrO}_2(\text{Y})$ , № 6 - 5%Fe/ $\text{ZrO}_2(\text{W})$ , № 7 - 5%Fe/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , № 8 - 5%Fe/ $\text{ZnO}$ , № 9 - 5%Fe/ $\text{MgO}$ , № 10 - 5%Fe/ $\text{SiO}_2$ , № 11 - 5%Fe/ $\text{C}_{\text{акт}}$ , № 12 - 5%/ $\text{ZrO}_2(\text{t})$ , № 13 - 5%/ $\text{Zr}_{0,95}\text{Ce}_{0,05}\text{O}_2(\text{t})$ , № 14 - 5%/ $\text{Zr}_{0,5}\text{Ce}_{0,5}\text{O}_2(\text{t})$ , № 15 - 5%/ $\text{CeO}_2(\text{t})$ , № 16 - 5%/ $\text{ZrO}_2$ , № 17 - 5%/ $\text{Zr}_{0,95}\text{Ce}_{0,05}\text{O}_2$ .

Для исследования влияния прекурсора железа на каталитическую активность в реакции гидрирования  $\text{CO}_2$  катализаторы состава 5%Fe/ $\text{ZrO}_2(\text{La})$  готовили методом пропитки по влагоемкости водными растворами соответствующих прекурсоров железа: цитрата железа (III), триоксалаатоферрата (III) аммония и ацетата железа (II). Таким образом были получены образцы: № 18 - 5%Fe(цитрат)/ $\text{ZrO}_2(\text{La})$ , №19 - 5%Fe(оксалат)/ $\text{ZrO}_2(\text{La})$ , № 20 - 5%Fe(ацетат)/ $\text{ZrO}_2(\text{La})$ .

Для исследования влияния использования комплексообразователя на каталитическую активность в реакции гидрирования  $\text{CO}_2$  катализаторы состава 5%Fe/ $\text{ZrO}_2(\text{La})$  готовили методом пропитки по влагоемкости водными растворами нитрата железа (III) нонагидрата и комплексообразователя, мочевины или аминокислоты, соответственно, в мольном соотношении ион железа : комплексообразователь=1:1. Таким образом были получены образцы: № 21 - 5%Fe(мочевина)/ $\text{ZrO}_2(\text{La})$ , № 22 - 5%Fe(глицин)/ $\text{ZrO}_2(\text{La})$ .

Для исследования влияния растворителя при приготовлении образца катализатора на каталитическую активность в реакции гидрирования  $\text{CO}_2$  катализаторы состава 5%Fe/ $\text{ZrO}_2(\text{La})$  готовили методом пропитки по влагоемкости растворами нитрата железа (III) нонагидрата в различных растворителях: метаноле, этаноле, пропаноле-2 и бутаноле-1. Таким образом были получены образцы: № 23 - 5%Fe(метанол)/ $\text{ZrO}_2(\text{La})$ , № 24 - 5%Fe(этанол)/ $\text{ZrO}_2(\text{La})$ , № 25 - 5%Fe(пропанол)/ $\text{ZrO}_2(\text{La})$ , № 26 - 5%Fe(бутанол)/ $\text{ZrO}_2(\text{La})$ .

Для исследования влияния содержания железа в катализаторе на каталитическую активность в реакции гидрирования  $\text{CO}_2$  катализаторы с различным содержанием железа (от 0,5% масс. до 20% масс.) на носителе  $\text{ZrO}_2(\text{La})$  готовили методом пропитки по влагоемкости водными растворами нитрата железа (III) нонагидрата. Для каждого образца готовили отдельный раствор с учетом состава конечного образца. Таким образом были получены образцы: № 27 – 0,5% Fe/ $\text{ZrO}_2$

(La), № 28 - 1%Fe/ZrO<sub>2</sub> (La), № 29 – 2,5%Fe/ZrO<sub>2</sub> (La), № 30 – 7,5%Fe/ZrO<sub>2</sub> (La), № 31 - 10%Fe/ZrO<sub>2</sub> (La), № 32 - 15%Fe/ZrO<sub>2</sub> (La), № 33 - 20%Fe/ZrO<sub>2</sub> (La).

Все пропитанные носители выдерживали в закрытых парафиновой лентой чашках Петри в течение 24 часов при комнатной температуре для равномерного распределения прекурсора железа по всей поверхности носителя, затем образцы перемешивали и еще 24 часа сушили при температуре 100 °С. Далее сухие горячие образцы переносили в керамические тигли и прокаливали при температуре 500 °С в течение 4х часов в атмосфере воздуха. Перед проведением каталитических экспериментов все образцы катализаторов активировали в установке «in situ» в токе водорода в течение 10 часов при температуре 500 °С.

### **2.3.3. Синтез нанесенных промотированных калием железосодержащих катализаторов**

Для исследования влияния способа введения добавки калия на протекание реакции гидрирования CO<sub>2</sub> образцы катализаторов готовили методом пропитки по влагоемкости раствором нитрата железа (III) нонагидрата и нитрата калия. Образец № 34 5%Fe5%K/ZrO<sub>2</sub>(La) готовили совместной пропиткой носителя раствором двух солей металлов - железа и калия - в одну стадию. Образцы № 35 5%K/5%Fe(сушка)/ZrO<sub>2</sub>(La) и № 36 5%Fe/5%K(сушка)/ZrO<sub>2</sub>(La) готовили последовательной пропиткой двумя растворами солей металлов с промежуточной стадией сушки при 100 °С в течение 24 часов и последующим прокаливанием при 500 °С в течение 4х часов в атмосфере воздуха перед вторым этапом пропитки. Для образца № 35 на первом этапе пропитку носителя производили раствором нитрата железа, на втором – раствором нитрата калия, для образца № 36 на первом этапе пропитку носителя производили раствором нитрата калия, на втором – раствором нитрата железа. Образцы № 37 5%K/5%Fe(прокалка)/ZrO<sub>2</sub>(La) и № 38 5%Fe/5%K(прокалка)/ZrO<sub>2</sub>(La) готовили последовательной пропиткой двумя растворами солей металлов с промежуточной стадией сушки при 100 °С в течение 24 часов. Для образца № 37 на первом этапе пропитку носителя производили раствором нитрата железа, на втором – раствором нитрата калия, для образцов № 38 на первом этапе пропитку носителя производили раствором нитрата калия, на втором – раствором нитрата железа.

Для определения влияния содержания калия на протекание реакции гидрирования CO<sub>2</sub> готовили серию образцов № 39-48 состава 5%Fe/X<sub>K</sub>K/ZrO<sub>2</sub>(La), где X<sub>K</sub> – массовое содержание калия в катализаторе, образцы готовили методом двухстадийной последовательной пропитки двумя растворами солей металлов с промежуточной стадией сушки при 100 °С в течение 24

часов. На первом этапе пропитку носителя производили раствором нитрата железа, на втором – раствором нитрата калия. Таким образом были получены следующие образцы: № 39 - 5%Fe/0,025%K/ZrO<sub>2</sub>(La), № 40 - 5%Fe/0,05%K/ZrO<sub>2</sub>(La), № 41 - 5%Fe/0,1%K/ZrO<sub>2</sub>(La), № 42 - 5%Fe/0,25%K/ZrO<sub>2</sub>(La), № 43 - 5%Fe/0,56%K/ZrO<sub>2</sub>(La), № 44 - 5%Fe/1%K/ZrO<sub>2</sub>(La), № 45 - 1,25%Fe/5%K/ZrO<sub>2</sub>(La), № 46 - 5%Fe/2,14%K/ZrO<sub>2</sub>(La), № 47 - 5%Fe/3,33%K/ZrO<sub>2</sub>(La), № 48 - 5%Fe/5%K/ZrO<sub>2</sub>(La).

Все пропитанные носители выдерживали в закрытых парафиновой лентой чашках Петри в течение 24 часов при комнатной температуре для равномерного распределения прекурсора железа по всей поверхности носителя, затем образцы перемешивали и еще 24 часа сушили при температуре 100 °С. Далее сухие горячие образцы переносили в керамические тигли и прокаливали при температуре 500 °С в течение 4х часов в атмосфере воздуха. Перед проведением каталитических экспериментов все образцы катализаторов активировали в установке «in situ» в токе водорода в течение 10 часов при температуре 500 °С.

### **2.3.4. Синтез нанесенных промотированных переходными металлами железосодержащих катализаторов**

Влияние добавок переходных металлов на протекание реакции гидрирования CO<sub>2</sub> исследовали на образцах № 49-55 состава 5%Fe1%Me/ZrO<sub>2</sub>(La), где Me: V, Mn, Cr, Co, Ni, Cu, Zn. Образцы этих катализаторов готовили методом совместной пропитки носителя водным раствором двух солей – железа и металла-промотора. Таким образом были получены образцы: № 49 - 5%Fe1%V/ZrO<sub>2</sub>(La), № 50 - 5%Fe1%Mn/ZrO<sub>2</sub>(La), № 51 - 5%Fe1%Cr/ZrO<sub>2</sub>(La), № 52 - 5%1%Co/ZrO<sub>2</sub>(La), № 53 - 5%Fe1%Ni/ZrO<sub>2</sub>(La), № 54 - 5%Fe1%Cu/ZrO<sub>2</sub>(La), № 55 - 5% Fe 1%Zn /ZrO<sub>2</sub>(La).

Для исследования влияния способа введения добавки цинка на протекание реакции гидрирования CO<sub>2</sub> образцы катализаторов готовили методом пропитки по влагоемкости раствором нитрата железа (III) нонагидрата и нитрата цинка. Образец № 56 5%Fe5%Zn/ZrO<sub>2</sub>(La) готовили совместной пропиткой носителя раствором двух солей металлов - железа и цинка - в одну стадию. Образцы № 57 - 5%Zn/5%Fe(прокалка)/ZrO<sub>2</sub>(La) и № 58 - 5%Fe5%Zn(прокалка)/ZrO<sub>2</sub>(La) готовили последовательной пропиткой двумя растворами солей металлов с промежуточной стадией сушки при 100 °С в течение 24 часов и последующим прокаливанием при 500 °С в течение 4х часов в атмосфере воздуха перед вторым этапом пропитки. Для образца № 57 -5%Zn/5%Fe(сушка)/ZrO<sub>2</sub>(La) на первом этапе пропитку носителя производили раствором нитрата железа, на втором – раствором нитрата цинка, а для образца №

58 - 5%Fe5%Zn(сушка)/ZrO<sub>2</sub>(La) на первом этапе пропитку носителя производили раствором нитрата цинка, на втором – раствором нитрата железа. Образцы № 59 и 60 готовили последовательной пропиткой двумя растворами солей металлов с промежуточной стадией сушки при 100 °С в течение 24 часов. Для образца № 59 на первом этапе пропитку носителя производили раствором нитрата железа, на втором – раствором нитрата цинка, для образца № 60 на первом этапе пропитку носителя производили раствором нитрата цинка, на втором – раствором нитрата железа. Методом пропитки по влагоемкости был получен реперный катализатор № 61 состава 5%Zn/ZrO<sub>2</sub>(La) и оптимизированный катализатор 5%Fe6%Zn/ZrO<sub>2</sub>(La).

Для определения влияния содержания цинка на протекание реакции гидрирования CO<sub>2</sub> готовили серию образцов состава 5%FeX<sub>Zn</sub>%Zn/ZrO<sub>2</sub>(La), где X<sub>Zn</sub> – массовое содержание цинка в катализаторе. Образцы готовили методом совместной пропитки носителя раствором нитратов металлов - железа и цинка - в одну стадию. Таким образом были получены образцы: № 62 - 5%Fe3%Zn/ZrO<sub>2</sub>(La), № 63 - 5%Fe5%Zn/ZrO<sub>2</sub>(La), № 64 - 5%Fe7%Zn/ZrO<sub>2</sub>(La), № 65 - 5%Fe9%Zn/ZrO<sub>2</sub>(La).

Для определения влияния содержания кобальта на протекание реакции гидрирования CO<sub>2</sub> готовили серию образцов № 66-69 состава 5%FeX<sub>Co</sub>%Co/ZrO<sub>2</sub>(La), где X<sub>Co</sub> – массовое содержание кобальта в катализаторе. Образцы готовили методом совместной пропиткой носителя раствором нитратов металлов - железа и кобальта - в одну стадию. Таким образом были получены образцы: № 66 - 5%Fe0,25%Co/ZrO<sub>2</sub>(La), № 67 - 5%Fe0,5%Co/ZrO<sub>2</sub>(La). № 68 - 5%Fe2%Co/ZrO<sub>2</sub>(La), № 69 - 5%Fe3%Co/ZrO<sub>2</sub>(La).

Для определения влияния содержания никеля на протекание реакции гидрирования CO<sub>2</sub> готовили серию образцов № 70-73 состава 5%FeX<sub>Ni</sub>%Ni/ZrO<sub>2</sub>(La), где X<sub>Ni</sub> – массовое содержание никеля в катализаторе. Образцы готовили методом совместной пропиткой носителя раствором нитратов металлов - железа и никеля - в одну стадию. Таким образом были получены образцы: № 70 - 5%Fe0,1%Ni/ZrO<sub>2</sub>(La), № 71 - 5%Fe0,25%Ni/ZrO<sub>2</sub>(La), № 72 - 5%Fe0,5%Ni/ZrO<sub>2</sub>(La), № 73 - 5%Fe2%Ni/ZrO<sub>2</sub>(La).

Для определения влияния содержания меди на протекание реакции гидрирования CO<sub>2</sub> готовили серию образцов № 74-77 состава 5%FeX<sub>Cu</sub>%Cu/ZrO<sub>2</sub>(La), где X<sub>Cu</sub> – массовое содержание меди в катализаторе. Образцы готовили методом совместной пропиткой носителя раствором нитратов металлов - железа и меди - в одну стадию. Таким образом были получены образцы: № 74 - 5%Fe0,25%Cu/ZrO<sub>2</sub>(La), № 75 - 5%Fe0,5%Cu/ZrO<sub>2</sub>(La), № 76 - 5%Fe2%Cu/ZrO<sub>2</sub>(La), № 77 - 5%Fe3%Cu/ZrO<sub>2</sub>(La).

Все пропитанные носители выдерживали в закрытых парафиновой лентой чашках Петри в течение 24 часов при комнатной температуре для равномерного распределения прекурсора железа по всей поверхности носителя, затем образцы перемешивали и еще 24 часа сушили при температуре 100 °С. Далее сухие горячие образцы переносили в керамические тигли и прокаливали при температуре 500 °С в течение 4х часов в атмосфере воздуха. Перед проведением каталитических экспериментов все образцы катализаторов активировали в установке «in situ» в токе водорода в течение 10 часов при температуре 500 °С.

## **2.4. Методики исследования физико-химических свойств образцов катализаторов**

### **2.4.1. Исследование текстурных характеристик носителей**

Текстурные характеристики носителей катализаторов определяли из изотерм адсорбции азота, измеренных при 77 К с помощью установки ASAP2020PLUS фирмы “Micromeritics”. Удельную поверхность рассчитывали по методу БЭТ. Распределение пор по размерам определяли из десорбционной ветви изотермы по методу Баррета, Джойнера и Халленда (BJH). Присутствие микропор в образцах контролировали с использованием t-plot метода.

### **2.4.2. Температурно-программированное восстановление водородом**

ТПВ-Н<sub>2</sub> измерения проводили на полуавтоматической установке с использованием детектора по теплопроводности и компьютера для сбора и обработки данных. В этих экспериментах ~ 100-150 мг образца помещали в кварцевый U-образный реактор, по центру которого в зоне образца находилась термопара хромель-алюмель. Образец предварительно отдували Ar (30 мл/мин), нагревая от комнатной температуры до 300°С со скоростью 10 град/мин и выдерживая при этой температуре 30 мин, и охлаждали в токе аргона до комнатной температуры. Затем на образец подавали смесь 5%Н<sub>2</sub>/Ar (30 мл/мин) и ждали стабильной нулевой линии. После этого образец нагревали с помощью программатора со скоростью 10°С/мин до 850°С. Для удаления из газовой фазы воды, образующейся в результате восстановления, между реактором и детектором помещали ловушку, охлаждаемую до –100°С смесью жидкого азота и этанола. Запись сигнала катарометра и температуры осуществляли на компьютер с помощью аналого-цифрового преобразователя и программного комплекса «Экохром». Калибровку детектора проводили по восстановлению CuO (Aldrich-Chemie GmbH, 99%). Все результаты катарометра нормализованы на 1 г образца.



### 2.4.3. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

Рентгеновские фотоэлектронные спектры регистрировали на спектрометре PHI5000VersaProbeII. Калибровку шкалы энергии связи  $E_{св}$  проводили по Au4f – 83,96 эВ и Cu2p<sub>3/2</sub> – 932,62 эВ. Корректировку шкалы  $E_{св}$  проводили по  $E_{св}$  пика Zr3d<sub>5/2</sub> – 182,2 эВ.<sup>2,1</sup> Использовали монохроматизированное Al-K $\alpha$  излучение ( $h\nu = 1486,6$  эВ) мощностью 50 Вт. Порошковые образцы катализаторов закрепляли на держателе с помощью специальной двухсторонней клейкой ленты и помещали в камеру предварительной обработки. Затем камеру вакуумировали и продвигали шток с держателем в рабочую камеру спектрометра. Давление остаточных газов в рабочей камере спектрометра во время измерения спектров составляло около  $10^{-9}$  Торр. Для предотвращения зарядки поверхности образца проводили нейтрализацию тяжелыми ионами инертного газа. Диаметр области анализа составлял 200 мкм. Атомные концентрации определяли по обзорным спектрам методом факторов относительной элементной чувствительности. При этом использовали интегральные интенсивности следующих линий: C1s, O1s, Zr3d, La3d, Fe2p<sub>3/2</sub>. Спектры высокого разрешения Zr3d снимали при энергии пропускания анализатора 23,5 эВ с шагом 0,2 эВ, спектры высокого разрешения Fe2p снимали при энергии пропускания анализатора 46,95 эВ с шагом 0,2 эВ. Сбор данных осуществляли с помощью программы SpecsLab2, а обработку экспериментальных данных проводили по программе CasaXPS. Для анализа спектра Fe2p использовали мультиплетные структуры, рассчитанные Гуптой и Сенем (GS мультиплет).<sup>2,2</sup> При этом фиксировали расстояние между пиками, отношение интенсивностей, разность ПШПВ. Вычитание фона производили по методу Ширли.

### 2.4.4. Спектроскопия комбинационного рассеяния

Для регистрации спектров комбинационного рассеивания образцов катализаторов до и после проведения реакции гидрирования CO<sub>2</sub> использовали многофункциональную автоматизированную систему NT-MDT INTEGRA Spectra, оборудованную лазером Cobolt Blues мощностью 50 Вт в качестве источника излучения и объективом 100x0,9FN22. Навеску образца массой около 100 мг запрессовывали в таблетку без использования связующего и помещали на приборный столик под микроскоп, включали лазер и фокусировали его на образце. Регистрацию спектров осуществляли в диапазоне 200-3000 см<sup>-1</sup>. Расшифровку спектров проводили по базе данных RRUFF.

### 2.4.5. Спектроскопия в УФ- и видимой области

УФ-ВИД спектры диффузного отражения регистрировали на спектрофотометре Shimadzu UV-3600 Plus, оснащенном интегрирующей сферой ISR-603. Спектры регистрировали в области

длин волн 200–800 нм при комнатной температуре, используя в качестве стандарта и разбавителя исследуемых образцов  $\text{BaSO}_4$ . Обработку полученных спектров проводили с помощью программы UVProbe.

#### **2.4.6. Инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье**

Регистрация ИК-Фурье спектров осуществлялась на приборе Bruker ALPHA II. Обработка спектров проводилась с помощью программного обеспечения OPUS. Спектры регистрировали в области  $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$  при комнатной температуре, используя в качестве стандарта и разбавителя исследуемых образцов KBr.

#### **2.4.7. ИК-спектроскопии диффузного отражения**

ИК-спектры диффузного отражения (DRIFT) регистрировали при комнатной температуре на спектрометре NICOLET “Protege” 460 с приставкой диффузного отражения в интервале  $6000\text{--}400\text{ см}^{-1}$  с шагом  $4\text{ см}^{-1}$ . Для удовлетворительного соотношения сигнал/шум копили 500 спектров. В качестве стандарта использовали порошок  $\text{CaF}_2$ . Перед измерением спектров образцы в гранулированном виде (фракция 50-200 меш) подвергали термовакуумной обработке при температуре  $450\text{ °C}$  в течение 2 ч (скорость нагрева  $5\text{ °/мин}$ ) для удаления физически адсорбированных газов и воды. В качестве молекулы-теста на электронное состояние металлов использовали монооксид углерода. Адсорбцию проводили при комнатной температуре и равновесном давлении CO (15 Торр). Интенсивность полос в спектрах выражали в единицах Кубелки-Мунка.<sup>2,3</sup> Сбор и обработку данных проводили с использованием программы OMNIC. Спектры адсорбированного CO представляли в виде разницы между записанными после и до адсорбции.

#### **2.4.8. Сканирующая электронная микроскопия**

Морфологию поверхности и элементный состав на поверхности катализаторов исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на электронном микроскопе LEO EVO 50 XVP (Karl Zeiss, Германия), оснащенный энерго-дисперсионным спектрометром INCA - Energy 350 (Oxford Instruments, Англия). Для определения распределения железа на поверхности катализатора по диаметру гранулы катализатора навеску образца фиксировали в матрице из эпоксидной смолы и вручную с помощью алмазного диска стачивали слой толщиной, равной примерно половине диаметра гранулы катализатора. Порошковые образцы катализаторов закрепляли на держателе с помощью специальной двухсторонней

клеякой ленты, затем на них напыляли слой углерода. Подготовленные образцы помещали в камеру прибора, вакуумировали и проводили съемку.

#### **2.4.9. Просвечивающая электронная микроскопия**

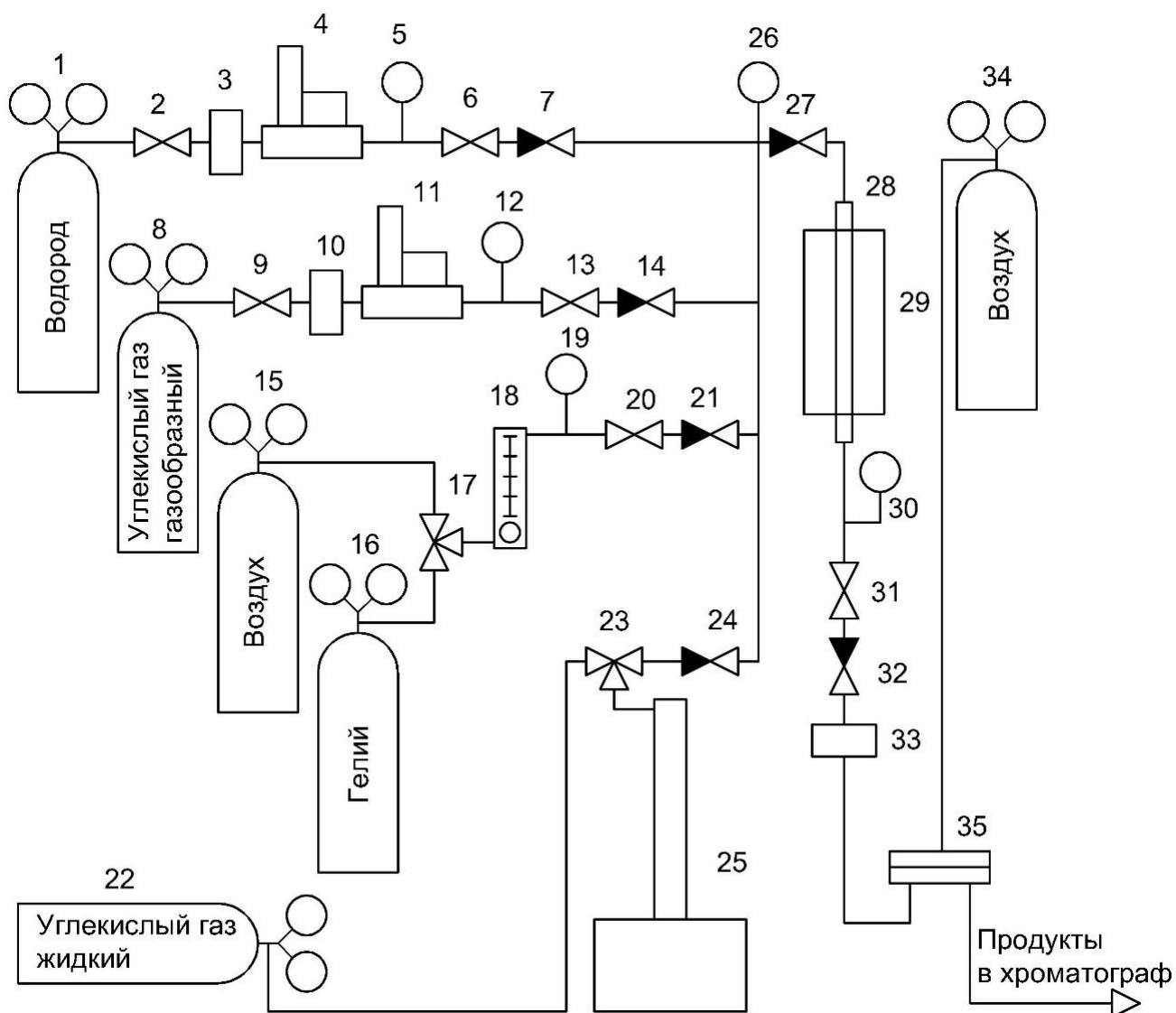
Структурные исследования были проведены методом просвечивающей электронной микроскопии на приборе JEM 2100 (JEOL Япония), ускоряющее напряжение – 200 кВ. Порошок катализатора предварительно разводился в изопропиловом спирте, затем в течение 10 минут обрабатывался ультразвуком. После получения однородной взвеси, раствор капали на медную сеточку с углеродным аморфным покрытием. После высушивания сеточка загружалась в камеру ПЭМ.

### **2.5. Методика проведения каталитических экспериментов**

#### **2.5.1. Установка для проведения гидрирования CO<sub>2</sub>**

Исследование активности образцов катализаторов проводили в проточной каталитической установке, оборудованной реактором из нержавеющей стали с неподвижным слоем катализатора. Схема установки представлена на рисунке 2.1. Установка оборудована линией напуска водорода (до 150 атм) и линией напуска газообразного углекислого газа (до ~60 атм), оснащенных регуляторами потока Bronkhorst EL-FLOW Prestige и линией напуска сжатого воздуха и гелия (до 10 атм) оснащенной ротаметром Swagelok Variable Area Flowmeter. Установлены шприцевой насос TELEDYNE ISCO MODEL 260D для подачи жидкого CO<sub>2</sub> под высоким давлением (до 400 атм). Давление в установке регулируется пневматическим мембранным клапаном оригинальной конструкции. On-line анализ продуктов реакции осуществляли с помощью газового хроматографа Хроматэк-Кристалл 5000. Хроматограф оснащен тремя детекторами по теплоёмкости, 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.

Для проведения экспериментов на данной установке существует возможность подбора реактора под конкретную фракцию катализатора (диаметр реактора 2 мм для фракции 0,1-0,14 мм и меньше, диаметр реактора 4 мм для фракций катализатора 0,14-0,2 мм и более). Температуру процесса контролировали термопарой хромель-алюмель, установленной в нижней части слоя катализатора.



**Рисунок 2.1.** Схема экспериментальной проточной каталитической установки для проведения процесса гидрирования  $\text{CO}_2$ : 1 – баллон с  $\text{H}_2$ , 2, 6, 9, 13, 20, 31 – двухходовой кран, 3, 10, 33 – фильтр, 4, 11 регуляторы Bronkhorst EL-FLOW Prestige, 5, 12, 19, 26, 30 – манометр, 7, 14, 21, 24, 27, 32 – обратный клапан, 8 – баллон с газообразным  $\text{CO}_2$ , 34 – баллон со сжатым воздухом, 16 – баллон с инертным газом - гелием, 17, 23 – трехходовой кран, 18 – механический расходомер Swagelok, 22 – баллон с жидким  $\text{CO}_2$ , 25 – шприцевой насос высокого давления TELEDYNE ISCO MODEL 260D, 28 – реактор, 29 – печь PRC 30x300/100M-RST с регулятором SEL MTR-4, 35 – пневматический клапан, 34 – сжатый воздух.

### 2.5.2. Режимы каталитических исследований гидрирования $\text{CO}_2$

Наилучшим вариантом сравнения активности различных катализаторов считается сравнение скорости протекания прямой реакции на поверхности катализаторов в одинаковых условиях. Для этого необходимо, чтобы процесс исследовался с высокой объемной скоростью в

начале кинетической кривой при минимальной конверсии реагентов в кинетической области протекания реакции. Однако, при проведении реакции гидрирования  $\text{CO}_2$  состав продуктов реакции может сильно зависеть от времени контакта исходных реагентов с катализатором. Таким образом, в этом случае требуется проведение эксперимента в двух режимах: в условиях высокой и низкой конверсии. Кроме того, при сравнении работы катализатора при различных давлениях для чистоты эксперимента требуется сохранение режима теплопередачи и натекания реагентов в слое катализатора, то есть сохранение критериев подобия (критерии Рейнольдса, Прандтля и т.д.). Таким образом для подбора потоков реагентов, фракции катализатора и реактора требуется произвести расчет основных характеристик рабочей среды.

Псевдокритические параметры обычно применяются для расчета псевдокритических свойств природного газа подобно тому, как критические температуры и давления используются с той же целью для индивидуальных компонентов. Эти параметры рассчитываются исходя из истинных критических констант индивидуальных компонентов и молярных долей этих компонентов.<sup>243</sup> Для расчета псевдокритических параметров смеси с достаточной точностью можно использовать следующие выражения:

$$T_{cr} = \sum X_i T_{cr i} \quad (2)$$

$$P_{cr} = \sum X_i P_{cr i} \quad (3)$$

где  $X_i$  - мольная доля  $i$ -го компонента смеси,  $T_{cr i}$  и  $P_{cr i}$  - критическая температура и давление  $i$ -го компонента смеси, соответственно. На рисунке 2.2 представлены результаты расчетов для системы  $\text{H}_2 - \text{CO}_2$ . Из-за большой разницы значений критических параметров индивидуальных компонентов системы даже небольшое изменение состава значительно влияет на значения этих параметров для смеси. При этом температура возгонки  $\text{CO}_2$  составляет  $-78,5^\circ\text{C}$ . Это значит, что при температурах ниже этого значения будет происходить конденсация  $\text{CO}_2$  и изменение состава смеси, что делает рассчитанные результаты по приведенным формулам приближенными к реальным только при содержании  $\text{CO}_2$  в смеси  $\approx 59,2\%$  и более. Значения псевдокритических параметров для смесей с более низким содержанием  $\text{CO}_2$  можно использовать для дальнейших расчетов. Так в представленной работе все эксперименты проводятся при составе смеси  $\text{H}_2:\text{CO}_2=2:1$ . В соответствии с приведенными формулами рассчитанные псевдокритические параметры смеси будут равны  $-149^\circ\text{C}$  и  $33,13$  атм. Для состава смеси  $\text{H}_2:\text{CO}_2=1:1$  эти расчетные величины псевдокритических параметров примут значение  $-103,5^\circ\text{C}$  и  $43,3$  атм. Реакция гидрирования  $\text{CO}_2$  на гетерогенных катализаторах при этом происходит, как правило, при температурах выше  $180^\circ\text{C}$ . Это значит, что при проведении экспериментов при любом составе

исходной смеси  $\text{H}_2\text{-CO}_2$  значения температуры будут выше псевдокритического значения. Поэтому при проведении процесса под давлением выше псевдокритического для данного состава смеси можно считать, что процесс протекает в условиях сверхкритического флюида.

Для расчета плотности реального газа и сверхкритического флюида успешно можно применять уравнение состояния реального газа Пенга-Робинсона.<sup>244</sup>

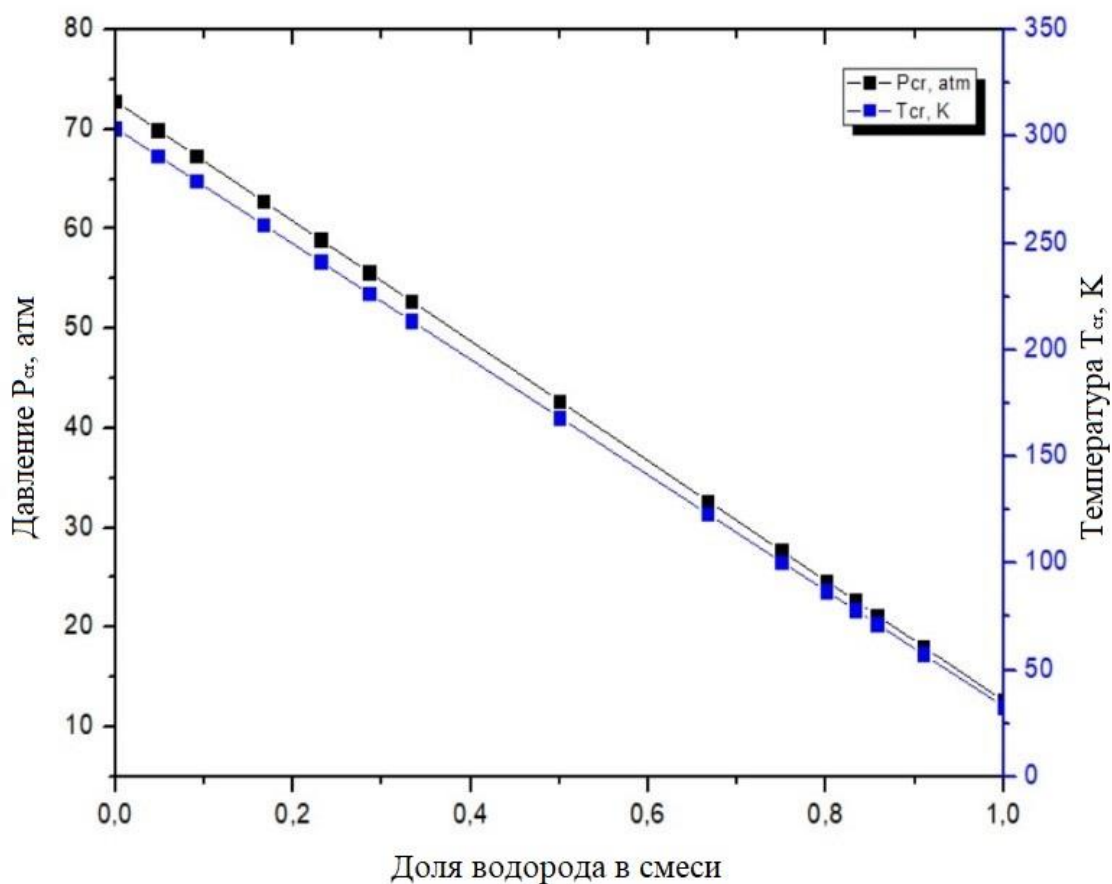
$$P = \frac{RT}{V_m - b(T)} - \frac{a(T)}{V_m^2 + 2V_m b(T) - b^2} \quad (4)$$

Параметры  $a(T_c)$  и  $b(T_c)$  в критической точке для индивидуальных компонентов рассчитываются по следующим выражениям:

$$a(T_{cr}) = 0,457235 \frac{R^2 T_{cr}^2}{P_{cr}} \quad (5)$$

$$b(T_{cr}) = 0,077796 \frac{RT_{cr}}{P_{cr}} \quad (6)$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная, равная  $8,314 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}$ .



**Рисунок 2.2.** Зависимость псевдокритических параметров системы  $\text{H}_2\text{-CO}_2$  от состава смеси.

Зависимость этих параметров от температуры выражается следующим образом

$$a(T) = \alpha(T_r, \omega) a(T_{cr}) \quad (7)$$

$$\alpha(T_r, \omega) = (1 + m(1 - (T/T_{cr})^{0,5}))^2 \quad (8)$$

$$m = 0,37464 + 1,54226\omega - 0,26992\omega^2 \quad (9)$$

$$b(T) = b(T_{cr}) = const \quad (10)$$

где  $\omega$  – ацентрический фактор Питцера - параметр, который учитывает асимметрию молекул. Величина ацентрического фактора характеризует отклонение свойств реального газа от идеального.

Для смеси газов коэффициенты  $a(T)$  и  $b(T)$  рассчитывают по следующим формулам:

$$a_{см} = \sum_{i,j=1}^N x_i x_j a_{ij}, \text{ где } a_{ij} = (1 - k_{ij}) \sqrt{a_i a_j} \quad (11)$$

$$b_{см} = \sum_{i,j=1}^N x_i x_j b_{ij}, \text{ где } b_{ij} = 0,5(1 - l_{ij})(b_i + b_j) \quad (12)$$

где  $k_{ij}$ ,  $l_{ij}$  - коэффициенты бинарного взаимодействия компонентов. Они зависят от температуры следующим образом:

$$l_{ij} = const \quad (13)$$

$$k_{ij} = k_0 + 300/T \quad (14)$$

где  $k_0$  – значение параметра бинарного взаимодействия компонентов при 27°C. Константы, используемые для расчета плотности смеси H<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>, приведены в таблице 2.1.

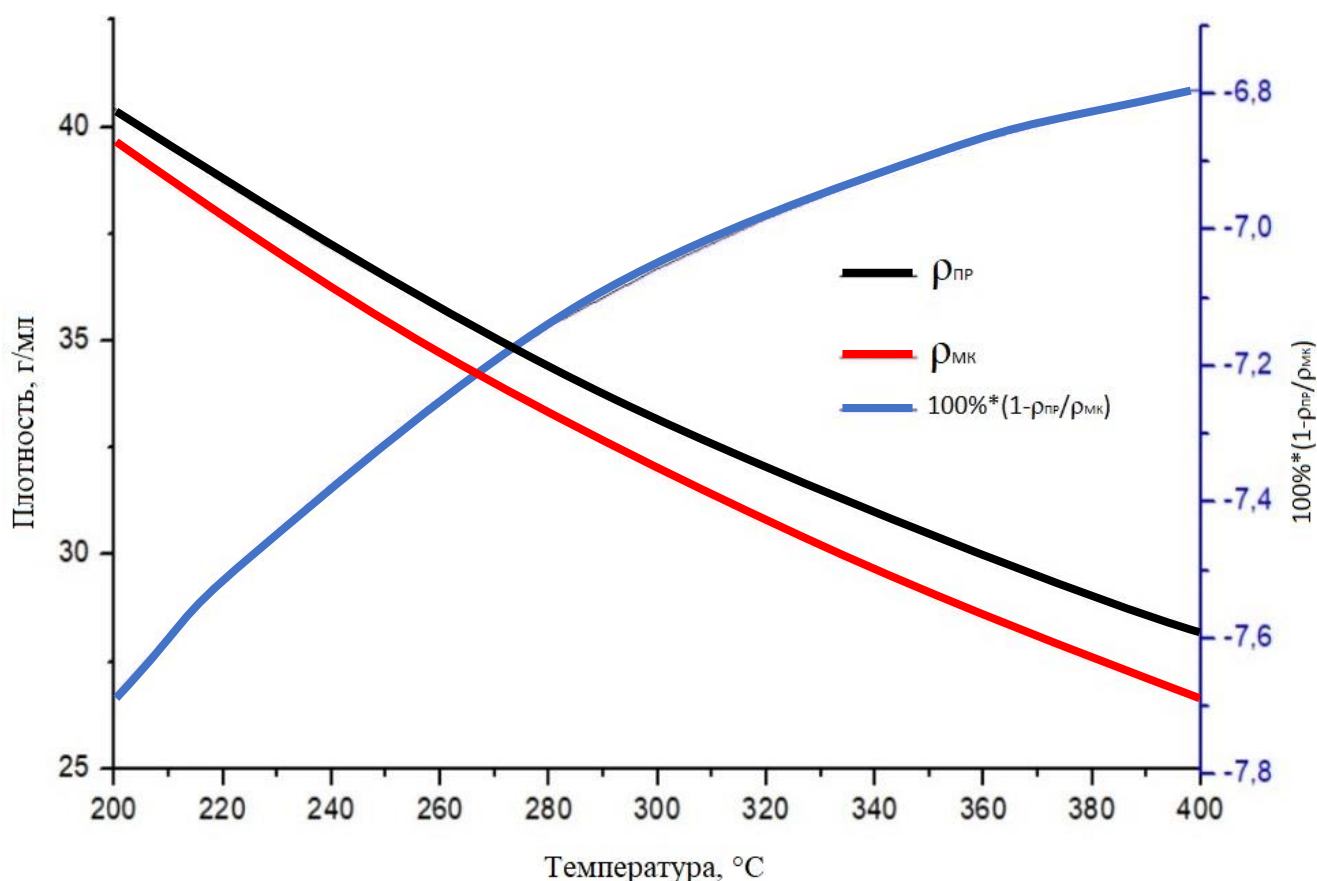
**Таблица 2.1.** Константы, используемые для расчета плотности системы H<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> по уравнению Пенга-Робинсона.

| Вещество        | M, г/моль | $\omega$ | T <sub>кр</sub> , К | $\rho_{кр}$ , кг/м <sup>3</sup> | P <sub>кр</sub> , МПа | $k_0$   | $l_{ij}$ |
|-----------------|-----------|----------|---------------------|---------------------------------|-----------------------|---------|----------|
| CO <sub>2</sub> | 44,01     | 0,20625  | 303,9               | 468                             | 7,3773                | -1,8211 | -0,1157  |
| H <sub>2</sub>  | 2,0159    | -0,12916 | 32,938              | 31,36                           | 1,276                 |         |          |

Результаты расчета плотности по уравнению состояния реального газа Пенга-Робинсона и уравнению состояния для идеального газа Менделеева-Клапейрона для смеси состава  $\text{H}_2:\text{CO}_2=2:1$  при давлении 100 атм в рабочей области температур 200-400°C приведены на рисунке 2.3. Расхождение значений плотности полученных по уравнению Менделеева-Клапейрона и уравнению Пенга-Робинсона рассчитывали следующим образом

$$\Delta\rho = 100\% * (1 - \rho_{\text{ПР}}/\rho_{\text{МК}}) \quad (15)$$

где  $\rho_{\text{ПР}}$  – плотность, рассчитанная по уравнению Пенга-Робинсона,  $\rho_{\text{МК}}$  – плотность, рассчитанная по уравнению Менделеева-Клапейрона. Видно, что отклонение плотности реального газа от плотности идеального газа при этом давлении составляет порядка 7%. При дальнейшем увеличении давления отклонение увеличивается.



**Рисунок 2.3.** Плотность смеси, рассчитанная по уравнению состояния реального газа Пенга-Робинсона и по уравнению состояния для идеального газа Менделеева-Клапейрона для смеси состава  $\text{H}_2:\text{CO}_2=2:1$  при давлении 100 атм. ( $\rho_{\text{ПР}}$  – плотность рассчитанная по уравнению Пенга-Робинсона,  $\rho_{\text{МК}}$  – плотность рассчитанная по уравнению Менделеева-Клапейрона)



Для расчета вязкости и коэффициента теплопроводности индивидуальных компонентов и смеси газов без давления и под давлением существуют эмпирические формулы, которые будут справедливы и в условиях сверхкритического флюида.<sup>245</sup>

Для расчета вязкости газов при атмосферном давлении применима следующая зависимость:

$$\mu_T = \mu_{T_0} \left( \frac{T}{T_0} \right)^m \quad (16)$$

где  $\mu_{T_0}$  — вязкость газа при 0°C и  $m$  — постоянная, определяемая из экспериментальных данных по вязкости. Вязкость газовых смесей можно определить по уравнению Сезерленда:

$$\mu_{\text{H}_2\text{-CO}_2} = \frac{X_{\text{H}_2}}{1 + \frac{X_{\text{CO}_2}}{X_{\text{H}_2}} A_1} + \frac{X_{\text{CO}_2}}{1 + \frac{X_{\text{H}_2}}{X_{\text{CO}_2}} A_2} \quad (17)$$

где  $A_1$  и  $A_2$  — коэффициенты, рассчитанные по экспериментальным данным. Значения параметров, необходимых для расчета вязкости индивидуальных  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2$ , а также их смесей, представлены в таблице 2.2.

**Таблица 2.2.** Значения постоянных  $\mu_{T_0}$  и  $m$  для  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}_2$  и коэффициентов  $A_1$  и  $A_2$  для расчета вязкости индивидуальных компонентов и смеси газов при атмосферном давлении.

| Вещество                         | $\mu_{T_0} \cdot 10^{-6} \cdot \text{кг} \cdot \text{с} \cdot \text{м}^{-2}$ | $m$   | $A_1$  | $A_2$  |
|----------------------------------|--|-------|--------|--------|
| Водород ( $\text{H}_2$ )         | 0,852  | 0,678 | 1,5144 | 0,2494 |
| Углекислый газ ( $\text{CO}_2$ ) | 1,43   | 0,82  |        |        |

Для расчета вязкости индивидуальных газов и газовых смесей успешно применяется следующее выражение:

$$\mu_{P,T} = \mu_T + a \left( \frac{P_T}{T} \right)^n \quad (18)$$

где  $a$  и  $n$  – постоянные для каждого газа (для  $\text{H}_2$   $a=73$  и  $n=1,12$ , для  $\text{CO}_2$   $a=930$  и  $n=1,117$ ),  $P_T$  – так называемое термическое давление, которое обусловлено тепловым движением молекул и в количественном отношении представляет собой импульс, получаемый единицей площади стенки внутри газа в одну секунду от ударяющихся об эту стенку молекул. На основании

экспериментальных данных величина  $a$  для газовых смесей может быть приближенно вычислена следующим образом:

$$a_{\text{H}_2\text{-CO}_2} = a_{\text{H}_2} X_{\text{H}_2}^2 + \frac{2}{3} (a_{\text{H}_2} + a_{\text{CO}_2}) X_{\text{H}_2} X_{\text{CO}_2} + a_{\text{CO}_2} X_{\text{CO}_2}^2 \quad (19)$$

Величина  $n$  для смеси вычисляется по следующему уравнению:

$$n_{\text{H}_2\text{-CO}_2} = X_{\text{H}_2} n_{\text{H}_2} + X_{\text{CO}_2} n_{\text{CO}_2} \quad (20)$$

Термическое давление определяется термодинамическим уравнением:

$$P_T = T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right) \quad (21)$$

Так как  $-\left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_\vartheta = \frac{\left( \frac{\partial \vartheta}{\partial T} \right)_P}{\left( \frac{\partial \vartheta}{\partial P} \right)_T}$ , то

$$P_T = -T \frac{\left( \frac{\partial \vartheta}{\partial T} \right)_P}{\left( \frac{\partial \vartheta}{\partial P} \right)_T} \quad (22)$$

Для уравнения Пенга-Робинсона при дифференцировании его по температуре при  $\vartheta = \text{const}$  имеем:

$$\left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_\vartheta = \frac{R}{V_m - b(T)} \quad (23)$$

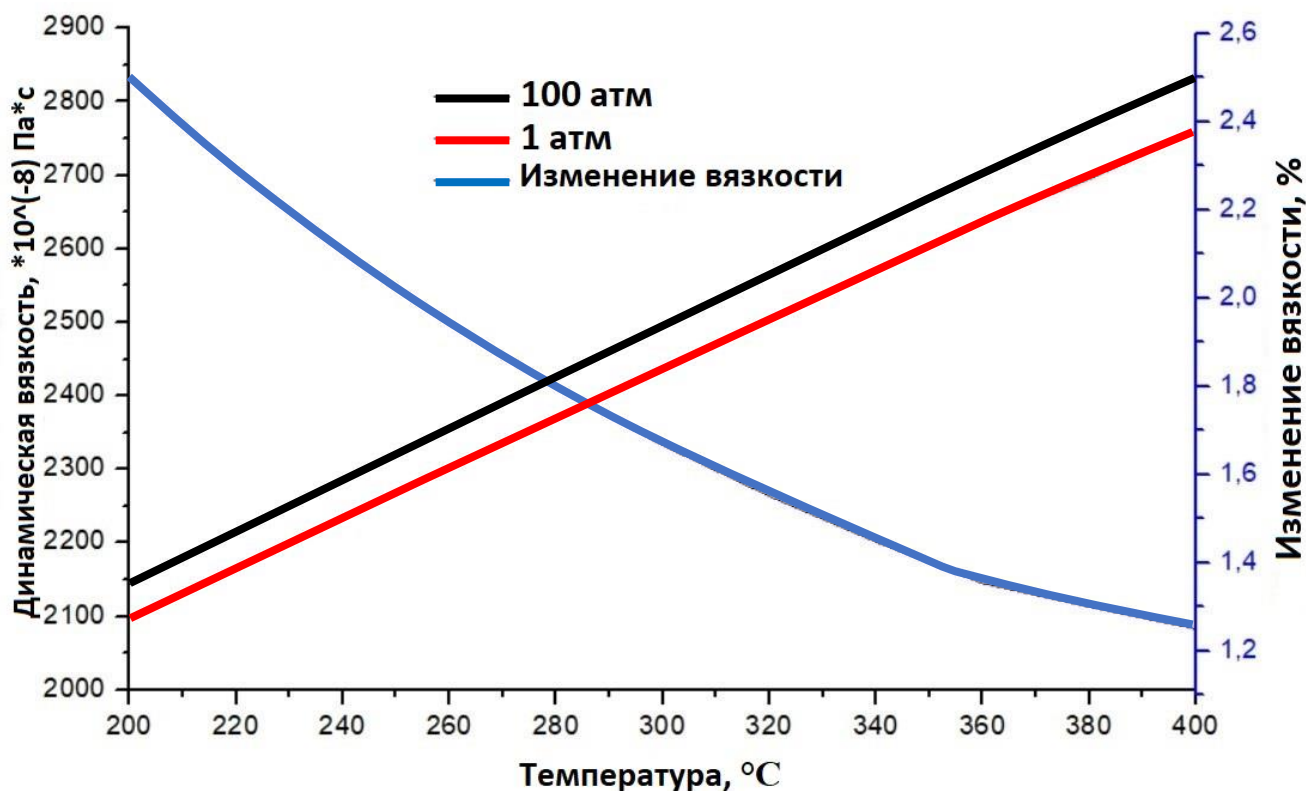
Таким образом,

$$P_T = T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_\vartheta = \frac{RT}{V_m - b(T)} = P + \frac{a(T)}{V_m^2 + 2V_m b(T) - b^2} \quad (24)$$

На рисунке 2.4 представлены результаты расчета вязкости смеси  $\text{H}_2:\text{CO}_2=2:1$  при атмосферном давлении и давлении 100 атм в рабочей области температур 200-400°C. Изменение вязкости при 100 атм по сравнению с атмосферным давлением рассчитывали следующим образом:

$$\Delta\mu = 100\% * \left( \frac{\mu_{100 \text{ атм}}}{\mu_{1 \text{ атм}}} \right) \quad (25)$$

Видно, что при увеличении давления в 100 раз вязкость смеси  $\text{H}_2\text{-CO}_2$  изменяется лишь на величину около 2%. Значительное увеличение вязкости (более 10%) относительно вязкости при атмосферном давлении для этой смеси наблюдается лишь при давлениях свыше 500 атм. Это



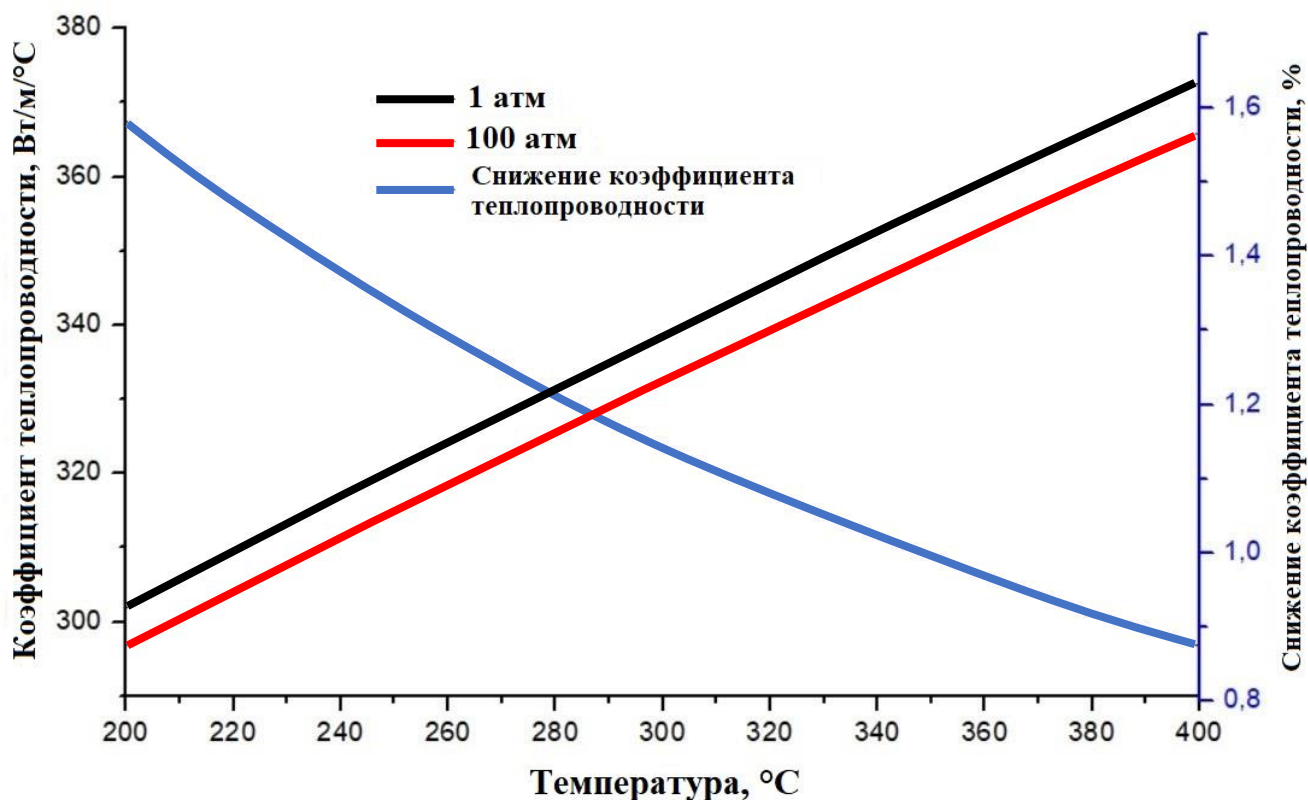
**Рисунок 2.4.** Результаты расчета вязкости смеси  $\text{H}_2:\text{CO}_2=2:1$  при атмосферном давлении и давлении 100 атм.

говорит, о том, что в диапазоне рабочих давлений и температур вязкость сверхкритической смеси остается примерно такой же, как при атмосферном давлении. Это дает возможность сохранить высокую скорость диффузии компонентов при проведении процесса в сверхкритических условиях под высоким давлением.

Для расчета коэффициента теплопроводности газов и газовых смесей при атмосферном и повышенном давлении применяются аналогичные выражения, что и для расчета вязкости. Результаты расчета коэффициента теплопроводности смеси  $\text{H}_2:\text{CO}_2=2:1$  представлены на рисунке 2.5. Снижение коэффициента теплопроводности при увеличении давления от атмосферного до 100 атм рассчитывали по следующему выражению:

$$\Delta\alpha = 100\% * \left(1 - \frac{\alpha_{100 \text{ атм}}}{\alpha_{1 \text{ атм}}}\right) \quad (26)$$

Видно, что в случае повышения давления до 100 атм коэффициент теплопроводности, как и значение вязкости, изменяется очень слабо и остается на уровне значения при атмосферном давлении.



**Рисунок 2.5.** Результаты расчета значения коэффициента теплопроводности смеси H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub>=2:1 при атмосферном давлении и давлении 100 атм.

В соответствии с полученными расчетами, можно утверждать, что в экспериментах при температурах и давлениях, выше критических, смесь H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub> хоть и находится в области сверхкритического флюида на фазовой диаграмме, но по своим свойства очень похожа на газ. То есть влиянием давления на коэффициенты вязкости и теплопроводности можно пренебречь. Однако при проведении экспериментов необходимо учитывать влияние давления на плотность для поддержания одинаковых гидродинамических и тепловых режимов в слое катализатора.

В случае проведения реакций в газовой фазе на гетерогенных катализаторах наиболее удобным для решения большинства задач является прямой реактор с неподвижным слоем катализатора. Высота слоя катализатора составляет от 3 до 6 диаметров реактора. Это обеспечивает равномерность прохождения потока с одинаковой скоростью по всему объему катализатора. Диаметр реактора выбирается исходя из размера зерна катализатора, он должен быть хотя бы в 10 раз больше среднего диаметра зерна катализатора. Для проведения эксперимента в условиях низкой конверсии в газовой фазе оптимальным является реактор внутренним диаметром 4 мм, в котором может быть исследована фракция катализатора 0,25-0,5 мм. Загрузка катализатора при этом составляет около 150-300 мг (при постоянном объеме 0,15-0,3 см<sup>3</sup>). Для проведения эксперимента в сверхкритических условиях оптимальным является

реактор внутренним диаметром 2 мм, в котором может быть исследована фракция катализатора <0,1 мм или 0,1-0,14 мм. Загрузка катализатора при этом составляет около 1-3 мг. В случае гидрирования  $\text{CO}_2$  в качестве побочного продукта в реакционной зоне образуется вода, которая может блокировать некоторые активные центры катализатора. Для предотвращения этого явления навеску катализатора разбавляли кварцем той же фракции в объемном соотношении кварц:образец=2:1.

Оптимальной объемной скоростью для исследования реакции гидрирования  $\text{CO}_2$  на гетерогенных катализаторах можно принять максимальную, при которой процесс еще не начал переходить из кинетической в диффузионную область. При этом слишком низкая объемная скорость дает высокую степень конверсии исходных компонентов, что приводит к значительной ошибке при определении скорости реакции. Определение области протекания реакции проводили изменением скорости потока или размера зерна катализатора. При протекании процесса в кинетической области эти действия не приводят к изменению скорости реакции.

В процессе реакции гидрирования  $\text{CO}_2$  на железосодержащих катализаторах основными целевыми продуктами являются, как правило, углеводороды. Для наибольшего выхода углеводородов в этой реакции, как правило, используют смесь состава  $\text{H}_2:\text{CO}_2=2:1$ .<sup>2.7</sup> При увеличении доли водорода в исходной смеси значительно увеличивается доля метана в продуктах, а при снижении доли водорода в исходной смеси доля углеводородов в продуктах уменьшается, в то время как селективность образования  $\text{CO}$  резко возрастает.

Из предварительных экспериментов и литературных данных известно, что при температурах ниже  $200^\circ\text{C}$  реакция гидрирования  $\text{CO}_2$  в газовой фазе практически не идет, а выше  $300^\circ\text{C}$  начинается термическая активация  $\text{CO}_2$ , при которой реакция может происходить в объеме реагентов без катализатора. Исходя из этого, логично определить температурный диапазон проведения процесса гидрирования  $\text{CO}_2$  в газовой фазе и в сверхкритических условиях от  $200^\circ\text{C}$  до  $350^\circ\text{C}$ . Для скрининговых экспериментов может быть достаточно исследования каталитической активности образца при атмосферном давлении и температуре  $280^\circ\text{C}$ . При более низкой температуре проведения процесса может быть низкая скорость реакции, что может вносить значительную погрешность в результаты эксперимента. Выбранные режимы проведения экспериментов представлены в таблице 2.3. Скорость каталитической реакции возможно измерить только в условиях высокой объемной скорости в кинетической области протекания реакции при минимальной конверсии исходных компонентов. Наиболее подробную информацию о направлениях протекания реакции можно получить при проведении глубокой конверсии, когда селективность образования продуктов практически не зависит от времени

контакта реагентов с катализаторов. В таблице 2.3 представлены характеристики выбранных режимов.

Для определения области протекания реакции и определения влияния диффузионных процессов на протекание реакции гидрирования  $\text{CO}_2$  использовали катализатор №4 состава 5%Fe/ZrO<sub>2</sub>(La). Для определения отсутствия диффузионных эффектов, вызванных протеканием реакции во внутридиффузионной области, использовали фракции катализатора 5%Fe/ZrO<sub>2</sub>(La) 0-0,1 мм, 0,1-0,14 мм, 0,14-0,2 мм, 0,2-0,25 мм, 0,25-0,315 мм, 0,315-0,355 мм, 0,355-0,4 мм, 0,4-0,5 мм при объемной скорости 40000 ч<sup>-1</sup>. Для определения отсутствия диффузионных ограничений, вызванных протеканием реакции во внешнедиффузионной области, использовали фракцию катализатора 5%Fe/ZrO<sub>2</sub>(La) 0,4-0,5 мм для проведения процесса гидрирования  $\text{CO}_2$  в диапазоне объемных скоростей 40000-150000 ч<sup>-1</sup>. Эксперименты проводили при температуре 340°C, приближенной к верхней максимальной температуре остальных экспериментов, и при атмосферном давлении.

Для определения активности катализатора целесообразно использовать скорость протекания реакции, так как конверсия исходных компонентов может чрезвычайно сильно зависеть от селективности протекания процесса.

Удельную скорость реакции рассчитывали, как:

$$r = \frac{(n(\text{CO}_2)_{\text{исх}} - n(\text{CO}_2)_{\text{кон}})}{m_{\text{кат}}} \quad (27)$$

где  $n(\text{CO}_2)_{\text{исх}}$  - мольный поток (моль/час)  $\text{CO}_2$  на входе в реактор,  $n(\text{CO}_2)_{\text{кон}}$  - мольный поток (моль/час)  $\text{CO}_2$  после реактора,  $m_{\text{кат}}$  - масса (кг) катализатора.

Для расчета кажущейся энергии активации реакции на катализаторе строили зависимость скорости реакции от температуры в координатах уравнения Аррениуса  $\ln(r) - 1000/T$ , аппроксимировали полученную зависимость прямой и значение тангенса угла этой прямой, умноженное на универсальную газовую постоянную R, принимали равным наблюдаемой энергии активации  $E_a$ .

Конверсия углекислого газа рассчитывается как:

$$K_{\text{CO}_2} = 100\% \frac{(G_{\text{нач}} X_{\text{CO}_2}^0 - G_{\text{кон}} X_{\text{CO}_2})}{G_{\text{нач}} X_{\text{CO}_2}^0} \quad (28)$$

Таблица 2.3. Выбранные режимы проведения каталитических исследований.

| 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.) |
|-------------------|-------------------------|---------------|--------------------------|----------------------|--|---|---|--------------------------------------|---------------------------------------|
| Скрининг          | 280                     | 1             | 0,25-0,5                 | 4                    | 0,15   | ≈ 40000                                   | 2   | 66,7                                 | 33,3                                  |
| 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                                  |

где  $G_{\text{нач}}$  – поток смеси (л/час) до входа в реактор,  $G_{\text{кон}}$  – поток смеси (л/час) продуктов после реактора,  $X_{\text{CO}_2}^0$  – доля  $\text{CO}_2$  в начальном потоке до проведения процесса,  $X_{\text{CO}_2}$  – доля  $\text{CO}_2$  в потоке продуктов после проведения процесса.

Селективность образования продуктов, без учета образующейся воды, рассчитывается как:

$$S_i = \frac{Y_i}{\sum Y_i} \quad (29)$$

где  $Y_i$  – доля  $i$ -го продукта реакции в конечном потоке после проведения процесса. При этом

$$S_{\text{CO}} + S_{\text{HC}} = 100\% \quad (30)$$

где  $S_{\text{CO}}$  – селективность образования  $\text{CO}$ ,  $S_{\text{HC}}$  – селективность образования углеводородов  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{10}$ .

Соотношение олефины/углеводороды  $\text{C}_{2+}$  рассчитывали следующим образом:

$$\text{O}/\text{C}_{2+} = S_{\text{олефины}}/S_{\text{C}_{2+}} \quad (31)$$

где  $S_{\text{олефины}}$  – селективность образования олефинов,  $S_{\text{C}_{2+}}$  – селективность образования углеводородов  $\text{C}_{2+}$

Вероятность роста цепи  $\alpha$  рассчитывали по распределению Андерсена-Шульца-Флори:

$$P(n) = n \alpha^{n-1} (1-\alpha)^2 \quad (32)$$

где  $P(n)$  —доля углеводорода с углеродным номером  $n$ ,  $\alpha = k_1/(k_1+k_2)$ ,  $k_1$ ,  $k_2$  — константы скорости роста и обрыва цепи, соответственно. Для этого строили зависимость  $\ln(P(n)/n)$ - $n$ , аппроксимировали полученную зависимость прямой и значение тангенса угла наклона этой прямой к оси абсцисс принимали за значение вероятности роста цепи  $\alpha$ .



### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

#### 3.1. Исследование влияние состава и метода синтеза на свойства непромотированных нанесенных железосодержащих катализаторов гидрирования $\text{CO}_2$

##### 3.1.1. Исследование влияния носителя на свойства железосодержащих катализаторов гидрирования $\text{CO}_2$

Для обеспечения высокой активности и стабильности работы катализатора к носителю катализатора предъявляется ряд требований. В первую очередь, это обеспечение высокой поверхности для протекания реакции, термической стабильности катализатора и отсутствия сильного взаимодействия активный металл – носитель. Поэтому в работе был исследован широкий спектр коммерческих и синтезированных носителей различной природы и состава. Характеристики использованных носителей представлены в приложении 1. В каталитических экспериментах была использована фракция носителя 0,25-0,5 мм.

Особый интерес представляли катализаторы с носителями на основе оксида циркония и церия. Оксид циркония обеспечивает не только достаточно большую площадь поверхности катализатора для протекания реакции, но и имеет координационно-ненасыщенные центры, которые могут быть дополнительными центрами адсорбции и активации молекулы  $\text{CO}_2$ . Оксид церия благодаря легкому переходу между состояниями  $\text{Ce}^{+4}$  и  $\text{Ce}^{+3}$  обладает свойством генерировать кислородные вакансии в своей кристаллической решетке. Эти кислородные вакансии также могут способствовать адсорбции и активации молекулы  $\text{CO}_2$ . Силикагель, как правило, считается достаточно инертным носителем, обеспечивающим высокую поверхность. Его часто используют, когда стараются минимизировать влияние носителя на каталитическую реакцию. Оксид магния и оксид цинка являются основными носителями, которые могут способствовать адсорбции кислых молекул в том числе  $\text{CO}_2$ .

Результаты каталитических исследований представлены в таблице 3.1. Эксперименты проводили в режиме скрининга при 280 °С, атмосферном давлении и объемной скорости 40000 ч<sup>-1</sup>. Из полученных результатов видно, что основными продуктами реакции являются СО и легкие углеводороды. Образцы на основе  $\text{MgO}$ ,  $\text{ZrO}_2(\text{W})$ ,  $\text{ZrO}_2(\text{Ti})$  и  $\text{C}_{\text{акт}}$  показывают наиболее высокую селективность образования метана. Вклад в активность катализатора на основе  $\text{C}_{\text{акт}}$  может вносить процесс окисления активированного угля углекислым газом при повышенных температурах с образованием СО и его последующим гидрированием в метан, а также прямого

**Таблица 3.1.** Результаты исследований образцов катализаторов, содержащих 5% масс железа на различных пористых носителях.

| №         | Катализатор  | Селективность, % |             | Соотношение селективности |                          | Скорость реакции, моль $\text{CO}_2 \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{кг}_{\text{кат}}^{-1}$ |
|-----------|--|------------------|-------------|---------------------------|--------------------------|--|
|           |  | CO               | HC          | $\text{C}_{2+}/\text{HC}$ | $\text{O}/\text{C}_{2+}$ |  |
| 1         | 5% Fe/TiO <sub>2</sub>   | 95,58            | 4,42        | 0,00                      | -                        | 0,19   |
| 2         | 5% Fe/ZrO <sub>2</sub> (Ti)                                    | 86,08            | 13,92       | 0,01                      | 0,00                     | 0,20   |
| 3         | 5% Fe/t-ZrO <sub>2</sub> (Si)                                  | 94,29            | 5,71        | 0,03                      | 0,48                     | 1,25   |
| <b>4</b>  | <b>5% Fe/ZrO<sub>2</sub>(La)</b>                               | <b>94,61</b>     | 5,39        | <b>0,10</b>               | <b>0,09</b>              | <b>7,97</b>  |
| 5         | 5% Fe/ZrO <sub>2</sub> (Y)                                     | 93,63            | 6,37        | 0,01                      | 0,65                     | 1,76   |
| 6         | 5% Fe/ZrO <sub>2</sub> (W)                                     | 87,22            | 12,78       | 0,07                      | 0,00                     | 0,10   |
| 7         | 5% Fe/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                           | 98,45            | 1,55        | 0,00                      | -                        | 1,34   |
| <b>8</b>  | <b>5% Fe/ZnO</b>   | <b>94,78</b>     | <b>5,22</b> | <b>0,16</b>               | <b>0,18</b>              | <b>6,68</b>  |
| 9         | 5% Fe/MgO  | 77,33            | 22,67       | 0,08                      | 0,00                     | 0,05   |
| 10        | 5% Fe/SiO <sub>2</sub>   | 90,86            | 9,14        | 0,12                      | 0,04                     | 0,42   |
| 11        | 5% Fe/C <sub>акт</sub>   | 75,33            | 24,67       | 0,12                      | 0,00                     | 0,18   |
| 12        | 5% Fe/ZrO <sub>2</sub> (t)                                     | 89,63            | 10,37       | 0,02                      | 0,31                     | 1,82   |
| 13        | 5% Fe/Zr <sub>0,95</sub> Ce <sub>0,05</sub> O <sub>2</sub> (t) | 88,27            | 11,73       | 0,08                      | 0,14                     | 3,59   |
| 14        | 5% Fe/Zr <sub>0,5</sub> Ce <sub>0,5</sub> O <sub>2</sub> (t)   | 90,55            | 9,45        | 0,06                      | 0,23                     | 3,76   |
| <b>15</b> | <b>5% Fe/CeO<sub>2</sub>(t)</b>                                | <b>90,36</b>     | <b>9,64</b> | <b>0,09</b>               | <b>0,23</b>              | <b>5,37</b>  |
| 16        | 5% Fe/ZrO <sub>2</sub>   | 94,19            | 5,81        | 0,08                      | 0,34                     | 0,91   |
| 17        | 5% Fe/Zr <sub>0,95</sub> Ce <sub>0,05</sub> O <sub>2</sub>     | 94,44            | 5,56        | 0,09                      | 0,43                     | 1,04   |

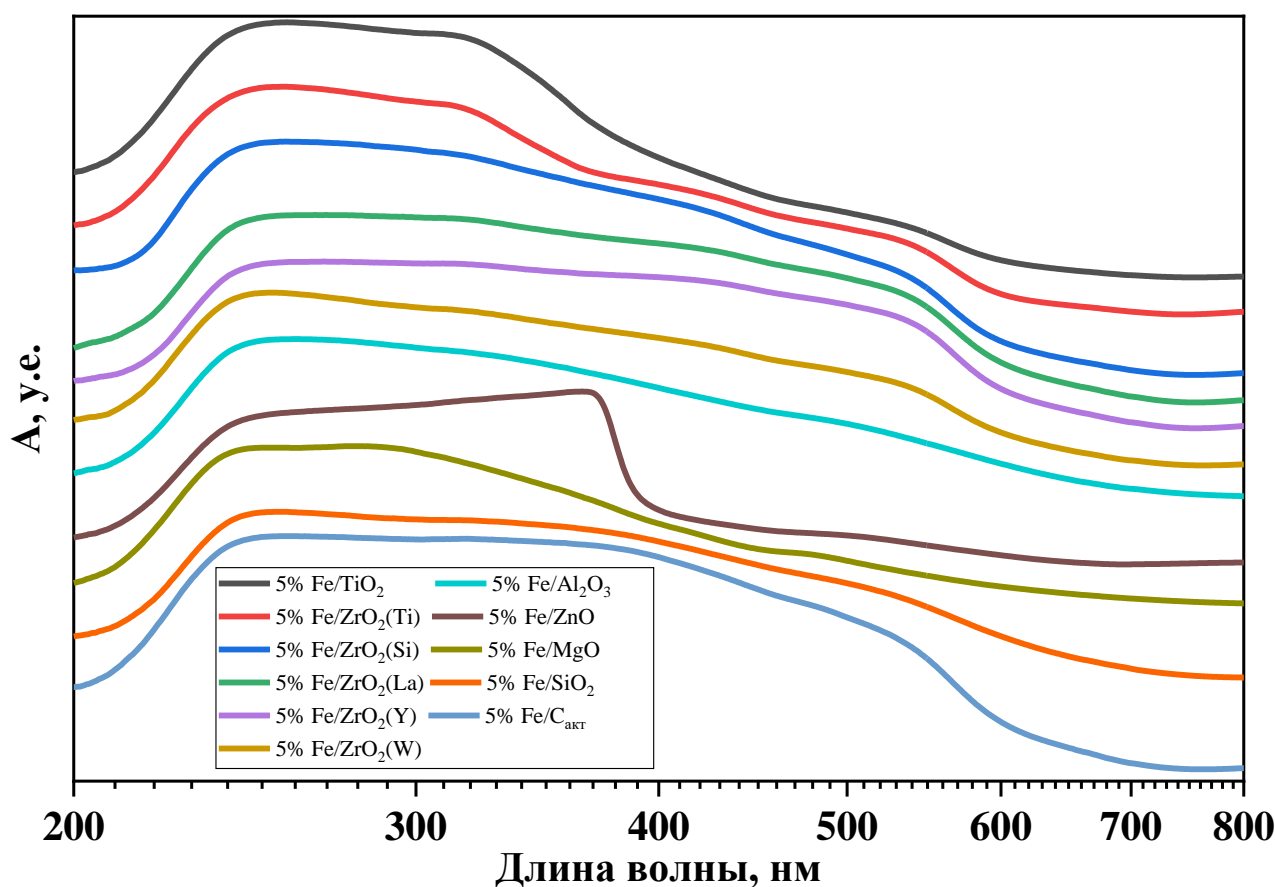
гидрирования углерода носителя. Образование наибольшего количества углеводородов  $\text{C}_{2+}$  наблюдается на образцах, приготовленных на носителях ZnO, ZrO<sub>2</sub>(La), SiO<sub>2</sub> и C<sub>акт</sub>.

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. Судя по данным, опубликованным в научной литературе, это объясняется наличием основных центров и кислородных дефектов в кристаллической решетке носителя. Эти центры облегчают адсорбцию CO<sub>2</sub> и стимулируют активацию этих молекул. Кроме того, способность оксида лантана легко образовывать карбонаты при взаимодействии с углекислым газом может еще больше увеличивать адсорбцию CO<sub>2</sub> на поверхности носителя, тем самым значительно увеличивая скорость протекания реакции. Помимо этого, ZrO<sub>2</sub> может являться катализатором синтеза метанола, который в некоторых случаях является интермедиатом при образовании углеводородов в процессе гидрирования CO<sub>2</sub>.

Негативным фактором использования оксида цинка как носителя для катализатора является его низкая механическая прочность. Поэтому для дальнейшего исследования процесса гидрирования  $\text{CO}_2$  на железосодержащих катализаторах был выбран носитель на основе оксида циркония, промотированного лантаном.

На рисунке 3.1 представлены спектры поглощения образцов в видимой области спектра в диапазоне длин волн от 200 нм до 800 нм. На спектрах имеются полосы, отвечающие различным формам поверхностного железа. Из полученных данных видно, что на поверхности различных носителей формируются различные фазы соединений железа. Наблюдаемые полосы поглощения в спектрах исследованных катализаторов относятся к различным электронным переходам из основного состояния в возбуждённое состояние в структуре кристаллических решеток соединений железа.<sup>246</sup>

Полосы поглощения при длинах волн около 250 нм или 270 нм отвечают переносу заряда с несвязывающей валентной орбитали  $\text{O}(2p)$  на орбиталь кристаллического поля  $\text{Fe}(3d)$  атомов железа в октаэдрической координации в различных соединениях железа. Полоса поглощения при



**Рисунок 3.1.** УФ-ВИД спектры диффузного отражения образцов нанесенных катализаторов состава 5%Fe/носитель на различных коммерческих носителях.

310-320 нм соответствует d-d переходу  ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$ . Широкая полоса при длине волны 420-430 нм отвечает d-d переходу  ${}^6A_1 \rightarrow {}^4E^4A_1$ . Полоса поглощения при 480-490 нм относится к двойному переходу  $2({}^6A_1) \rightarrow 2({}^4T_1)$ .<sup>246</sup>

Стоит отметить, что в случае образцов с носителями на основе оксидов циркония и титана при длине волны 410 нм находится еще одна полоса поглощения, отвечающая за d-d переход  ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_2$  в структуре гематита, а полоса, относящаяся к двойному переходу  $2({}^6A_1) \rightarrow 2({}^4T_1)$ , сильно растянута в ИК область с максимумом при длине волны 520 нм, что также указывает на образование гематита на поверхности этих носителей.<sup>246</sup> Кроме того, интенсивность линий поглощения этих образцов при длинах волн больше 320 нм значительно выше, чем для других образцов, особенно для образцов на основе оксида циркония, по сравнению с интенсивностью линий поглощения при длинах волн менее 320 нм. Это может говорить о том, что на этих носителях наблюдается наиболее слабое взаимодействие металл-носитель и, как следствие, образуются более крупные кристаллиты оксидов железа. Сдвиг полосы поглощения от 270 нм до 280 нм, а также наличие полосы поглощения при 365 нм, отвечающей d-d переходу  ${}^6A_1 \rightarrow {}^4E^4A_1(4G)$ , в спектре образца на оксиде магния может быть объяснен образованием большого количества гидроксидов железа на поверхности этого образца за счет сильной основности носителя.

Значительная интенсивность линий поглощения при длинах волн более 320 нм в спектре образца с углеродным носителем  $S_{\text{акт}}$ , а также наличие слабой полосы около 660 нм может быть объяснено тем, что в процессе прокаливания при повышенных температурах часть углеродного носителя может вступать в окислительно-восстановительную реакцию с соединениями железа. При этом углерод может окисляться до оксидов углерода, а железо в значительной степени восстанавливаться. Это может приводить, к образованию оксидов  $Fe^{2+}$ , за счет чего и проявляется слабое поглощение при длине волны около 660 нм. Однако, наличие полос, относящихся к соединениям  $Fe^{3+}$ , указывает на то, что не все железо восстанавливается до состояния  $Fe^{2+}$ , что указывает на формирование в составе этого катализатора оксида железа – магнетита.

Специфичный вид спектра образца на оксиде цинка с интенсивной линией поглощения с максимумом при 370 нм с широким плечом в сторону коротких длин волн, видимо, связан с образованием цинкатов железа на поверхности катализатора.

Полученные результаты указывают на то, что на поверхности катализаторов формируется смесь оксидов и поверхностных гидроксидов железа различной модификации.

Использование ЦТАБ в качестве темплата во время синтеза Ce-ZrO<sub>2</sub> носителей способствует получению образцов с более развитой поверхностью, что позволяет значительно увеличить каталитическую активность катализатора. Поверхность чистого оксида циркония, полученного осаждением аммиаком и прокаленного при температуре 550°C, составляет 46 м<sup>2</sup>/г, а поверхность «темplatного» оксида циркония, прокаленного при той же температуре, составляет 76 м<sup>2</sup>/г. В случае носителя состава Zr<sub>0.95</sub>Ce<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub> поверхность образца, полученного осаждением аммиаком без ЦТАБ, составляет 50 м<sup>2</sup>/г, а темplatного образца - 78 м<sup>2</sup>/г. Добавка церия в состав носителя в случае «темplatных» Ce-ZrO<sub>2</sub> образцов не приводит к значительному изменению площади поверхности в смешанных системах состава Zr<sub>0.95</sub>Ce<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub> и Zr<sub>0.5</sub>Ce<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>, однако, введение даже незначительного количества церия в оксид циркония приводит к значительному увеличению скорости реакции гидрирования CO<sub>2</sub>.

### **3.1.2. Исследование влияния природы исходного соединения железа, используемого в процессе синтеза образцов, на свойства катализаторов гидрирования CO<sub>2</sub>**

Существенное влияние на каталитическую активность оказывает выбор исходного соединения железа и комплексообразователя для приготовления катализатора. Эксперименты проводили в режиме скрининга при 280°C, атмосферном давлении и объемной скорости 40000 ч<sup>-1</sup>. Результаты каталитических испытаний образцов катализаторов на основе железа представлены в таблице 3.2. Наиболее интересные результаты показал образец, синтезированный из нитрата железа (III) нонагидрата с добавкой мочевины в качестве комплексообразователя. На этом образце наблюдается образование наибольшего количества легких углеводородов C<sub>2+</sub> и олефинов. В то же время, этот образец показал самую высокую скорость реакции гидрирования CO<sub>2</sub>. Хорошую активность в реакции гидрирования CO<sub>2</sub> и селективность образования легких углеводородов продемонстрировали образцы, синтезированные из нитрата железа (III) нонагидрата, цитрата железа (III), и ацетата железа (II). Увеличение селективности образования углеводородов на образцах, кроме образца, полученного из нитрата железа (III), может быть обусловлено наличием углерода в молекулах промотора. Часть этих молекул может не выгорать полностью в процессе прокалывания катализатора на воздухе при температуре 500°C и впоследствии принимать участие в формировании карбидов железа в процессе реакции, которые являются активной фазой в образовании углеводородов. Образцы, синтезированные из триоксалаатоферрата (III) аммония и нитрата железа нонагидрата (III) с добавкой аминокислоты в качестве комплексообразователя показали крайне низкую активность в исследуемой реакции. Таким образом, для дальнейшего исследования и улучшения каталитических свойств

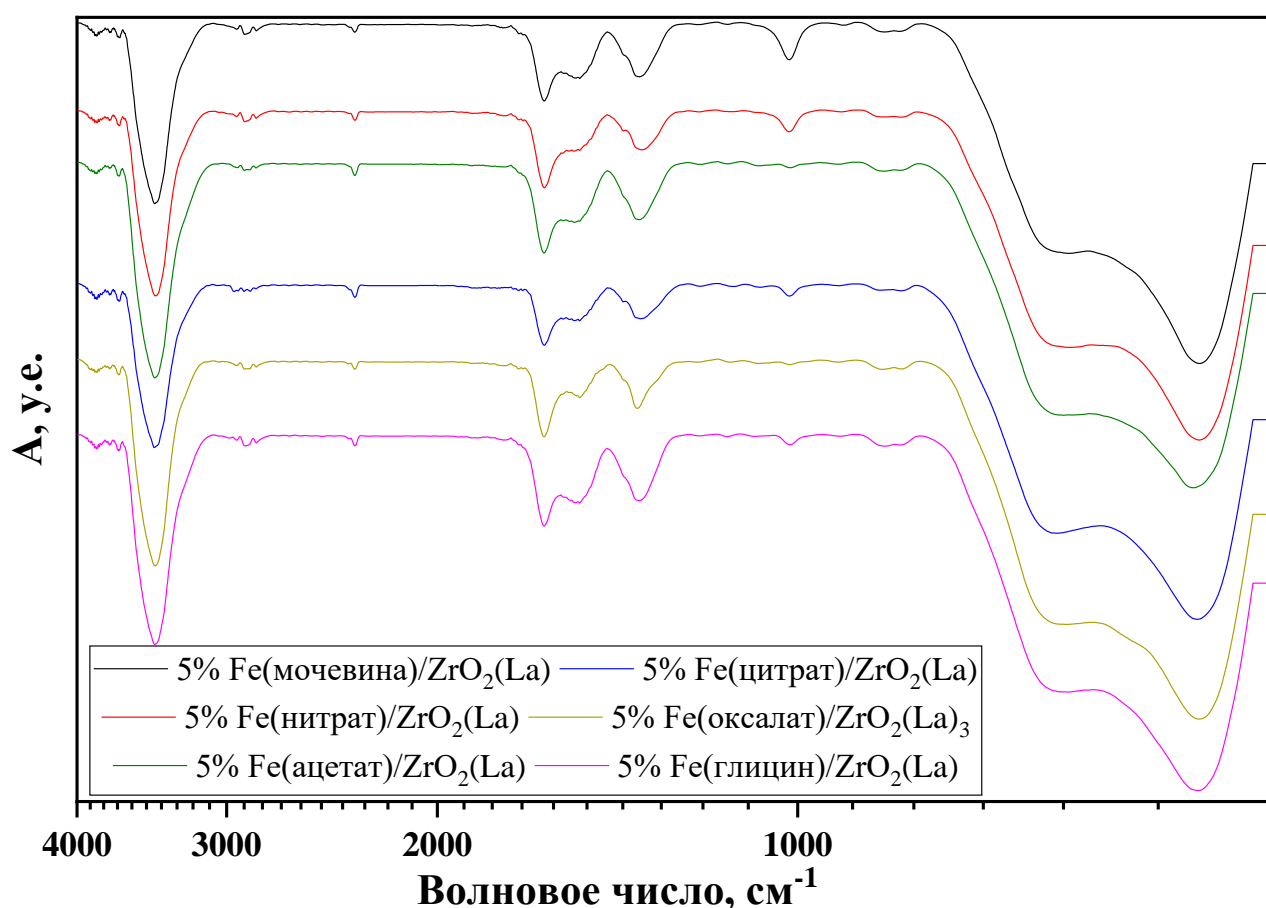
**Таблица 3.2.** Результаты исследований каталитической активности образцов катализаторов 5%Fe/ZrO<sub>2</sub>(La), синтезированных из различных прекурсоров железа или с добавкой комплексообразователя.

| №  | Образец                              | Селективность, % |       | Соотношение селективности |                   | Скорость реакции, моль CO <sub>2</sub> ·ч <sup>-1</sup> ·кг <sub>кат</sub> <sup>-1</sup> |
|----|--------------------------------------|------------------|-------|---------------------------|-------------------|--|
|    |                                      | CO               | HC    | C <sub>2+</sub> /HC       | O/C <sub>2+</sub> |  |
| 4  | 5%Fe(нитрат)/ZrO <sub>2</sub> (La)   | 94,6             | 5,4   | 0,10                      | 0,09              | 7,97   |
| 18 | 5%Fe(цитрат)/ZrO <sub>2</sub> (La)   | 92,33            | 7,67  | 0,03                      | 0,07              | 5,79   |
| 19 | 5%Fe(оксалат)/ZrO <sub>2</sub> (La)  | 96,78            | 3,22  | 0,04                      | 0,24              | 0,91   |
| 20 | 5%Fe(ацетат)/ZrO <sub>2</sub> (La)   | 90,81            | 9,19  | 0,09                      | 0,05              | 6,57   |
| 21 | 5%Fe(мочевина)/ZrO <sub>2</sub> (La) | 89,11            | 10,89 | 0,13                      | 0,12              | 10,16  |
| 22 | 5%Fe(глицин)/ZrO <sub>2</sub> (La)   | 98,14            | 1,86  | 0,04                      | 0,00              | 0,37   |

железосодержащих катализаторов целесообразно проводить синтез образцов из нитрата железа (III) нонагидрата с добавкой мочевины в качестве комплексообразователя. Для чистоты проведения экспериментов и исследования независимого влияния различных факторов на каталитическую активность и селективность катализатора Fe/ZrO<sub>2</sub>(La) в дальнейшем представляется логично проводить синтез образцов катализаторов из нитрата железа (III) нонагидрата без добавки мочевины. Самое высокое соотношение O/П показывает образец синтезированный с использованием триоксалатоферрата(III)аммония. Однако, так как этот образец демонстрирует низкую селективность образования углеводородов, соответственно, количество образующихся олефинов оказывается небольшим.

На рисунке 3.2 представлены ИК-Фурье спектры прокаленных на воздухе образцов катализаторов № 4 и № 18-22. На всех образцах наблюдаются полосы при 1633 см<sup>-1</sup> (C=C) и 1520 см<sup>-1</sup> (C=O связь в анионе COO<sup>-</sup>), которые относятся к остаткам органических веществ. Вероятно, наличие этих полос во всех образцах можно объяснить адсорбцией органических веществ на поверхности катализаторов из воздуха во время прокаливания. Кроме того, полоса при 2345 см<sup>-1</sup> отвечает колебаниям C=C связи, а полоса при 1360 см<sup>-1</sup> соответствует адсорбированным молекулам CO. Полоса при 3438 см<sup>-1</sup> относится к валентным колебаниям объемных OH-групп, полосы при 1015 см<sup>-1</sup> и дуплет 850 см<sup>-1</sup> и 820 см<sup>-1</sup> отвечают валентным колебаниям C-C и деформационным колебаниям C-H связей. Наличие OH-групп указывает на формирование поверхностных гидроксидов железа и циркония. Для всех образцов в диапазоне валентных колебаний Fe-O наблюдается несколько полос: при 710 см<sup>-1</sup>, 660 см<sup>-1</sup>, широкая полоса 620-590 см<sup>-1</sup> с максимумом около 590 см<sup>-1</sup>, 560 см<sup>-1</sup>, 525 см<sup>-1</sup> и 460 см<sup>-1</sup>.<sup>246</sup> На образце, синтезированном

с использованием нитрата железа нонагидрата и мочевины, наблюдаются выраженные полосы при  $560\text{ см}^{-1}$  и  $530\text{ см}^{-1}$ , что говорит о формировании оксидов железа (III) на поверхности катализатора. В образце, синтезированном из нитрата железа (III), интенсивность этих линий снижается, а в образце, синтезированном с использованием цитрата железа (III), снижается еще больше. Сдвиг полосы в область более высоких частот в образце, синтезированном из ацетата железа (II),  $460\text{ см}^{-1} \rightarrow 470\text{ см}^{-1}$  и уширение и сдвиг широкой полосы  $620\text{-}590\text{ см}^{-1} \rightarrow 625\text{-}575\text{ см}^{-1}$  могут быть обусловлены присутствием ионов  $\text{Fe}^{2+}$  в прекурсоре и образованием частично восстановленного оксида железа или небольших количеств магнетита в смеси оксидов железа (III). В образцах, синтезированных из триоксалаатоферрата (III) аммония и смеси нитрата железа (III) и глицина, наблюдается сдвиг и уширение широкой полосы в области  $620\text{-}590\text{ см}^{-1} \rightarrow 625\text{-}575\text{ см}^{-1}$ , однако не наблюдается сдвига  $460\text{ см}^{-1} \rightarrow 470\text{ см}^{-1}$ . Вероятно, это может быть связано с присутствием аминогруппы в составе прекурсора. Тогда уширение и сдвиг полосы  $625\text{-}575\text{ см}^{-1}$  может отвечать взаимодействию Fe-O-Zr. Этот сдвиг может быть обусловлен взаимодействием



**Рисунок 3.2.** ИК-Фурье спектры образцов катализаторов №4, 18-22 синтезированных из различных прекурсоров железа.

поверхностных гидроксидов циркония и аминогруппы при пропитке по реакции  $ZrO(OH)_2 + NH_4OH \rightarrow (NH_3)_2[Zr(OH)_6]$ . Это может приводить к более сильному взаимодействию металл-носитель, за счет чего железо может внедряться в поверхностные слои носителя и оказаться недоступным для протекания реакции.

### 3.1.3. Исследование влияния используемого в синтезе растворителя на свойства железосодержащих катализаторов гидрирования $CO_2$

Результаты исследования нанесенных катализаторов на основе железа состава 5%Fe/ZrO<sub>2</sub>(La), синтезированных методом пропитки носителя по влагоемкости растворами нитрата железа (III) в различных растворителях, представлены в таблице 3.3. Эксперименты проводили в режиме скрининга при 280 °С, атмосферном давлении и объемной скорости 40000 ч<sup>-1</sup>. Из полученных данных видно, что наиболее высокую активность показывает образец, синтезированный с использованием воды в качестве растворителя пропиточного раствора в процессе синтеза. Кроме того, хоть этот образец и показал наиболее низкую селективность в образовании углеводородов, количество C<sub>2+</sub> углеводородов по отношению к общему количеству углеводородов оказалось самым высоким, то есть метан в продуктах составляет меньшую долю по сравнению с другими образцами.

Причиной увеличения селективности образования углеводородов на образцах, синтезированных с использованием спиртов, может быть не полное удаление растворителя в процессе сушки и зауглероживание поверхности катализатора в процессе прокаливания с формированием в условиях реакции из остаточного углерода карбидных фаз, являющихся центрами образования углеводородов.

**Таблица 3.3.** Влияние используемого растворителя для пропиточного раствора соли железа в процессе синтеза катализатора 5%Fe/ZrO<sub>2</sub>(La) на каталитическую активность в реакции гидрирования CO<sub>2</sub>.

| №  | Растворитель                         | Селективность, % |       | Соотношение селективности |                   | Скорость реакции, моль CO <sub>2</sub> ·ч <sup>-1</sup> ·кг <sub>кат</sub> <sup>-1</sup> |
|----|--------------------------------------|------------------|-------|---------------------------|-------------------|--|
|    |                                      | CO               | HC    | C <sub>2+</sub> /HC       | O/C <sub>2+</sub> |  |
| 4  | 5%Fe(вода)/ZrO <sub>2</sub> (La)     | 94,61            | 5,39  | 0,10                      | 0,09              | 7,97   |
| 23 | 5%Fe(метанол)/ZrO <sub>2</sub> (La)  | 90,50            | 9,5   | 0,03                      | 0,15              | 7,04   |
| 24 | 5%Fe(этанол)/ZrO <sub>2</sub> (La)   | 92,25            | 7,75  | 0,06                      | 0,31              | 6,27   |
| 25 | 5%Fe(пропанол)/ZrO <sub>2</sub> (La) | 92,73            | 7,27  | 0,03                      | 0,09              | 4,93   |
| 26 | 5%Fe(бутанол)/ZrO <sub>2</sub> (La)  | 89,67            | 10,33 | 0,09                      | 0,02              | 4,04   |

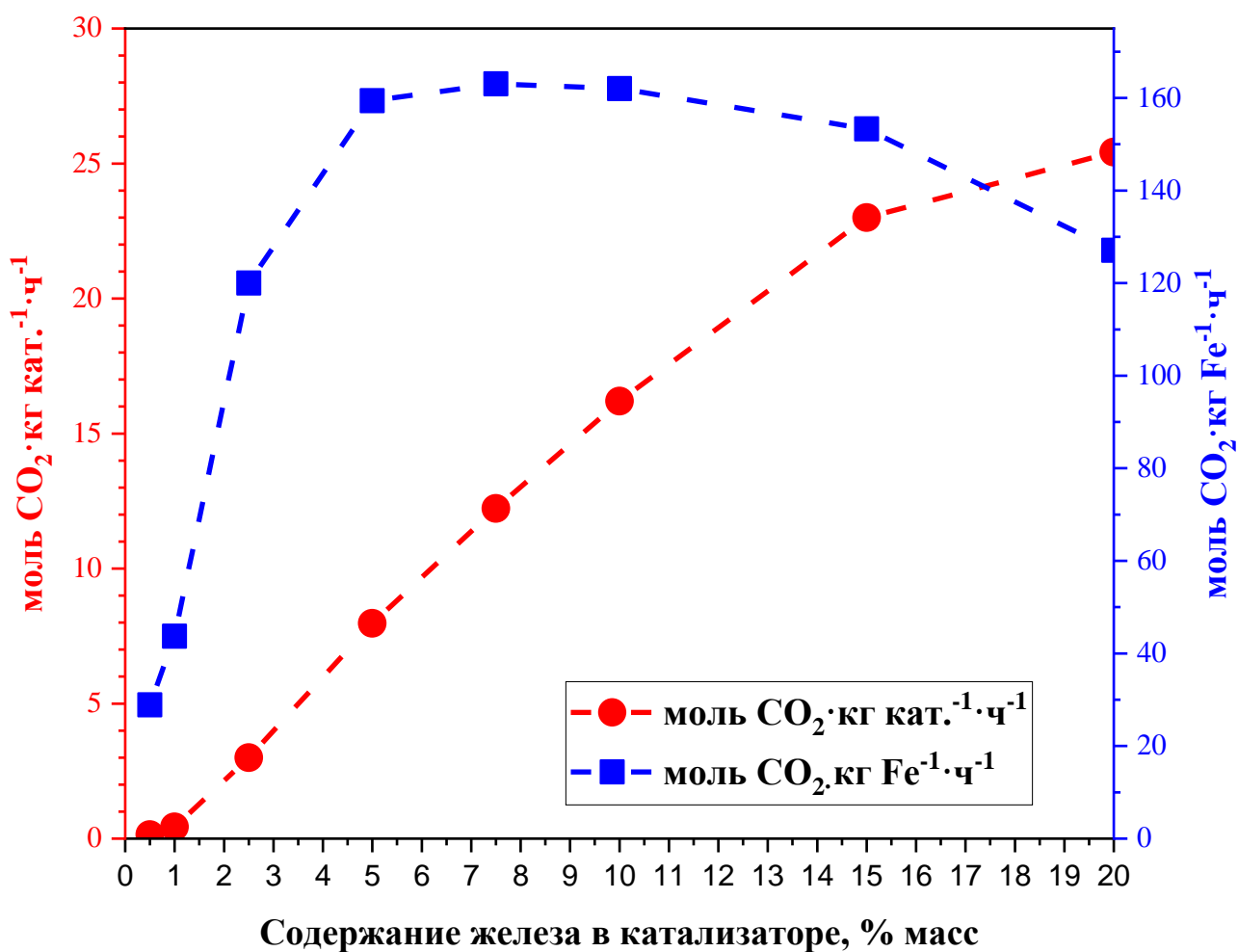


### 3.1.4. Исследование влияния процентного содержания железа на свойства катализаторов реакции гидрирования CO<sub>2</sub>

В таблице 3.4 представлен состав продуктов на катализаторах № 27-33 состава Fe/ZrO<sub>2</sub>(La) с содержанием железа от 0,5% масс. до 20% масс. Эксперименты проводили в режиме скрининга при 280°C, атмосферном давлении и объемной скорости 40000 ч<sup>-1</sup>. С увеличением содержания железа в катализаторе с 0,5% масс. до 20% масс. наблюдается увеличение селективности образования углеводородов. При этом наблюдается увеличение доли образования углеводородов C<sub>2+</sub> и снижение доли метана в составе углеводородов. Так как реакция образования метана является структурно-нечувствительной, а реакция формирования углеводородов C<sub>2+</sub> является структурно-чувствительной, логично предположить, что увеличение доли углеводородов C<sub>2+</sub> связано с тем, что при увеличении содержания железа в катализаторе образуются более крупные кристаллиты соединений железа, на поверхности которых образуются многоатомные центры роста цепи, то есть увеличивается вероятность роста цепи.

**Таблица 3.4.** Состав продуктов процесса гидрирования CO<sub>2</sub> после проведения реакции на катализаторах Fe/ZrO<sub>2</sub>(La) с различным содержанием железа в составе катализатора.

| №  | Образец                       | Селективность, % |       | Соотношение селективности |                   |
|----|-------------------------------|------------------|-------|---------------------------|-------------------|
|    |                               | CO               | HC    | C <sub>2+</sub> /HC       | O/C <sub>2+</sub> |
| 27 | 0,5% Fe/ZrO <sub>2</sub> (La) | 99,38            | 0,62  | 0,00                      | -                 |
| 28 | 1% Fe/ZrO <sub>2</sub> (La)   | 99,45            | 0,55  | 0,00                      | -                 |
| 29 | 2,5% Fe/ZrO <sub>2</sub> (La) | 98,68            | 1,32  | 0,04                      | 0,00              |
| 4  | 5% Fe/ZrO <sub>2</sub> (La)   | 94,61            | 5,39  | 0,10                      | 0,09              |
| 30 | 7,5% Fe/ZrO <sub>2</sub> (La) | 89,76            | 10,24 | 0,15                      | 0,07              |
| 31 | 10% Fe/ZrO <sub>2</sub> (La)  | 87,93            | 12,07 | 0,16                      | 0,05              |
| 32 | 15% Fe/ZrO <sub>2</sub> (La)  | 84,15            | 15,85 | 0,18                      | 0,04              |
| 33 | 20% Fe/ZrO <sub>2</sub> (La)  | 83,41            | 16,59 | 0,23                      | 0,05              |



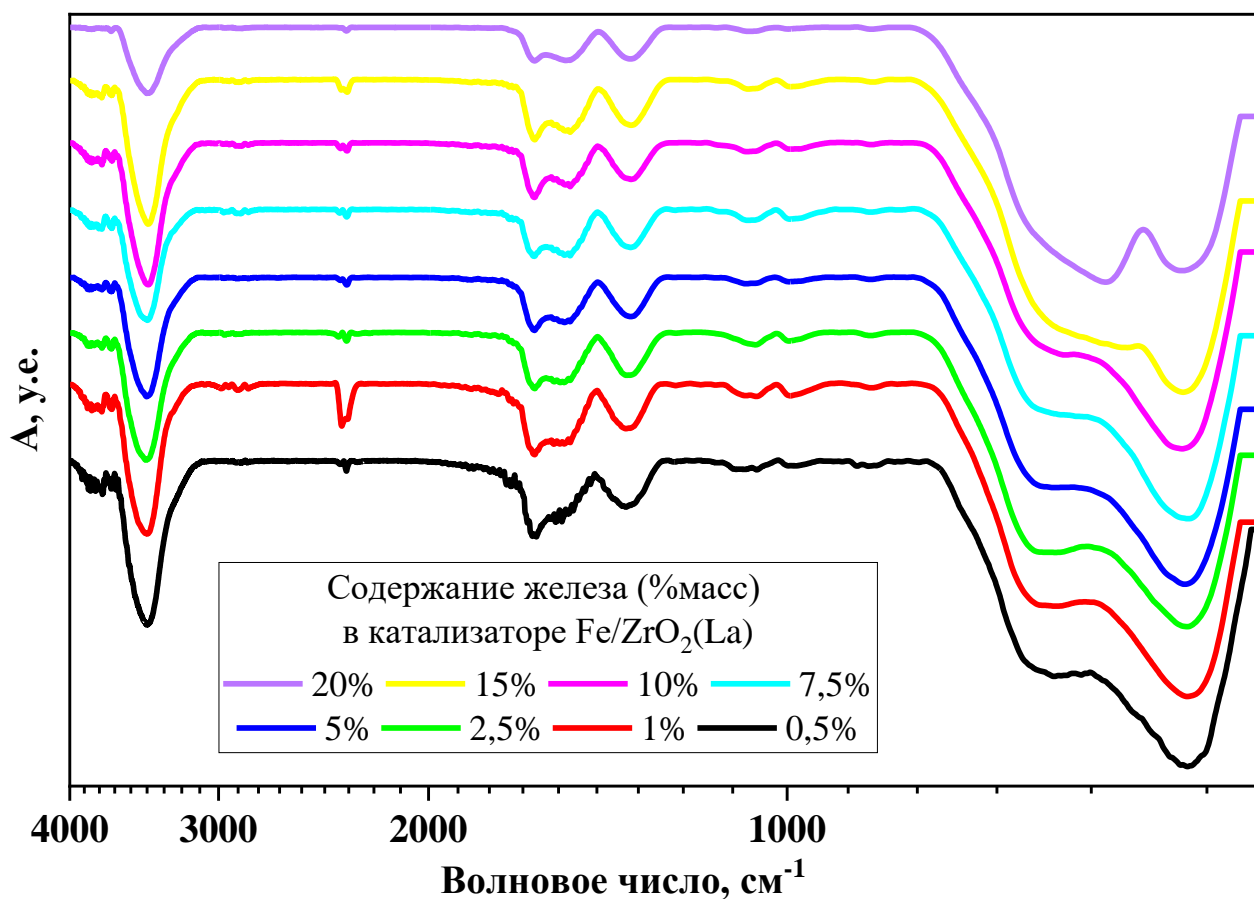
**Рисунок 3.3.** Влияние содержания железа в составе катализатора Fe/ZrO<sub>2</sub>(La) на каталитическую активность в реакции гидрирования CO<sub>2</sub> в пересчете на единицу массы нанесенного железа.

Общая активность гидрирования CO<sub>2</sub> увеличивалась с увеличением содержания железа. Однако, при пересчете скорости реакции на единицу массы нанесенного железа оказывается, что при увеличении содержания железа свыше 10% масс. наблюдается снижение каталитической активности железа. Эта зависимость представлена на рисунке 3.3. При увеличении содержания железа, вероятно, увеличивается средний размер кристаллитов соединений железа на поверхности носителя. При значительном увеличении содержания железа, снижается дисперсность и все большая часть атомов железа становится недоступна для протекания реакции. Судя по всему, это явление демонстрирует размерный эффект, то есть влияние размера кристаллитов нанесенной активной фазы на скорость протекания реакции. Из полученных данных можно сделать вывод, что целесообразно использовать катализаторы с содержанием железа от 5 до 10% масс. железа.

Симбатное увеличение селективности образования углеводородов и концентрации железа в составе катализатора может быть вызвано различной способностью кристаллитов железа к восстановлению. Из литературных данных известно, что в реакции образования углеводородов

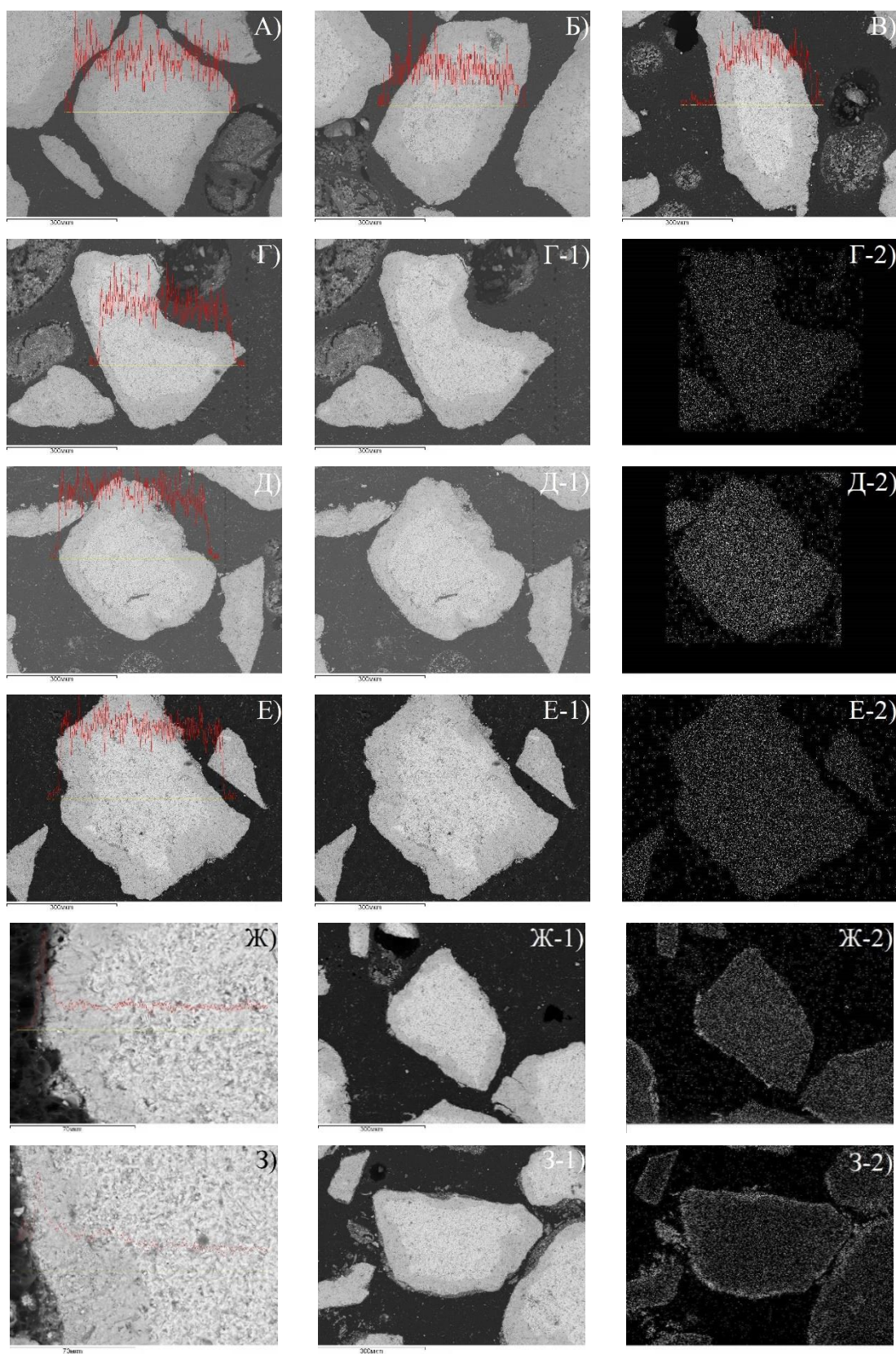
при гидрировании  $\text{CO}_2$  мелкие частицы железа, как и очень крупные, неэффективны. Мелкие частицы слишком сильно стабилизированы носителем, за счет чего они не восстанавливаются до железа с нулевой валентностью, а образование карбидов железа, являющихся активными центрами формирования углеводородов и роста цепи, проходит только через стадию образования металлического железа. Крупные частицы восстанавливаются медленнее, зато они менее стабилизированы носителем и способны к более глубокому восстановлению с образованием металлического железа и, соответственно, к образованию карбидов. Поэтому чем более крупные частицы железа участвуют в процессе катализа, тем более высокая доля углеводородов наблюдается в продуктах реакции. Однако с увеличением размера частицы снижается дисперсность нанесенной фазы и поэтому снижается скорость реакции. Исходя из этого существует некий баланс между скоростью реакции и селективностью образования углеводородов.

На рисунке 3.4 представлены ИК-Фурье спектры образцов катализаторов  $\text{Fe/ZrO}_2(\text{La})$ , содержащих различное количество железа. На всех образцах наблюдаются полосы при  $1633 \text{ см}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{C}$ ) и  $1520 \text{ см}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{O}$  связь в анионе  $\text{COO}^-$ ), которые относятся к остаткам органических веществ. Вероятно, наличие этих полос во всех образцах можно объяснить адсорбцией органических веществ на поверхности катализаторов из воздуха во время прокаливания. Кроме того, полоса при  $2345 \text{ см}^{-1}$  отвечает адсорбированным молекулам  $\text{CO}_2$ , а полоса при  $1360 \text{ см}^{-1}$  отвечает колебаниям  $\text{C}=\text{C}$  связи. Полоса при  $3438 \text{ см}^{-1}$  относится к валентным колебаниям объемных  $\text{OH}$ -групп, полосы при  $1015 \text{ см}^{-1}$  и дуплет  $850 \text{ см}^{-1}$  и  $820 \text{ см}^{-1}$  отвечают валентным колебаниям  $\text{C}-\text{C}$  и деформационным колебаниям  $\text{C}-\text{H}$  связей. Это указывает на формирование поверхностных гидроксидов железа и циркония. Для всех образцов в диапазоне валентных колебаний  $\text{Fe}-\text{O}$  наблюдается несколько полос: при  $710 \text{ см}^{-1}$ ,  $660 \text{ см}^{-1}$ , широкая полоса  $620\text{-}590 \text{ см}^{-1}$  с максимумом около  $590 \text{ см}^{-1}$ ,  $560 \text{ см}^{-1}$ ,  $525 \text{ см}^{-1}$  и  $460 \text{ см}^{-1}$ .<sup>246</sup> С увеличением содержания железа в образце наблюдается постепенный сдвиг полосы  $460 \text{ см}^{-1} \rightarrow 470 \text{ см}^{-1}$  и наблюдается постепенное уширение полосы  $620\text{-}590 \text{ см}^{-1}$  и сдвиг выраженного пика  $535\text{-}540 \text{ нм}$ , отвечающего валентным колебаниям  $\text{Fe}-\text{O}-\text{Fe}$ , при содержании железа более 10% масс. железа. Сдвиги этих полос могут быть объяснены увеличением размера частиц, формированием отдельной массивной фазы гематита и снижением взаимодействия металл-носитель.



**Рисунок 3.4.** ИК-Фурье спектры катализаторов Fe/ZrO<sub>2</sub>(La) с различным содержанием нанесенного железа.

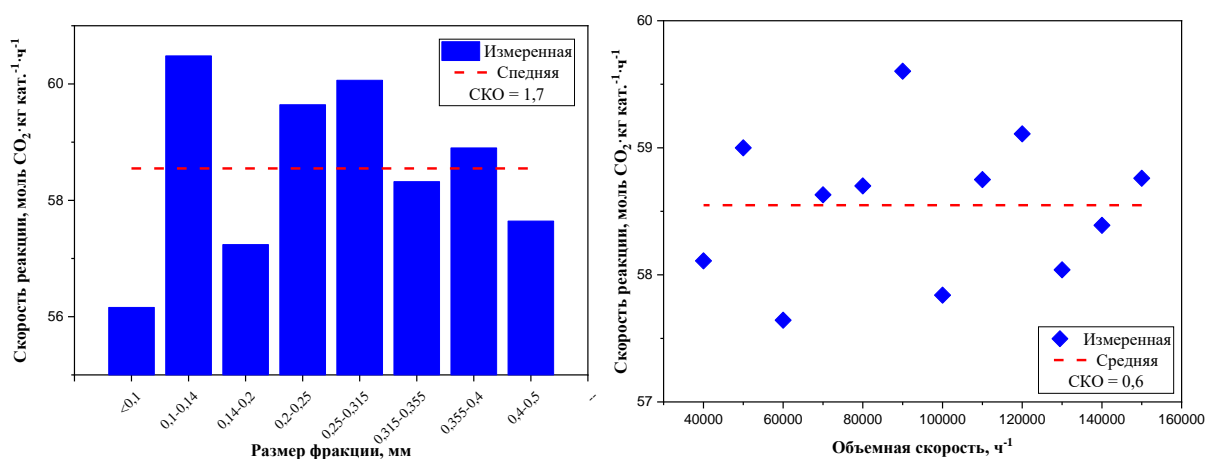
На рисунке 3.5 представлены микрофотографии шлифов зерен катализатора Fe/ZrO<sub>2</sub>(La) с различным содержанием железа. Темную полосу по периметру зерна катализатора можно объяснить натеканием эпоксидной смолы в зерна катализатора в процессе изготовления шлифов. Красной линией изображен профиль концентрации железа вдоль желтой линии по плоскости шлифа катализатора. Видно, что в образцах, содержащих до 10% масс. железа, наблюдается равномерное распределение железа 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.



**Рисунок 3.5.** Фотографии шлифов образцов катализатора Fe/ZrO<sub>2</sub>(La) с различным содержанием железа, полученные на сканирующем электронном микроскопе: А) 0,5% масс., Б) 1% масс., В) 2,5% масс., Г) 5% масс., Д) 7,5% масс., Е) 10% масс., Ж) 15% масс., З) 20% масс.; индекс -1 относится к распределению железа вдоль секущей зерна катализаторов; индекс -2 относится к картам распределения железа на срезе зерна образцов катализаторов.

### 3.1.5. Исследование влияния диффузионных процессов на протекание реакции гидрирования $\text{CO}_2$ на катализаторе $5\%\text{Fe}/\text{ZrO}_2(\text{La})$

Результаты, представленные на рисунке 3.6, демонстрируют, что увеличение размера фракции катализатора с 0-0,1 мм до 0,4-0,5 мм не приводит к изменению измеренной скорости реакции гидрирования  $\text{CO}_2$ . Самое низкое значение скорости реакции, наблюдаемое для фракции катализатора 0-0,1 мм, может быть объяснено появлением значительного гидравлического сопротивления слоя катализатора при использовании столь мелкой фракции. В то же время, увеличение объемной скорости проведения процесса также не приводило к изменению скорости реакции. Селективность образования продуктов реакции во всех экспериментах оставалась постоянной. Исходя из полученных данных, можно сказать, что в выбранных условиях проведения процесса реакция протекает в кинетической области, лимитирующей является стадия протекания реакции на поверхности катализатора и диффузионные ограничения в данном случае незначительны. Таким образом, измеряемая скорость реакции является реальной скоростью каталитической реакции на поверхности исследуемых катализаторов.



**Рисунок 3.6.** Скорость реакции гидрирования  $\text{CO}_2$  при температуре  $340^\circ\text{C}$  на различных фракциях (размер в мм) катализатора № 4 состава  $5\%\text{Fe}/\text{ZrO}_2(\text{La})$  при объемной скорости  $40000 \text{ ч}^{-1}$  (слева) и температуре  $340^\circ\text{C}$  на фракции 0,4-0,5 мм при различных объемных скоростях (справа); СКО – среднеквадратичное отклонение.

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

Непромоторированные железосодержащие катализаторы недостаточно эффективны для создания промышленного способа синтеза углеводородов методом гидрирования  $\text{CO}_2$ . Одним из способов увеличения каталитической активности и селективности образования легких

углеводородов  $C_{2+}$  на железосодержащих катализаторах является введение в структуру катализатора добавки щелочного металла, в особенности, калия. Однако, на сегодняшний день отсутствует четкое понимание роли калия в структуре таких катализаторов и механизме его влияния на свойства катализатора.

### 3.2.1. Способ введения калия в структуру катализатора

В рамках представленной работы были опробованы различные методы введения калия в процессе синтеза в состав катализатора  $5\%Fe5\%K/ZrO_2(La)$ , в том числе совместная пропитка раствором солей металлов и различные варианты двухстадийной пропитки с промежуточным этапом прокаливания при  $500^\circ C$  на воздухе в течение 4 часов или сушки на воздухе при температуре  $100^\circ C$  в течение 24 часов. Затем все образцы прокаливались при  $500^\circ C$  на воздухе в течение 4 часов. Эксперименты проводили в режиме скрининга при  $280^\circ C$ , атмосферном давлении и объемной скорости  $40000 \text{ ч}^{-1}$ . Результаты представлены в таблице 3.5.

Наиболее высокую активность проявляет образец, полученный двухстадийной пропиткой по влагоемкости растворами металлов, на первой стадии раствором нитрата калия, на второй стадии - раствором нонагидрата нитрата железа (III) с промежуточным этапом сушки носителя, пропитанного раствором соли калия. Хотя все образцы показывают низкую селективность образования углеводородов, в том числе метана, в продуктах наблюдается образование высокой доли углеводородов  $C_{2+}$  и олефинов по отношению к общему количеству углеводородов. В научной литературе показано, что при проведении процесса водород, в основном, адсорбируется на поверхности железа, а диоксид углерода - на основных центрах, в роли которых могут выступать соединения калия. Таким образом, при введении калия увеличивается основность катализатора, что и приводит к адсорбции большего количества углекислого газа, и, в результате увеличивается активность. В этом случае реакция на первом этапе может протекать на границе железо-носитель по карбонатному механизму с образованием CO, описанному в литературе.

В случае катализатора, полученного совместной пропиткой, калий оказывается распределен в массиве кристаллитов железа, тем самым увеличивая основность именно нанесенной активной фазы, из-за чего на ней снижается адсорбция водорода и увеличивается адсорбция  $CO_2$ . При этом, из-за снижения количества адсорбированного водорода, может снижаться активность катализатора, а реакция протекать по окислительно-восстановительному механизму с образованием CO. В случае катализатора, полученного двухстадийной пропиткой по влагоемкости растворами металлов, на первой стадии раствором нитрата калия, на второй стадии раствором нонагидрата нитрата железа (III) с промежуточным этапом сушки носителя,



**Таблица 3.5.** Результаты исследования активности образцов катализатора 5%Fe5%K/ZrO<sub>2</sub>(La) в зависимости от метода синтеза.

| №  | Способ введения калия  | Селективность, % |      | Соотношение селективности |                   | Скорость реакции, моль CO <sub>2</sub> ·ч <sup>-1</sup> ·кг <sub>кат</sub> <sup>-1</sup> |
|----|--|------------------|------|---------------------------|-------------------|--|
|    |  | CO               | HC   | C <sub>2+</sub> /HC       | O/C <sub>2+</sub> |  |
| 34 | Совместная пропитка  | 99,68            | 0,32 | 0,14                      | 0,51              | 6,38   |
| 35 | Двух этапная пропитка: I – p-p Fe, прокаливание 500°C 4 часа, II – p-p K | 99,53            | 0,47 | 0,08                      | 0,54              | 5,68   |
| 36 | Двух этапная пропитка: I – p-p K, прокаливание 500°C 4 часа, II – p-p Fe | 99,61            | 0,39 | 0,08                      | 0,46              | 3,24   |
| 37 | Двух этапная пропитка: I – p-p Fe, сушка 100°C 24 часа, II – p-p K       | 99,77            | 0,23 | 0,16                      | 0,79              | 7,38   |
| 38 | Двух этапная пропитка: I – p-p K, сушка 100°C 24 часа, II – p-p Fe       | 99,68            | 0,32 | 0,20                      | 0,79              | 9,00   |

пропитанного раствором соли калия, вероятно, часть калия внедряется в поверхностные слои кристаллитов железа и наблюдается аналогичная ситуация.

Катализаторы, полученные методом двухстадийной пропитки с промежуточным этапом прокалывания образцов при температуре 500°C, показали более низкую активность, чем образец непромотированного катализатора. Вероятно, в случае пропитки на первом этапе носителя раствором железа, после второго этапа пропитки раствором нитрата калия поверхность железа оказывается частично изолирована от области реакции калием. В случае пропитки носителя раствором калия на первом этапе, после прокалывания и нанесения железа, калий может изменять морфологию поверхности носителя, что и приводит к снижению активности.

### **3.2.2. Влияние процентного содержания калия на свойства железосодержащих катализаторов гидрирования CO<sub>2</sub>**

Для определения влияния содержания калия на активность катализатора 5%Fe/X<sub>K</sub>K/ZrO<sub>2</sub>(La), синтезированного методом двухстадийной пропитки (1 этап – нанесение калия, 2 этап – нанесение железа) с промежуточным этапом сушки на воздухе при 100°C в течение 4 часов, использовали серию катализаторов с содержанием калия от 0,025 до 5% масс. Эксперименты проводили в режиме скрининга при 280°C, атмосферном давлении и объемной

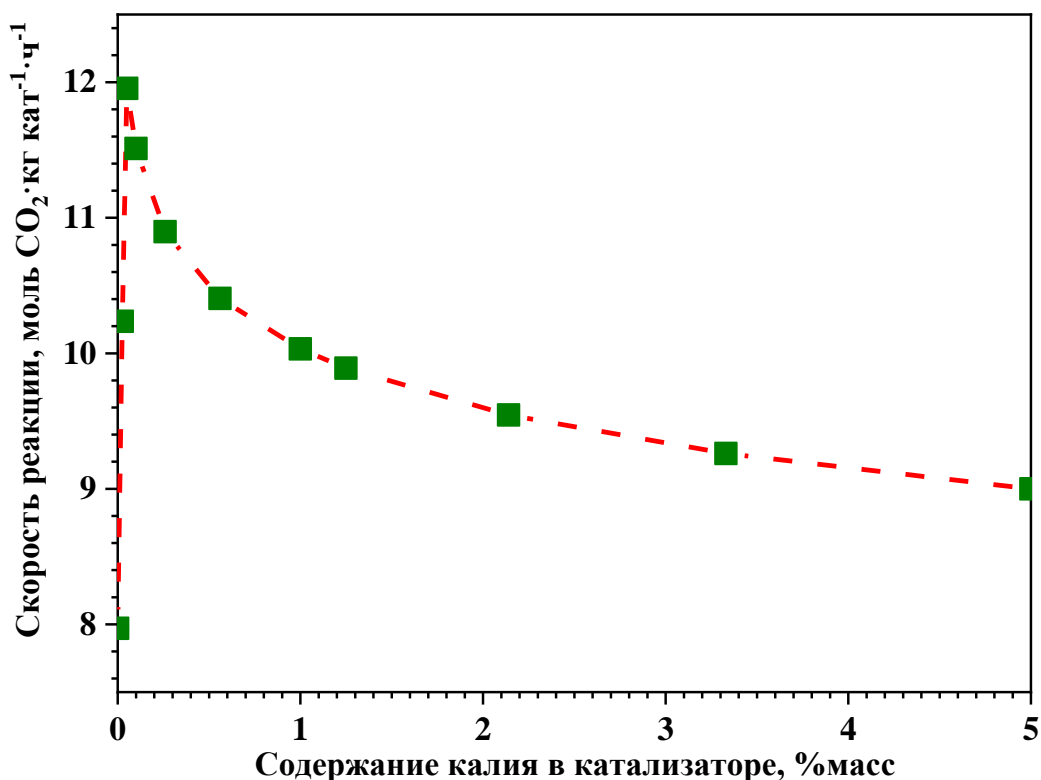


скорости  $40000 \text{ ч}^{-1}$ . Из результатов экспериментов, представленных в таблице 3.6, видно, что с увеличением содержания калия в носителе увеличивается доля образования углеводородов  $\text{C}_{2+}$ , в первую очередь, олефинов, относительно общего количества углеводородов. При этом селективность в отношении образования общего количества углеводородов, в том числе метана, снижается, а селективность образования  $\text{CO}$  увеличивается практически до 100%.

Зависимость активности исследованных калий-содержащих образцов от содержания калия представлена на рисунке 3.7. Видно, что при введении небольшой добавки калия  $\approx 0,025 \div 0,5\%$  масс. активность катализатора возрастает в 1,5 раза. Однако, с дальнейшим увеличением содержания калия активность начинает плавно снижаться до уровня активности непромотированного катализатора. Из полученных данных можно сделать вывод, что для дальнейшего исследования влияния калия на активность и селективность протекания реакции гидрирования  $\text{CO}_2$  на катализаторе  $5\% \text{Fe}/\text{ZrO}_2(\text{La})$  целесообразно рассмотреть два варианта: с низким содержанием калия ( $\approx 0,025-0,1\%$  масс.) для исследования влияния добавки калия на кинетику процесса и высоким содержанием калия ( $>5\%$  масс.) для исследования влияния добавки калия на селективность образования продуктов.

**Таблица 3.6.** Результаты исследований активности и селективности протекания реакции на катализаторах  $5\% \text{Fe}/\text{X}_\text{K}/\text{ZrO}_2(\text{La})$  в зависимости от содержания калия.

| №  | Содержание калия, %масс                                  | Селективность, % |             | Соотношение селективности |                          | Скорость реакции, моль $\text{CO}_2 \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{кг}_{\text{кат}}^{-1}$ |
|----|--|------------------|-------------|---------------------------|--------------------------|--|
|    |  | $\text{CO}$      | $\text{HC}$ | $\text{C}_{2+}/\text{HC}$ | $\text{O}/\text{C}_{2+}$ |  |
| 4  | $5\% \text{Fe}/\text{ZrO}_2(\text{La})$                  | 94,61            | 5,39        | 0,10                      | 0,09                     | 7,97   |
| 39 | $5\% \text{Fe}/0,025\% \text{K}/\text{ZrO}_2(\text{La})$ | 94,57            | 5,43        | 0,09                      | 0,37                     | 10,24  |
| 40 | $5\% \text{Fe}/0,05\% \text{K}/\text{ZrO}_2(\text{La})$  | 94,57            | 5,43        | 0,09                      | 0,36                     | 11,96  |
| 41 | $5\% \text{Fe}/0,1\% \text{K}/\text{ZrO}_2(\text{La})$   | 94,45            | 5,55        | 0,09                      | 0,38                     | 11,51  |
| 42 | $5\% \text{Fe}/0,25\% \text{K}/\text{ZrO}_2(\text{La})$  | 94,24            | 5,76        | 0,09                      | 0,37                     | 10,92  |
| 43 | $5\% \text{Fe}/0,56\% \text{K}/\text{ZrO}_2(\text{La})$  | 97,76            | 2,24        | 0,07                      | 0,54                     | 10,41  |
| 44 | $5\% \text{Fe}/1\% \text{K}/\text{ZrO}_2(\text{La})$     | 98,66            | 1,34        | 0,11                      | 0,60                     | 10,03  |
| 45 | $5\% \text{Fe}/1,25\% \text{K}/\text{ZrO}_2(\text{La})$  | 98,79            | 1,21        | 0,05                      | 0,68                     | 9,89   |
| 46 | $5\% \text{Fe}/2,14\% \text{K}/\text{ZrO}_2(\text{La})$  | 99,04            | 0,96        | 0,07                      | 0,71                     | 9,54   |
| 47 | $5\% \text{Fe}/3,33\% \text{K}/\text{ZrO}_2(\text{La})$  | 99,22            | 0,78        | 0,08                      | 0,72                     | 9,26   |
| 48 | $5\% \text{Fe}/5\% \text{K}/\text{ZrO}_2(\text{La})$     | 99,74            | 0,26        | 0,25                      | 0,79                     | 9,00   |



**Рисунок 3.7.** Влияние содержания калия на активность катализатора 5%Fe/X<sub>K</sub>K/ZrO<sub>2</sub>(La) в процессе гидрирования CO<sub>2</sub>.

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

Для дальнейшего улучшения свойств железосодержащего катализатора для процесса гидрирования CO<sub>2</sub> представляет интерес рассмотреть возможность промотирования этого катализатора добавками различных переходных металлов. Для этого методом совместной пропитки по влагоемкости 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. Каталитические эксперименты проводили в режиме скрининга при 280°C, атмосферном давлении и объемной скорости 40000 ч<sup>-1</sup>. Результаты экспериментов представлены в таблице 3.7.

Из полученных результатов видно, что наиболее перспективными промоторами выступают Co, Ni, Cu. Образцы катализатора, промотированные этими металлами, показали наибольшую активность по сравнению с непромотированным образцом состава 5%Fe/ZrO<sub>2</sub>(La). При этом интересным представляется дополнить этот ряд Zn, так как именно образец 5%Fe/ZnO показал высокую активность при исследовании влияния природы носителя на активность и селективность железосодержащего катализатора в реакции гидрирования CO<sub>2</sub>.

**Таблица 3.7.** Результаты исследований образцов катализатора 5%Fe1%Me/ZrO<sub>2</sub>(La).

| №  | Образец                        | Селективность, % |       | Соотношение селективности |                   | Скорость реакции, моль CO <sub>2</sub> ·ч <sup>-1</sup> ·кг <sub>кат</sub> <sup>-1</sup> |
|----|--------------------------------|------------------|-------|---------------------------|-------------------|--|
|    |                                | CO               | HC    | C <sub>2+</sub> /HC       | O/C <sub>2+</sub> |  |
| 49 | 5%Fe1%V/ZrO <sub>2</sub> (La)  | 77,69            | 22,31 | 0,02                      | 0,58              | 3,55   |
| 50 | 5%Fe1%Mn ZrO <sub>2</sub> (La) | 76,64            | 23,36 | 0,02                      | 0,46              | 4,29   |
| 51 | 5%Fe1%Cr ZrO <sub>2</sub> (La) | 74,01            | 25,99 | 0,04                      | 0,39              | 5,16   |
| 52 | 5%Fe1%Co ZrO <sub>2</sub> (La) | 84,28            | 15,72 | 0,09                      | 0,49              | 28,35  |
| 53 | 5%Fe1%Ni ZrO <sub>2</sub> (La) | 58,50            | 41,5  | 0,05                      | 0,08              | 48,39  |
| 54 | 5%Fe1%Cu ZrO <sub>2</sub> (La) | 91,50            | 8,5   | 0,09                      | 0,15              | 26,69  |
| 55 | 5%Fe1%Zn ZrO <sub>2</sub> (La) | 98,63            | 1,37  | 0,02                      | 0,02              | 9,23   |

### 3.3.1. Влияние добавки цинка на свойства железосодержащих катализаторов гидрирования CO<sub>2</sub>

Медь-цинковые гетерогенные катализаторы, нанесенные на различные носители, в последние десятилетия широко исследуются в процессе гидрирования CO<sub>2</sub> в метанол. Эти катализаторы, как правило, эффективно работают при большом содержании цинка. При этом, считается, что роль цинка в этих катализаторах сводится к предотвращению спекания частиц меди, на поверхности которой и протекает реакция. При этом с уменьшением размера частиц меди увеличивается ее дисперсность и, как следствие, увеличивается активность. Параллельно с этим, в последнее время стали появляться работы по промотированию цинком катализаторов на основе железа. Сообщается, что введение цинка в структуру гетерогенных катализаторов на основе железа способствует увеличению активности этих катализаторов и селективности образования углеводородов. В то же время, описанный в главе 3.1 катализатор состава 5%Fe/ZnO проявил активность, сравнимую с катализатором 5%Fe/ZrO<sub>2</sub>(La). Однако, использование оксида цинка в качестве носителя катализатора на основе железа может быть осложнено его низкой механической прочностью.

Стоит также упомянуть, что восстановление чистого оксида цинка начинается при температуре около 310°C и активно протекает при температуре около 450°C, в то время как температура плавления цинка составляет 420°C, то есть цинк после восстановления представляет собой расплав, что может приводить к потере цинка, обусловленной его испарением. Это может оказаться серьезной проблемой, так как температура восстановления катализаторов на основе железа составляет порядка 500°C, в то время как температура восстановления меди составляет всего 300-350°C. Также на сегодняшний день нет ясного понимания в вопросе эффективности

различных способов введения цинка в структуру катализаторов на основе железа. Если в случае железо-содержащих катализаторов, как в случае с цинк-медными катализаторами, цинк оказывается инертным в реакции гидрирования  $\text{CO}_2$  структурным промотором, то в зависимости от способа его введения в структуру катализатора активность последнего может существенным образом меняться.

### 3.3.1.1. Способ введения цинка в структуру катализатора

Для исследования влияния способа введения цинка в структуру катализатора на основе железа на каталитическую активность были использованы катализаторы № 58-62 состава  $5\% \text{Fe}5\% \text{Zn}/\text{ZrO}_2(\text{La})$ , синтезированные методом совместной пропитки по влагоемкости и различными вариантами двухстадийной пропитки носителя отдельными компонентами с промежуточным этапом сушки при  $100^\circ\text{C}$  в течение 24 часов или прокаливанию в атмосфере воздуха при температуре  $500^\circ\text{C}$ , а также один реперный катализатор состава  $5\% \text{Zn}/\text{ZrO}_2(\text{La})$ . Эксперименты проводили в режиме скрининга при  $280^\circ\text{C}$ , атмосферном давлении и объемной скорости  $40000 \text{ ч}^{-1}$ . Результаты представлены в таблице 3.8.

**Таблица 3.8.** Результаты исследования влияния способа введения цинка в структуру катализатора  $5\% \text{Fe}5\% \text{Zn}/\text{ZrO}_2(\text{La})$  на его активность в реакции гидрирования  $\text{CO}_2$ .

| №  | Образец  | Селективность, % |      | Соотношение селективности |                          | Скорость реакции, моль $\text{CO}_2 \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{кг}_{\text{кат}}^{-1}$ |
|----|--|------------------|------|---------------------------|--------------------------|--|
|    |  | CO               | HC   | $\text{C}_{2+}/\text{HC}$ | $\text{O}/\text{C}_{2+}$ |  |
| 56 | Совместная пропитка  | 90,95            | 9,05 | 0,11                      | 0,05                     | 16,61  |
| 57 | Двухстадийная пропитка: I - Fe, прокаливание $500^\circ\text{C}$ 4 часа, II - Zn | 96,38            | 3,62 | 0,00                      | 0,00                     | 3,23   |
| 58 | Двухстадийная пропитка: I - Zn, прокаливание $500^\circ\text{C}$ 4 часа, II - Fe | 92,83            | 7,17 | 0,05                      | 0,53                     | 5,71   |
| 59 | Двухстадийная пропитка: I - Fe, сушка $100^\circ\text{C}$ 24 часа, II - Zn       | 92,62            | 7,38 | 0,08                      | 0,14                     | 9,36   |
| 60 | Двухстадийная пропитка: I - Zn, сушка $100^\circ\text{C}$ 24 часа, II - Fe       | 91,56            | 8,44 | 0,08                      | 0,23                     | 9,52   |
| 61 | Реперный $5\% \text{Zn}/\text{ZrO}_2(\text{La})$                                 | 97,99            | 2,01 | 0,03                      | 0,00                     | 0,17   |

Из полученных результатов видно, что реперный образец, содержащий только цинк, показывает крайне низкую активность в гидрировании  $\text{CO}_2$ , что говорит об инертности цинка в этой реакции. Это вызвано заполнением электронами d-орбиталей цинка, которые необходимы для адсорбции водорода. Наиболее эффективным способом введения цинка оказывается совместная пропитка носителя по влагоемкости раствором прекурсоров железа и цинка. Двухстадийная пропитка с промежуточным этапом сушки образцов вне зависимости от порядка нанесения компонентов также оказывается достаточно эффективной. Вероятно, в этом случае высокая гидрофильность нитратов железа и цинка способствует миграции цинка в структуру железа, так как при нагревании в процессе конечного прокаливания при  $500^\circ\text{C}$  образцы проходят этап плавления в кристаллизационной воде, в результате чего и происходит смешение атомов железа и цинка. Образцы, синтезированные двухстадийной пропиткой с промежуточным этапом прокаливания при  $500^\circ\text{C}$  показывают наиболее низкие активности в реакции гидрирования  $\text{CO}_2$ . В случае образца, синтезированного с нанесением железа на первой стадии, вероятно, после стадии прокаливания железо оказывается стабилизированным носителем, а при нанесении цинка на второй стадии железо оказывается изолировано от реакционного объема, что и является причиной снижения активности этого катализатора по сравнению с непромотированным катализатором. В случае катализатора, синтезированного с нанесением цинка на первой стадии перед промежуточным прокаливанием, вероятно, снижение активности может быть вызвано снижением удельной поверхности носителя за счет заполнения пор оксидом цинка на первом этапе, снижением стабилизационного эффекта носителя и, как следствие, образованием более крупных частиц железа с низкой дисперсностью.

### **3.3.1.2. Влияние процентного содержания цинка на свойства железосодержащих катализаторов гидрирования $\text{CO}_2$**

Для исследования влияния цинка на каталитические свойства железосодержащего катализатора методом совместной пропитки по влагоемкости была синтезирована серия катализаторов состава  $5\% \text{FeX}_{\text{Zn}}\% \text{Zn}/\text{ZrO}_2(\text{La})$  с содержанием цинка от 1 до 9% масс. Эксперименты проводили в режиме скрининга при  $280^\circ\text{C}$ , атмосферном давлении и объемной скорости  $40000 \text{ ч}^{-1}$ . Результаты представлены в таблице 3.9.

Из полученных данных видно, что добавка цинка способствует увеличению селективности образования легких углеводородов. Самые высокие результаты показали образцы, содержащие 5-9% масс. цинка. Эти же образцы демонстрируют очень высокую активность в исследуемой реакции. С этой точки зрения, оптимальным соотношением железа и цинка в этом катализаторе можно считать  $\text{Fe}:\text{Zn}=1:1$ .

**Таблица 3.9.** Результаты исследования влияния содержания цинка на активность катализатора 5%FeX<sub>Zn</sub>%Zn/ZrO<sub>2</sub>(La) в реакции гидрирования CO<sub>2</sub>.

| №  | Образец                        | Селективность, % |      | Соотношение селективности |                   | Скорость реакции, моль CO <sub>2</sub> ·ч <sup>-1</sup> ·кг <sub>кат</sub> <sup>-1</sup> |
|----|--------------------------------|------------------|------|---------------------------|-------------------|--|
|    |                                | CO               | HC   | C <sub>2+</sub> /HC       | O/C <sub>2+</sub> |  |
| 55 | 5%Fe1%Zn/ZrO <sub>2</sub> (La) | 98,64            | 1,36 | 0,02                      | 0,02              | 9,23   |
| 62 | 5%Fe3%Zn/ZrO <sub>2</sub> (La) | 96,80            | 3,20 | 0,04                      | 0,50              | 12,61  |
| 63 | 5%Fe5%Zn/ZrO <sub>2</sub> (La) | 90,95            | 9,05 | 0,11                      | 0,05              | 16,61  |
| 64 | 5%Fe7%Zn/ZrO <sub>2</sub> (La) | 91,35            | 8,65 | 0,11                      | 0,06              | 15,95  |
| 64 | 5%Fe9%Zn/ZrO <sub>2</sub> (La) | 92,37            | 7,63 | 0,11                      | 0,13              | 12,39  |

### 3.3.2. Влияние добавки кобальта на свойства железосодержащих катализаторов гидрирования CO<sub>2</sub>

Кобальтовые катализаторы являются классическими для проведения процесса гидрирования CO, также известного, как синтез Фишера-Тропша. При использовании этого катализатора удается добиться высокого выхода углеводородов, в первую очередь C<sub>2+</sub>. Очевидно, что кобальтовые катализаторы в той или иной степени будут интересны для использования в процессе гидрирования CO<sub>2</sub>. В процессе гидрирования CO<sub>2</sub> кобальт сам по себе является активным металлом, но показывает слишком высокую селективность образования нежелательного продукта – метана. С этой точки зрения, представляется интересным рассмотреть кобальт не как активную фазу, а как промотирующую добавку в катализатор на основе железа. При этом небольшая добавка кобальта может увеличивать скорость реакции гидрирования на железосодержащих катализаторах, а железо могло бы подавлять процесс образования метана. В этом случае, можно ожидать, что кобальт будет скорее электронным промотором, чем структурным, из чего можно сделать вывод, что добавка кобальта должна быть равномерно распределена по объему нанесенного железа. Для этого наиболее удобным методом синтеза является совместная пропитка носителя по влагоемкости единым раствором прекурсоров железа и кобальта.

Для исследования влияния кобальта на каталитические свойства железосодержащего катализатора методом совместной пропитки по влагоемкости была синтезирована серия катализаторов № 66-69 состава 5%FeX<sub>Co</sub>%Co/ZrO<sub>2</sub>(La) с содержанием кобальта от 0,25 до 3% масс. Эксперименты проводили в режиме скрининга при 280°C, атмосферном давлении и объемной скорости 40000 ч<sup>-1</sup>. Результаты представлены в таблице 3.10.

**Таблица 3.10.** Результаты исследования влияния содержания кобальта на активность катализатора состава 5%FeXCo%Co/ZrO<sub>2</sub>(La) в реакции гидрирования CO<sub>2</sub>.

| №  | Образец                           | Селективность, % |       | Соотношение селективности |                   | Скорость реакции, моль CO <sub>2</sub> ·ч <sup>-1</sup> ·кг <sub>кат</sub> <sup>-1</sup> |
|----|-----------------------------------|------------------|-------|---------------------------|-------------------|--|
|    |                                   | CO               | HC    | C <sub>2+</sub> /HC       | O/C <sub>2+</sub> |  |
| 66 | 5%Fe0,25%Co/ZrO <sub>2</sub> (La) | 91,34            | 8,66  | 0,10                      | 0,30              | 16,39  |
| 67 | 5%Fe0,5%Co/ZrO <sub>2</sub> (La)  | 89,04            | 10,96 | 0,13                      | 0,42              | 22,70  |
| 52 | 5%Fe1%Co/ZrO <sub>2</sub> (La)    | 84,28            | 15,72 | 0,09                      | 0,49              | 28,35  |
| 68 | 5%Fe2%Co/ZrO <sub>2</sub> (La)    | 77,35            | 22,65 | 0,07                      | 0,27              | 35,35  |
| 69 | 5%Fe3%Co/ZrO <sub>2</sub> (La)    | 72,32            | 27,68 | 0,07                      | 0,14              | 41,91  |

Видно, что введение даже небольшого количества кобальта в состав катализатора приводит к увеличению каталитической активности. Наиболее интересными представляются образцы, содержащие 0,5÷1% масс. кобальта из-за относительно высокой доли образующихся олефинов по отношению к общему количеству углеводородов. При дальнейшем увеличении содержания кобальта значительно возрастает селективность по углеводородам, при этом среди этих углеводородов возрастает доля метана.

### 3.3.3. Влияние добавки никеля на свойства железосодержащих катализаторов гидрирования CO<sub>2</sub>

Никель показывает чрезвычайно высокую активность во многих реакциях гидрирования, в том числе, в реакции гидрирования CO<sub>2</sub>. Однако, в последнем случае никель показывает практически 100%-ную селективность в образовании метана, который является нежелательным продуктом. В то же время, большое число исследований посвящено изучению Fe-Ni катализаторов из-за их высокой активности в конверсии CO<sub>2</sub>. Так же, как и в случае с добавкой кобальта, небольшая добавка никеля может увеличивать скорость реакции гидрирования на железо-содержащих катализаторах, а железо могло бы подавлять процесс образования метана. В этом случае представляется разумным проводить синтез катализаторов методом совместной пропитки.

Для исследования влияния никеля на каталитические свойства железосодержащего катализатора методом совместной пропитки по влагоемкости была использована серия

катализаторов №70-73 состава 5%FeX<sub>Ni</sub>%Ni/ZrO<sub>2</sub>(La) с содержанием никеля от 0.1 до 1% масс. Эксперименты проводили в режиме скрининга при 280°C, атмосферном давлении и объемной скорости 40000 ч<sup>-1</sup>. Результаты экспериментов представлены в таблице 3.11.

Никель позволяет добиться чрезвычайно высокого увеличения активности (более чем в 10 раз) катализаторов на основе железа в реакции гидрирования CO<sub>2</sub>, однако даже малые количества никеля могут значительно увеличивать селективность образования метана. Поэтому в качестве промотирующей добавки целесообразно рассматривать содержание никеля в катализаторах на основе железа не выше 0,1%.

**Таблица 3.11.** Результаты исследования влияния никеля на активность катализатора 5%FeX<sub>Ni</sub>%Ni/ZrO<sub>2</sub>(La) в реакции гидрирования CO<sub>2</sub>.

| №  | Образец                            | Селективность, % |       | Соотношение селективности |                   | Скорость реакции, моль CO <sub>2</sub> ·ч <sup>-1</sup> ·кг <sub>кат</sub> <sup>-1</sup> |
|----|------------------------------------|------------------|-------|---------------------------|-------------------|--|
|    |                                    | CO               | HC    | C <sub>2+</sub> /HC       | O/C <sub>2+</sub> |  |
| 70 | 5%Fe0,1%Ni/ZrO <sub>2</sub> (La)   | 89,32            | 10,68 | 0,10                      | 0,12              | 29,8   |
| 71 | 5%Fe 0,25%Ni/ZrO <sub>2</sub> (La) | 88,56            | 11,44 | 0,08                      | 0,14              | 35,2   |
| 72 | 5%Fe 0,5%Ni/ZrO <sub>2</sub> (La)  | 84,03            | 15,97 | 0,09                      | 0,10              | 42,3   |
| 53 | 5%Fe 1%Ni/ZrO <sub>2</sub> (La)    | 58,50            | 41,5  | 0,05                      | 0,08              | 48,39  |
| 73 | 5%Fe 2%Ni/ZrO <sub>2</sub> (La)    | 55,92            | 44,08 | 0,08                      | 0,08              | 85,4   |

### 3.3.4. Влияние добавки меди на свойства железосодержащих катализаторов гидрирования CO<sub>2</sub>

Катализаторы на основе меди активно исследуются в последние десятилетия для применения в процессе гидрирования CO<sub>2</sub>. Особенностью этих катализаторов является высокая селективность образования метанола, как одного из самых ценных продуктов переработки CO<sub>2</sub> на сегодняшний день. В некоторых случаях метанол, как и монооксид углерода, может быть промежуточным продуктом при синтезе углеводородов. Хотя активность медных катализаторов не очень высока, Cu-Fe катализаторы показывают достаточно высокую активность, вследствие чего интересным представляется исследовать влияние меди на свойства железосодержащих катализаторов в реакции гидрирования CO<sub>2</sub>. При использовании меди в качестве промотирующей добавки в катализаторы на основе железа для оценки влияния на каталитические свойства железа логично применять метод пропитки по влагоемкости совместным раствором прекурсоров железа и меди.



Для исследования влияния меди на каталитические свойства железосодержащего катализатора методом совместной пропитки по влагоемкости была синтезирована серия катализаторов состава  $5\%FeX_{Cu} \%Cu/ZrO_2(La)$  с содержанием меди от 0,25 до 3% масс. Эксперименты проводили в режиме скрининга при  $280^\circ C$ , атмосферном давлении и объемной скорости  $40000 \text{ ч}^{-1}$ . Результаты представлены в таблице 3.12.

Из полученных результатов видно, что добавка меди позволяет добиться значительного увеличения активности катализаторов на основе железа в реакции гидрирования  $CO_2$ . Увеличение содержания меди подавляет процесс образования легких углеводородов, в том числе метана, увеличивается доля образующегося  $CO$ . При этом практически не меняется доля легких углеводородов  $C_{2+}$  и олефинов по отношению к общему количеству углеводородов, образующихся в реакции. Скорее всего, проведение процесса при повышенном давлении будет способствовать образованию метанола и углеводородов  $C_{2+}$ . Для дальнейших исследований интересным представляются образцы с достаточно высоким содержанием меди (более 1%).

**Таблица 3.12.** Результаты исследования влияния меди на активность катализатора  $5\%FeX_{Cu} \%Cu/ZrO_2(La)$  на основе железа в реакции гидрирования  $CO_2$ .

| №  | Образец                   | Селективность, % |       | Соотношение селективности |            | Скорость реакции, моль $CO_2 \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{кг}_{\text{кат}}^{-1}$ |
|----|---------------------------|------------------|-------|---------------------------|------------|---|
|    |                           | CO               | HC    | $C_{2+}/HC$               | $O/C_{2+}$ |   |
| 74 | $5\%Fe0,25\%Cu/ZrO_2(La)$ | 89,54            | 10,46 | 0,12                      | 0,13       | 20,59   |
| 75 | $5\%Fe0,5\%Cu/ZrO_2(La)$  | 91,44            | 8,56  | 0,11                      | 0,13       | 23,96   |
| 55 | $5\%Fe1\%Cu/ZrO_2(La)$    | 91,50            | 8,5   | 0,14                      | 0,15       | 26,69   |
| 76 | $5\%Fe2\%Cu/ZrO_2(La)$    | 92,97            | 7,03  | 0,12                      | 0,13       | 27,84   |
| 77 | $5\%Fe3\%Cu/ZrO_2(La)$    | 95,61            | 4,39  | 0,11                      | 0,13       | 38,52   |

### 3.4. Свойства оптимизированных по составу и методу синтеза железосодержащих катализаторов гидрирования $CO_2$

По результатам исследований по оптимизации состава и метода синтеза катализаторов гидрирования  $CO_2$  были выбраны шесть различных систем на основе железа, показавших наиболее интересные результаты: непрототированный монометаллический катализатор  $5\%Fe/ZrO_2(La)$ , синтезированный методом пропитки носителя по влагоемкости водным раствором нитрата железа (III) нонагидрата, прототированный калием биметаллический катализатор  $5\%Fe/0,05\%K/ZrO_2(La)$ , синтезированный методом двухстадийной пропитки носителя по влагоемкости водными нитратными растворами калия и железа с промежуточным этапом сушки и биметаллические катализаторы, прототированные переходными металлами -

5%Fe6%Zn/ZrO<sub>2</sub>(La), 5%Fe1%Co/ZrO<sub>2</sub>(La), 5%Fe0,1%Ni/ZrO<sub>2</sub>(La) и 5%Fe2%Cu/ZrO<sub>2</sub>(La) синтезированные методом одновременной пропитки носителя по влагоёмкости совместным водным раствором нитратов железа и переходного металла. Эти системы были более широко исследованы рядом физико-химических методов анализа и опробованы в реакции гидрирования CO<sub>2</sub> 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 скрининговых экспериментов, представлены в таблице 3.13.

**Таблица 3.13.** Первичные данные о каталитической активности образцов катализаторов, оптимизированных для реакции гидрирования CO<sub>2</sub>.

| Образец                           | Селективность, % |       | Соотношение селективности |                   | Скорость реакции, моль CO <sub>2</sub> ·ч <sup>-1</sup> ·кг <sub>кат</sub> <sup>-1</sup> |
|-----------------------------------|------------------|-------|---------------------------|-------------------|--|
|                                   | CO               | HC    | C <sub>2+</sub> /HC       | O/C <sub>2+</sub> |  |
| 5%Fe/ZrO <sub>2</sub> (La)        | 94,61            | 5,39  | 0,10                      | 0,09              | 7,97   |
| 5%Fe/0,05%K/ZrO <sub>2</sub> (La) | 94,57            | 5,43  | 0,09                      | 0,36              | 11,96  |
| 5%Fe6%Zn/ZrO <sub>2</sub> (La)    | 90,95            | 9,05  | 0,11                      | 0,05              | 16,61  |
| 5%Fe1%Co/ZrO <sub>2</sub> (La)    | 84,28            | 15,72 | 0,09                      | 0,49              | 28,35  |
| 5%Fe0,1%Ni/ZrO <sub>2</sub> (La)  | 89,32            | 10,68 | 0,10                      | 0,12              | 29,8   |
| 5%Fe2%Cu/ZrO <sub>2</sub> (La)    | 92,97            | 7,03  | 0,12                      | 0,13              | 27,84  |

### 3.4.1. Исследования физико-химических свойств оптимизированных по составу и методу синтеза железосодержащих катализаторов гидрирования CO<sub>2</sub>

#### 3.4.1.1. Температурно-программируемое восстановление водородом

На рисунке 3.8 представлены результаты исследования носителя ZrO<sub>2</sub>(La) и образцов оптимизированных катализаторов на основе железа для реакции гидрирования CO<sub>2</sub> методом температурно-программируемого восстановления водородом. На ТПВ-H<sub>2</sub> кривой носителя катализатора наблюдаются два пика с максимумами при температурах 428°C и 745°C. Первый пик с низкой интенсивностью можно отнести к частичному восстановлению оксида лантана La<sup>3+</sup> → La<sup>2+</sup>, а второй пик с высокой интенсивностью - к частичному восстановлению оксида циркония Zr<sup>4+</sup> → Zr<sup>2+</sup>.<sup>247</sup>

На ТПВ-H<sub>2</sub> кривой образца катализатора 5%Fe/ZrO<sub>2</sub>(La) наблюдаются четыре пика разной интенсивности. Два пика с максимумами при 448°C и 767°C относятся к частичному восстановлению компонентов носителя. Максимумы этих пиков сдвигаются в более

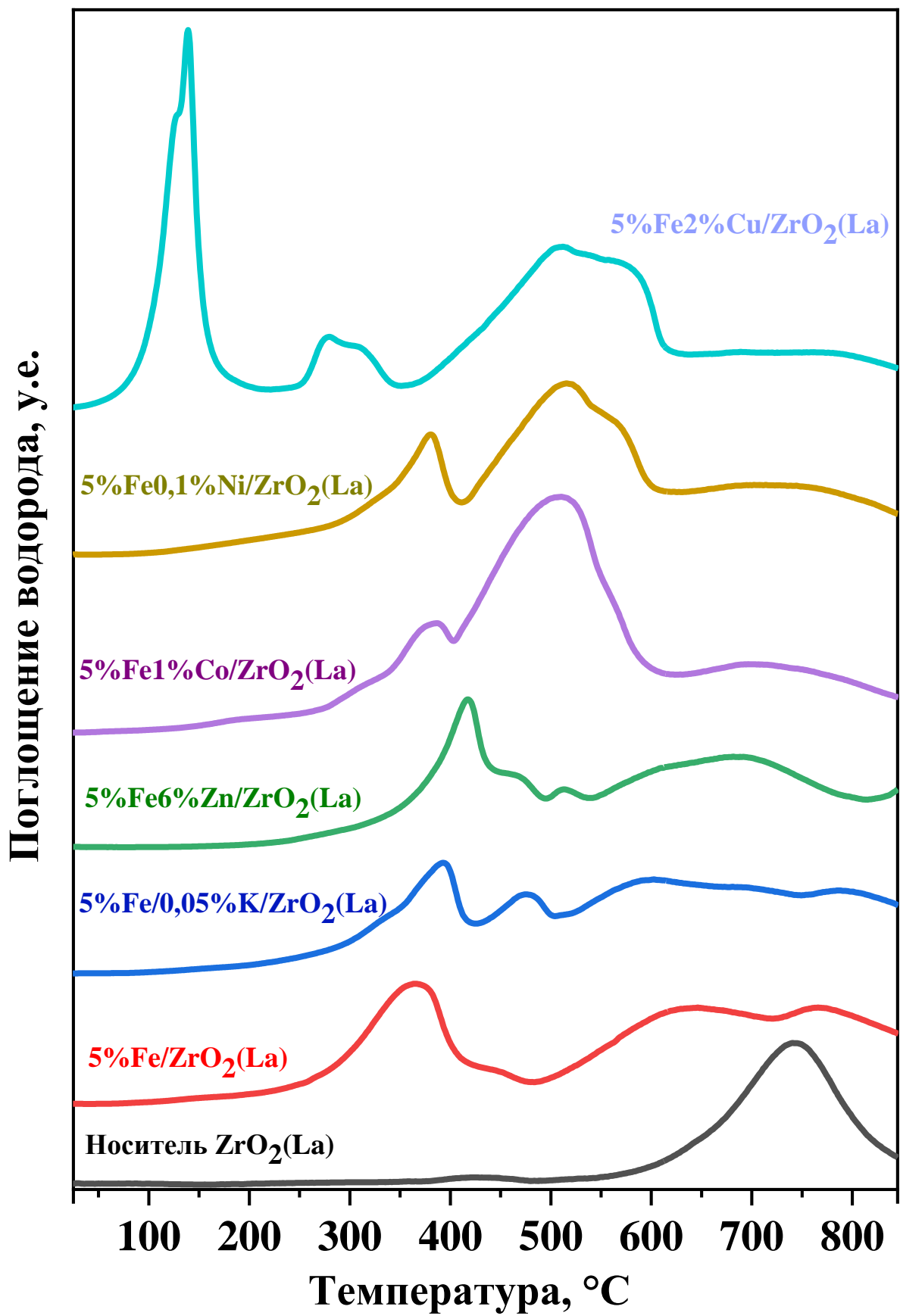


Рисунок 3.8. ТПВ-Н<sub>2</sub> диаграммы образцов оптимизированных железосодержащих катализаторов на носителе ZrO<sub>2</sub>(La).

высокотемпературную область примерно на 20 °С по сравнению с положением этих пиков на чистом носителе без железа. Два других интенсивных пика с максимумами при температурах 367°С и 647 °С относятся к восстановлению оксида железа до металлического железа по реакции  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe}^0$ , минуя образование метастабильной фазы вюститита. Оба максимума пиков восстановления железа также сдвигаются в более высокотемпературную область по сравнению с восстановлением чистого оксида железа (III).<sup>248</sup> Исходя из полученных данных можно сделать вывод, что носитель способствует стабилизации активной фазы нанесенного оксида железа, что приводит к более высоким температурам восстановления.

На ТПВ-Н<sub>2</sub> кривой образца катализатора 5%Fe/0,05%K/ZrO<sub>2</sub>(La) наблюдаются некоторые отличия по сравнению с непромотированным катализатором. В случае катализатора, промотированного калием, высокотемпературный пик, отвечающий частичному поверхностному восстановлению оксида циркония, сдвигается в более высокотемпературную область 745°С→790 °С. Пик, отвечающий частичному восстановлению оксида лантана, перекрывается значительно более интенсивным пиком при 476 °С. О наличии пика лантана и о его сдвиге в более высокотемпературную область можно судить только по аномальному ходу кривой ТПВ-Н<sub>2</sub> в области 500-525 °С. Это обусловлено присутствием калия, который за счет своей основности препятствует адсорбции водорода на поверхности носителя и, вероятно выщелачиванию лантана на поверхность носителя. Исходя из того, что калий является щелочным металлом и за счет своей основности плохо адсорбирует водород, а также из-за его низкой концентрации в исследуемом промотированном катализаторе, появление новых пиков на кривой ТПВ-Н<sub>2</sub> катализатора, промотированного калием, можно объяснить только протеканием восстановления железа на поверхности катализатора через образование метастабильной ниже 590°С вюститной фазы FeO.<sup>249</sup> Так пики при температурах 394°С и 695 °С отвечают тем же процессам восстановления оксида железа по реакции  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe}^0$ , как и в непромотированном катализаторе, хотя и сдвигаются в более высокотемпературную область (367°С → 394°С и 647°С → 695°С). Пики при 338°С, 476°С и 600°С отвечают процессам восстановления железа  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO} \rightarrow \text{Fe}^0$  и, скорее всего, относятся к железу, находящемуся в непосредственном взаимодействии с калием. Вюститная фаза FeO нестабильна при температурах ниже 590°С, однако внедрение ионов калия в частицы железа может стабилизировать ее при более низких температурах. Впоследствии эта фаза может легко восстанавливаться до железа Fe<sup>0</sup> при более низких температурах, чем, например, магнетит Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

На ТПВ-Н<sub>2</sub> кривой образца катализатора 5%Fe6%Zn/ZrO<sub>2</sub>(La) пик с максимумом при температуре 417°С отвечает частичному восстановлению Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> до магнетита Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, в то время как на ТПВ-Н<sub>2</sub>-кривой непромотированного катализатора максимум этого пика находится около

367°C. Пик с максимумом температуры 514°C можно отнести к образованию метастабильной вюститной фазы  $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO}$ .<sup>249</sup> Образование этой фазы наблюдается и при восстановлении промотированного калием катализатора, но с максимумом при более низких температурах 476°C. Пик с максимумом около 610°C можно отнести к восстановлению вюститной фазы до металлического железа, а пик с максимумом около 695°C - восстановлению оксидов железа, минуя образование вюститной фазы FeO. Наблюдается сдвиг пика 450°C  $\rightarrow$  468°C, относящийся к частичному восстановлению оксида лантана,  $\text{La}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{LaO}$ . Вероятно, процесс восстановления оксида циркония также сдвигается в высокотемпературную область при температурах более 850°C. Это видно по восходящему ходу кривой при этих температурах. Сдвиг процессов восстановления может быть обусловлен помимо стабилизирующего действия носителя увеличением размера частиц оксидов цинка и железа из-за значительной суммарной доли этих металлов в катализаторе, составляющей 11%.

Отсутствие пиков, отвечающих восстановлению оксида цинка, можно объяснить протеканием окислительно-восстановительной реакции восстановления оксидов железа оксидом цинка, так как цинк обладает меньшим электрохимическим потенциалом: -0,763 В для цинка против -0,441 В для  $\text{Fe}^{2+}$  и -0.425 В для  $\text{Fe}^{3+}$ . То есть, цинк в данном случае восстанавливается параллельно с железом и выступает катализатором восстановления железа. Кроме того, температура восстановления оксида цинка значительно выше его температуры плавления, поэтому восстановленный цинк оказывается в жидком состоянии после восстановления и может испаряться с поверхности катализатора. Это может объяснять наличие второго пика восстановления железа до состояния  $\text{Fe}^0$ , минуя образование вюститной фазы FeO.

На ТПВ- $\text{H}_2$  кривой катализатора 5%Fe1%Co/ $\text{ZrO}_2(\text{La})$  наблюдаются пики, которые можно отнести к процессам восстановления различных оксидов кобальта и железа, а также к восстановлению носителя. Небольшой пик с максимумом при температуре 380°C относится к восстановлению оксида  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$ . Небольшое плечо на пике восстановления железа при температуре около 315°C относится к частичному восстановлению оксида кобальта  $\text{Co}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Co}_3\text{O}_4$ .<sup>250</sup> Большой пик с максимумом при 509°C отвечает дальнейшему восстановлению оксидов железа и кобальта с образованием метастабильных оксидов FeO и CoO, стабилизация которых при столь низкой температуре обусловлена взаимной миграцией атомов железа и кобальта в кристаллическую решетку друг друга, а небольшой пик при температурах около 570°C можно отнести к дальнейшему восстановлению оксидов железа и кобальта до металлического состояния. В этом случае кобальт восстанавливается при более низких температурах, чем железо, и в дальнейшем может работать как генератор адсорбированного водорода в непосредственной

близости от оксида железа, тем самым способствуя восстановлению железа при более низких температурах -  $570^{\circ}\text{C}$  вместо  $647^{\circ}\text{C}$  как в случае непротированного образца. Последний пик с максимумом  $703^{\circ}\text{C}$  относится к частичному восстановлению оксида циркония. Восстановление циркония в промотированном кобальтом образце также протекает при более низких температурах, чем в непротированном – при  $745^{\circ}\text{C}$ . Это связано с тем, что большая часть нанесенных металлов - кобальта и железа - восстанавливается до металлического состояния и металлы начинают активно сорбировать водород и катализировать процесс восстановления носителя.

На ТПВ- $\text{H}_2$  кривой образца катализатора  $5\%\text{Fe}0,1\%\text{Ni}/\text{ZrO}_2(\text{La})$  пик с максимумом при температуре  $380^{\circ}\text{C}$  отвечает частичному восстановлению  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  до магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , в то время как на ТПВ- $\text{H}_2$  кривой непротированного катализатора максимум этого пика находится около  $367^{\circ}\text{C}$ . Небольшое плечо при температурах  $290\text{-}340^{\circ}\text{C}$  отвечает частичному восстановлению оксида никеля  $\text{Ni}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Ni}_3\text{O}_4$ .<sup>251</sup> Большой пик с максимумом при  $516^{\circ}\text{C}$  отвечает дальнейшему восстановлению оксида железа с образованием метастабильной вюститной фазы, стабилизация которой при столь низкой температуре обусловлена взаимной миграцией атомов никеля в кристаллическую решетку железа, а небольшой пик при температурах около  $570^{\circ}\text{C}$  можно отнести к дальнейшему восстановлению оксидов железа и никеля до металлического состояния.<sup>249</sup> В этом случае никель восстанавливается при более низких температурах, чем железо, и в дальнейшем, как и кобальт, может работать как генератор адсорбированного водорода, тем самым способствуя восстановлению железа при более низких температурах -  $570^{\circ}\text{C}$  вместо  $647^{\circ}\text{C}$  для непротированного образца. Последний пик с максимумом  $630\text{-}850^{\circ}\text{C}$  относится к частичному восстановлению оксида циркония.<sup>247</sup> Уширение этого пика по сравнению с непротированным образцом может объясняться различным удалением поверхности носителя от кристаллитов нанесенной фазы, являющейся центром адсорбции водорода, который идет на восстановление. При этом, в первую очередь, восстанавливается поверхность носителя в непосредственной близости от нанесенной фазы.

На ТПВ- $\text{H}_2$  кривой образца катализатора  $5\%\text{Fe}2\%\text{Cu}/\text{ZrO}_2(\text{La})$  отмечено наличие целого ряда пиков, отвечающих различным стадиям восстановления различных оксидов меди и железа. Первые два пика отвечают восстановлению различных форм меди до металлического состояния, где пик с максимумом  $128^{\circ}\text{C}$  отвечает восстановлению меди из оксида  $\text{CuO} \rightarrow \text{Cu}^0$ , а второй пик с максимумом  $140^{\circ}\text{C}$  отвечает восстановлению меди из смешанного оксида  $\text{CuFe}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{Cu}^0 + \text{Fe}_3\text{O}_4$ .<sup>252</sup> Столь низкие температуры восстановления могут быть объяснены только образованием очень маленьких частиц меди и смешанного оксида железа и меди на поверхности катализатора.

Следующие пики отвечают восстановлению различных форм железа. Пик при 280°C отвечает частичному восстановлению железа по реакции  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$ , а последующий пик с максимумом около 310°C - образованию вюститной фазы железа  $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO}$ , стабилизированной благодаря миграции ионов меди в решетку железа.<sup>249</sup> Следующие два пика относятся к окончательному восстановлению железа из различных форм оксидов, первый при 509°C ( $\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}^0$ ) и второй около 570°C - напрямую из магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe}^0$ .<sup>249</sup> Последний широкий пик 600- 850°C относится к частичному восстановлению оксида циркония.<sup>244</sup> Уширение этого пика связано с различным удалением поверхности носителя от кристаллитов восстановленных металлов, которые являются поставщиками водорода, который идет на восстановление носителя. Образец, промотированный медью, показывает самые низкие температуры восстановления нанесенной фазы, как меди, так и железа.

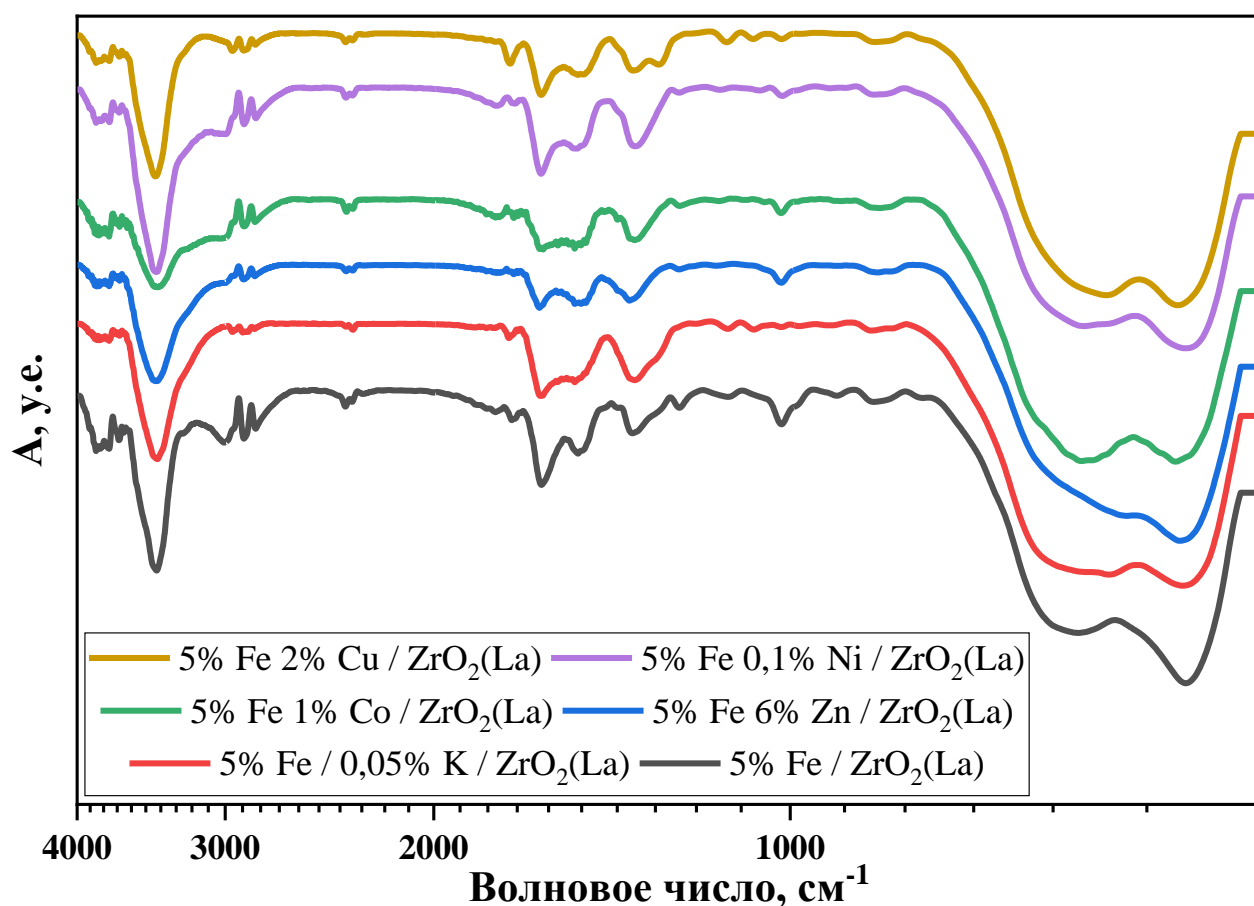
В таблице 3.14 приведено удельное поглощение водорода носителем и образцами катализаторов в процессе исследований методом температурно-программируемого восстановления водородом. Видно, что введение всех используемых промоторов приводит к увеличению поглощения водорода и восстановлению железа до состояния  $\text{Fe}^0$  при более низких температурах, во-первых, через стадию формирования метастабильной вюститной фазы, а, во-вторых, из-за более низкой температуры восстановления промоторов, которые впоследствии играют роль поставщиков адсорбированного водорода и катализируют процесс восстановления основного компонента – железа.

**Таблица 3.14.** Количество поглощенного водорода в процессе температурно-программируемого восстановления  $\text{H}_2$  образцов катализаторов, оптимизированных для реакции гидрирования  $\text{CO}_2$ .

| Образец                                | Удельное поглощение водорода, моль $\text{H}_2/\text{г}$ |
|--|--|
| Носитель $\text{ZrO}_2(\text{La})$     | $2,12 \cdot 10^{-4}$                                     |
| 5%Fe/ $\text{ZrO}_2(\text{La})$        | $1,28 \cdot 10^{-3}$                                     |
| 5%Fe/0,05%K/ $\text{ZrO}_2(\text{La})$ | $1,30 \cdot 10^{-3}$                                     |
| 5%Fe6%Zn/ $\text{ZrO}_2(\text{La})$    | $1,31 \cdot 10^{-3}$                                     |
| 5%Fe1%Co/ $\text{ZrO}_2(\text{La})$    | $2,00 \cdot 10^{-3}$                                     |
| 5%Fe0,1%Ni/ $\text{ZrO}_2(\text{La})$  | $1,42 \cdot 10^{-3}$                                     |
| 5%Fe2%Cu/ $\text{ZrO}_2(\text{La})$    | $1,71 \cdot 10^{-3}$                                     |

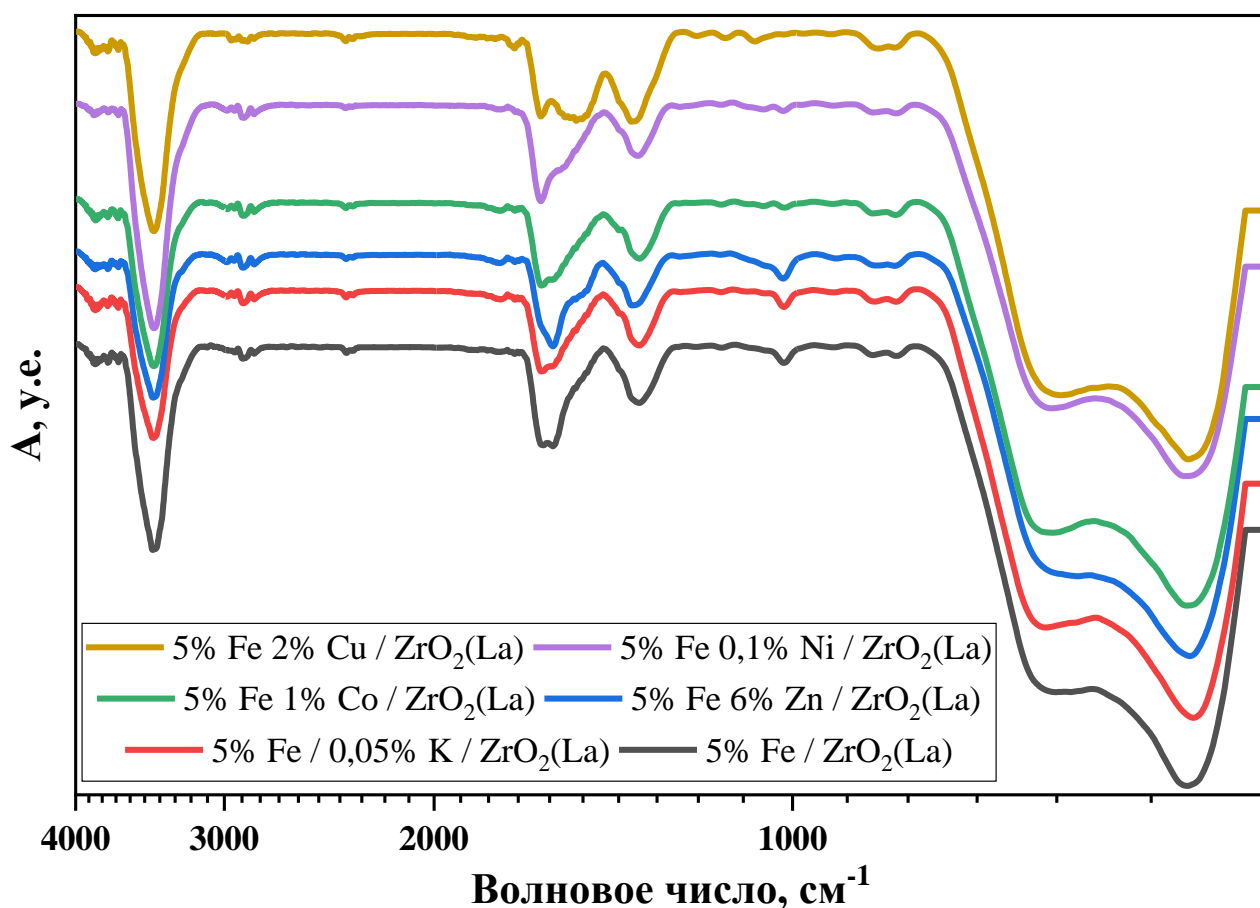
### 3.4.1.2. Инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье

ИК-Фурье спектры образцов оптимизированных катализаторов на основе железа для реакции гидрирования  $\text{CO}_2$  до активации представлены на рисунке 3.9. В спектрах свежих и отработанных катализаторов наблюдается присутствие ряда полос поглощения в области  $800\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ . Полоса при  $3438\text{ см}^{-1}$  относится к валентным колебаниям поверхностных ОН-групп. Полосы при  $1633\text{ см}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{C}$ ) и  $1520\text{ см}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{O}$  связь в анионе  $\text{COO}^-$ ) относятся к остаткам органических веществ. Кроме того, полоса при  $2345\text{ см}^{-1}$  отвечает адсорбированным молекулам  $\text{CO}_2$ , а полоса при  $1360\text{ см}^{-1}$  отвечает колебаниям  $\text{C}=\text{C}$  связи, полосы при  $1015\text{ см}^{-1}$  и дуплет  $850\text{ см}^{-1}$  и  $820\text{ см}^{-1}$  соответствуют колебаниям  $\text{C}-\text{C}$  и  $\text{C}-\text{H}$  связей. Вероятно, наличие этих полос во всех образцах можно объяснить адсорбцией и окислением органических веществ на поверхности катализаторов.  $\text{CO}_2$  также может быть сорбирован из воздуха в процессе прокаливания или являться продуктом окисления органических веществ на поверхности образцов во время прокаливания. Наличие всех этих полос после проведения катализа объясняется отложениями продуктов реакции на поверхности катализаторов.



**Рисунок 3.9.** ИК-Фурье спектры образцов катализаторов, оптимизированных для реакции гидрирования  $\text{CO}_2$ , до восстановления водородом.





**Рисунок 3.10.** ИК-Фурье спектры образцов катализаторов, оптимизированных для реакции гидрирования  $\text{CO}_2$ , после активации и проведения каталитических исследований.

В области валентных колебаний  $\text{Me-O}$  наблюдается присутствие трех основных полос поглощения, самая интенсивная около  $460 \text{ см}^{-1}$  отвечает антисимметричным колебаниям  $\text{Me-O}$ , и две менее интенсивные около  $610 \text{ см}^{-1}$  и  $570 \text{ см}^{-1}$ , которые относятся к симметричным колебаниям  $\text{Me-O}$  и образуют широкую полосу поглощения.<sup>246</sup> В общем случае, на всех оптимизированных образцах положение этих полос отвечает образованию на поверхности катализатора оксидов железа, в первую очередь, гематита. При введении добавок во всех случаях наблюдается снижение интенсивности полос поглощения симметричных и антисимметричных колебаний  $\text{Fe-O}$  около  $600\text{-}610 \text{ см}^{-1}$  и  $460 \text{ см}^{-1}$ . Это говорит об изменении ближайшего окружения железа и, соответственно, изменении характеристики связей  $\text{Me-O}$ . В наименьшей степени это наблюдается в случае образца, промотированного калием, вероятно из-за низкого содержания калия в структуре катализатора и способа его введения, при котором калий преимущественно должен находиться на границе металл-носитель. В случае всех промотированных образцов наблюдается формирование полосы в области  $525\text{-}530 \text{ см}^{-1}$ . Это обусловлено появлением новых типов связи  $\text{Fe-O-Me}$  при внедрении второго металла в структуру железа. При этом, на

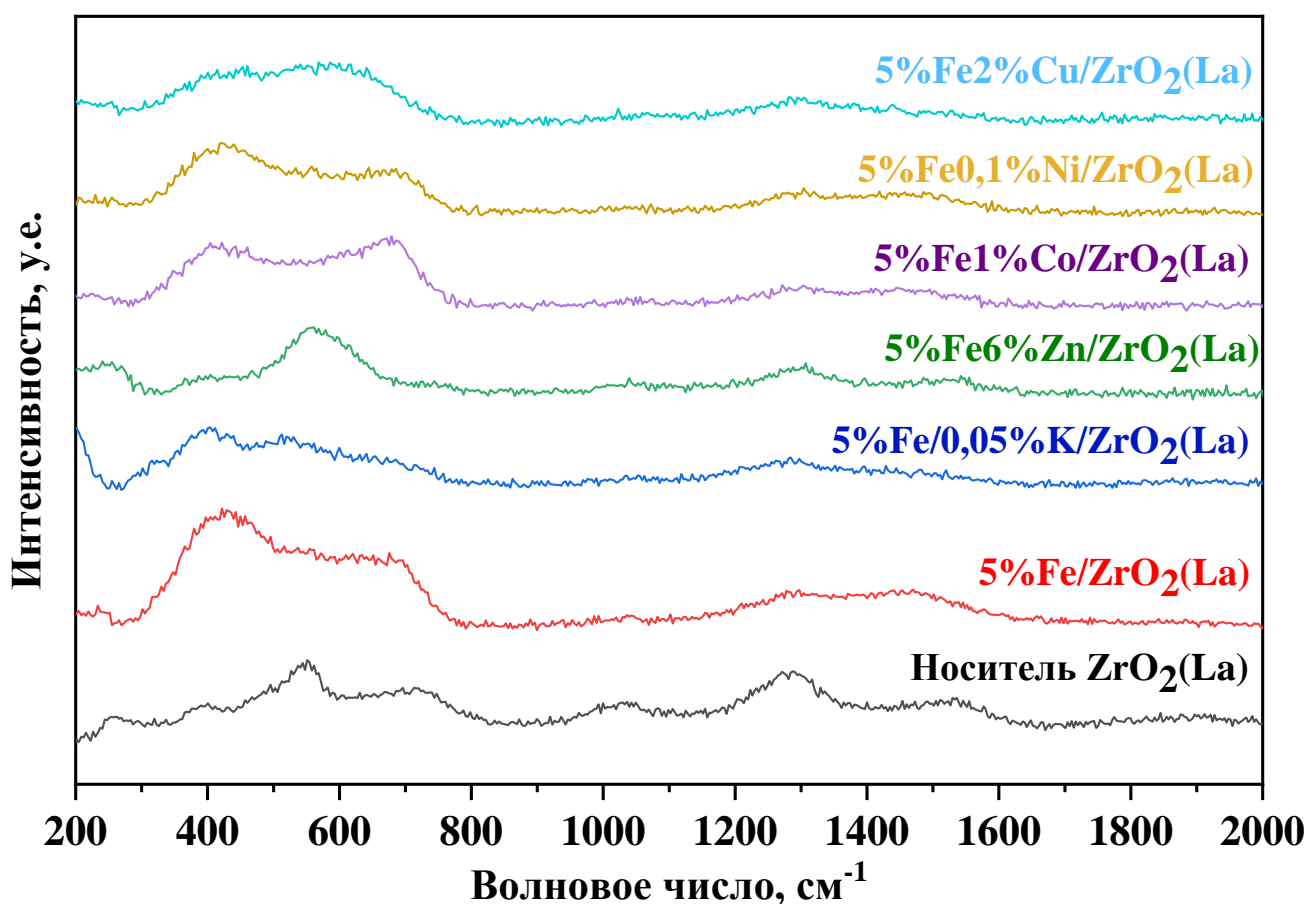
промотированных образцах наблюдается сдвиг полосы при  $460\text{ см}^{-1}$  в стороны высоких частот, что также обусловлено взаимодействием железа и промотора. В этом случае для катализатора, промотированного калием, можно сделать вывод, что некоторая часть калия все равно внедряется в структуру кристаллитов соединений железа в процессе синтеза. Этот сдвиг наименьший, порядка  $1\text{-}2\text{ см}^{-1}$ , в случае катализатора, промотированного кобальтом. В наибольшей степени это явление наблюдается в образцах, промотированных медью и цинком.

ИК-Фурье спектры образцов оптимизированных катализаторов на основе железа для реакции гидрирования  $\text{CO}_2$  после проведения катализа представлены на рисунке 3.10. Спектры образцов катализаторов после проведения активации и процесса гидрирования  $\text{CO}_2$  практически идентичны исходным, представленным на рисунке 3.9, и отличаются только интенсивностью полосы около  $525\text{-}535\text{ см}^{-1}$ , отвечающей колебаниям Fe-O-Me, что обусловлено различным содержанием промоторов и их природой. Положение линий около  $460\text{ см}^{-1}$  немного сдвигается и увеличивается интенсивность линии около  $580\text{ см}^{-1}$ , что отвечает линиям в структуре магнетита и свидетельствует о восстановлении железа на поверхности катализатора.

### 3.4.1.3. Спектроскопия комбинационного рассеяния

Спектры комбинационного рассеивания образцов катализаторов, оптимизированных для реакции гидрирования  $\text{CO}_2$ , до восстановления водородом и каталитической реакции представлены на рисунке 3.11. В спектре носителя  $\text{ZrO}_2(\text{La})$  наблюдается наличие нескольких линий  $400\text{ см}^{-1}$ ,  $550\text{ см}^{-1}$ , соответствующих оксиду циркония, и пиков  $260\text{ см}^{-1}$ ,  $725\text{ см}^{-1}$ ,  $1030\text{ см}^{-1}$ ,  $1280\text{ см}^{-1}$ ,  $1528\text{ см}^{-1}$ , соответствующих оксиду лантана.<sup>246</sup> Полосы оксида лантана присутствуют в спектрах образцов до и после проведения реакции, хотя, как видно на рисунке 3.12, во втором случае с более низкой интенсивностью.

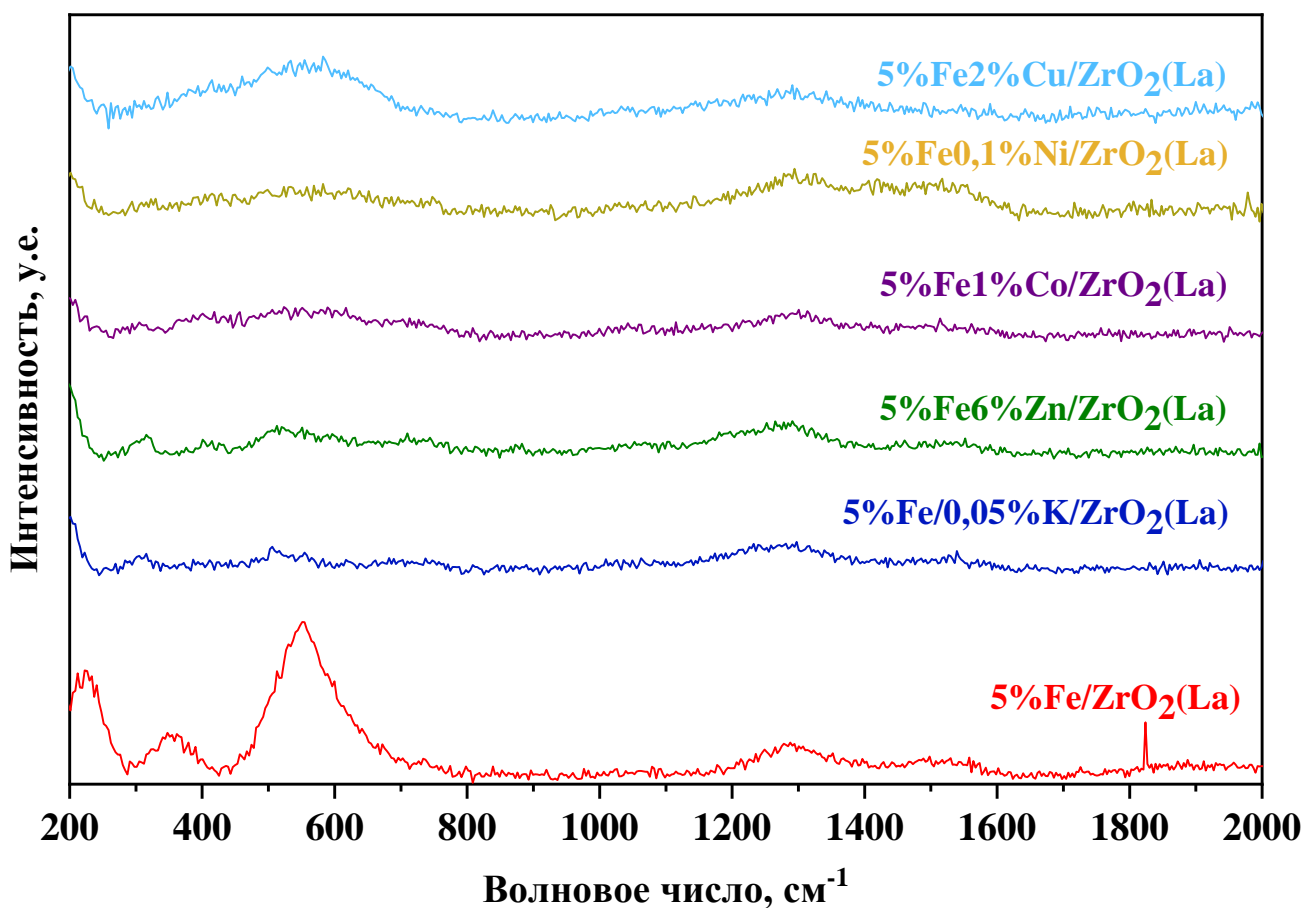
В образцах катализаторов на основе непромотированного железа и промотированного добавками калия, кобальта и никеля наблюдается наличие линий  $235\text{ см}^{-1}$ ,  $400\text{ см}^{-1}$  и широкого плеча после  $510\text{ см}^{-1}$ , отвечающего суперпозиции одной из основных линий циркония и нескольких малоинтенсивных линий, характерных для гематита.<sup>253</sup> Линии, характерные для металлов промоторов в спектрах этих образцов не наблюдаются из-за низкого содержания этих компонентов, а также наложения линий оксидов кобальта и никеля на линии оксидов железа. В образце, промотированном цинком, наблюдаются пики, относящиеся к структуре гематита, однако, имеется интенсивная линия около  $560\text{ см}^{-1}$ , которая относится к образованию смешанного оксида железа и цинка структуры франклинита  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ .<sup>246</sup> В спектре образца, промотированного медью, наблюдается некоторое сужение плеча в области  $510\text{ см}^{-1} - 700\text{ см}^{-1}$  и



**Рисунок 3.11.** Спектры комбинационного рассеивания образцов катализаторов, оптимизированных для реакции гидрирования  $\text{CO}_2$  до активации.

усиление интенсивности линии  $610 \text{ см}^{-1}$ , которая характеризует образование оксида двухвалентной меди. Характерные линии гематита остаются в спектре.<sup>246</sup> По полученным результатам можно сказать, что в процессе синтеза железо и цинк образуют единую композицию смешанных оксидов, предположительно структуры франклинита, а медь кристаллизуется отдельной от железа фазой. Вероятно, это объясняется значительной разницей в свойствах оксидов железа и меди.

Спектры комбинационного рассеивания образцов катализаторов после проведения процесса гидрирования  $\text{CO}_2$  представлены на рисунке 3.12. 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.<sup>246</sup> В промотированных образцах интенсивность всех линий значительно уменьшается, что можно объяснить отложением продуктов реакции на поверхности катализатора в процессе проведения гидрирования  $\text{CO}_2$ . Однако, оставшиеся линии с низкой интенсивностью можно отнести к образованию магнетита. На образце,



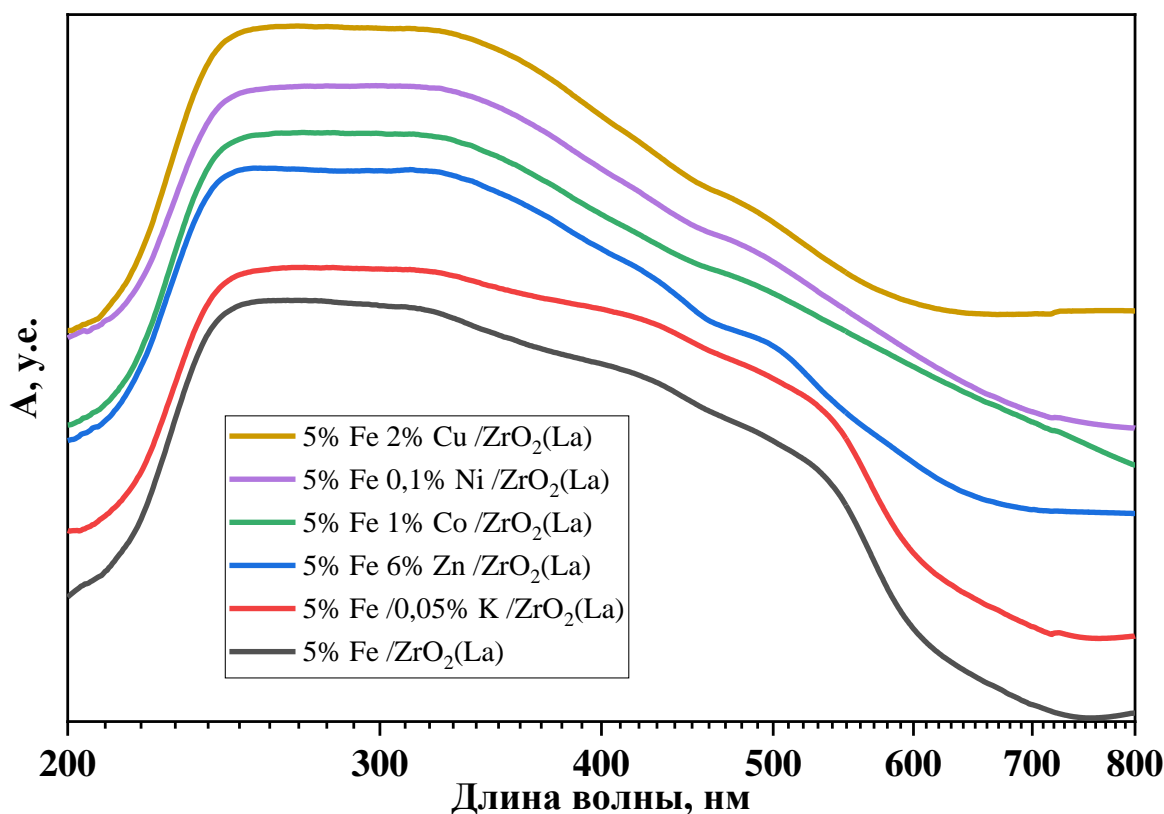
**Рисунок 3.12.** Спектры комбинационного рассеивания образцов катализаторов, оптимизированных для реакции гидрирования  $\text{CO}_2$ , после активации и проведения каталитических исследований.

промотированном медью, после катализа также остается достаточно интенсивная линия, характеризующая оксид двухвалентной меди.

Полосы оксида циркония наблюдаются только на образце катализатора до катализа и перекрываются более интенсивными полосами нанесенных соединений металлов. Наличие линии при  $550 \text{ см}^{-1}$ , относящейся к оксиду циркония, можно различить в образце до катализа по широкой полосе  $230\text{-}810 \text{ см}^{-1}$ . Полосы, отвечающие оксиду лантана, остаются в спектрах образцов как до активации, так и после проведения реакции гидрирования.

#### 3.4.1.4. Спектроскопия в видимой и ближней УФ-области

УФ-ВИД спектры образцов катализаторов, оптимизированных для реакции гидрирования  $\text{CO}_2$ , до предварительного гидрирования и проведения каталитического эксперимента представлены на рисунках 3.13 и 3.14, соответственно. В спектрах наблюдается наличие нескольких полос поглощения с максимумами при  $256 \text{ нм}$ , отвечающей переносу заряда с

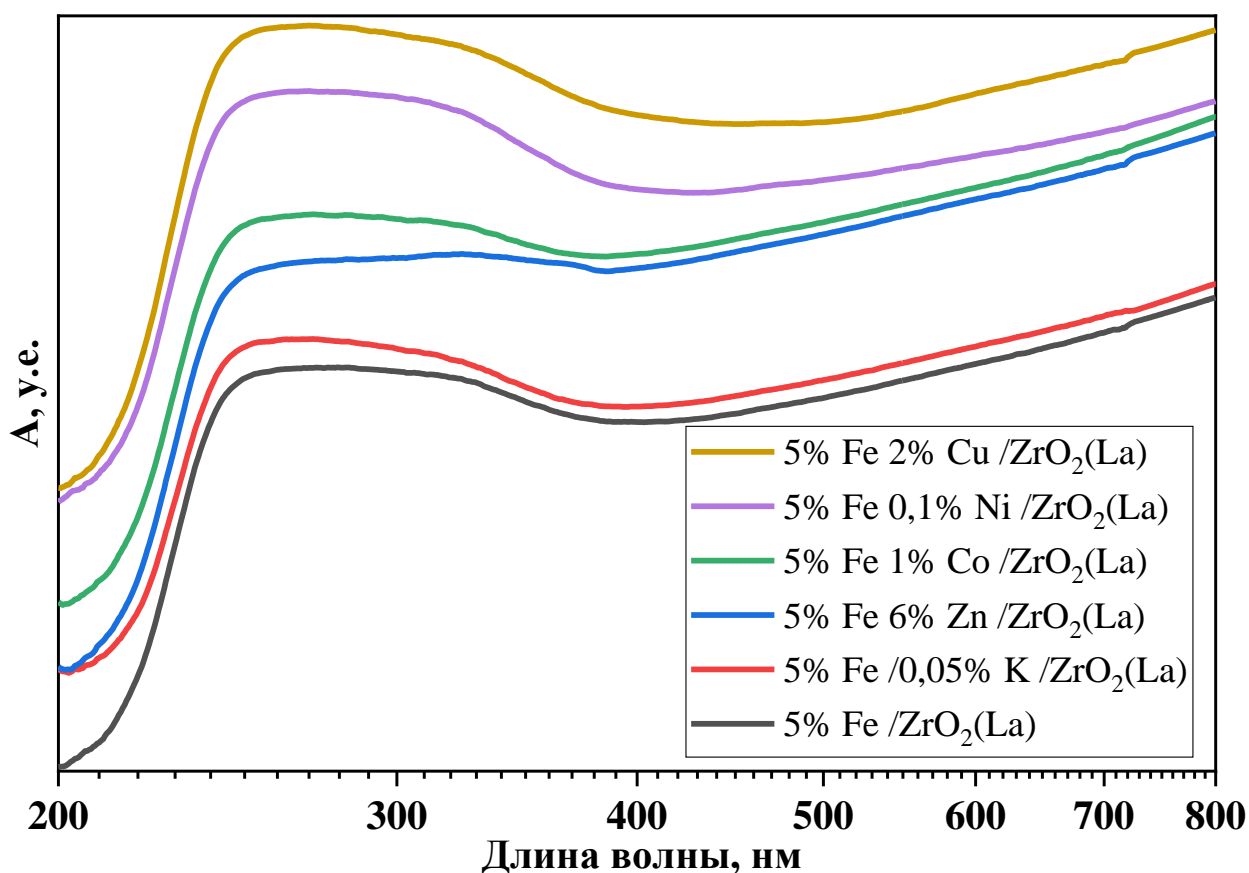


**Рисунок 3.13.** УФ-ВИД спектры образцов катализаторов, оптимизированных для реакции гидрирования  $\text{CO}_2$ , до активации.

несвязывающей валентной орбитали  $\text{O}(2p)$  на орбиталь кристаллического поля  $\text{Fe}(3d)$  атомов железа в октаэдрической координации, при 310 нм, относящейся к  $d-d$  переходу  ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$ , при 380 нм, отвечающей переходу  ${}^6A_1 \rightarrow {}^4E$ , при 410-420 нм, соответствующей переходу  ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_2$ , и при 520 нм, отвечающей двойному переходу  $2({}^6A_1) \rightarrow 2({}^4T_1)$ .<sup>246</sup> Наличие полос поглощения в спектре при длинах волн меньше 350 нм относится к наличию ионов железа  $\text{Fe}^{3+}$ , стабилизированных в октаэдрической координации и структурным ионам железа  $\text{Fe}^{3+}$ . Наличие полос при длинах волн выше 350 нм можно связать с присутствием достаточно крупных массивных наночастиц оксидов железа. В спектрах непротированного образца и образца, промотированного калием, наблюдается высокая интенсивность линий поглощения выше 350 нм, что говорит о присутствии на поверхности этих катализаторов достаточно крупных частиц.<sup>246</sup> Снижение интенсивности этих линий в образцах, промотированных различными переходными металлами, может говорить о снижении размеров кристаллитов железа, обусловленном стабилизирующим действием добавки переходного металла в решетке железа. Положение наблюдаемых линий в спектрах соответствует структуре оксида железа – гематиту. В спектре образца, промотированного цинком, наблюдается присутствие еще одной полосы

около 370 нм, отвечающей образованию смешанных оксидов железа и цинка, предположительно франклинита.

В спектре всех катализаторов после катализа наблюдается широкая полоса поглощения в диапазоне длин волн более 400 нм. Интенсивность этой полосы увеличивается в сторону увеличения длин волн. Эта полоса поглощения отвечает d-d переходу в октаэдрически-скоординированных ионах  $Fe^{2+}$ . Также имеются еще две полосы поглощения с максимумами около 260 нм и 310 нм, которые можно отнести к переносу заряда с несвязывающей валентной орбитали O(2p) на орбиталь кристаллического поля Fe(3d) атомов железа в октаэдрической координации и d-d переходу  ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$ , соответственно.<sup>246</sup> Эти две полосы можно отнести к наличию невосстановленных ионов  $Fe^{3+}$ , которые, вероятно, более сильно стабилизированы носителем или координационно насыщены в октаэдрической координации. В условиях протекания реакции не все ионы  $Fe^{3+}$  восстанавливаются до состояния  $Fe^{2+}$ , а основной фазой соединений железа на поверхности катализатора в условиях реакции является магнетит. Полоса около 370 нм в спектре катализатора, промотированного цинком, отвечающая образованию смешанных оксидов железа и цинка, остается даже после проведения реакции гидрирования  $CO_2$ .

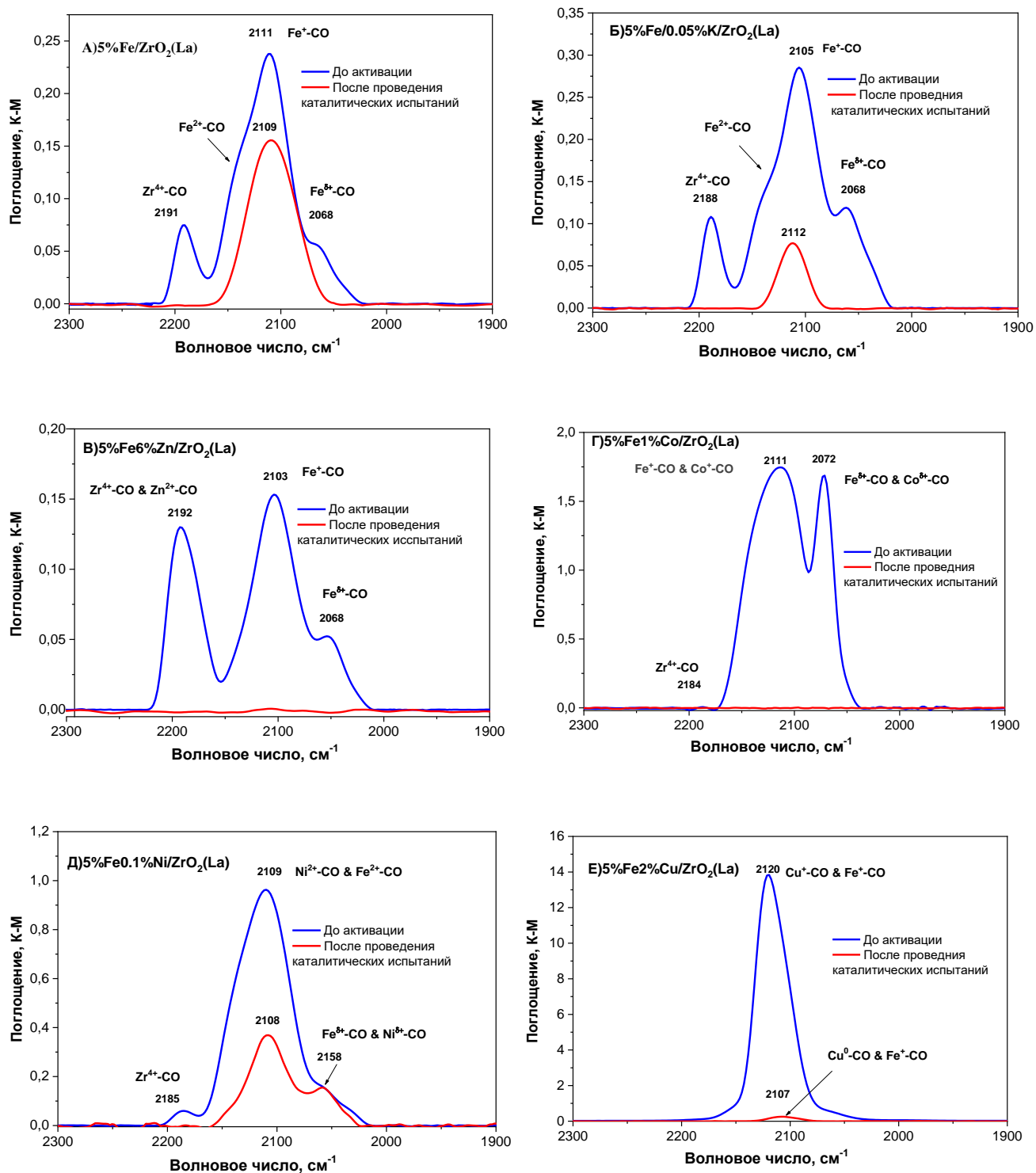


**Рисунок 3.14.** УФ-ВИД спектры образцов катализаторов, оптимизированных для реакции гидрирования  $CO_2$ , после активации и проведения каталитических исследований.

### 3.4.1.5. ИК-спектроскопия диффузного отражения

На рисунке 3.15 представлены ИК-спектры диффузного отражения непромотированного и промотированных различными металлами образцов катализаторов, оптимизированных для проведения реакции гидрирования  $\text{CO}_2$ , до активации и после проведения каталитических исследований. Полосы с максимумом при  $2188\text{-}2191\text{ см}^{-1}$  принадлежит линейному карбонилу циркония  $\text{Zr}^{4+}\text{-CO}$ . Со стороны меньших длин волн под этой полосой может находиться полоса, принадлежащая карбонилу  $\text{La}^{3+}\text{-CO}$  (около  $2170\text{ см}^{-1}$ ). В спектре образца, содержащего цинк, широкую полосу с максимумом при  $2192\text{ см}^{-1}$  можно отнести к суперпозиции двух полос от линейных карбониллов  $\text{Zr}^{4+}\text{-CO}$  и  $\text{Zn}^{2+}\text{-CO}$ . Полосы при  $2138\text{-}2141\text{ см}^{-1}$  в спектрах образцов с добавками кобальта и никеля принадлежат линейному карбонилу на катионах двухвалентного железа  $\text{Fe}^{2+}\text{-CO}$  и суперпозиции полос от линейных карбониллов железа  $\text{Fe}^{2+}\text{-CO}$ , кобальта  $\text{Co}^{2+}\text{-CO}$  и никеля  $\text{Ni}^{2+}\text{-CO}$ . Полоса при  $2120\text{ см}^{-1}$  в спектре медьсодержащего образца характеризует карбонил на катионах одновалентной меди  $\text{Cu}^+\text{-CO}$ . Поскольку эта полоса очень интенсивная, возможно, под ней скрыта полоса от карбонила одновалентного железа. Полоса при  $2103\text{-}2111\text{ см}^{-1}$  принадлежат линейному карбонилу на катионах одновалентного железа  $\text{Fe}^+\text{-CO}$  и суперпозиции полос от линейных карбониллов железа  $\text{Fe}^+\text{-CO}$  и кобальта  $\text{Co}^{2+}\text{-CO}$  (в образце, содержащем кобальт). Полосы при  $2068\text{-}2072\text{ см}^{-1}$  могут характеризовать линейные карбонилы железа  $\text{Fe}^{\delta+}\text{-CO}$  и кобальта  $\text{Co}^{\delta+}\text{-CO}$  в том же образце. Исходя из того, что железо в состоянии  $\text{Fe}^{3+}$  не образует карбониллов, наличие наблюдаемых в спектре линий можно объяснить присутствием в образцах небольшого количества железа в более низких степенях окисления, которое образуется в процессе вакуумирования или изначально присутствует в структуре катализатора.<sup>253</sup> Кроме того, эти формы железа могли появиться в процессе окислительно-восстановительной реакции между  $\text{Fe}^{3+}$  и неидентифицированными органическими молекулами на поверхности катализатора, наличие которых было подтверждено ИК-Фурье спектроскопией. В любом случае их присутствие говорит о высокой подвижности кислорода на поверхности кристаллитов железа и возможности достаточно легкого восстановления  $\text{Fe}^{3+}$  до состояния с более низкими степенями окисления.

Некоторые образцы после восстановления и катализа полностью теряли способность адсорбировать  $\text{CO}$ , на других она значительно уменьшалась. В спектре непромотированного образца  $5\%\text{Fe}/\text{ZrO}_2(\text{La})$  после катализа остается одна полоса, характеризующая  $\text{Fe}^+\text{-CO}$  карбонил. В спектре образца, промотированного калием, после катализа также остается одна полоса, характеризующая  $\text{Fe}^+\text{-CO}$  карбонил. Однако в случае этого образца интенсивность спектра после катализа уменьшается значительно. В спектре образцов, содержащих добавки цинка или



**Рисунок 3.15.** ИК-спектры диффузного отражения непротированного и протированных различными металлами образцов катализаторов, оптимизированных для проведения реакции гидрирования CO<sub>2</sub>, до активации и после проведения каталитических исследований: А) 5%Fe/ZrO<sub>2</sub>(La), Б) 5%Fe/0,05%K/ZrO<sub>2</sub>(La), В) 5%Fe6%Zn/ZrO<sub>2</sub>(La), Г) 5%Fe1%Co/ZrO<sub>2</sub>(La), Д) 5%Fe0.1%Ni/ZrO<sub>2</sub>(La), Е) 5%Fe2%Cu/ZrO<sub>2</sub>(La).



кобальта, после катализа не наблюдается полос валентных колебаний в молекуле CO. По спектру образца, промотированного никелем, видно, что часть никеля и железа в образце после катализа находится в более восстановленном состоянии по сравнению с исходным образцом. По спектру образца, промотированного медью, можно сделать вывод, что образец после катализа почти полностью теряет способность адсорбировать CO, хотя медь в этом образце восстановлена до металлического состояния.

### **3.4.1.6. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия**

Обзорные РФЭС-спектры и спектры в области энергий связи железа Fe2p образцов - непромотированного и промотированных различными металлами катализаторов после проведения реакции гидрирования углекислого газа - представлены в приложении 2. В обзорных спектрах наблюдается наличие фотоэлектронных линий кислорода O1s и Оже-линии кислорода O(KLL), фотоэлектронной линии углерода C1s, фотоэлектронных линий железа Fe2p и Оже-линии железа Fe(LMM), фотоэлектронных линий лантана La3d, La4p3 и La4d и фотоэлектронных линий циркония Zr3s, Zr3p, Zr3d, Zr4s и Zr4p. В случае образца, промотированного цинком, наблюдается присутствие фотоэлектронных линий цинка Zn2P1, Zn2p3, Zn3s и Zn3p и Оже-линий Zn(LMM1), Zn(LMM2) и Zn(LMM3). В случае образца, промотированного кобальтом, наблюдается присутствие фотоэлектронной линии кобальта Co2p с низкой интенсивностью. В случае образца, промотированного медью, наблюдается присутствие фотоэлектронных линий меди Cu2p, Cu3s и Cu3p и Оже-линий меди Cu(LMM3), Cu(LMM2) и Cu(LMM) с низкой интенсивностью. Фотоэлектронные линии калия и никеля не наблюдаются в спектрах соответствующих промотированных образцов из-за их малого содержания. Химический состав поверхности образцов катализаторов представлен в таблице 3.15. Видно, что содержание железа значительно меньше, чем рассчитанное при синтезе. Это объясняется внедрением железа в поверхностные слои носителя, недоступные для наблюдения методом РФЭС. Содержание цинка в образце, промотированном цинком, также ниже, чем рассчитанное при синтезе, однако, в этом случае снижение концентрации может быть объяснено потерей цинка в результате испарения металлического цинка в процессе активации образца и проведении процесса гидрирования CO<sub>2</sub>. А в образце, промотированном медью, наблюдается увеличенное содержание меди на поверхности, что может подтверждать предположение о том, что оксид меди на поверхности катализатора кристаллизуется отдельно от железа на его поверхности. В этом случае, судя по изменению концентрации железа и меди на поверхности, можно предположить, что медь кристаллизуется на поверхности частиц железа и перекрывает часть их поверхности. Это предположение подтверждается данными, полученными методом температурно-программируемого восстановления водородом, где наблюдается восстановление различных

соединений меди до металлического состояния в области низких температур, при этом железо представлено, в основном, оксидами с железом в состоянии  $Fe^{3+}$ . Самое низкое содержание железа наблюдается в образце, промотированном калием. Вероятно, это обусловлено наличием крупных частиц железа и его низкой дисперсностью. Присутствие углерода на поверхности всех образцов после катализа обусловлено отложением продуктов реакции на поверхности катализатора в процессе гидрирования  $CO_2$ .

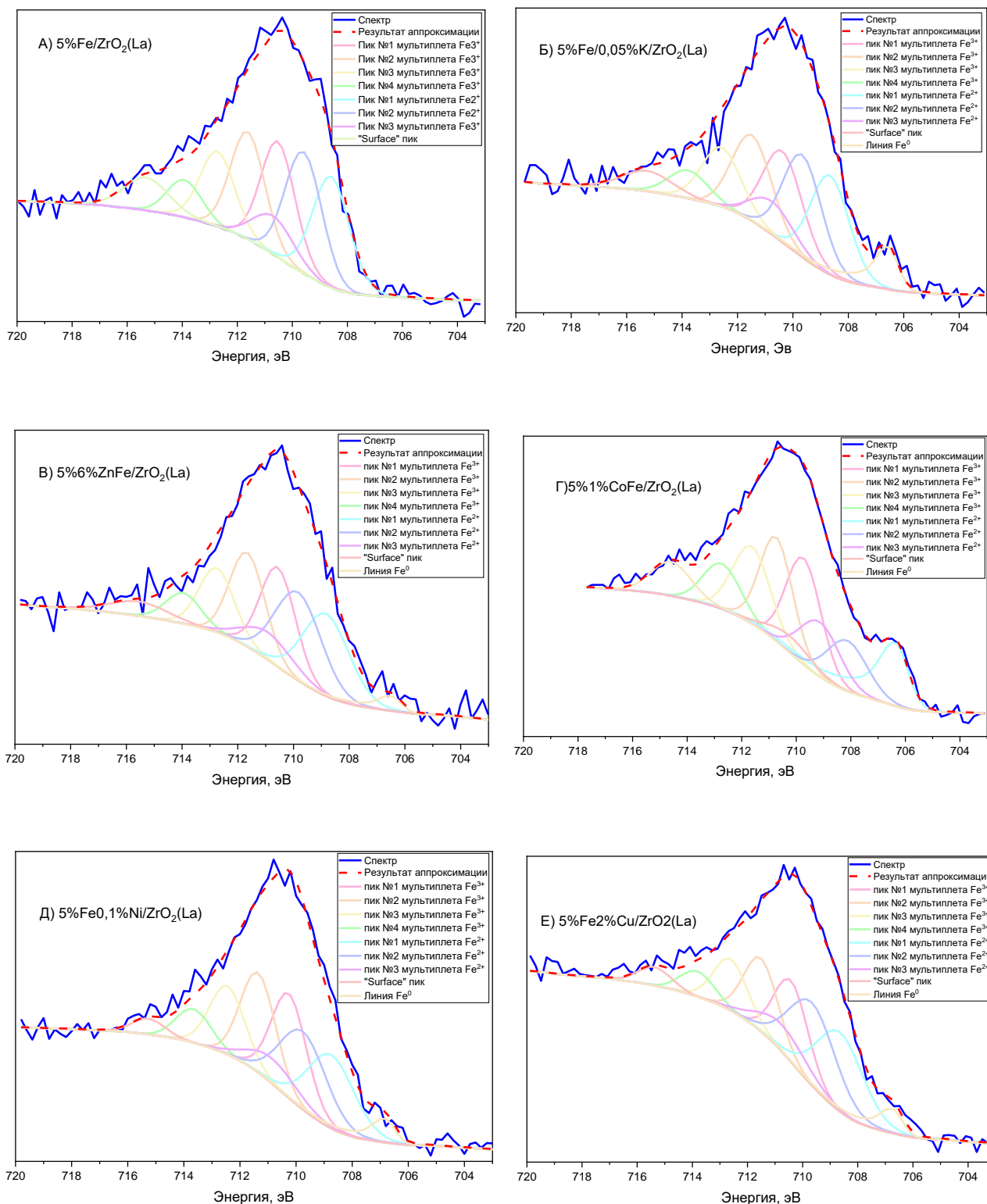
**Таблица 3.15.** Химический состав поверхности, определенный методом РФЭС, для катализаторов, оптимизированных для реакции гидрирования  $CO_2$ , после проведения каталитических исследований.

| Образец                           | Содержание элемента на поверхности образца, доступной определению методом РФЭС, % масс. |      |      |     |     |     |    |     |
|-----------------------------------|---|------|------|-----|-----|-----|----|-----|
|                                   | C   | O    | Zr   | Fe  | La  | Zn  | Co | Cu  |
| 5%Fe/ZrO <sub>2</sub> (La)        | 12,3  | 60,8 | 22,3 | 2,1 | 2,6 | -   | -  | -   |
| 5%Fe/0,05%K/ZrO <sub>2</sub> (La) | 12,9  | 61,5 | 21,2 | 1,7 | 2,8 | -   | -  | -   |
| 5%Fe6%Zn/ZrO <sub>2</sub> (La)    | 13,3  | 60,8 | 18,3 | 1,8 | 2,4 | 3,4 |    |     |
| 5%Fe1%Co/ZrO <sub>2</sub> (La)    | 14,8  | 59,7 | 19,1 | 3,2 | 3,2 | -   | -  | -   |
| 5%Fe0,1%Ni/ZrO <sub>2</sub> (La)  | 14,0  | 61,6 | 20,1 | 1,8 | 2,6 | -   | →0 | -   |
| 5%Fe2%Cu/ZrO <sub>2</sub> (La)    | 14,6  | 57,0 | 19,0 | 2,8 | 2,5 | -   | -  | 4,1 |

Результаты аппроксимации спектров высокоспиновых электронов  $Fe2p_{3/2}$  представлены на рисунке 3.16.<sup>254</sup> В процессе аппроксимации наилучшие результаты на всех образцах достигаются при использовании мультиплетов Гупты-Сена, отвечающих структуре магнетита. Рассчитанные доли ионов  $Fe^{3+}$  и  $Fe^{2+}$ , а также железа в нулевой степени окисления  $Fe^0$  представлены в таблице 3.16. Видно, что введение любой из исследуемых добавок в разной степени способствует

**Таблица 3.16.** Содержание железа в различных степенях окисления на катализаторах, оптимизированных для проведения реакции  $CO_2$ , после каталитических исследований.

| Образец                           | Доля различных форм железа на поверхности катализаторов |           |           |
|-----------------------------------|---|-----------|-----------|
|                                   | $Fe^0$  | $Fe^{2+}$ | $Fe^{3+}$ |
| 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        |



**Рисунок 3.16.** РФЭС-спектры в области Fe<sub>2p<sub>3/2</sub></sub> образцов катализаторов, оптимизированных для реакции гидрирования CO<sub>2</sub>, и результат их аппроксимации мультиплетами Гупты-Сена после активации и проведения каталитических исследований: А) 5%Fe/ZrO<sub>2</sub>(La), Б) 5%Fe/0,05%K/ZrO<sub>2</sub>(La), В) 5%Fe6%Zn/ZrO<sub>2</sub>(La), Г) 5%Fe1%Co/ZrO<sub>2</sub>(La), Д) 5%Fe0,1%Ni/ZrO<sub>2</sub>(La), Е) 5%Fe2%Cu/ZrO<sub>2</sub>(La).

образованию металлического железа на поверхности катализатора. Присутствие этого железа является обязательным условием для формирования карбидов Хегга – активных центров формирования и роста цепи углеводородов. Наибольшая доля железа присутствует в образце, промотированном кобальтом, до 13%, и калием, до 7 %. В непротированном катализаторе вообще не наблюдается образования железа в нулевой степени окисления. Предположение об образовании поверхностных карбидов железа подтверждается присутствием достаточно большого количества углерода на поверхности катализаторов, а также данными, полученными методами температурно-программируемого восстановления водородом, рамановской спектроскопии и ИК-спектроскопии диффузного отражения. Степень снижения интенсивности линий в ИК-спектрах диффузного отражения, в общем случае, коррелирует с присутствием углерода и железа в нулевой степени окисления.

### **3.4.1.7. Сканирующая электронная микроскопия**

Методом сканирующей электронной микроскопии было показано, что на всех оптимизированных для реакции гидрирования  $\text{CO}_2$  катализаторах железо и добавки металлов равномерно распределены по поверхности носителя и по глубине зерна катализатора. Микрофотографии СЭМ гранул катализатора, распределение железа на поверхности гранул до и после проведения реакции гидрирования  $\text{CO}_2$ , а также распределение железа по глубине и площади шлифа зерна в катализаторе до проведения процесса гидрирования  $\text{CO}_2$  представлены в приложении 3. 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 3.17. 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.

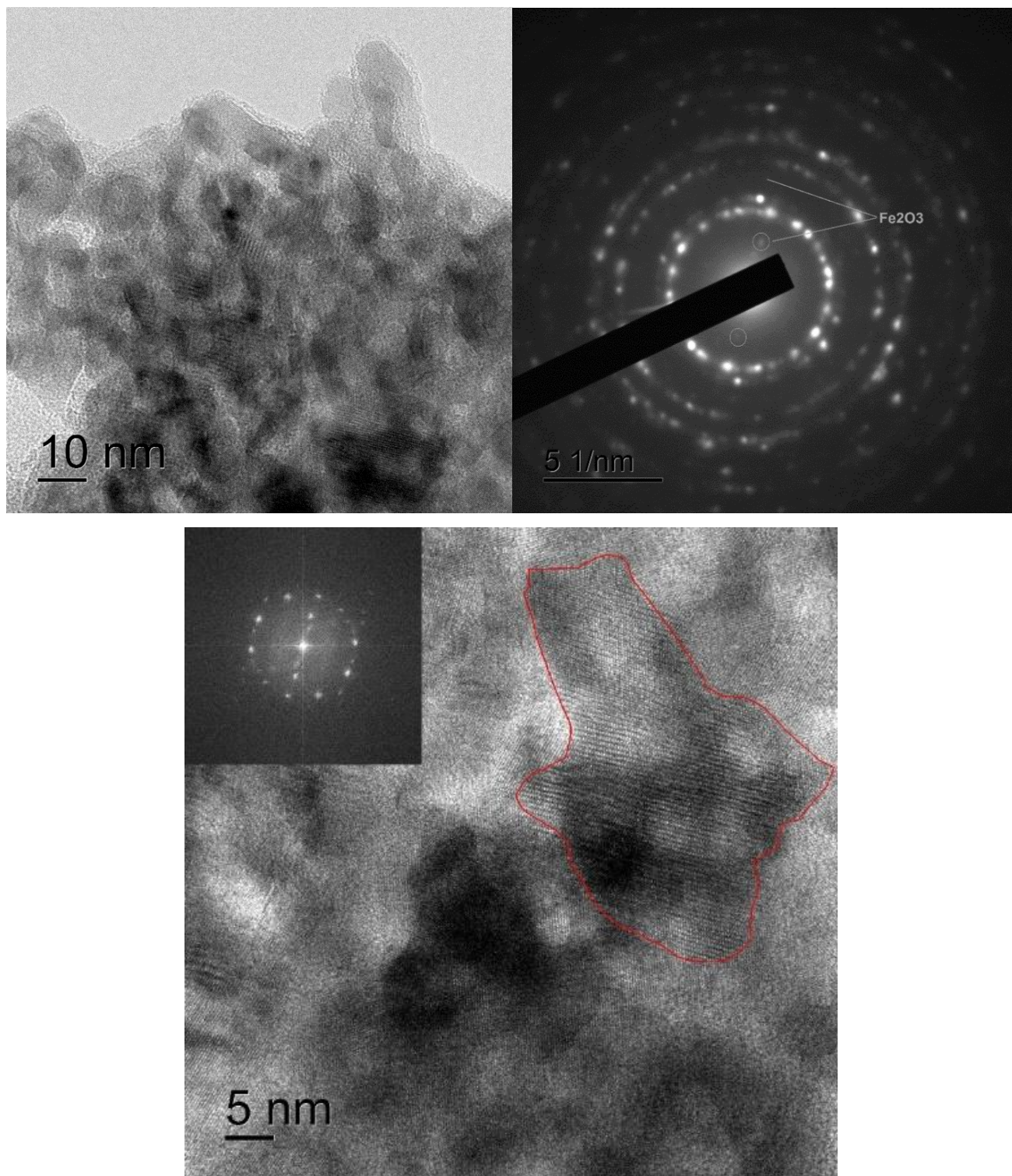
**Таблица 3.17.** Содержание элементов на поверхности катализаторов, оптимизированных для реакции гидрирования CO<sub>2</sub>, определенное энерго-дисперсионным анализом (Me – промотор).

| Образец катализатора                |              | Содержание элементов на поверхности, % масс. |       |      |       |      |
|-------------------------------------|--------------|--|-------|------|-------|------|
|                                     |              | O  | Zr    | La   | Fe    | Me   |
| 5% Fe/ZrO <sub>2</sub> (La)         | Свежий       | 26,7   | 60,5  | 7,6  | 5,1   | -    |
|                                     | Отработанный | 24,9   | 61,0  | 7,9  | 6,3   | -    |
| 5% Fe/0,05% K/ZrO <sub>2</sub> (La) | Свежий       | 28,06  | 59,44 | 7,35 | 5,11  | 0,04 |
|                                     | Отработанный | 26,90  | 56,75 | 6,79 | 9,42  | 0,05 |
| 5% Fe6% Zn/ZrO <sub>2</sub> (La)    | Свежий       | 22,49  | 53,13 | 7,72 | 7,47  | 9,20 |
|                                     | Отработанный | 24,87  | 53,08 | 6,77 | 13,31 | 1,37 |
| 5% Fe1% Co/ZrO <sub>2</sub> (La)    | Свежий       | 27,73  | 59,43 | 7,35 | 4,51  | 0,98 |
|                                     | Отработанный | 20,83  | 50,91 | 6,89 | 19,64 | 1,73 |
| 5% Fe0,1% Ni/ZrO <sub>2</sub> (La)  | Свежий       | 24,93  | 62,27 | 7,74 | 4,86  | 0,2  |
|                                     | Отработанный | 23,13  | 58,91 | 7,53 | 10,18 | 0,24 |
| 5% Fe2% Cu/ZrO <sub>2</sub> (La)    | Свежий       | 24,77  | 59,90 | 7,84 | 5,60  | 1,88 |
|                                     | Отработанный | 24,41  | 47,45 | 6,90 | 17,48 | 3,76 |

### 3.4.1.8. Просвечивающая электронная микроскопия

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 удастся разглядеть отдельные частицы оксида железа на поверхности оксида циркония и сами кристаллиты оксида циркония в составе крупных агломератов циркония. Фотографии ПЭМ и дифракционной картины, полученные для катализатора 5% Fe/ZrO<sub>2</sub>(La), представлены на рисунке 3.17. 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, основное кольцо диаметром 6,69 нм. Из-за низкого содержания железа и близкого положения основных дифракционных колец оксидов железа и циркония, частицы соединений железа трудноразличимы. Однако, в отдельных случаях удастся различить рефлексы наночастиц железа по положению дифракционных колец диаметром 9,39 нм и 4,17 нм. Таким образом, можно различить отдельные наночастицы железа порядка 5 нм. Характерная фотография такой частицы представлена на рисунке 3.17(В). Данные энерго-дисперсионного анализа показывают, что железо равномерно распределено по всей поверхности оксида циркония, из чего можно сделать вывод, что основное количество железа представлено в виде

наночастиц размером менее 5 нм, которые не вносят вклад в дифракционную картину. В случае образцов, промотированных различными металлами, вообще не удается обнаружить отдельные наночастицы железа или металлов-промоторов, что говорит о существенном снижении размеров частиц нанесенных компонентов.



**Рисунок 3.17.** ПЭМ-микрофотографии катализатора 5%Fe/ZrO<sub>2</sub>(La) до активации и проведения реакции гидрирования CO<sub>2</sub>.

### **3.4.2. Исследование каталитических свойств оптимизированных по составу и методу синтеза железосодержащих катализаторов гидрирования CO<sub>2</sub>**

#### **3.4.2.1. Каталитические свойства непромотируемого железосодержащего образца 5%Fe/ZrO<sub>2</sub>(La) в гидрировании CO<sub>2</sub>**

Свойства оптимизированного непромотируемого катализатора 5%Fe/ZrO<sub>2</sub>(La) были исследованы в реакции гидрирования углекислого газа в широком диапазоне температур и давлений и представлены в таблице 3.18. Скорость реакции и связанные с ней величины рассчитывали по результатам эксперимента с высокой объемной скоростью и низкой конверсией исходных реагентов, а селективность образования продуктов - по результатам эксперимента с низкой объемной скоростью и высокой конверсией. Основными продуктами реакции являются вода, монооксид углерода, парафины C<sub>1</sub>-C<sub>9</sub> и олефины C<sub>2</sub>-C<sub>9</sub>. При этом с повышением температуры селективность образования всех углеводородов значительно повышается и может достигать порядка 60-65%, однако основную долю среди углеводородов занимает метан. Доля углеводородов C<sub>2</sub>-C<sub>9</sub> среди всех углеводородов C<sub>1</sub>-C<sub>9</sub> увеличивается с повышением температуры. Распределение углеводородов по числу атомов в молекуле хорошо описывается распределением Андерсена-Шульца-Флори, кроме C<sub>1</sub> и C<sub>2</sub>. Доля метана в этом распределении, как правило, оказывается несколько завышена, а доля углеводородов C<sub>2</sub> несколько занижена. Вероятность роста цепи увеличивается с повышением температуры, что несколько противоречит теории, так как принято считать, что вероятность роста цепи монотонно снижается при увеличении температуры. Конверсия CO<sub>2</sub> также сильно зависит от температуры и достигает 17%.

На протекание реакции существенное влияние оказывает давление. Скорость реакции гидрирования CO<sub>2</sub> линейно увеличивалась с увеличением давления. В то же время, как представлено на рисунке 3.18, наблюдался рост энергии активации этой реакции. В связи с этим, увеличение скорости реакции гидрирования не может быть обусловлено только увеличением концентрации реагирующих молекул у поверхности активных центров катализатора. Изменение энергии активации может говорить об изменении пути протекания реакции.

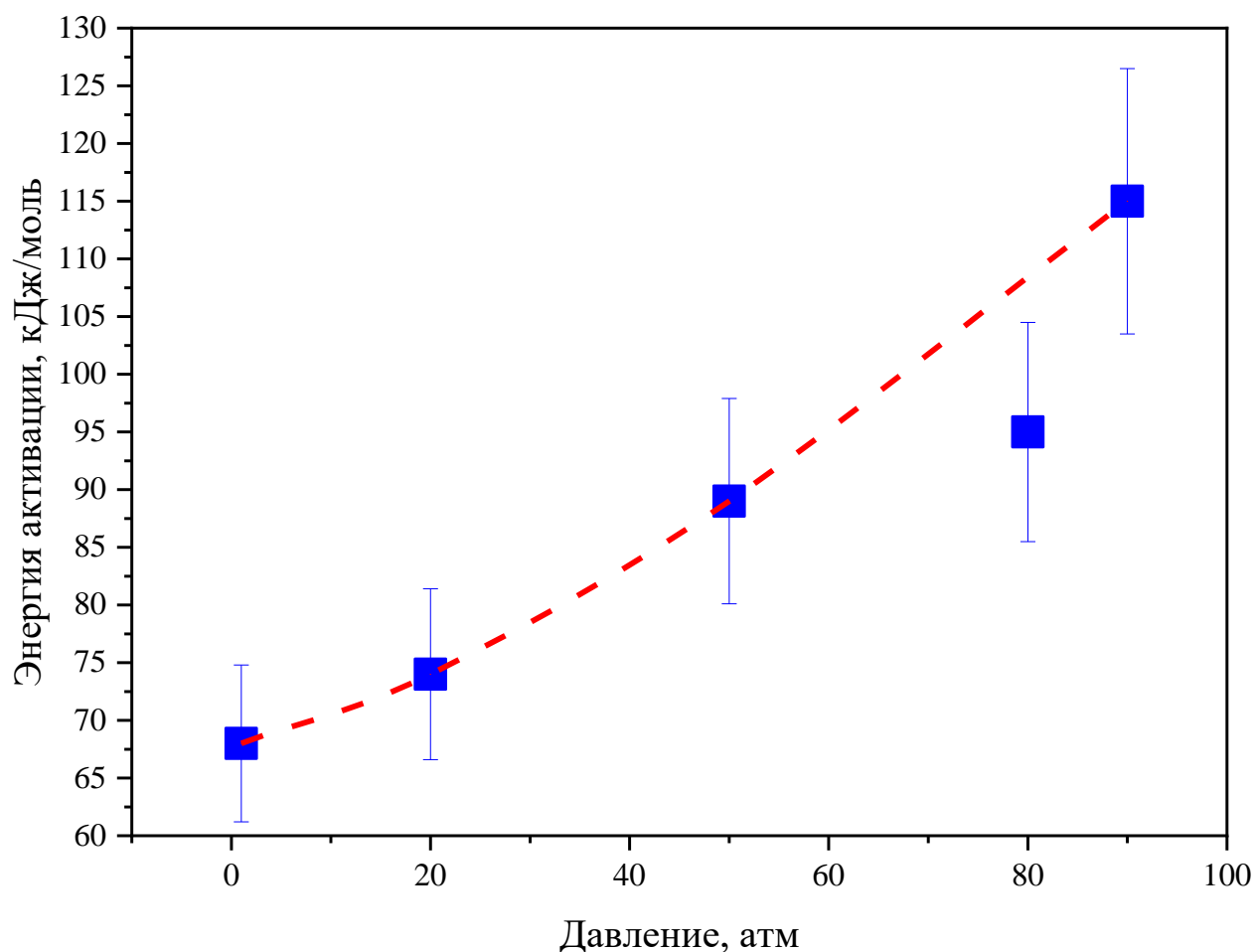
Существенным образом при увеличении давления изменяется и состав продуктов. Как показано на рисунке 3.19, при увеличении давления наблюдается значительное увеличение образования углеводородов. Однако эта зависимость имеет максимум в районе 50 атм, хотя из термодинамических соображений, увеличение давления должно способствовать образованию углеводородов. Увеличение давления приводит к снижению доли углеводородов C<sub>2+</sub> и вероятности роста цепи.



**Таблица 3.18.** Сравнение данных каталитических экспериментов оптимизированного катализатора 5%Fe/ZrO<sub>2</sub>(La) в гидрировании CO<sub>2</sub> при различных температурах и давлениях.  
(\*Скорость реакции измерена в условиях низкой конверсии исходных реагентов)

| P, атм | T, °C | Селективность, % |                 |                |                |       | Соотношение селективности |                   | Вероятность роста цепи α | *Скорость реакции, мольСО <sub>2</sub> ·кг <sup>-1</sup> ·ч <sup>-1</sup> | Конверсия СО <sub>2</sub> , % |
|--------|-------|------------------|-----------------|----------------|----------------|-------|---------------------------|-------------------|--------------------------|---|-------------------------------|
|        |       | СО               | СН <sub>4</sub> | С <sub>2</sub> | С <sub>3</sub> | НС    | С <sub>2+</sub> /НС       | О/С <sub>2+</sub> |                          |   |                               |
| 1      | 231   | 89,44            | 10,17           | 0,23           | 0,12           | 10,56 | 0,04                      | 0,15              | 0,263                    | 1,86  | 0,94                          |
|        | 255   | 90,97            | 7,48            | 0,62           | 0,36           | 9,03  | 0,17                      | 0,06              | 0,409                    | 4,91  | 1,70                          |
|        | 283   | 90,12            | 8,22            | 1,02           | 0,37           | 9,88  | 0,17                      | 0,06              | 0,268                    | 7,97  | 3,61                          |
|        | 313   | 81,41            | 13,87           | 2,98           | 1,10           | 18,59 | 0,25                      | 0,07              | 0,250                    | 19,98   | 12,43                         |
|        | 343   | 81,34            | 13,27           | 3,53           | 1,35           | 18,66 | 0,29                      | 0,16              | 0,226                    | 57,81   | 17,15                         |
| 20     | 229   | 81,88            | 16,57           | 1,13           | 0,27           | 18,12 | 0,09                      | 0,01              | 0,206                    | 2,62  | 0,69                          |
|        | 259   | 76,97            | 20,23           | 2,00           | 0,57           | 23,03 | 0,12                      | 0,01              | 0,225                    | 8,25  | 2,29                          |
|        | 289   | 71,35            | 23,85           | 3,28           | 1,10           | 28,65 | 0,17                      | 0,02              | 0,234                    | 24,18   | 2,80                          |
|        | 319   | 62,61            | 29,60           | 5,05           | 1,90           | 37,39 | 0,21                      | 0,03              | 0,258                    | 49,52   | 10,59                         |
|        | 349   | 50,97            | 37,08           | 7,33           | 3,11           | 49,03 | 0,24                      | 0,05              | 0,277                    | 98,16   | 17,14                         |
| 50     | 227   | 79,05            | 19,77           | 0,96           | 0,18           | 20,95 | 0,06                      | 0,00              | 0,122                    | 2,34  | 0,35                          |
|        | 257   | 70,68            | 26,94           | 1,83           | 0,42           | 29,32 | 0,08                      | 0,01              | 0,216                    | 10,56   | 1,14                          |
|        | 288   | 63,21            | 32,37           | 3,19           | 0,93           | 36,79 | 0,12                      | 0,01              | 0,228                    | 37,42   | 2,66                          |
|        | 318   | 49,67            | 42,22           | 5,52           | 1,88           | 50,33 | 0,16                      | 0,02              | 0,240                    | 93,25   | 6,87                          |
|        | 348   | 39,46            | 48,91           | 7,52           | 2,87           | 60,54 | 0,19                      | 0,04              | 0,260                    | 213,97  | 15,22                         |
| 80     | 227   | 74,83            | 24,18           | 0,79           | 0,16           | 25,17 | 0,04                      | 0,00              | 0,140                    | 3,86  | 0,36                          |
|        | 256   | 66,93            | 30,88           | 1,65           | 0,41           | 33,07 | 0,07                      | 0,03              | 0,196                    | 12,08   | 0,97                          |
|        | 288   | 54,68            | 40,51           | 3,44           | 1,01           | 45,32 | 0,11                      | 0,01              | 0,248                    | 41,29   | 2,79                          |
|        | 318   | 55,10            | 37,87           | 4,70           | 1,67           | 44,90 | 0,16                      | 0,03              | 0,251                    | 112,24  | 7,57                          |
|        | 350   | 44,71            | 44,50           | 6,84           | 2,72           | 55,29 | 0,20                      | 0,06              | 0,260                    | 338,48  | 13,42                         |
| 90     | 222   | -                |                 |                |                | -     | -                         | -                 | -                        | 2,94  | -                             |
|        | 252   | -                |                 |                |                | -     | -                         | -                 | -                        | 14,47   | -                             |
|        | 282   | -                |                 |                |                | -     | -                         | -                 | -                        | 60,52   | -                             |
|        | 314   | -                |                 |                |                | -     | -                         | -                 | -                        | 165,57  | -                             |
|        | 343   | -                |                 |                |                | -     | -                         | -                 | -                        | 365,69  | -                             |

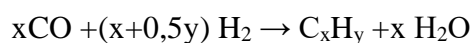
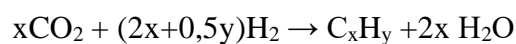
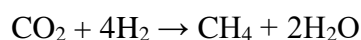
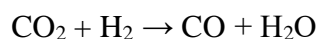


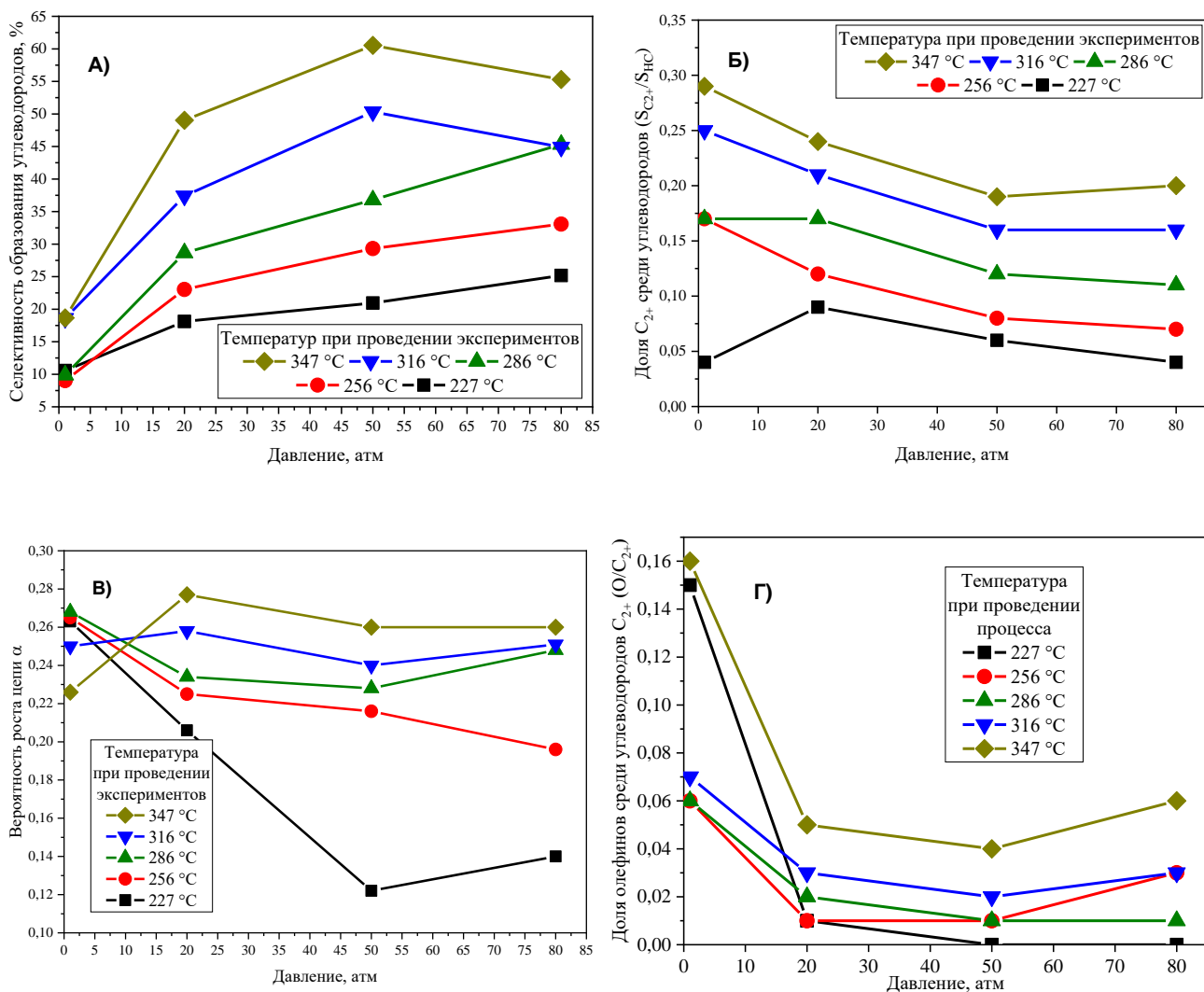


**Рисунок 3.18.** Энергия активации реакции гидрирования  $\text{CO}_2$  на катализаторе  $5\%\text{Fe}/\text{ZrO}_2(\text{La})$  при различных давлениях.

Селективность образования олефинов оказывается достаточно низкой. При увеличении температуры соотношение  $\text{O}/\text{C}_{2+}$  незначительно увеличивается, а при увеличении давления - снижается. Соотношение  $\text{O}/\text{C}_{2+}$  при 1 атм не превышало 0,16.

Из полученных данных можно сделать вывод о том, что в процессе гидрирования  $\text{CO}_2$  наблюдается несколько конкурирующих реакций, скорости которых по-разному зависят от температуры и давления. Предположительно на поверхности катализатора одновременно могут протекать следующие основные реакции:





**Рисунок 3.19.** А) Селективность образования углеводородов, Б) доля углеводородов  $C_{2+}$  среди общего количества углеводородов в продуктах реакции, В) вероятность роста цепи и Г) соотношение  $O/C_{2+}$  в продуктах реакции гидрирования  $CO_2$  на катализаторе 5%Fe/ZrO<sub>2</sub>(La) при различных температурах в зависимости от давления проведения процесса.

Принято считать, что образование углеводородов на железосодержащих катализаторах идет в две стадии, где на первой образуется CO, а на второй CO превращается в углеводороды по механизмам процесса Фишера-Тропша. Также существует второй вариант образования углеводородов, через стадию формирования метанола, однако, в случае использования катализатора 5% Fe/ZrO<sub>2</sub>(La), в продуктах реакции не было обнаружено даже следовых количеств метанола, что говорит об образовании углеводородов через стадию формирования молекулы CO. При этом, как указывают многие исследователи, процесс формирования цепи является достаточно медленным и является лимитирующей стадией. Кроме того, для протекания этого процесса на катализаторах на основе железа требуется формирование на поверхности катализатора специфических активных центров – карбидов Хегга. В то же время, первые две

реакции являются достаточно быстрыми, что и приводит к достаточно большой селективности образования CO и метана. Однако, каждая из этих реакций имеет свой температурный коэффициент, скорость всех этих реакций растет с увеличением температуры, но с разной интенсивностью. Исходя из того, что при аппроксимации состава углеводородов наблюдается отклонение доли метана в большую сторону, а углеводородов C<sub>2</sub> в меньшую, можно сделать вывод, что реакция гидрирования (метанирования) конкурирует с реакцией роста цепи. То есть, 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 запуска процесса роста цепи. Таким образом становится ясно, что образование цепи будет преимущественно проходить на поверхности катализатора, обедненной адсорбированным и активированным водородом. В этом случае, образование молекулы метана приводит к локальному обеднению поверхности катализатора водородом, что дает возможность для протекания процесса формирования цепи. При этом, чем больше метана образуется, тем больше водорода будет удалено с поверхности и тем более вероятно начнется процесс роста цепи. Этим может объясняться снижение доли углеводородов C<sub>2</sub> по сравнению с ожидаемым по распределению Андерсена-Шульца-Флори, в области, где еще достаточно много водорода на поверхности, происходит обрыв цепи на начальных этапах, тем самым способствуя дальнейшему локальному обеднению поверхности водородом и, соответственно, образованию углеводородов C<sub>3+</sub> уже в соответствии с распределением Андерсена-Шульца-Флори.

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 сорбированных оксидов углерода на поверхности катализатора, изменению наблюдаемого порядка реакции гидрирования CO<sub>2</sub>, снижению конкуренции процессов гидрирования (метанирования) и роста цепи и впоследствии к увеличению вероятности роста цепи и, соответственно, селективности образования углеводородов C<sub>2+</sub>.

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  $C_{2+}$ , больше, 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 вклада каждой из упомянутых реакций образования CO, гидрирования и роста цепи в суммарный процесс гидрирования  $CO_2$  при увеличении давления и объясняет изменение энергии активации.

Стоит также упомянуть еще один фактор, действующий при повышении давления, который может вносить существенный вклад в образование тех или иных продуктов. При увеличении температуры и давления может изменяться химический потенциал, что может приводить к изменению состояния поверхности катализатора и доли тех или иных активных центров, что впоследствии приводит к изменению состава продуктов.

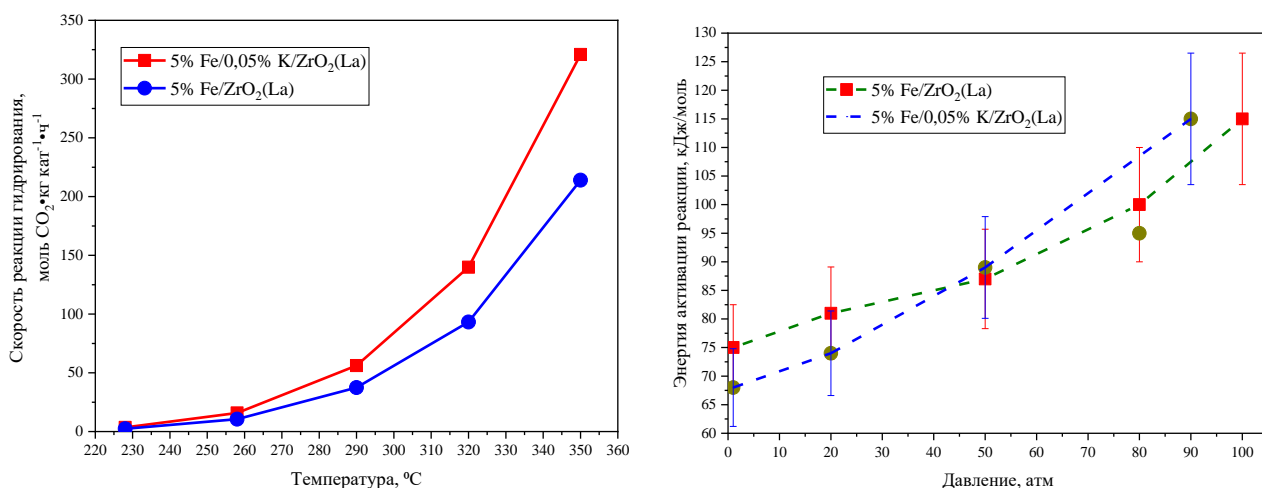
Таким образом, для увеличения производительности процесса гидрирования  $CO_2$  на железосодержащих катализаторах по углеводородам  $C_{2+}$  требуется поиск способа изменения соотношения реагентов на поверхности катализатора, или, возможно, проведение процесса гидрирования  $CO_2$  до углеводородов иным путем, например, через стадию образования метанола.

### **3.4.2.2. Каталитические свойства промотированного калием железосодержащего катализатора 5%Fe/0,05%K/ZrO<sub>2</sub>(La) в гидрировании CO<sub>2</sub>**

При исследовании железосодержащего катализатора 5%Fe/0,05%K/ZrO<sub>2</sub>(La) с промотирующей добавкой калия наблюдаются аналогичные температурные зависимости, что и в случае непромотированного катализатора. Скорость реакции и связанные с ней величины рассчитывали по результатам эксперимента с высокой объемной скоростью и низкой конверсией исходных реагентов, а селективность образования продуктов - по результатам эксперимента с низкой объемной скоростью и высокой конверсией. В таблице 3.19 приведены результаты каталитических экспериментов. Продуктами реакции, как и в случае непромотированного катализатора, являются вода, монооксид углерода, парафины  $C_1$ - $C_9$  и олефины  $C_2$ - $C_9$ . Образование метанола не наблюдалось. При повышении температуры селективность образования углеводородов значительно увеличивается и может достигать порядка 55-57%. Хотя среди углеводородов основную долю, по-прежнему, занимает метан, его доля оказывается несколько ниже, чем в случае непромотированного катализатора. Распределение углеводородов по числу атомов углерода также подчиняется закону Андерсена-Шульца-Флори. При этом

**Таблица 3.19.** Сравнение данных каталитических экспериментов оптимизированного катализатора 5%Fe/0,05%K/ZrO<sub>2</sub>(La) в гидрировании CO<sub>2</sub> в широком диапазоне температур и давлений. (\*Скорость реакции измерена в условиях низкой конверсии исходных реагентов)

| P,<br>атм | T, °C | Селективность, % |                 |                |                |       | Соотношение селективности |                   | Вероятность роста цепи α | *Скорость реакции, моль CO <sub>2</sub> ·кг <sub>кат</sub> <sup>-1</sup> ·ч <sup>-1</sup> | Конверсия CO <sub>2</sub> , % |
|-----------|-------|------------------|-----------------|----------------|----------------|-------|---------------------------|-------------------|--------------------------|---|-------------------------------|
|           |       | CO               | CH <sub>4</sub> | C <sub>2</sub> | C <sub>3</sub> | HC    | C <sub>2+</sub> /HC       | O/C <sub>2+</sub> |                          |   |                               |
| 1         | 225   | 88,66            | 10,61           | 0,42           | 0,20           | 11,34 | 0,06                      | 0,06              | 0,34                     | 2,79  | 1,27                          |
|           | 251   | 90,59            | 8,18            | 0,64           | 0,34           | 9,41  | 0,13                      | 0,04              | 0,39                     | 7,36  | 2,30                          |
|           | 281   | 86,94            | 10,20           | 1,92           | 0,67           | 13,06 | 0,22                      | 0,05              | 0,25                     | 11,96   | 7,48                          |
|           | 311   | 82,49            | 12,63           | 3,18           | 1,22           | 17,51 | 0,28                      | 0,09              | 0,25                     | 29,97   | 14,19                         |
|           | 342   | 83,63            | 11,56           | 3,19           | 1,22           | 16,37 | 0,29                      | 0,17              | 0,22                     | 86,76   | 18,23                         |
| 20        | 228   | 85,59            | 13,13           | 0,94           | 0,22           | 14,41 | 0,09                      | 0,01              | 0,25                     | 3,94  | 0,87                          |
|           | 258   | 80,06            | 17,40           | 1,80           | 0,51           | 19,94 | 0,13                      | 0,01              | 0,25                     | 12,37   | 2,15                          |
|           | 290   | 74,56            | 20,92           | 3,09           | 1,04           | 25,44 | 0,18                      | 0,01              | 0,24                     | 36,27   | 6,88                          |
|           | 319   | 57,34            | 33,15           | 6,18           | 2,32           | 42,66 | 0,22                      | 0,03              | 0,27                     | 74,28   | 10,13                         |
|           | 350   | 40,46            | 44,11           | 9,46           | 4,02           | 49,54 | 0,26                      | 0,07              | 0,28                     | 147,24  | 12,83                         |
| 50        | 228   | 67,97            | 30,74           | 1,01           | 0,23           | 32,03 | 0,04                      | 0,01              | 0,13                     | 3,51  | 0,44                          |
|           | 258   | 65,56            | 31,75           | 1,89           | 0,58           | 34,44 | 0,08                      | 0,02              | 0,24                     | 15,84   | 1,33                          |
|           | 290   | 48,31            | 44,15           | 4,96           | 1,83           | 51,69 | 0,15                      | 0,01              | 0,24                     | 56,13   | 5,06                          |
|           | 320   | 48,12            | 42,61           | 6,07           | 2,25           | 51,88 | 0,18                      | 0,03              | 0,27                     | 139,87  | 10,46                         |
|           | 350   | 45,15            | 43,63           | 7,22           | 2,78           | 54,85 | 0,20                      | 0,06              | 0,26                     | 320,95  | 12,13                         |
| 80        | 229   | 73,90            | 25,09           | 0,77           | 0,19           | 26,10 | 0,04                      | 0,00              | 0,17                     | 5,79  | 0,57                          |
|           | 259   | 66,61            | 31,30           | 1,56           | 0,39           | 33,39 | 0,06                      | 0,02              | 0,19                     | 18,11   | 1,57                          |
|           | 291   | 59,39            | 35,69           | 3,39           | 1,11           | 40,61 | 0,12                      | 0,01              | 0,23                     | 61,93   | 6,09                          |
|           | 321   | 51,73            | 40,08           | 5,43           | 1,98           | 48,27 | 0,17                      | 0,02              | 0,24                     | 168,36  | 9,50                          |
|           | 352   | 48,71            | 40,57           | 6,83           | 2,71           | 51,29 | 0,21                      | 0,06              | 0,24                     | 507,72  | 11,64                         |
| 100       | 229   | 76,44            | 22,25           | 0,96           | 0,21           | 23,56 | 0,06                      | 0,00              | 0,20                     | 4,42  | 0,57                          |
|           | 259   | 68,88            | 28,73           | 1,79           | 0,43           | 31,12 | 0,08                      | 0,00              | 0,20                     | 21,71   | 1,49                          |
|           | 291   | 62,26            | 33,62           | 3,05           | 0,82           | 37,74 | 0,11                      | 0,01              | 0,21                     | 90,79   | 5,62                          |
|           | 321   | 55,78            | 37,27           | 4,81           | 1,58           | 44,22 | 0,16                      | 0,02              | 0,24                     | 248,35  | 8,20                          |
|           | 352   | 49,78            | 40,04           | 6,59           | 2,54           | 50,22 | 0,20                      | 0,06              | 0,24                     | 548,53  | 11,10                         |



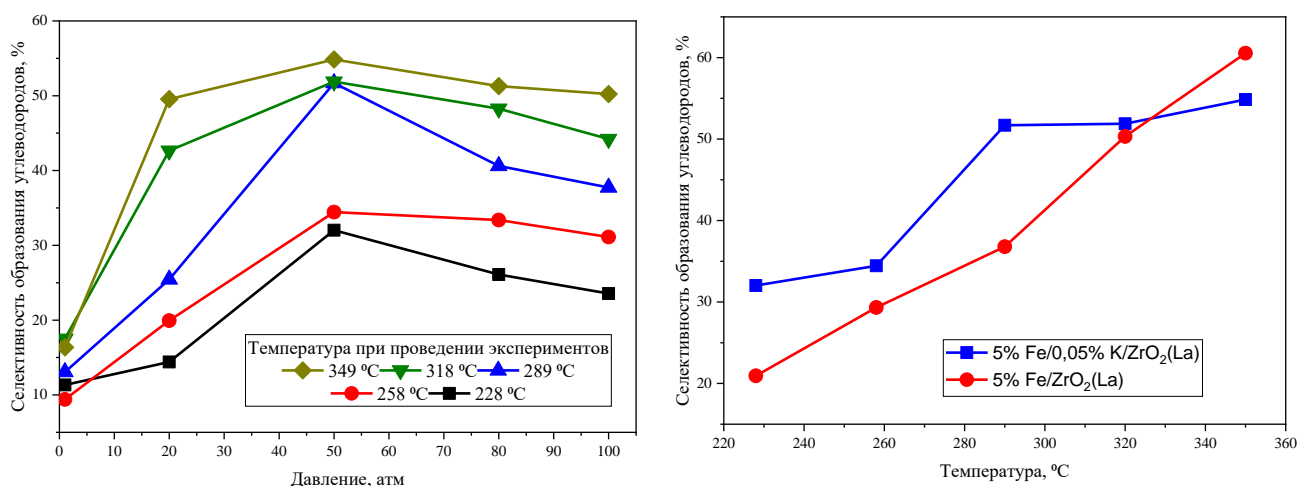
**Рисунок 3.20.** Скорости реакции при 50 атм (слева) и зависимость энергии активации от давления (справа) на непротитированном 5%Fe/ZrO<sub>2</sub>(La) и протитированном 5%Fe/0,05% K/ZrO<sub>2</sub>(La) катализаторах.

вероятность роста цепи выше, чем в случае непротитированного катализатора примерно в 1,3 раза. Скорость протекания реакции на протитированном катализаторе во всех случаях выше примерно на 30%, чем на непротитированном. Скорость реакции и значение конверсии CO<sub>2</sub> увеличиваются с ростом температуры, и конверсия CO<sub>2</sub> достигает 18%.

С увеличением давления при проведении процесса наблюдается прямо пропорциональное увеличение скорости реакции и энергии активации. Зависимость энергии активации и скорости реакции гидрирования на протитированном и непротитированном катализаторе при 50 атм представлена на рисунке 3.20. Энергия активации реакции на протитированном катализаторе принимает те же значения и имеет аналогичную зависимость от давления, что и в случае непротитированного катализатора.

Как видно из рисунка 3.21, так же, как и в случае непротитированного катализатора, селективность образования углеводородов увеличивается с ростом давления и достигает максимума при 50 атм. Дальнейшее увеличение давления не приводит к росту селективности образования углеводородов. В общем случае, на протитированном калием катализаторе селективность образования углеводородов немного выше, чем на непротитированном.

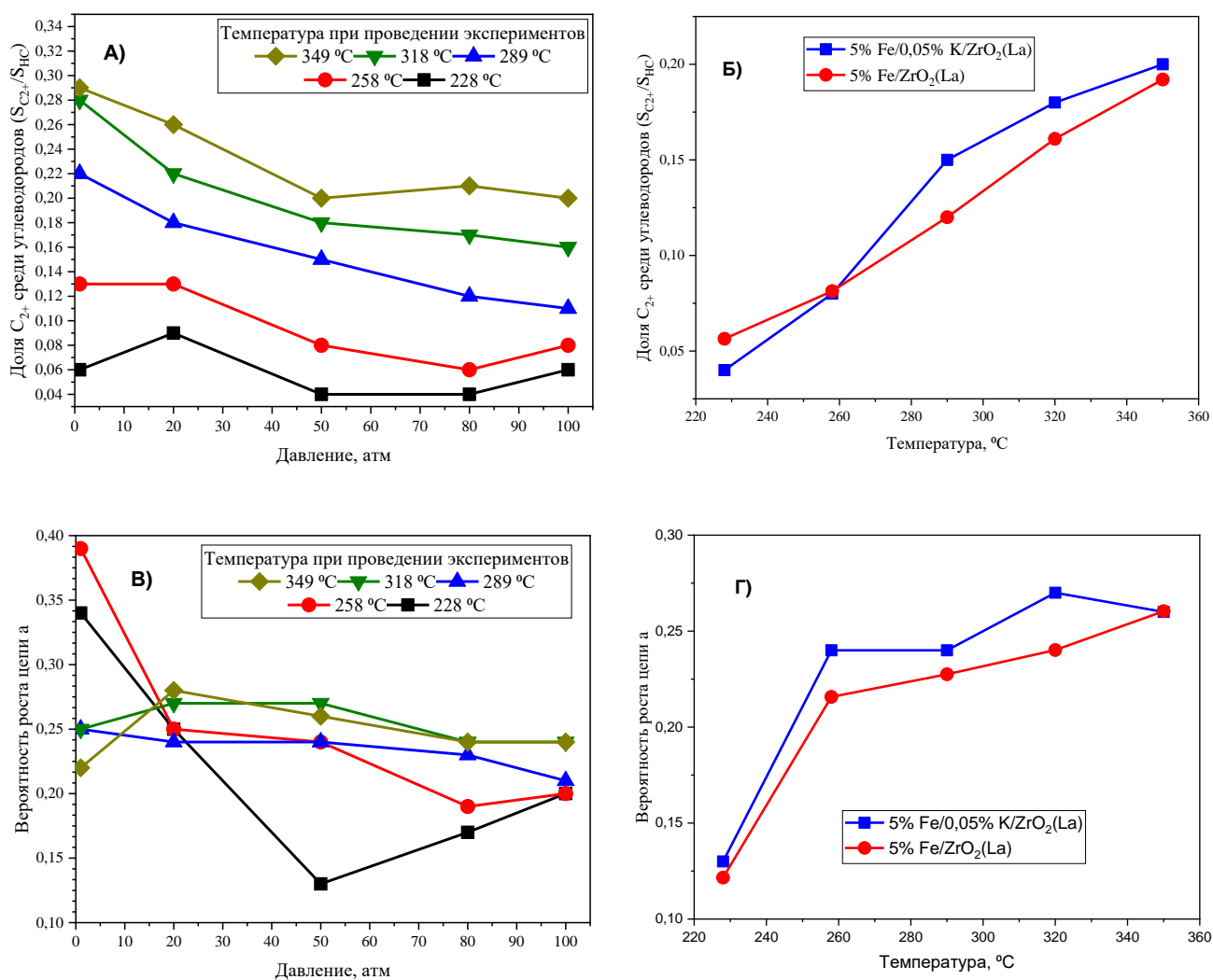
Как видно из рисунка 3.22, увеличение давления приводит к снижению доли углеводородов C<sub>2+</sub> и вероятности роста цепи. По той же причине с увеличением давления снижается конверсия CO<sub>2</sub>. Однако, введение в катализатор малой добавки калия приводит к увеличению доли углеводородов C<sub>2+</sub> и небольшому увеличению вероятности роста цепи.



**Рисунок 3.21.** Зависимость селективности образования углеводородов от давления на катализаторе 5%Fe/0,05%K/ZrO<sub>2</sub>(La) при различных температурах (слева) и селективность образования углеводородов при 50 атм на непротитированном 5%Fe/ZrO<sub>2</sub>(La) и протитированном 5%Fe/0,05%K/ZrO<sub>2</sub>(La) катализаторах (справа).

На рисунке 3.23 представлена доля образующихся олефинов. Доля образующихся олефинов в случае катализатора, протитированного калием, имеет такие же зависимости от температуры и давления, как и в случае непротитированного катализатора, однако на протитированном катализаторе доля образующихся олефинов больше.

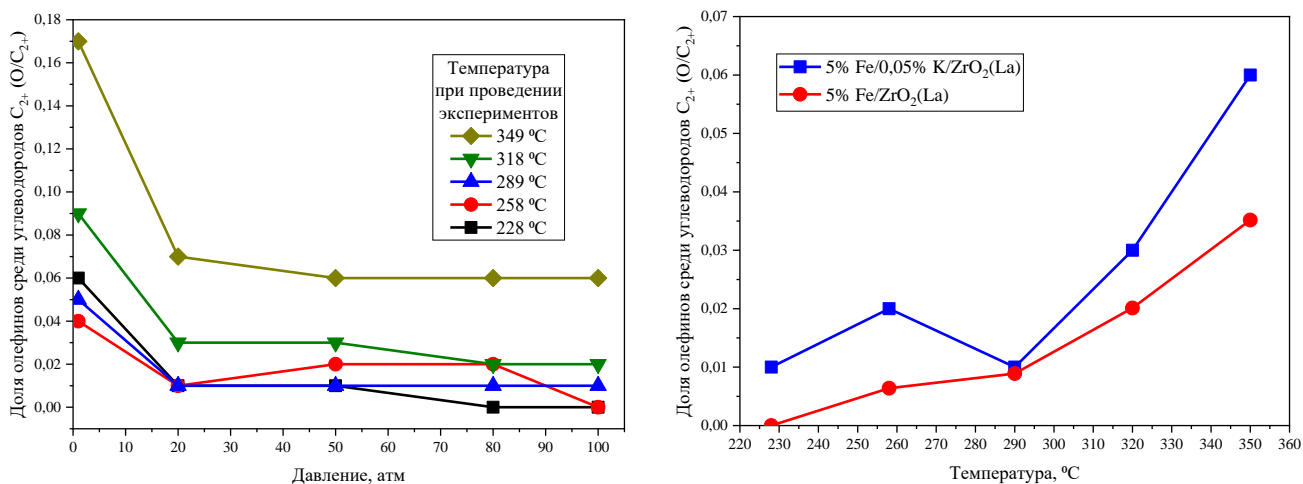
В целом, можно сделать вывод, что характер кривых селективностей по продуктам, роста цепи и доли олефинов среди продуктов имеет аналогичные зависимости от давления и температуры, что и в случае непротитированного катализатора. Однако, увеличение скорости протекания реакции, а также увеличение доли углеводородов C<sub>2+</sub> говорит о существенном влиянии калия. Из-за своей основности калий способствует адсорбции молекул CO<sub>2</sub> на поверхности катализатора, что приводит к изменению адсорбционного равновесия на поверхности катализатора в сторону увеличения адсорбции CO<sub>2</sub>, что и является причиной увеличения вклада реакции образования углеводородов C<sub>2+</sub>. Кроме того, калий способствует более быстрому и глубокому восстановлению оксида железа через стадию образования вюститной фазы с образованием железа с нулевой степенью окисления, образования которого не наблюдалось в непротитированном катализаторе. Наличие железа с нулевой степенью окисления является обязательной стадией формирования поверхностных карбидов Хегга, которые являются активными центрами формирования и роста цепи. При этом особенность метода синтеза этого катализатора такова, что калий находится, в основном, на поверхности носителя, не препятствуя адсорбции водорода на поверхности железа. Это говорит о том, что протекание реакции гидрирования CO<sub>2</sub> в большей степени должно происходить на границе железо- носитель.



**Рисунок 3.22.** А) Доля углеводородов  $C_{2+}$  среди общего числа углеводородов при различных температурах в зависимости от давления; Б) доля углеводородов  $C_{2+}$  среди общего числа углеводородов при 50 атм на непрототированном 5%Fe/ZrO<sub>2</sub>(La) и прототированном 5%Fe/0,05%K/ZrO<sub>2</sub>(La) катализаторах; В) вероятность роста цепи  $\alpha$  на катализаторе 5%Fe/0,05%K/ZrO<sub>2</sub>(La) при различных температурах в зависимости от давления; Г) вероятность роста цепи в зависимости от температуры при 50 атм на непрототированном 5%Fe/ZrO<sub>2</sub>(La) и прототированном 5%Fe/0,05%K/ZrO<sub>2</sub>(La) катализаторах.

Одной из проблем, с которой можно столкнуться при использовании прототированных катализаторов, является то, что в результате реакции гидрирования CO<sub>2</sub> образуется большое количество воды, которая может смывать калий с поверхности катализатора. Однако, исследуемый образец не показал снижения активности и эффективности работы после 72 часов проведения экспериментов во всех режимах каталитических испытаний.





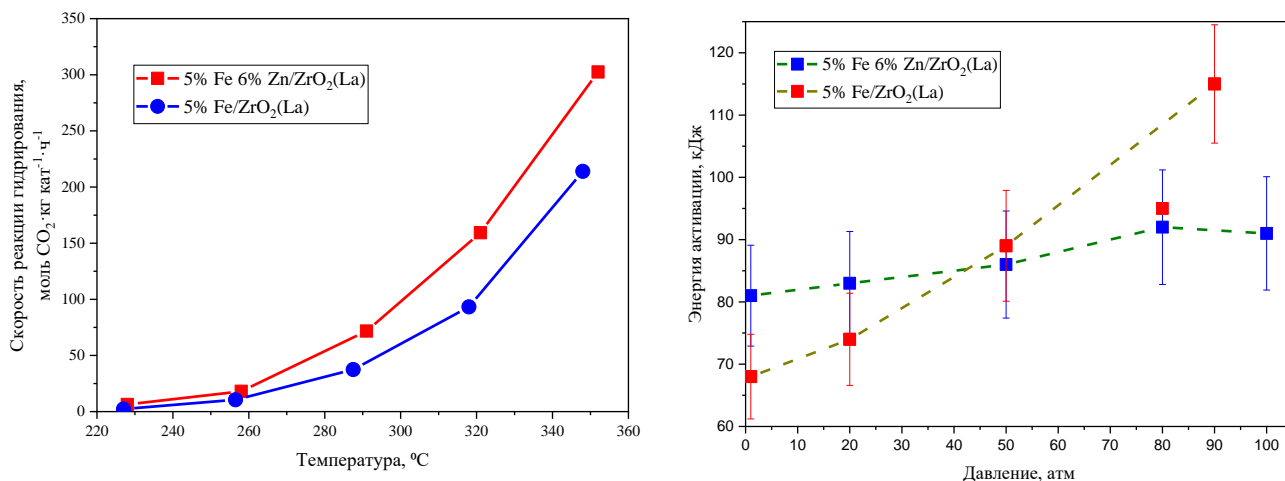
**Рисунок 3.23.** Соотношения  $O/C_{2+}$  в зависимости от давления на катализаторе 5%Fe/0,05%K/ZrO<sub>2</sub>(La) (слева) и при 50 атм на непротитированном 5%Fe/ZrO<sub>2</sub>(La) и протитированном 5%Fe/0,05%K/ZrO<sub>2</sub>(La) катализаторах (справа).

### 3.4.2.3. Свойства протитированного цинком железосодержащего катализатора 5%Fe6%Zn/ZrO<sub>2</sub>(La) в гидрировании CO<sub>2</sub>

При исследовании железосодержащего катализатора 5%Fe6%Zn/ZrO<sub>2</sub>(La) с промотирующей добавкой цинка наблюдаются аналогичные температурные зависимости, что и для непротитированного катализатора. Скорость реакции и связанные с ней величины рассчитывали по результатам эксперимента с высокой объемной скоростью и низкой конверсией исходных реагентов, а селективность образования продуктов - по результатам эксперимента с низкой объемной скоростью и высокой конверсией. В таблице 3.20 приведены результаты каталитических экспериментов. Продуктами реакции являются вода, монооксид углерода, парафины C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> и олефины C<sub>2</sub>-C<sub>9</sub>. Наблюдается образование малых количеств метанола. При повышении температуры селективность образования углеводородов значительно увеличивается и достигает 84 %. Среди углеводородов основную долю, занимает метан, в общем случае, его доля оказывается несколько ниже, чем в случае не протитированного катализатора. Распределение углеводородов по числу атомов углерода также подчиняется закону Андерсена-Шульца-Флори. При этом вероятность роста цепи выше, чем в случае непротитированного катализатора в среднем на 17%. Наблюдается тенденция к увеличению вероятности роста цепи при повышении температуры. Скорость реакции на протитированном катализаторе выше примерно на 75%, чем на непротитированном. Скорость реакции и значение конверсии CO<sub>2</sub> увеличивается с ростом температуры, конверсия CO<sub>2</sub> максимальна при температуре 340°C и давлении 1 атм и достигает 20%.

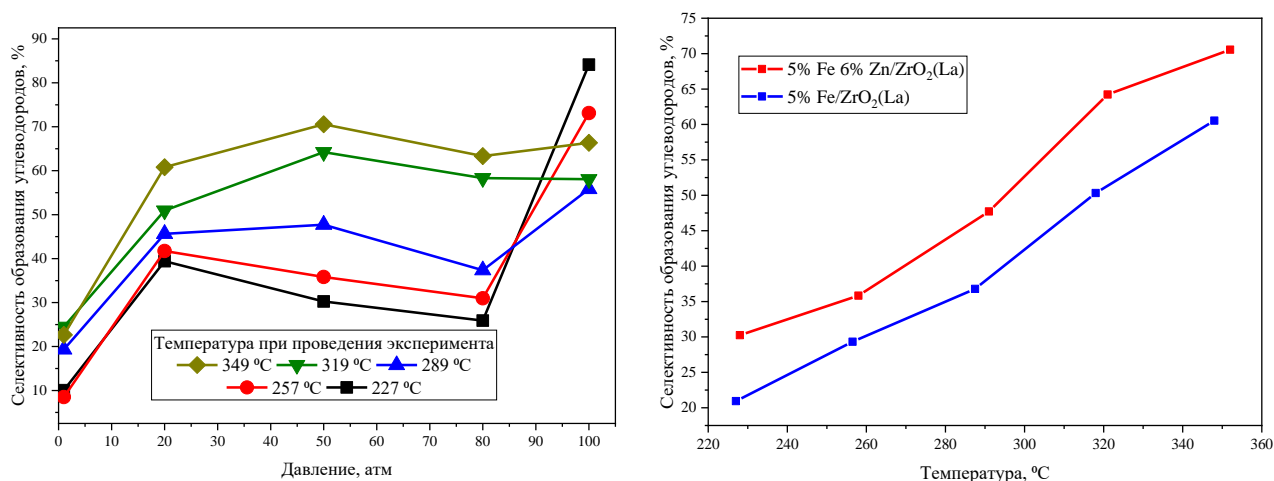
**Таблица 3.20.** Сравнение данных каталитических экспериментов катализатора 5%Fe6%Zn/ZrO<sub>2</sub>(La) в гидрировании CO<sub>2</sub> в широком диапазоне температур и давлений.  
(\*Скорость реакции измерена в условиях низкой конверсии исходных реагентов)

| P, атм | T, °C | Селективность, % |                 |                |                |      | Соотношение селективности |                   | Вероятность роста цепи α | *Скорость реакции, моль CO <sub>2</sub> · кг кат. · г <sup>-1</sup> · ч <sup>-1</sup> |
|--------|-------|------------------|-----------------|----------------|----------------|------|---------------------------|-------------------|--------------------------|---|
|        |       | CO               | CH <sub>4</sub> | C <sub>2</sub> | C <sub>3</sub> | HC   | C <sub>2+</sub> /HC       | O/C <sub>2+</sub> |                          |   |
| 1      | 221   | 221              | 89,94           | 9,27           | 0,41           | 0,21 | 10,06                     | 0,08              | 0,34                     | 2,59  |
|        | 251   | 251              | 91,51           | 6,69           | 0,70           | 0,57 | 8,49                      | 0,21              | 0,44                     | 7,86  |
|        | 281   | 281              | 80,67           | 14,84          | 2,77           | 1,17 | 19,33                     | 0,23              | 0,28                     | 16,51   |
|        | 311   | 311              | 75,49           | 17,43          | 4,25           | 1,91 | 24,51                     | 0,29              | 0,29                     | 49,97   |
|        | 340   | 340              | 77,35           | 16,19          | 4,07           | 1,71 | 22,65                     | 0,29              | 0,26                     | 91,30   |
| 20     | 228   | 228              | 60,60           | 35,80          | 2,57           | 0,74 | 39,40                     | 0,09              | 0,19                     | 5,34  |
|        | 258   | 258              | 58,26           | 35,89          | 3,88           | 1,40 | 41,74                     | 0,14              | 0,25                     | 18,59   |
|        | 290   | 290              | 54,37           | 36,62          | 5,50           | 2,39 | 45,63                     | 0,20              | 0,29                     | 51,54   |
|        | 320   | 320              | 49,07           | 38,57          | 7,10           | 3,42 | 50,93                     | 0,24              | 0,30                     | 105,43  |
|        | 350   | 350              | 39,21           | 43,87          | 9,05           | 4,88 | 60,79                     | 0,28              | 0,32                     | 193,57  |
| 50     | 228   | 228              | 69,75           | 28,73          | 1,20           | 0,26 | 30,25                     | 0,05              | 0,14                     | 6,38  |
|        | 258   | 258              | 64,17           | 32,87          | 2,14           | 0,59 | 35,83                     | 0,08              | 0,24                     | 18,12   |
|        | 291   | 291              | 52,28           | 41,07          | 4,29           | 1,64 | 47,72                     | 0,14              | 0,26                     | 71,69   |
|        | 321   | 321              | 35,78           | 51,92          | 7,31           | 3,30 | 64,22                     | 0,19              | 0,30                     | 159,34  |
|        | 352   | 352              | 29,43           | 54,54          | 9,07           | 4,45 | 70,57                     | 0,23              | 0,33                     | 302,46  |
| 70     | 229   | 229              | 74,10           | 24,81          | 0,81           | 0,20 | 25,90                     | 0,04              | 0,23                     | 4,87  |
|        | 259   | 259              | 69,04           | 28,94          | 1,53           | 0,36 | 30,96                     | 0,07              | 0,22                     | 15,24   |
|        | 291   | 291              | 62,63           | 33,17          | 2,88           | 0,94 | 37,37                     | 0,11              | 0,26                     | 59,22   |
|        | 321   | 321              | 41,68           | 47,46          | 6,50           | 2,91 | 58,32                     | 0,19              | 0,29                     | 146,29  |
|        | 352   | 352              | 36,67           | 48,41          | 8,27           | 4,21 | 63,33                     | 0,24              | 0,30                     | 309,47  |
| 90     | 229   | 229              | 15,87           | 81,54          | 2,12           | 0,39 | 84,13                     | 0,03              | 0,16                     | 3,19  |
|        | 259   | 259              | 26,89           | 69,53          | 2,92           | 0,56 | 73,11                     | 0,05              | 0,16                     | 14,58   |
|        | 291   | 291              | 44,17           | 50,11          | 4,09           | 1,25 | 55,83                     | 0,10              | 0,20                     | 50,26   |
|        | 321   | 321              | 41,93           | 47,88          | 6,34           | 2,66 | 58,07                     | 0,18              | 0,28                     | 131,64  |
|        | 352   | 352              | 33,65           | 51,32          | 8,65           | 4,14 | 66,35                     | 0,23              | 0,31                     | 284,51  |

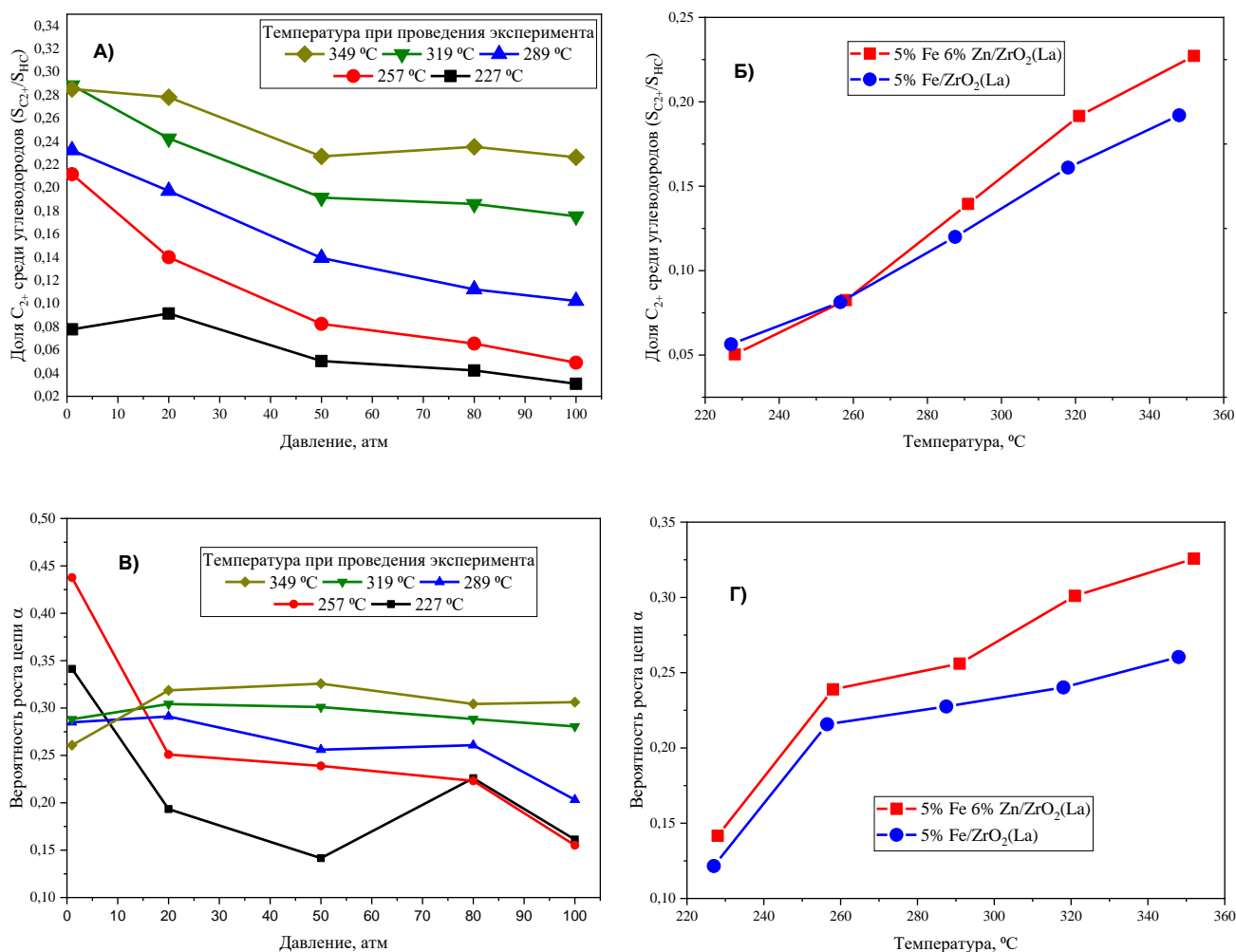


**Рисунок 3.24.** Скорости реакции при 50 атм (слева) и энергия активации (справа) на непрототированном 5%Fe/ZrO<sub>2</sub>(La) и прототированном 5%Fe6%Zn/ZrO<sub>2</sub>(La) катализаторах.

С увеличением давления до 50 атм при проведении процесса наблюдается прямо пропорциональное увеличение скорости реакции, при дальнейшем увеличении давления скорость реакции принимает относительно постоянное значение. Зависимость энергии активации и скорости реакции гидрирования на прототированном и непрототированном катализаторе при 50 атм представлена на рисунке 3.24. Энергия активации реакции на прототированном катализаторе, хотя и имеет тенденцию к увеличению при увеличении давления, но скорее остается постоянной.



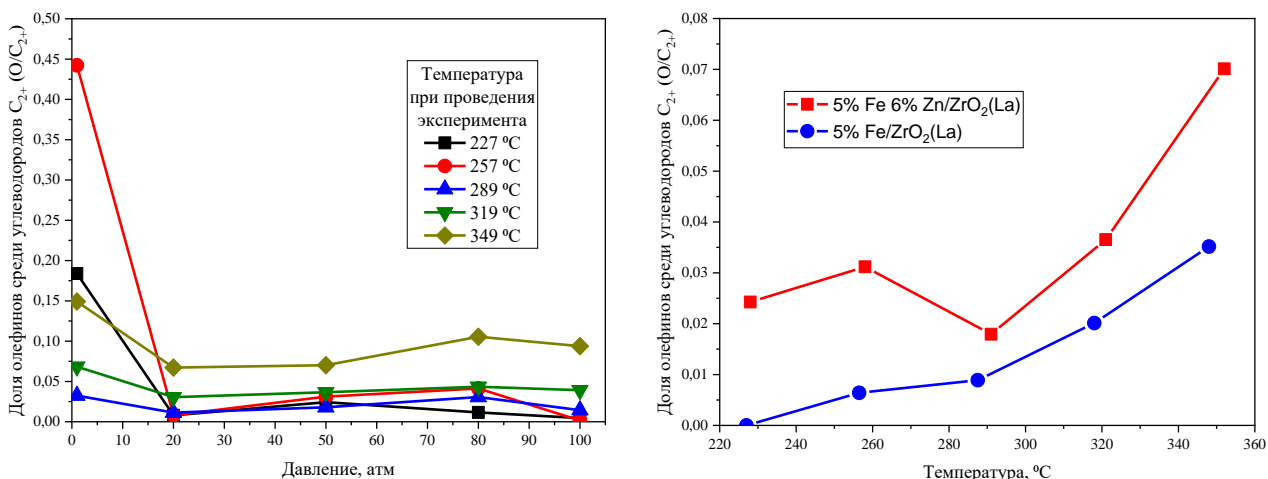
**Рисунок 3.25.** Зависимость селективности образования углеводородов C<sub>1</sub>-C<sub>9</sub> от давления проведения процесса на катализаторе 5%Fe6%Zn/ZrO<sub>2</sub>(La) (слева) и селективности образования углеводородов C<sub>1</sub>-C<sub>9</sub> при 50 атм на непрототированном 5%Fe/ZrO<sub>2</sub>(La) и прототированном 5%Fe6%Zn/ZrO<sub>2</sub>(La) катализаторах (справа).



**Рисунок 3.26** А) Доля углеводородов  $C_{2+}$  среди общего количества углеводородов, Б) доля углеводородов  $C_{2+}$  от общего числа углеводородов при давлении 50 атм, В) вероятность роста цепи  $\alpha$  на катализаторе 5%Fe6%Zn/ZrO<sub>2</sub>(La) при различных температурах в зависимости от давления, Г) вероятность роста цепи в зависимости от температуры при 50 атм на не промотированном 5%Fe/ZrO<sub>2</sub>(La) и промотированном 5%Fe6%Zn/ZrO<sub>2</sub>(La) катализаторах. исследований, проведенных другими научными группами. Образцы катализатора показывали стабильную работу в течение 72 часов проведения каталитических экспериментов.

На рисунке 3.25 видно, что с увеличением давления до 50 атм происходит увеличение селективности образования углеводородов до 70%. При дальнейшем увеличении давления селективность образования углеводородов остается постоянной или незначительно снижается. В общем случае, на промотированном цинком катализаторе селективность образования углеводородов выше, чем на непромотированном.

Из рисунка 3.26 видно, что увеличение давления приводит к снижению доли углеводородов  $C_{2+}$  и вероятности роста цепи. Однако, снижение значения вероятности роста цепи



**Рисунок 3.27.** Зависимость соотношения  $O/C_{2+}$  в продуктах реакции от давления проведения процесса на катализаторе  $5\%Fe6\%Zn/ZrO_2(La)$  (слева) и соотношение  $O/P$  в продуктах реакции при 50 атм на непрототированном  $5\%Fe/ZrO_2(La)$  и прототированном  $5\%Fe6\%Zn/ZrO_2(La)$  катализаторах (справа).

при повышении давления менее интенсивно, чем в случае непрототированного катализатора. Во всех случаях введение в катализатор цинка приводит к увеличению доли углеводородов  $C_{2+}$ .

Из рисунка 3.27 видно, что доля образующихся олефинов в случае катализатора, прототированного цинком, имеет такие же зависимости от температуры и давления, как и в случае непрототированного катализатора, однако на прототированном катализаторе доля образующихся олефинов немного больше.

Прототирование катализатора на основе железа цинком приводит к увеличению активности катализатора и образованию большего количества углеводородов в продуктах процесса гидрирования  $CO_2$ . Из опубликованных работ различных исследователей известно, что цинк-циркониевые катализаторы гидрирования  $CO_2$  являются весьма селективными в реакции синтеза метанола. Вероятно, введение цинка в структуру катализатора на основе железа приводит к увеличению вклада образования углеводородов через стадию формирования метанола, о чем говорит наличие его следовых количеств в продуктах процесса гидрирования  $CO_2$ . Таким образом, присутствие цинка в структуре катализатора способствует более мягкому протеканию процесса. Это приводит к подавлению процесса метанирования и способствует увеличению образования углеводородов  $C_{2+}$ . Кроме того, на основе данных, полученных физико-химическими методами анализа, можно сделать вывод, что цинк способствует более глубокому восстановлению железа с образованием большего количества железа в нулевой степени окисления, что может приводить к образованию дополнительных активных центров процесса

роста и формирования цепи углеводородов. Кроме этого, по результатам физико-химических исследований было сделано предположение, что введение цинка в структуру железа может приводить к снижению размера кристаллитов и увеличению дисперсности железа, что приводит к образованию большего количества активных центров на границе Fe-Zn-Zr, в области которой протекает реакция образования углеводородов и, соответственно, увеличению производительности. Данное предположение согласуется с результатами опубликованных

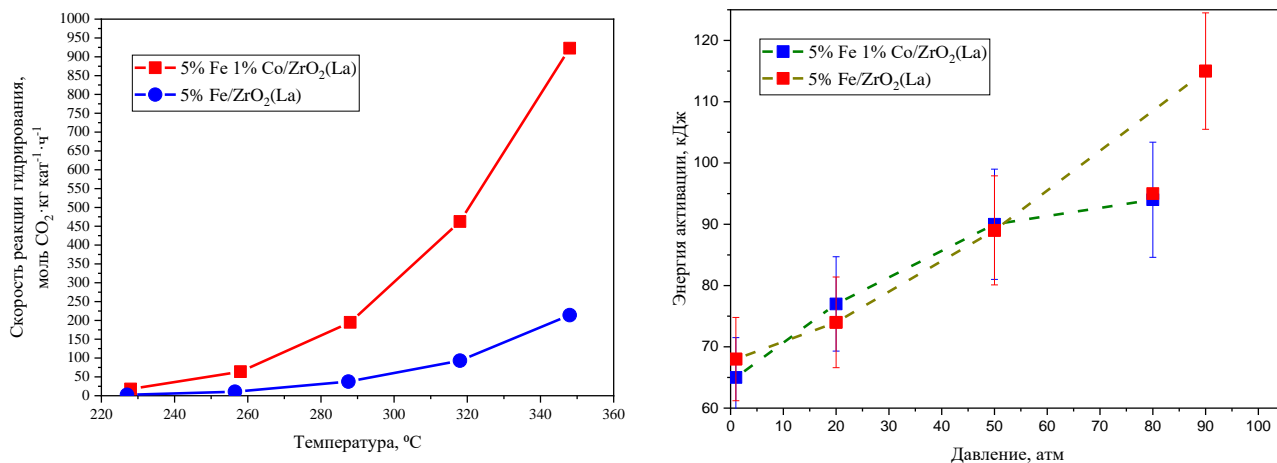
#### **3.4.2.4. Свойства промотированного кобальтом железосодержащего катализатора 5%Fe1%Co/ZrO<sub>2</sub>(La) в гидрировании CO<sub>2</sub>**

Результаты каталитических исследований оптимизированного катализатора на основе железа, промотированного кобальтом, представлены в таблице 3.21. Скорость реакции и связанные с ней величины рассчитывали по результатам эксперимента с высокой объемной скоростью и низкой конверсией исходных реагентов, а селективность образования продуктов - по результатам эксперимента с низкой объемной скоростью и высокой конверсией. Основными продуктами реакции являются вода, монооксид углерода, парафины C<sub>1</sub>-C<sub>9</sub> и олефины C<sub>2</sub>-C<sub>9</sub>. Образование даже следовых количеств метанола не наблюдалось. Скорость протекания реакции на промотированном катализаторе во всех случаях значительно выше, чем на непромотированном. В некоторых случаях скорость реакции на промотированном кобальтом катализаторе оказывается более чем в 4 раза больше, чем в случае непромотированного катализатора на основе железа. Скорость реакции и значение конверсии CO<sub>2</sub> увеличиваются с ростом температуры, максимальная конверсия CO<sub>2</sub> достигает 22% и наблюдается при атмосферном давлении. При повышении температуры селективность образования углеводородов значительно увеличивается и может достигать 76%. Хотя среди углеводородов основную долю, по-прежнему, занимает метан, в общем случае, его доля оказывается выше, чем в случае непромотированного катализатора. Распределение углеводородов по числу атомов углерода также подчиняется закону Андерсена-Шульца-Флори, кроме C<sub>1</sub> и C<sub>2</sub>. Доля метана, как и в случае непромотированного катализатора, в этом распределении, как правило, оказывается несколько завышена, а доля углеводородов C<sub>2</sub> несколько занижена. При этом, одной из особенностей данного катализатора является достаточно высокая вероятность роста по сравнению с непромотированным катализатором, которая может достигать 0,38. Достаточно высокое значение вероятности роста цепи является свойством катализаторов на основе кобальта. В процессе Фишера-Тропша передовые каталитические системы на основе кобальта демонстрируют значение вероятности роста цепи до 0,85. Наблюдается тенденция к увеличению вероятности роста цепи при повышении температуры. Одной из особенностей, наблюдаемой для этого катализатора, является

образование достаточно большого количества олефинов, образующихся при проведении процесса при атмосферном давлении, отношение  $O/C_{2+}$  может достигать 0,56.

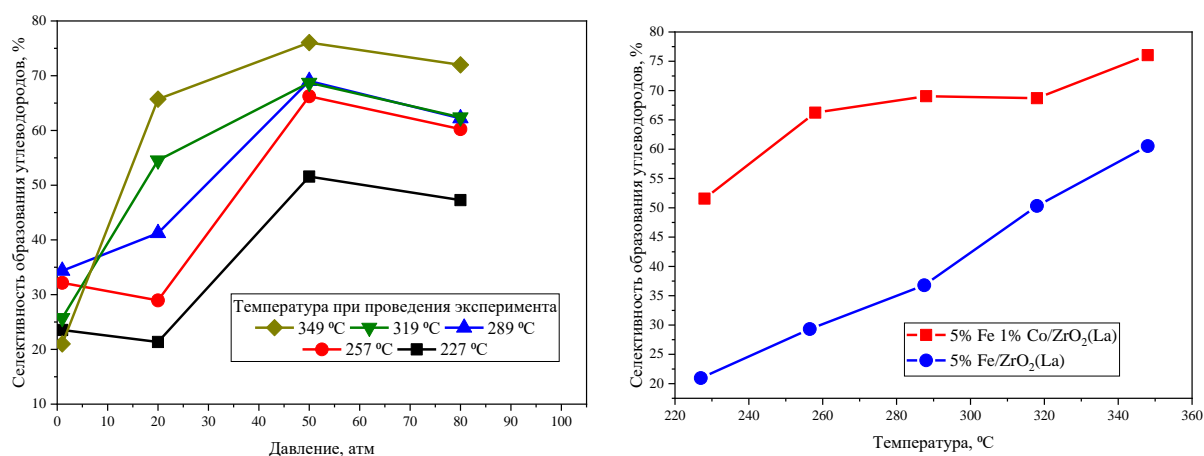
**Таблица 3.21.** Результаты каталитических исследований катализатора 5%Fe1%Co/ZrO<sub>2</sub>(La) в гидрировании CO<sub>2</sub> в широком диапазоне температур и давлений. (\*Скорость реакции измерена в условиях низкой конверсии исходных реагентов)

| P,<br>атм | T, °C | Селективность, % |                 |                |                |       | Соотношение селективности |                   | Вероятность роста цепи α | *Скорость реакции, моль CO <sub>2</sub> ·кг кат.г <sup>-1</sup> ·ч <sup>-1</sup> |
|-----------|-------|------------------|-----------------|----------------|----------------|-------|---------------------------|-------------------|--------------------------|--|
|           |       | CO               | CH <sub>4</sub> | C <sub>2</sub> | C <sub>3</sub> | HC    | C <sub>2+</sub> /HC       | O/C <sub>2+</sub> |                          |  |
| 1         | 225   | 88,23            | 11,12           | 3,47           | 1,11           | 11,77 | 0,06                      | 0,52              | 0,31                     | 5,3  |
|           | 255   | 83,92            | 15,04           | 4,70           | 1,66           | 16,09 | 0,07                      | 0,35              | 0,38                     | 14,04  |
|           | 281   | 82,82            | 15,20           | 5,02           | 1,77           | 17,18 | 0,12                      | 0,4               | 0,38                     | 28,3   |
|           | 310   | 87,13            | 10,88           | 3,81           | 1,28           | 12,87 | 0,16                      | 0,45              | 0,34                     | 57,49  |
|           | 340   | 89,32            | 9,07            | 3,12           | 0,96           | 10,68 | 0,15                      | 0,56              | 0,29                     | -  |
| 20        | 228   | 78,64            | 20,33           | 0,78           | 0,18           | 21,36 | 0,05                      | 0,01              | 0,18                     | 13,47  |
|           | 258   | 71,04            | 26,97           | 1,43           | 0,39           | 28,96 | 0,07                      | 0,01              | 0,22                     | 50,67  |
|           | 290   | 58,77            | 37,39           | 2,65           | 0,81           | 41,23 | 0,09                      | 0,01              | 0,29                     | 146,63   |
|           | 319   | 45,47            | 47,92           | 4,34           | 1,5            | 54,53 | 0,12                      | 0,02              | 0,3                      | 293,82   |
|           | 350   | 34,29            | 55,36           | 6,5            | 2,5            | 65,71 | 0,16                      | 0,03              | 0,3                      | 504,53   |
| 50        | 228   | 48,44            | 49,94           | 1,16           | 0,33           | 51,56 | 0,03                      | 0,01              | 0,25                     | 17,84  |
|           | 258   | 33,76            | 63,66           | 1,82           | 0,55           | 66,24 | 0,04                      | 0                 | 0,25                     | 63,87  |
|           | 290   | 30,96            | 66,02           | 2,2            | 0,61           | 69,04 | 0,04                      | 0                 | 0,22                     | 194,71   |
|           | 320   | 31,29            | 63,3            | 3,77           | 1,17           | 68,71 | 0,08                      | 0,01              | 0,27                     | 462,64   |
|           | 350   | 23,95            | 67,5            | 5,84           | 1,9            | 76,05 | 0,11                      | 0,02              | 0,26                     | 922,79   |
| 80        | 229   | 52,73            | 46,07           | 0,97           | 0,18           | 47,27 | 0,03                      | 0                 | 0,14                     | 19,28  |
|           | 259   | 39,77            | 58,81           | 1,14           | 0,21           | 60,23 | 0,02                      | 0                 | 0,22                     | 67,63  |
|           | 291   | 37,79            | 60,27           | 1,54           | 0,29           | 62,21 | 0,03                      | 0,02              | 0,16                     | 201,92   |
|           | 321   | 37,6             | 57,48           | 3,51           | 1,03           | 62,4  | 0,08                      | 0,01              | 0,26                     | 508,87   |
|           | 352   | 28,03            | 63,48           | 5,88           | 1,87           | 71,97 | 0,12                      | 0,02              | 0,27                     | -  |



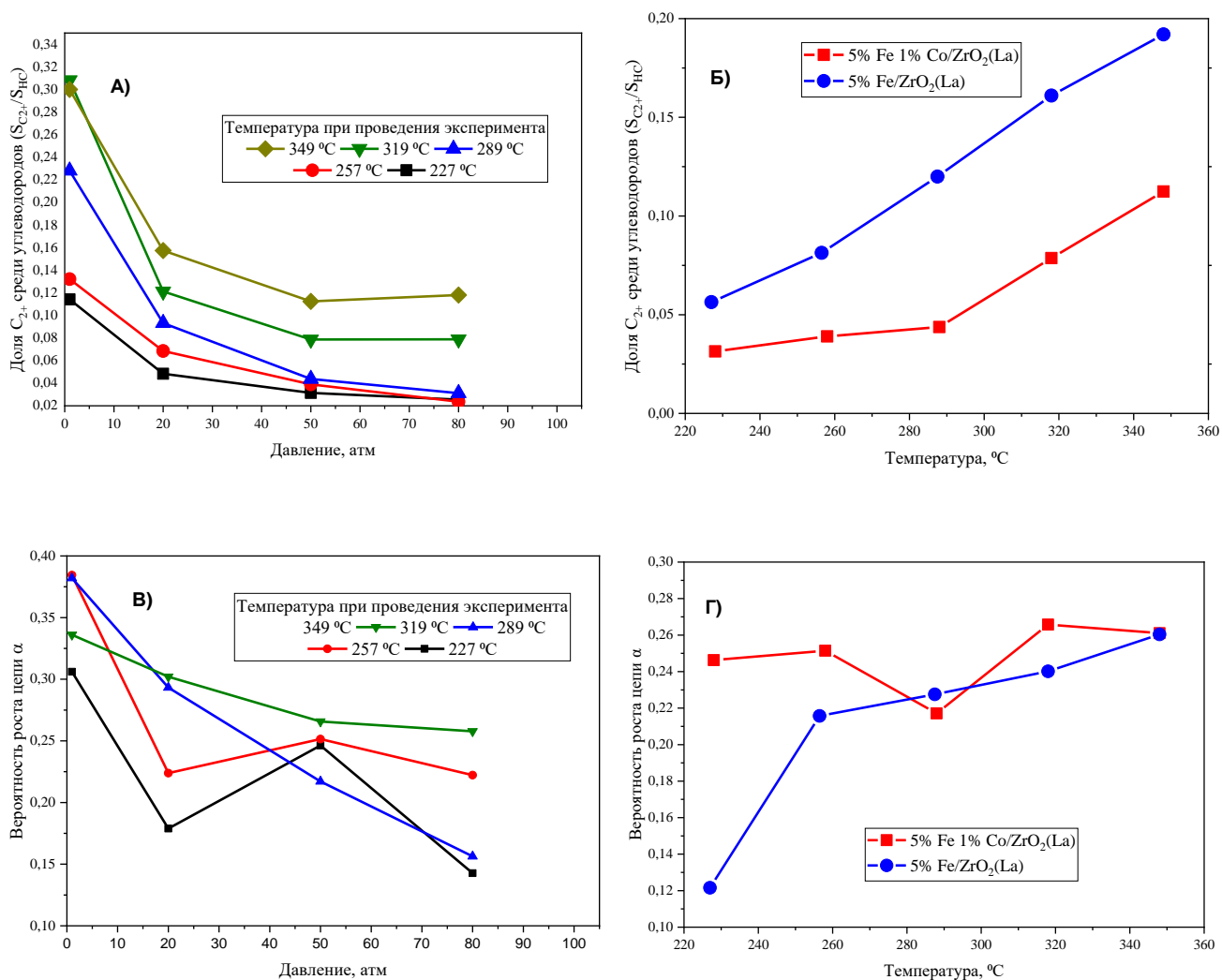
**Рисунок 3.28.** Скорости реакции при 50 атм. (слева) и энергия активации (справа) на непротитированном 5%Fe/ZrO<sub>2</sub>(La) и протитированном 5%Fe1%Co/ZrO<sub>2</sub>(La) катализаторах.

Существенные изменения в наблюдаемой картине происходят при повышении давления. Зависимость энергии активации от давления и скорости реакции гидрирования при 50 атм на протитированном и непротитированном катализаторе представлена на рисунке 3.28. Скорость реакции гидрирования CO<sub>2</sub>, как видно из таблицы 3.21, линейно увеличивается с увеличением давления до 50 атм. Энергия активации реакции на протитированном катализаторе имеет тенденцию к увеличению при увеличении давления и практически совпадает со значениями, полученными для непротитированного катализатора. Следовательно, ее изменение при увеличении давления объясняется теми же причинами – изменением вклада реакций образования CO, гидрирования и роста цепи за счет изменения соотношения адсорбированных реагентов на поверхности катализатора.



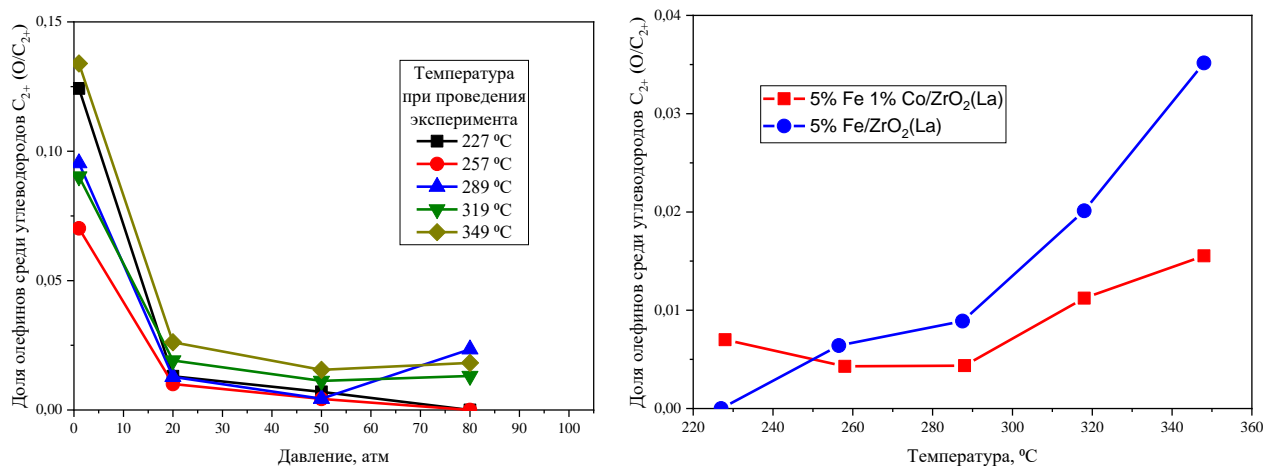
**Рисунок 3.29.** Зависимость селективности образования углеводородов C<sub>1</sub>-C<sub>9</sub> от давления проведения процесса на катализаторе 5%Fe1%Co/ZrO<sub>2</sub>(La) (слева) и скорость реакции при 50 атм на непротитированном 5%Fe/ZrO<sub>2</sub>(La) и протитированном 5%Fe1%Co/ZrO<sub>2</sub>(La) катализаторах (справа).





**Рисунок 3.30.** А) Доля углеводородов  $C_{2+}$  среди общего числа углеводородов при разных температурах в зависимости от давления, Б) доля углеводородов  $C_{2+}$  общего числа углеводородов при 50 атм, В) вероятность роста цепи  $\alpha$  на катализаторе 5%Fe1%Co/ZrO<sub>2</sub>(La) в зависимости от давления при различных температурах, Г) вероятность роста цепи в зависимости от температуры при 50 атм на непротитированном 5%Fe/ZrO<sub>2</sub>(La) и промотированном 5%Fe1%Co/ZrO<sub>2</sub>(La) катализаторах.

Как видно из рисунка 3.29, так же, как и в случае непротитированного катализатора, селективность образования углеводородов увеличивается с ростом давления и достигает максимума при 50 атм. Дальнейшее увеличение давления не приводит к росту селективности образования углеводородов. В общем случае, на промотированном кобальтом катализаторе селективность образования углеводородов выше, чем на непротитированном. Из рисунка 3.30 видно, что увеличение давления приводит к снижению доли углеводородов  $C_{2+}$  и вероятности



**Рисунок 3.31.** Зависимость доли олефинов среди углеводородов  $C_{2+}$  в продуктах реакции от давления проведения процесса на катализаторе 5%Fe1%Co/ZrO<sub>2</sub>(La) (слева) и скорость реакции при 50 атм на непротитированном 5%Fe/ZrO<sub>2</sub>(La) и протитированном 5%Fe1%Co/ZrO<sub>2</sub>(La) катализаторах (справа).

роста цепи. При этом с увеличением давления снижается конверсия CO<sub>2</sub>. Во всех случаях введение в катализатор добавки кобальта приводит к снижению доли углеводородов  $C_{2+}$

и вероятности роста цепи. Из рисунка 3.31 видно, что доля образующихся олефинов в случае катализатора, протитированного кобальтом, имеет такие же зависимости от температуры и давления, как и в случае непротитированного катализатора, однако на протитированном катализаторе доля образующихся в режиме глубокой конверсии олефинов меньше.

Добавка кобальта способствует чрезвычайно высокому увеличению активности катализаторов на основе железа в процессе гидрирования CO<sub>2</sub>. Однако, полученные результаты указывают на то, что присутствие кобальта, в первую очередь, способствует увеличению вклада реакции метанирования и снижению образования длинноцепочечных углеводородов  $C_{2+}$ . Вероятно, введение кобальта способствует увеличению количества адсорбированного водорода на поверхности кристаллитов нанесенной фазы, что приводит к значительному увеличению количества железа в нулевой степени окисления, имеющего незаполненную электронами d-орбиталь, а значит способного к эффективной адсорбции водорода. В этом случае поверхность этого металла будет являться центром образования метана. В случае низкой скорости реакции метанирования на поверхности железа будет откладываться углерод, формируя карбиды, на которых затем будут образовываться углеводороды. Однако, в случае присутствия кобальта, процессы гидрирования идут чрезвычайно быстро, что препятствует образованию карбидов. Эта гипотеза подтверждается результатами физико-химических исследований, которые показали, что

на этом катализаторе 5%Fe1%Co/ZrO<sub>2</sub>(La) образуется самое большое количество железа в нулевой степени окисления. Таким образом, добавка кобальта, хоть и способствует значительному увеличению скорости процесса гидрирования CO<sub>2</sub>, но значительно сдвигает селективность образования продуктов в сторону метана. Однако, высокая скорость гидрирования приводит к сильному локальному обеднению поверхности катализатора водородом в зоне роста цепи, что и объясняет увеличение доли олефинов в некоторых случаях. Образцы катализатора показывали стабильную работу в течение 72 часов проведения каталитических экспериментов.

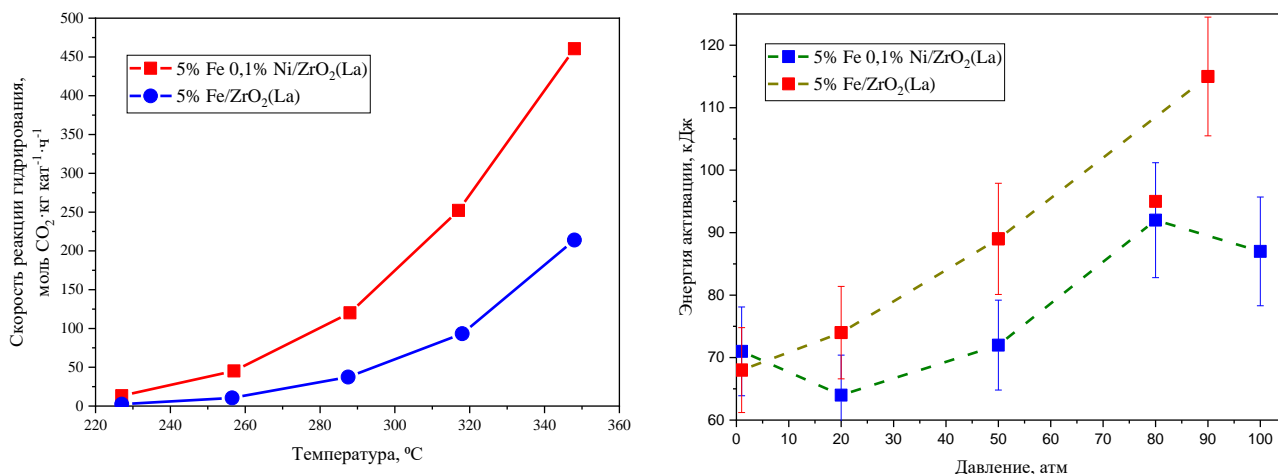
#### **3.4.2.5. Свойства промотированного никелем железосодержащего катализатора 5%Fe0,1%Ni/ZrO<sub>2</sub>(La) в гидрировании CO<sub>2</sub>**

Результаты исследования железосодержащего катализатора 5%Fe0,1%Ni/ZrO<sub>2</sub>(La) с промотирующей добавкой никеля представлены в таблице 3.22. Скорость реакции и связанные с ней величины рассчитывали по результатам эксперимента с высокой объемной скоростью и низкой конверсией исходных реагентов, а селективность образования продуктов - по результатам эксперимента с низкой объемной скоростью и высокой конверсией. Продуктами реакции, как и в случае непромотированного катализатора, являются вода, монооксид углерода, парафины C<sub>1</sub>-C<sub>9</sub> и олефины C<sub>2</sub>-C<sub>9</sub>. Образование метанола не наблюдалось. При повышении температуры реакции селективность образования углеводородов значительно увеличивается и может достигать 57%. Среди углеводородов основную долю занимает метан, в общем случае, его доля оказывается несколько выше, чем в случае непромотированного катализатора. Распределение углеводородов по числу атомов углерода также подчиняется закону Андерсена-Шульца-Флори, кроме углеводородов C<sub>1</sub> и C<sub>2</sub>, доля метана оказывается выше, а доля углеводородов C<sub>2</sub> ниже относительно ожидаемого значения. При этом вероятность роста цепи ниже, чем в случае непромотированного катализатора в среднем на 10%. Наблюдается тенденция к увеличению вероятности роста цепи при повышении температуры. Скорость протекания реакции на промотированном никелем катализаторе в несколько раз выше, чем на непромотированном. Скорость реакции и значение конверсии CO<sub>2</sub> увеличивается с ростом температуры, конверсия CO<sub>2</sub> максимальна при температуре 340°C и давлении 1 атм и достигает 19%.

Зависимость энергии активации и скорости реакции гидрирования на промотированном и непромотированном катализаторе при 50 атм представлена на рисунке 3.32. С увеличением давления до 50 атм при проведении процесса наблюдается прямо пропорциональное увеличение скорости реакции, при дальнейшем увеличении давления скорость реакции от давления практически не зависит. Энергия активации реакции на промотированном катализаторе имеет тенденцию к увеличению при увеличении давления, что, так же, как и в случае

**Таблица 3.22.** Результаты каталитических исследований катализатора 5%Fe0,1%Ni/ZrO<sub>2</sub>(La) в гидрировании CO<sub>2</sub> в широком диапазоне температур и давлений. (\*Скорость реакции измерена в условиях низкой конверсии исходных реагентов)

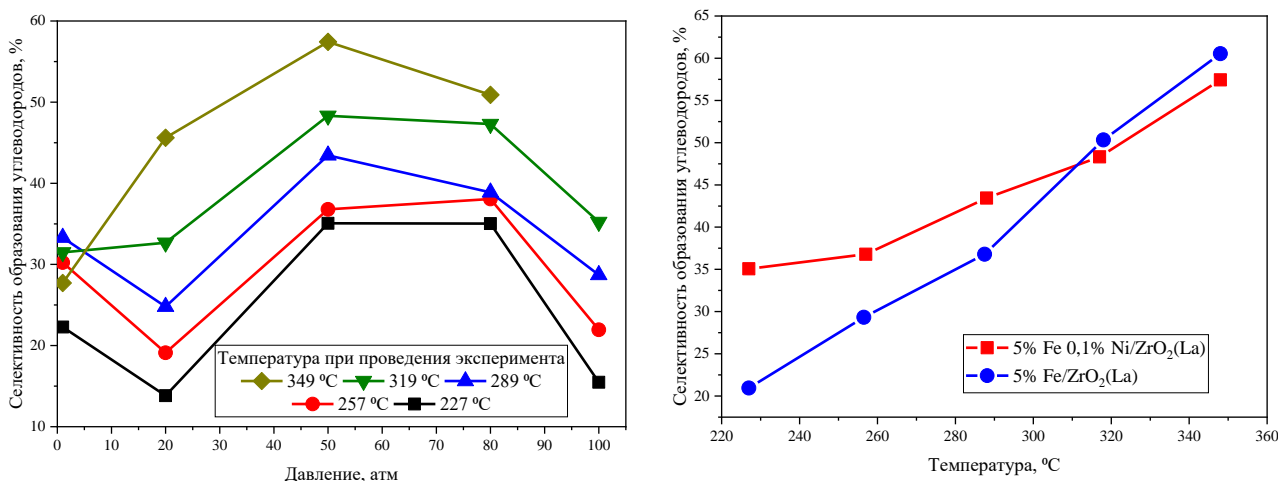
| P, атм | T, °C | Селективность, % |                 |                |                |       | Соотношение селективности |                   | Вероятность роста цепи α | Скорость реакции, моль CO <sub>2</sub> ·ч <sup>-1</sup> ·кг <sup>-1</sup> |
|--------|-------|------------------|-----------------|----------------|----------------|-------|---------------------------|-------------------|--------------------------|---|
|        |       | CO               | CH <sub>4</sub> | C <sub>2</sub> | C <sub>3</sub> | HC    | C <sub>2+</sub> /HC       | O/C <sub>2+</sub> |                          |   |
| 1      | 221   | 77,71            | 20,89           | 0,90           | 0,31           | 22,29 | 0,06                      | 0,12              | 0,27                     | 6,8   |
|        | 251   | 69,77            | 27,68           | 1,72           | 0,54           | 30,23 | 0,08                      | 0,10              | 0,25                     | 15,6  |
|        | 277   | 66,70            | 27,79           | 3,55           | 1,36           | 33,30 | 0,17                      | 0,08              | 0,26                     | 29,8  |
|        | 306   | 68,52            | 24,67           | 4,33           | 1,71           | 31,48 | 0,22                      | 0,08              | 0,29                     | 84,8  |
|        | 337   | 72,28            | 20,83           | 4,50           | 1,64           | 27,72 | 0,25                      | 0,08              | 0,26                     | 149,5   |
| 20     | 228   | 86,18            | 12,97           | 0,64           | 0,14           | 13,82 | 0,06                      | 0,00              | 0,19                     | 9,7   |
|        | 258   | 80,88            | 17,54           | 1,16           | 0,29           | 19,12 | 0,08                      | 0,00              | 0,21                     | 31,6  |
|        | 290   | 75,21            | 22,09           | 1,95           | 0,55           | 24,79 | 0,11                      | 0,00              | 0,24                     | 75,3  |
|        | 319   | 67,32            | 28,10           | 3,16           | 1,02           | 32,68 | 0,14                      | 0,01              | 0,25                     | 138,1   |
|        | 350   | 54,39            | 37,72           | 5,19           | 1,88           | 45,61 | 0,17                      | 0,01              | 0,26                     | 256,5   |
| 50     | 228   | 64,94            | 33,87           | 0,98           | 0,18           | 35,06 | 0,03                      | 0,00              | 0,11                     | 13,3  |
|        | 258   | 63,21            | 34,92           | 1,54           | 0,27           | 36,79 | 0,05                      | 0,00              | 0,14                     | 45,2  |
|        | 290   | 56,55            | 39,29           | 3,03           | 0,84           | 43,45 | 0,10                      | 0,01              | 0,24                     | 120,2   |
|        | 320   | 51,68            | 42,51           | 4,07           | 1,28           | 48,32 | 0,12                      | 0,00              | 0,24                     | 252,2   |
|        | 350   | 42,56            | 49,36           | 5,49           | 1,84           | 57,44 | 0,14                      | 0,01              | 0,24                     | 460,6   |
| 80     | 229   | 64,97            | 33,75           | 1,05           | 0,18           | 35,03 | 0,04                      | 0,01              | 0,14                     | 13,9  |
|        | 259   | 61,94            | 36,29           | 1,48           | 0,24           | 38,06 | 0,05                      | 0,01              | 0,15                     | 45,4  |
|        | 291   | 61,12            | 35,86           | 2,35           | 0,52           | 38,88 | 0,08                      | 0,01              | 0,19                     | 126,5   |
|        | 321   | 52,70            | 41,93           | 3,82           | 1,15           | 47,30 | 0,11                      | 0,01              | 0,25                     | 264,1   |
|        | 352   | 49,10            | 43,83           | 4,87           | 1,58           | 50,90 | 0,14                      | 0,01              | 0,25                     | -   |
| 100    | 229   | 84,53            | 14,80           | 0,49           | 0,09           | 15,47 | 0,04                      | 0,00              | 0,12                     | 8,8   |
|        | 259   | 78,06            | 20,79           | 0,90           | 0,18           | 21,94 | 0,05                      | 0,00              | 0,16                     | 39,0  |
|        | 291   | 71,30            | 26,72           | 1,55           | 0,33           | 28,70 | 0,07                      | 0,00              | 0,22                     | 120,6   |
|        | 321   | 64,77            | 31,93           | 2,49           | 0,63           | 35,23 | 0,09                      | 0,00              | 0,22                     | 287,4   |
|        | 352   | -                | -               | -              | -              | -     | -                         | -                 | -                        | 588,7   |



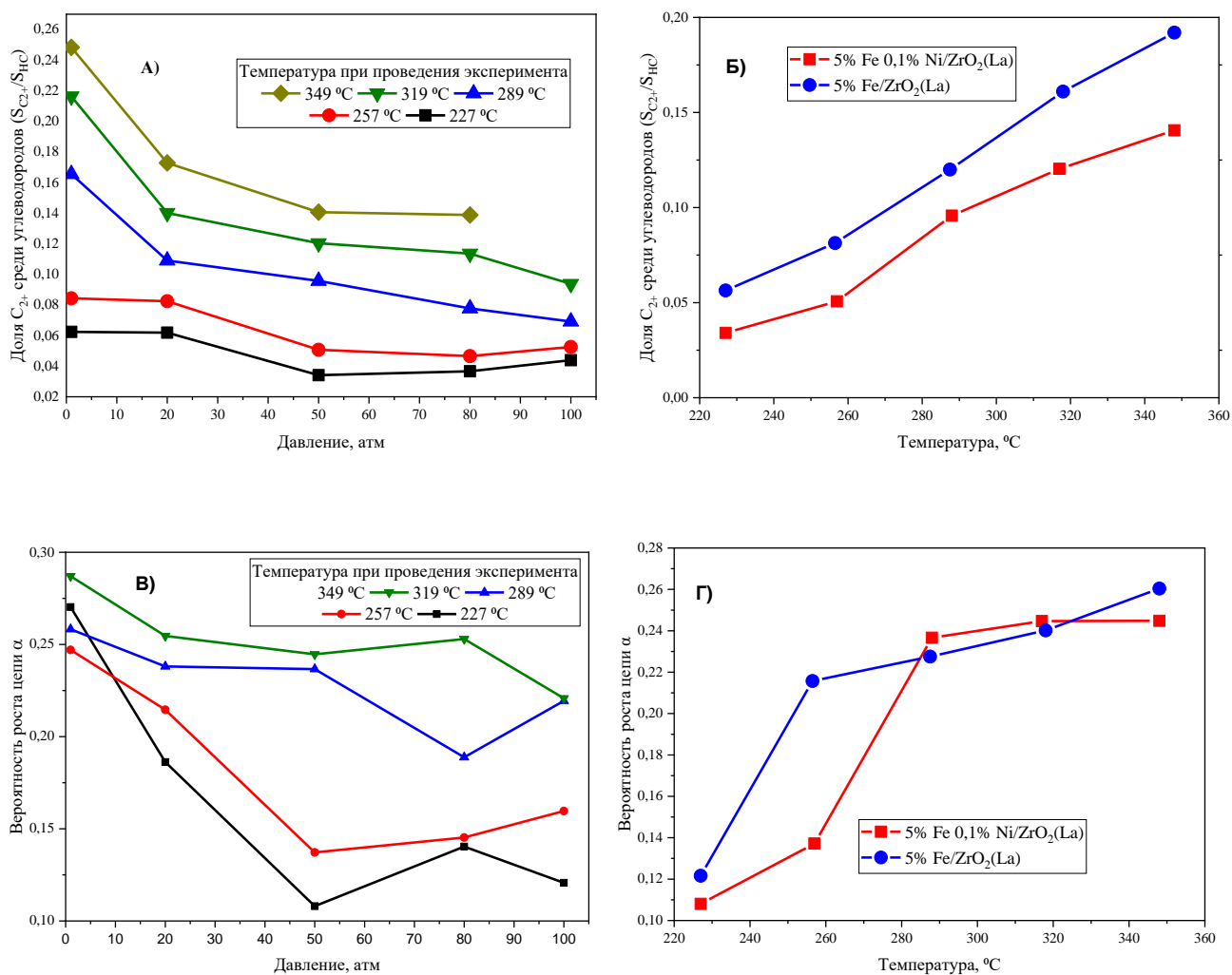
**Рисунок 3.32.** Скорости реакции при 50 атм (слева) и энергия активации (справа) на непрототированном 5%Fe/ZrO<sub>2</sub>(La) и прототированном 5%Fe<sub>0.1</sub>Ni/ZrO<sub>2</sub>(La) катализаторах.

непрототированного катализатора, объясняется изменением вклада протекающих на поверхности реакций.

Как видно из рисунка 3.33, так же, как и в случае непрототированного катализатора, селективность образования углеводородов увеличивается с ростом давления и достигает максимума при 50 атм. Дальнейшее увеличение давления приводит к снижению селективности образования углеводородов. В общем случае, на прототированном никелем катализаторе

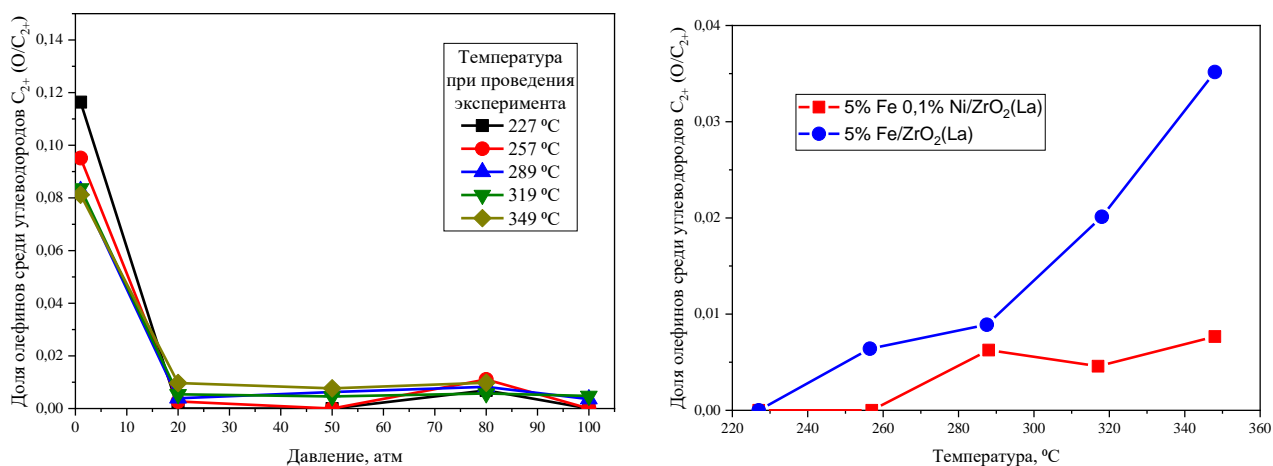


**Рисунок 3.33.** Зависимость селективности образования углеводородов C<sub>1</sub>-C<sub>9</sub> от давления проведения процесса на катализаторе 5%Fe<sub>0.1</sub>Ni/ZrO<sub>2</sub>(La) (слева) и селективности образования углеводородов C<sub>1</sub>-C<sub>9</sub> при 50 атм на непрототированном 5%Fe/ZrO<sub>2</sub>(La) и прототированном 5%Fe<sub>0.1</sub>Ni/ZrO<sub>2</sub>(La) катализаторах (справа).



**Рисунок 3.34.** А) Доля углеводородов  $C_{2+}$  среди общего числа углеводородов в зависимости от давления при разных температурах, Б) доля углеводородов  $C_{2+}$  среди общего числа углеводородов при давлении 50 атм, на непрототированном 5%Fe/ZrO<sub>2</sub>(La) и промотированном 5%Fe0,1%Ni/ZrO<sub>2</sub>(La) катализаторах, В) вероятность роста цепи  $\alpha$  на катализаторе 5%Fe0,1%Ni/ZrO<sub>2</sub>(La) в зависимости от давления при различных температурах, Г) вероятность роста цепи в зависимости от температуры при 50 атм на непрототированном 5%Fe/ZrO<sub>2</sub>(La) и промотированном 5%Fe0,1%Ni/ZrO<sub>2</sub>(La) катализаторах.

селективность образования углеводородов выше, чем на непрототированном. Однако, как видно из рисунка 3.34, увеличение давления приводит к снижению доли углеводородов  $C_{2+}$ . При увеличении давления увеличивается доля сорбированного водорода по отношению к  $CO_2$ , вследствие чего происходит ускорение реакций гидрирования и замедление реакций формирования и роста цепи. Вероятность роста цепи монотонно снижается при увеличении давления. Во всех случаях введение в катализатор никеля приводит к снижению доли углеводородов  $C_{2+}$  и снижению значения вероятности роста цепи.



**Рисунок 3.35.** Зависимость доли олефинов среди углеводородов  $C_{2+}$  в продуктах реакции от давления проведения процесса на катализаторе 5%Fe0,1%Ni/ZrO<sub>2</sub>(La) (слева) и доля олефинов среди углеводородов  $C_{2+}$  в продуктах реакции при 50 атм на непротитированном 5%Fe/ZrO<sub>2</sub>(La) и протитированном 5%Fe0,1%Ni/ZrO<sub>2</sub>(La) катализаторах (справа).

Из рисунка 3.35 видно, что доля образующихся олефинов в случае катализатора, протитированного никелем, имеет такие же зависимости от температуры и давления, как и в случае непротитированного катализатора, однако на протитированном никелем катализаторе доля образующихся олефинов меньше.

Сам по себе никель является одним из основных активных компонентов катализаторов для процессов гидрирования и особенно метанирования CO<sub>2</sub>. Вероятно, именно этим объясняется значительное увеличение скорости реакции гидрирования CO<sub>2</sub> и селективности образования метана. Даже малые добавки никеля способствуют увеличению активности катализаторов на основе железа в процессе гидрирования CO<sub>2</sub>. Вероятно, действие добавок никеля схоже с действием добавок кобальта. Обе эти добавки способствуют более глубокому восстановлению железа при более низких температурах, однако препятствуют образованию карбидных фаз, ответственных за рост цепи углеводородов. Способность никеля проявлять крайне высокую активность в реакциях гидрирования, более высокую, чем кобальт, также может объяснять увеличение активности катализаторов, протитированных никелем, до значений активности катализаторов, протитированных кобальтом, даже самыми малыми добавками никеля, 0,1% в случае никеля вместо 1% в случае кобальта.

Кроме того, одной из негативных особенностей использования никеля в составе катализаторов может являться образование летучих карбониллов никеля, обладающих высокой

токсичностью. Образцы катализатора, тем не менее, показывали стабильную работу в течение 72 часов проведения каталитических экспериментов.

### **3.4.2.6. Свойства промотированного медью железосодержащего катализатора 5%Fe2%Cu/ZrO<sub>2</sub>(La) в гидрировании CO<sub>2</sub>**

При исследовании железосодержащего катализатора 5%Fe2%Cu/ZrO<sub>2</sub>(La) с промотирующей добавкой меди наблюдаются аналогичные температурные зависимости, что и в случае непромотированного катализатора. Скорость реакции и связанные с ней величины рассчитывали по результатам эксперимента с высокой объемной скоростью и низкой конверсии исходных реагентов, а селективность образования продуктов - по результатам эксперимента с низкой объемной скоростью и высокой конверсией. В таблице 3.23 приведены результаты каталитических экспериментов. Продуктами реакции, как и в случае непромотированного катализатора, являются вода, монооксид углерода, парафины C<sub>1</sub>-C<sub>9</sub> и олефины C<sub>2</sub>-C<sub>9</sub>. Наблюдается образование малых количеств метанола. При повышении температуры селективность образования углеводородов значительно увеличивается и может достигать 70%. Среди углеводородов основную долю занимает метан, в общем

Случае, его доля оказывается ниже, чем в случае непромотированного катализатора. Распределение углеводородов по числу атомов углерода также подчиняется закону Андерсена-Шульца-Флори. При этом вероятность роста цепи выше, чем в случае непромотированного катализатора в среднем на 20%. Наблюдается тенденция к увеличению вероятности роста цепи при повышении температуры. Скорость протекания реакции на промотированном катализаторе во всех случаях выше примерно в 2 раза, чем на непромотированном. Скорость реакции и значение конверсии CO<sub>2</sub> увеличивается с ростом температуры, конверсия CO<sub>2</sub> максимальна при температуре 340°C и давлении 1 атм и достигает 22%.

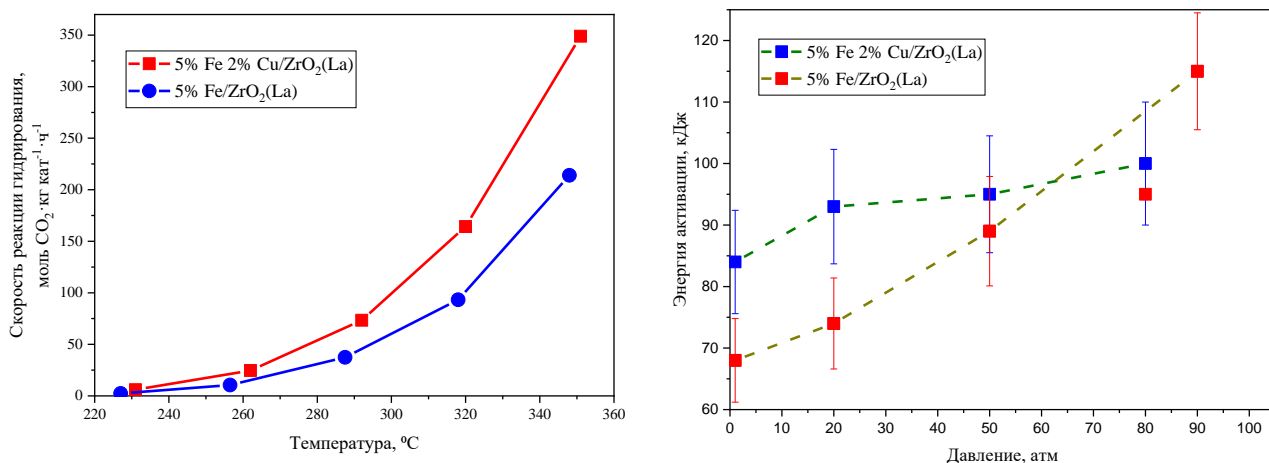
С увеличением давления до 50 атм при проведении процесса наблюдается прямо пропорциональное увеличение скорости реакции, при дальнейшем увеличении давления скорость реакции увеличивается значительно медленнее. Зависимости энергии активации и скорости реакции гидрирования на промотированном и непромотированном катализаторе при 50 атм представлены на рисунке 3.36. Энергия активации реакции на промотированном катализаторе, хотя и имеет тенденцию к увеличению при увеличении давления, скорее, остается постоянной, как в случае катализатора, промотированного цинком.

На рисунке 3.37 видно, что с увеличением давления до 50 атм наблюдается увеличение селективности образования углеводородов до 70%. При дальнейшем увеличении давления



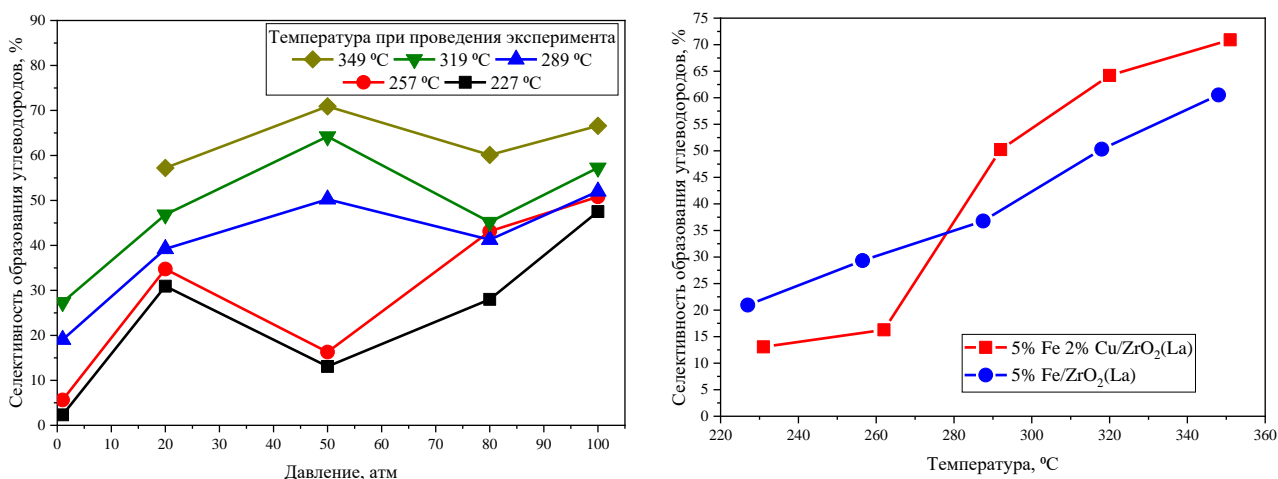
**Таблица 3.23.** Результаты каталитических исследований катализатора 5%Fe2%Cu/ZrO<sub>2</sub>(La) в гидрировании CO<sub>2</sub> в широком диапазоне температур и давлений. (\*Скорость реакции измерена в условиях низкой конверсии исходных реагентов)

| P, атм | T, °C | Селективность, % |                 |                |                |       | Соотношение селективностей |                   | Вероятность роста цепи α | *Скорость реакции, моль CO <sub>2</sub> ·ч <sup>-1</sup> ·кг <sub>кат</sub> <sup>-1</sup> |
|--------|-------|------------------|-----------------|----------------|----------------|-------|----------------------------|-------------------|--------------------------|---|
|        |       | CO               | CH <sub>4</sub> | C <sub>2</sub> | C <sub>3</sub> | HC    | C <sub>2+</sub> /HC        | O/C <sub>2+</sub> |                          |   |
| 1      | 225   | 97,67            | 1,98            | 0,20           | 0,10           | 2,33  | 0,15                       | 0,02              | 0,32                     | 3,81  |
|        | 255   | 94,37            | 4,11            | 0,84           | 0,44           | 5,63  | 0,27                       | 0,04              | 0,32                     | 11,57   |
|        | 281   | 80,95            | 13,36           | 3,15           | 1,62           | 19,05 | 0,30                       | 0,04              | 0,32                     | 26,72   |
|        | 310   | 72,64            | 18,87           | 4,70           | 2,50           | 27,36 | 0,31                       | 0,06              | 0,31                     | 71,69   |
|        | 340   | -                | -               | -              | -              | -     | -                          | -                 | -                        | -   |
| 20     | 225   | 69,06            | 27,18           | 2,46           | 0,89           | 30,94 | 0,12                       | 0,02              | 0,23                     | 3,19  |
|        | 255   | 65,26            | 28,08           | 3,87           | 1,83           | 34,74 | 0,19                       | 0,02              | 0,30                     | 12,84   |
|        | 281   | 60,79            | 28,70           | 5,38           | 3,21           | 39,21 | 0,27                       | 0,02              | 0,33                     | 44,01   |
|        | 310   | 53,15            | 31,68           | 7,26           | 4,53           | 46,85 | 0,32                       | 0,04              | 0,38                     | 104,72  |
|        | 340   | 42,78            | 36,44           | 9,24           | 6,21           | 57,22 | 0,36                       | 0,05              | 0,39                     | 229,37  |
| 50     | 225   | 86,92            | 12,29           | 0,59           | 0,16           | 13,08 | 0,06                       | 0,02              | 0,19                     | 6,05  |
|        | 255   | 83,72            | 14,48           | 1,21           | 0,44           | 16,28 | 0,11                       | 0,01              | 0,24                     | 24,62   |
|        | 281   | 49,75            | 39,96           | 5,91           | 2,86           | 50,25 | 0,20                       | 0,01              | 0,31                     | 73,35   |
|        | 310   | 35,79            | 45,95           | 9,17           | 5,41           | 64,21 | 0,28                       | 0,01              | 0,35                     | 164,26  |
|        | 340   | 29,08            | 47,17           | 10,72          | 7,20           | 70,92 | 0,33                       | 0,02              | 0,37                     | 348,97  |
| 80     | 227   | 72,00            | 26,13           | 1,39           | 0,35           | 28,00 | 0,07                       | 0,01              | 0,21                     | 3,35  |
|        | 258   | 56,87            | 39,34           | 2,80           | 0,77           | 43,13 | 0,09                       | 0,01              | 0,21                     | 19,01   |
|        | 288   | 58,74            | 35,45           | 3,88           | 1,42           | 41,26 | 0,14                       | 0,01              | 0,23                     | 66,70   |
|        | 321   | 54,82            | 35,84           | 5,54           | 2,55           | 45,18 | 0,21                       | 0,02              | 0,29                     | 171,55  |
|        | 354   | 39,88            | 43,17           | 8,71           | 4,95           | 60,12 | 0,28                       | 0,03              | 0,33                     | 412,10  |
| 100    | 227   | 52,49            | 44,71           | 2,21           | 0,50           | 47,51 | 0,06                       | 0,01              | 0,16                     | -   |
|        | 258   | 49,19            | 45,61           | 3,69           | 1,15           | 50,81 | 0,10                       | 0,01              | 0,20                     | -   |
|        | 288   | 47,99            | 43,37           | 5,41           | 2,29           | 52,01 | 0,17                       | 0,02              | 0,25                     | -   |
|        | 321   | 42,74            | 42,32           | 7,96           | 4,40           | 57,26 | 0,26                       | 0,02              | 0,32                     | -   |
|        | 354   | 33,42            | 45,85           | 9,92           | 6,05           | 66,58 | 0,31                       | 0,03              | 0,36                     | -   |

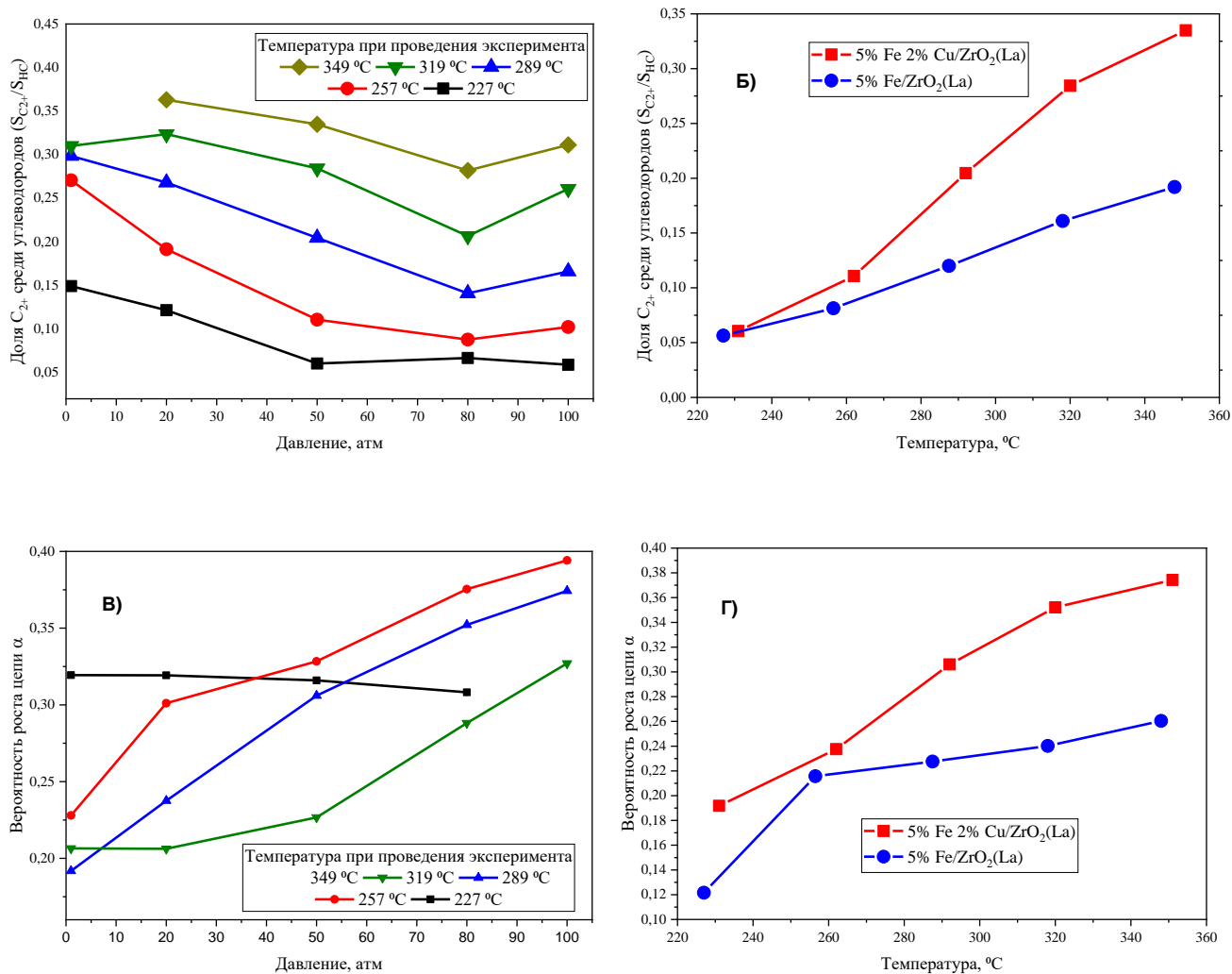


**Рисунок 3.36.** Скорости реакции при 50 атм (слева) и энергия активации (справа) на непромотированном 5%Fe/ZrO<sub>2</sub>(La) и промотированном 5%Fe2%Cu/ZrO<sub>2</sub>(La) катализаторах.

селективность образования углеводородов начинает снижаться. В общем случае, на промотированном медью катализаторе селективность образования углеводородов выше, чем на непромотированном. Из рисунка 3.38 видно, что увеличение давления приводит к снижению доли углеводородов C<sub>2+</sub>, но при этом увеличивается значение вероятности роста цепи. Во всех случаях, введение в катализатор меди приводит к увеличению доли углеводородов C<sub>2+</sub> по сравнению с непромотированным катализатором.



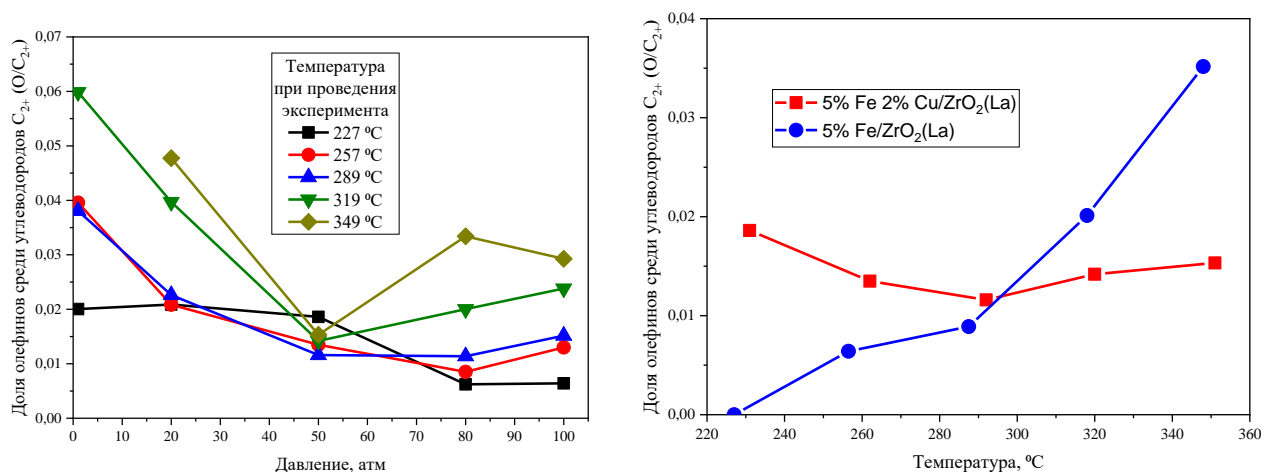
**Рисунок 3.37.** Зависимость селективности образования углеводородов C<sub>1</sub>-C<sub>9</sub> от давления проведения процесса на катализаторе 5%Fe2%Cu/ZrO<sub>2</sub>(La) (слева) и селективность образования углеводородов C<sub>1</sub>-C<sub>9</sub> при 50 атм на непромотированном 5%Fe/ZrO<sub>2</sub>(La) и промотированном 5%Fe2%Cu/ZrO<sub>2</sub>(La) катализаторах (справа).



**Рисунок 3.38.** А) Доля углеводородов  $C_{2+}$  среди общего числа углеводородов в зависимости от давления при разных температурах на катализаторе 5%Fe2%Cu/ZrO<sub>2</sub>(La), Б) доля углеводородов  $C_{2+}$  среди общего числа углеводородов при давлении 50 атм на непрототированном 5%Fe/ZrO<sub>2</sub>(La) и прототированном 5%Fe2%Cu/ZrO<sub>2</sub>(La) катализаторах, В) вероятность роста цепи  $\alpha$  в зависимости от давления при разных температурах на катализаторе 5%Fe2%Cu/ZrO<sub>2</sub>(La) при различных температурах, Г) вероятность роста цепи  $\alpha$  в зависимости от температуры при 50 атм на непрототированном 5%Fe/ZrO<sub>2</sub>(La) и прототированном 5%Fe2%Cu/ZrO<sub>2</sub>(La) катализаторах.

Из рисунка 3.39 видно, что доля образующихся олефинов в случае катализатора, прототированного цинком, имеет такие же значения и зависимости от температуры и давления, как и в случае непрототированного катализатора.

Медь, как и цинк, является одним из основных активных компонентов катализаторов синтеза метанола методом гидрирования оксидов углерода. Монометаллические нанесенные



**Рисунок 3.39.** Зависимость доли олефинов среди углеводородов  $C_{2+}$  в продуктах реакции от давления проведения процесса на катализаторе 5%Fe2%Cu/ZrO<sub>2</sub>(La) (слева) и доля олефинов среди углеводородов  $C_{2+}$  в продуктах реакции при 50 атм на непрототированном 5%Fe/ZrO<sub>2</sub>(La) и прототированном 5%Fe2%Cu/ZrO<sub>2</sub>(La) катализаторах (справа).

катализаторы на основе меди, как правило, показывают достаточно низкие скорости протекания процесса и высокую селективность в образовании CO. Для синтеза метанола используют медь-цинковые композиции с носителем на основе оксида циркония. Принято считать, что при этом цинк выступает в роли структурного промотора, снижающего размер кристаллитов меди.

При исследовании катализатора на основе железа, прототированного медью, было высказано предположение, что какая-то часть меди кристаллизуется отдельно от железа из-за значительной разницы в природе оксидов. В этом случае, низкое содержание меди и присутствие железа может обеспечивать высокую дисперсность нанесения меди, что обеспечивает ее каталитическую активность. Стоит также учесть, что способ введения меди в состав катализатора методом совместной пропитки по влагеомкости подразумевает кристаллизацию меди на поверхности и в структуре кристаллитов железа. Учитывая наличие малых количеств метанола в процессе реакции, можно предположить, что в процессе гидрирования CO<sub>2</sub> мелкие кристаллиты меди способствуют образованию метанола в непосредственной близости от поверхности железа, где впоследствии из метанола могут образовываться углеводороды. То есть увеличивается вклад процесса гидрирования CO<sub>2</sub> до углеводородов через стадию образования метанола, чем и объясняется увеличение доли углеводородов  $C_{2+}$  и значения вероятности роста цепи углеводородов. При этом, хотя присутствие меди способствует восстановлению железа до состояния с нулевой степенью окисления, как кобальт и никель, медь, благодаря практически заполненной d-орбитали и, соответственно, низкой способности адсорбировать водород, слабо

способствует увеличению вклада протеканию реакции гидрирования – метанирования, что снижает конкуренцию этого процесса с процессом формирования активных центров роста цепи на поверхности кристаллитов железа. Таким образом, медь способствует образованию метанола, как интермедиата при синтезе углеводородов, в непосредственной близости от центров роста и формирования цепи, подавлению процесса метанирования, а также более глубокому восстановлению нанесенного железа с образованием металлического железа, необходимого для формирования активных центров образования и роста цепи.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В процессе работы был исследован широкий круг железосодержащих катализаторов, были испытаны различные носители, методы синтеза и составы катализаторов для проведения гидрирования  $\text{CO}_2$ . Было показано, что наилучшим носителем железосодержащего катализатора для реакции гидрирования  $\text{CO}_2$  является оксид циркония с добавкой оксида лантана  $\text{ZrO}_2(\text{La})$ . Наилучшие каталитические свойства показали образцы, полученные методом пропитки по влагоемкости водными растворами нитратов солей металлов-прекурсоров. Использование органических прекурсоров, содержащих аминогруппу или ион аммония, а также спиртов различного строения при синтезе приводило к снижению каталитической активности образцов в гидрировании  $\text{CO}_2$ . Оптимальное содержание железа в случае использования оксида циркония с добавкой оксида лантана в качестве носителя составило 5-10 % масс, при дальнейшем увеличении концентрации железа происходило заполнение объема пор носителя и накопление избыточного количества железа на поверхности гранулы катализатора, из-за чего часть железа оказывалась заблокирована в объеме пор носителя и была недоступна для газовых реагентов.

Был исследован ряд добавок калия и переходных металлов четвертого периода Периодической системы в качестве промоторов железосодержащего катализатора. Было показано, что введение добавок калия, цинка, кобальта, никеля и меди приводит к значительного увеличения активности железосодержащих катализаторов в гидрировании  $\text{CO}_2$ . Были использованы различные способы введения добавок калия и цинка, в частности пропитка носителя по влагоемкости совместным раствором прекурсоров железа и металла-промотора, и различные виды последовательной пропитки с промежуточными этапами сушки и прокаливания. В ходе проведенных исследований найдено оптимальное содержание всех пяти добавок металлов-промоторов. На основе полученных результатов синтезированы шесть образцов высокоэффективных катализаторов:  $5\% \text{Fe}/\text{ZrO}_2(\text{La})$ ,  $5\% \text{Fe}/0,05\% \text{K}/\text{ZrO}_2(\text{La})$ ,  $5\% \text{Fe}6\% \text{Zn}/\text{ZrO}_2(\text{La})$ ,  $5\% \text{Fe}1\% \text{Co}/\text{ZrO}_2(\text{La})$ ,  $5\% \text{Fe}0,1\% \text{Ni}/\text{ZrO}_2(\text{La})$ ,  $5\% \text{Fe}2\% \text{Cu}/\text{ZrO}_2(\text{La})$ .

Оптимизированные катализаторы были протестированы в гидрировании  $\text{CO}_2$  в широком диапазоне температур и давлений, в том числе в области сверхкритического состояния смеси  $\text{CO}_2\text{-H}_2$ , и охарактеризованы рядом физико-химических методов до и после проведения каталитических исследований. Установлен характер влияния добавки на свойства катализатора в гидрировании  $\text{CO}_2$ . В частности, сделано предположение, что введение калия приводит к увеличению адсорбции  $\text{CO}_2$  на поверхности носителя и ингибированию реакции метанирования за счет увеличения основности катализатора. Введение добавок кобальта и никеля способствует более глубокому восстановлению железа и приводит к значительному увеличению скорости

гидрирования  $\text{CO}_2$ , но из-за своей высокой активности в процессах гидрирования добавки данных металлов приводит к увеличению вклада реакции метанирования. В ряде случаев, при использовании катализатора, промотированного кобальтом, удалось добиться значительного увеличения доли олефинов по отношению к углеводородам  $\text{C}_{2+}$ . Введение в катализатор добавок меди и цинка позволяет значительно увеличить скорость гидрирования  $\text{CO}_2$ , увеличить селективность образования углеводородов  $\text{C}_{2+}$ , и повысить вероятности роста цепи за счет протекания реакции образования этих углеводородов через стадию образования метанола.

На основе полученных результатов можно сказать, что увеличение давления и температуры процесса может существенно влиять на состав продуктов гидрирования  $\text{CO}_2$ . С повышением этих параметров увеличивается скорость протекания реакций и происходит изменение вклада различных реакций, протекающих на поверхности катализатора из-за их различной зависимости от термодинамических и кинетических параметров. При увеличении давления до 50 атмосфер во всех случаях наблюдается повышение селективности образования углеводородов  $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ , дальнейшее повышение давления не приводит к изменению селективности образования углеводородов или, напротив, снижает ее. Доля углеводородов  $\text{C}_{2+}$  и вероятность роста цепи для всех образцов, как правило, снижаются с ростом давления в реакторе, кроме образца катализатора, промотированного медью. Доля олефинов среди углеводородных продуктов снижается с увеличением давления. Оптимальным давлением проведения процесса гидрирования  $\text{CO}_2$  можно считать 50-80 атм. Увеличение температуры до  $340^\circ\text{C}$  приводит к увеличению скорости гидрирования  $\text{CO}_2$  и селективности образования углеводородов, в том числе  $\text{C}_{2+}$  и олефинов.

## 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/парафины 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.



## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Aresta M. Chapter Two - Synthesis of Organic Carbonates / Aresta M., Dibenedetto A., Angekini A. // *Adv. In In. Chem.* – **2014.** - V. 66 - P. 29 – 81/
2. Sun Z. Fundamentals and Challenges of Electrochemical CO<sub>2</sub> Reduction Using Two-Dimensional Materials / Sun Z. Y., Ma T., Tao H. C., Fan, Q., Han B. X. // *Chem* - **2017.** - V. 3. - P. 560.
3. Zhang L. Nanostructured Materials for Heterogeneous Electrocatalytic CO<sub>2</sub> Reduction and their Related Reaction Mechanisms / Zhang L., Zhao Z. J., Gong J. // *Angew. Chem. Int. Ed.* – **2017.** -V. 56. - P. 11326.
4. Tao H. C. Doping Palladium with Tellurium for Highly Selective Electrocatalytic Reduction of Aqueous CO<sub>2</sub> to CO / Tao H. C., Sun X. F. B. S., Han Z. S., Zhu Q. G., R., A. W., Ma, T., Fan, Q., X., H. B., Jung, Y., Sun, Z. Y. // *Chem. Sci.* -**2018.** -V. 9. -P. 483
5. Tao H. Two-dimensional nanosheets for electrocatalysis in energy generation and conversion / Tao H. C., Gao Y. A., Talreja N., Guo F., Texter J., Yan C., Sun Z. Y. // *J. Mater. Chem. A* – **2017.** -V. 5. -P. 7257.
6. Habisreutinger, S. N. Photocatalytic Reduction of CO<sub>2</sub> on TiO<sub>2</sub> and Other Semiconductors / Habisreutinger S. N., Schmidt-Mende L., Stolarczyk J. K. // *Angew. Chem. Int. Ed.* – **2013.** -V. 52. - P. 7372.
7. Chang, X. X. CO<sub>2</sub> photo-reduction: insights into CO<sub>2</sub> activation and reaction on surfaces of photocatalysts / Chang X. X., Wang T., Gong J. L. // *Energ. Environ. Sci.* -**2016.** -V. 9. -P. 2177.
8. Wang W. Recent advances in catalytic hydrogenation of carbon dioxide / Wang W., Wang S., Ma X., Gong J. // *Chem. Soc. Rev.* – **2011.** –V. 40. -P. 3703-3727.
9. Behrens M. The Active Site of Methanol Synthesis over Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Industrial Catalysts / Behrens M., Studt F., Kasatkin I., Kuhl S., Havecker M., Abild-Pedersen F., Zander S., Girgsdies F., Kurr P., Knief B. L., et al. // *Science* – **2012.** -V. 336. -P. 893.
10. Song, Q. W. Efficient, selective and sustainable catalysis of carbon dioxide / Song Q. W., Zhou Z. H., He L. N. // *Green Chem.* – **2017.** -V. 19. -P. 3707.
11. Saeidi, S. Mechanisms and kinetics of CO<sub>2</sub> hydrogenation to value-added products: A detailed review on current status and future trends / Saeidi S., Najari S., Fazlollahi F., Nikoo M. K., Sefidkon F., Klemes J. J., Baxter L. L. // *Renew. Sust. Energ. Rev.* – **2017.** -V. 80. -P. 1292
12. Dai, W. L. The direct transformation of carbon dioxide to organic carbonates over heterogeneous catalysts / Dai W. L., Luo S. L., Yin S. F., Au C. T. // *Appl. Catal. A-Gen.* – **2009.** -V. 366. -P. 2

13. Centi, G. Opportunities and prospects in the chemical recycling of carbon dioxide to fuels / Centi G., Perathoner S. // *Catal. Today* – **2009**. -V. 148. -P. 191.
14. Galvis, H. M. T. Supported iron nanoparticles as catalysts for sustainable production of lower olefins / Galvis H. M. T., Bitter J. H., Khare C. B., Ruitenbeek M., Dugulan A. I., de Jong, K. P. // *Science* -**2012**. -V. 335. -P. 835.
15. Ayodele, O. B. Eliminating reverse water gas shift reaction in CO<sub>2</sub> hydrogenation to primary oxygenates over MFI-type zeolite supported Cu/ZnO nanocatalysts / Ayodele O. B. // *J. CO<sub>2</sub> Util.* – **2017**. -V. 20. -P. 368.
16. Prieto G. Carbon Dioxide Hydrogenation into Higher Hydrocarbons and Oxygenates: Thermodynamic and Kinetic Bounds and Progress with Heterogeneous and Homogeneous Catalysis // *ChemSusChem* -**2017**. -V. 10. -P. 1056.
17. Gnanamani M.K. Fischer–Tropsch synthesis: Mössbauer investigation of iron containing catalysts for hydrogenation of carbon dioxide / Gnanamani M.K., Jacobs G., Hamdeh H.H., Shafer W.D., Davis B.H. // *Catal Today* -**2013**. -V. 207. -P. 50–56.
18. Daza Y.A. CO<sub>2</sub> conversion by reverse water gas shift catalysis: comparison of catalysts, mechanisms and their consequences for CO<sub>2</sub> conversion to liquid fuels / Daza Y.A., Kuhn J.N. // *RSC Adv* -**2016**. -V. 6. -P. 49675.
19. Gnanamani M.K. Hydrogenation of carbon dioxide to liquid fuels. Green Carbon Dioxide / Gnanamani M.K., Jacobs G., Pendyala V., Ma W., Davis B.H. // *Adv CO<sub>2</sub>* -**2014**. -V. 99. -P. 118.
20. Rohde M.P. Membrane application in Fischer–Tropsch synthesis reactors—Overview of concepts / Rohde M.P., Unruh D., Schaub G. // *Catal Today* -**2005**. -V. 106. -P. 143.
21. Gunasooriya G.K.K. Key role of surface hydroxyl groups in CO activation during Fischer–Tropsch synthesis / Gunasooriya G.K.K., van Bavel A.P., Kuipers H.P., Saeys M. // *ACS Catal* -**2016**. -V. 6(6). -P. 3660-3664
22. Tanaka Y. CO removal from reformed fuel over Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts prepared by impregnation and coprecipitation methods / Tanaka Y., Utaka T., Kikuchi R., Sasaki K., Eguchi K. // *Appl Catal A: General* -**2003**. -V. 238. -P. 11.
23. Scott L. Fuel processing catalysts based on nanoscale ceria / Scott L., Swartz D., Seabaugh M. M., Holt C. T., Dawson W.J. // *Fuel Cells Bull* -**2001**. -V. 4. -P. 7–10.
24. Bae J.W. Effect of Cu content on the bifunctional Fischer–Tropsch Fe–Cu–K/ZSM5 catalyst / Bae J.W., Park S.-J., Kang S.-H., Lee Y.-J., Jun K.-W., Rhee Y.-W. // *J Ind Eng Chem* -**2009**. -V. 15. -P. 798–802.
25. Fan C/ Density functional theoryassisted microkinetic analysis of methane dry reforming on Ni catalyst / Fan C, Zhu Y-A, Yang M-L, Sui Z-J, Zhou X-G, Chen D. // *Ind Eng Chem Res* -**2015**. V. 54. -P. 5901.

26. Stone F.S. Cu–ZnO and Cu–ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, catalysts for the reverse water-gas shift reaction. The effect of the Cu/Zn ratio on precursor characteristics and on the activity of the derived catalysts / Stone FS, Waller D. // *Top Catal.* -**2003**. -V. 22. -P. 305.
27. Mishra A.K. Mechanistic insights into the Cu(I) oxide-catalyzed conversion of CO<sub>2</sub> to fuels and chemicals: a DFT approach / Mishra A.K., de Leeuw NH // *J CO<sub>2</sub> Util.* -**2016**. -V. 15. -P. 96.
28. Visconti CG Infantes-Molina A, Lietti L, Forzatti P, et al. CO<sub>2</sub> hydrogenation to lower olefins on a high surface area K-promoted bulk Fe catalyst / Visconti CG, Martinelli M, Falbo L. // *Appl Catal B: Environ* -**2017**. -V. 200. -P. 530.
29. Wang J. Synthesis of lower olefins by hydrogenation of carbon dioxide over supported iron catalysts / Wang J, You Z, Zhang Q, Deng W, Wang Y. // *Catal Today* -**2013**. -V. 215. -P. 186.
30. Amoyal M. Effect of potassium on the active phases of Fe catalysts for carbon dioxide conversion to liquid fuels through hydrogenation / Amoyal M, Vidruk-Nehemya R, Landau MV, Herskowitz M. // *J Catal* -**2017**. -P. 348. -V. 29–39.
31. Dorner R. W. Influence of Gas Feed Composition and Pressure on the Catalytic Conversion of CO<sub>2</sub> to Hydrocarbons Using a Traditional Cobalt-Based Fischer–Tropsch Catalyst / Dorner R. W, Hardy., D. R., Williams F. W., Davis B. H. and Willauer H. D. // *Energy Fuels* -**2009**. -P. 23. -V. 4190–4195.
32. Chen C-S. Study of iron-promoted Cu/SiO<sub>2</sub> catalyst on high temperature reverse water gas shift reaction / Chen C.-S., Cheng W.-H., Lin S.-S. // *Appl Catal A: Gen* -**2004**. -V. 257. -P. 97–106.
33. Kusama H. CO<sub>2</sub> hydrogenation reactivity and structure of Rh/SiO<sub>2</sub> catalysts prepared from acetate, chloride and nitrate precursors / Kusama H., Bando K.K., Okabe K., Arakawa H. // *Appl Catal A: General* -**2001**. -V. 205. -P. 285.
34. Trovarelli A. Catalytic properties of Ceria and CeO<sub>2</sub>-containing materials / Trovarelli A. // *Catal Rev* -**1996**. -V. 38. -P. 439–520.
35. Sharma S. CO<sub>2</sub> methanation on Ru-doped ceria / Sharma S., Hu Z., Zhang P., McFarland E.W. // *J Catal* -**2011**. -V. 278. -P. 297–309.
36. Goguet A. Study of the origin of the deactivation of a Pt/CeO<sub>2</sub> catalyst during reverse water gas shift (RWGS) reaction / Goguet A., Meunier F., Breen J.P., Burch R., Petch M.I., Faur Ghenciu A. // *J Catal* -**2004**. -V. 226. -P. 382–392.
37. Kitamura Bando K. Effect of Li additive on CO<sub>2</sub> hydrogenation reactivity of zeolite supported Rh catalysts / Kitamura B. K., Soga K., Kunimori K., Arakawa H. // *Appl Catal A: General* -**1998**. -V. 175. -P. 67–81.
38. Goguet A. Pulse-response TAP studies of the reverse water–gas shift reaction over a Pt/CeO<sub>2</sub> catalyst / Goguet A., Shekhtman S.O., Burch R., Hardacre C., Meunier F.C., Yablonsky G.S. // *J Catal* -**2006**. -V. 237. -P. 102–110.

39. Kalamaras C.M. Kinetic and mechanistic studies of the water–gas shift reaction on Pt/TiO<sub>2</sub> catalyst / Kalamaras C.M., Panagiotopoulou P., Kondarides D.I., Efstathiou A.M. // *J Catal* -**2009**. -V. 264. -P. 117–29.
40. Gorte R.J. Studies of the water-gas-shift reaction with ceria-supported precious metals / Gorte R.J., Zhao S. // *Catal Today* -**2005**. -V. 104. -P. 18–24.
41. Jacobs G. Low temperature water–gas shift: impact of Pt promoter loading on the partial reduction of ceria and consequences for catalyst design / Jacobs G., Graham U.M, Chenu E., Patterson P.M., Dozier A., Davis B.H. // *J Catal* -**2005**. -V. 229. -P. 499–512.
42. Ginés M.J.L Kinetic study of the reverse water-gas shift reaction over CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts // Ginés M.J.L., Marchi A.J., Apesteguía C.R. // *Appl Catal A: General* -**1997**. -V. 154. -P. 155–71.
43. Chen C.S. Study of reverse water gas shift reaction by TPD, TPR and CO<sub>2</sub> hydrogenation over potassium-promoted Cu/SiO<sub>2</sub> catalyst / Chen C.-S., Cheng W.-H., Lin S.-S. // *Appl Catal A: General* -**2003**. -V. 238. -P. 55–67.
44. Arunajatesan V. In situ FTIR investigations of reverse water gas shift reaction activity at supercritical conditions / Arunajatesan V., Subramaniam B., Hutchenson K.W., Herkes F.E. // *Chem Eng Sci* -**2007**. -V. 62. -P. 5062.
45. Bogdan V.I. Reduction of carbon dioxide with hydrogen on a CuO–ZnO mixed catalyst under supercritical conditions / Bogdan V.I., Kustov L.M. // *Mendeleev Commun* -**2015**. -V. 25. -P. 446.
46. Meunier F.C. On the complexity of the water-gas shift reaction mechanism over a Pt/CeO<sub>2</sub> catalyst: effect of the temperature on the reactivity of formate surface species studied by operando DRIFT during isotopic transient at chemical steady-state / Meunier F.C., Tibiletti D., Goguet A., Shekhtman S., Hardacre C., Burch R.. // *Catal Today* -**2007**. -V. 126. -P. 143.
47. Ferri D. Probing boundary sites on a Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> model catalyst by CO<sub>2</sub> hydrogenation and in situ ATR-IR spectroscopy of catalytic solid-liquid interfaces / Ferri D., Burgi T., Baiker A. // *Phys Chem Chem Phys* -**2002**. -V. 4. -P. 2667.
48. Chen C.S. Carbon dioxide hydrogenation on Cu nanoparticles / Chen C.S., Wu J.H, Lai T.W. // *J Phys Chem C* -**2010**. -V. 114. -P. 15021.
49. Van Santen R. Mechanism and microkinetics of the Fischer–Tropsch reaction / Van Santen R., Markvoort A., Filot I., Ghouri M., Hensen E. // *Phys Chem Chem Phys* -**2013**. -V. 15. -P. 17038.
50. Kalamaras C. Mechanistic studies of the water–gas shift reaction over Pt/Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> catalysts: the effect of Pt particle size and Zr dopant / Kalamaras C., Dionysiou D., Efstathiou A. // *ACS Catal* -**2012**. -V. 2. -P. 2729.
51. Qin S. Theoretical study on the reaction mechanism of the gas-phase H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>/Ni (3D) System / Qin S., Hu C., Yang H., Su Z. // *J Phys Chem A* -**2005**. -V. 109. -P. 6498.

52. Wang G-C Structure sensitivity for forward and Reverse water-gas shift reactions on copper Surfaces: a DFT study / Wang G.-C., Nakamura J. // *J Phys Chem Lett* -**2010**. -V. 1. -P. 3053.
53. Vesselli E Carbon dioxide hydrogenation on Ni (110) / Vesselli E, Rogatis L.D., Ding X, Baraldi A., Savio L., Vattuone L., et al. // *J Am Chem Soc* -**2008**. -V. 130. -P. 11417.
54. Tominaga H. Density functional study of carbon dioxide hydrogenation on molybdenum carbide and metal / Tominaga H., Nagai M. // *Appl Catal A: General* -**2005**. -V. 282. -P. 5.
55. Rodriguez J.A. CO<sub>2</sub> hydrogenation on Au/TiC, Cu/TiC, and Ni/TiC catalysts: production of CO, methanol, and methane / Rodriguez J.A., Evans J., Feria L., Vidal A.B., Liu P., Nakamura K., et al. // *J Catal* -**2013**. -V. 307. -P. 162.
56. Li Y. Heterogeneous catalytic conversion of CO<sub>2</sub>: a comprehensive theoretical review / Li Y., Chan S.H., Sun Q. // *Nanoscale* -**2015**. -V. 7. -P. 8663.
57. Y-x Pan Effect of surface hydroxyls on selective CO<sub>2</sub> hydrogenation over Ni<sub>4</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: a density functional theory study / Pan Y.-x., Liu C.-j., Ge Q. // *J Catal* -**2010**. -V. 272. -P. 227.
58. Porosoff M.D. Catalytic reduction of CO<sub>2</sub> by H<sub>2</sub> for synthesis of CO, methanol and hydrocarbons: challenges and opportunities / Porosoff M.D., Yan B., Chen J.G. // *Energy Environ Sci* -**2016**. -V. 9. -P. 62–73.
59. Zhou M. Effects of structure and size of Ni nanocatalysts on hydrogen selectivity via water-gas-shift reaction—a first-principles-based kinetic study / Zhou M., Le T.N.-M., Huynh L.K., Liu B. // *Catal Today* -**2017**. -V. 280. -P. 210.
60. Liu C. Theoretical studies on the catalysis of the reverse water–gas shift reaction using first-row transition metal β-Diketiminato complexes / Liu C., Munjanja L., Cundari T.R., Wilson A.K. // *J Phys Chem A* -**2010**. -V. 114. -P. 6207.
61. Kopyscinski J. Production of synthetic natural gas (SNG) from coal and dry biomass – A technology review from 1950 to 2009 / Kopyscinski J., Schildhauer T. J., Biollaz S. M. A., // *Fuel* -**2010**. -V. 89. -P. 1763–1783.
62. Gahleitner G. Hydrogen from renewable electricity: An international review of power-to-gas pilot plants for stationary applications / Gahleitner G. // *Int. J. Hydrogen Energy* -**2013**. -V. 38. -P. 2039–2061.
63. Rönsch S. Review on methanation—From fundamentals to current projects/ Rönsch S., Schneider J., Matthischke S., Schlüter M., Götz M., Lefebvre J., Prabhakaran P., Bajohr S. // *Fuel* -**2016**. -V. 166. -P. 276–296.
64. Bradford M. C. J. CO<sub>2</sub> Reforming of CH<sub>4</sub> / Bradford M. C. J., Vannice M. A. // *Catal. Rev.—Sci. Eng.* -**1999**. -V. 41(1). -P. 1–42.
65. Sabatier P. Nouvelles synthesis du metane / Sabatier P., Senderens J. B. // *Acad. Sci.* -**1902**. -V. 134. -P. 689–691.

66. G. A. Mills Catalytic methanation / Mills G. A., Steffgen F. W. // *Catal. Rev.* -**1974**. -V. 8. -P. 159–210.
67. Wei W. Methanation of carbon dioxide: an overview/ Wei W., Jinlong G. // *Front. Chem.* -**2011**. -V. 5. -P. 2–10.
68. Nakayama T. Ni/MgO catalyst prepared using citric acid for hydrogenation of carbon dioxide / Nakayama T., Ichikuni N., Sato S., Nozaki F. // *App. Cat.* -**1997**. -V. 158. -P. 185-199.
69. Du G. A. Methanation of carbon dioxide on Ni-incorporated MCM-41 catalysts: The influence of catalyst pretreatment and study of steady-state reaction/ Du G. A., Lim S., Yang Y. H., Wang C., Pfefferle L. and Haller G. L., // *J. Catal.* -**2007**. -V. 249. -P. 370–379.
70. Yamasaki M. Effect of tetragonal ZrO<sub>2</sub> on the catalytic activity of Ni/ZrO<sub>2</sub> catalyst prepared from amorphous Ni–Zr alloys/Yamasaki M., Habazaki H., Asami K., Izumiya K. and Hashimoto K. // *Catal. Commun.* -**2006**. -V. 7. -P. 24–28.
71. Ocampo F. Methanation of carbon dioxide over nickel-based Ce<sub>0.72</sub>Zr<sub>0.28</sub>O<sub>2</sub> mixed oxide catalysts prepared by sol–gel method / Ocampo F., Louis B. and Roger A. C. // *Appl. Catal. A.* -**2009**. -V. 369. -P. 90–96.
72. Perkas N. Methanation of Carbon Dioxide on Ni Catalysts on Mesoporous ZrO<sub>2</sub> Doped with Rare Earth Oxides / Perkas N., Amirian G., Zhong Z. Y., Teo J., Gofer Y. and Gedanken A. // *Catal. Lett.* -**2009**. -V. 130. -P. 455–462.
73. Sane S. Raney metal catalysts: I. comparative properties of raney nickel proceeding from Ni-Ai intermetallic phases / Sane S., Bonnier J. M., Damon J. P. and Masson J. // *Appl. Catal.* – **1984**. -V. 9. -P. 69–83.
74. Lee G. D. Raney Ni catalysts derived from different alloy precursors Part II. CO and CO<sub>2</sub> methanation activity/ Lee G. D., Moon M. J., Park J. H., Park S. S. and Hong S. S. // *Korean J. Chem. Eng.* -**2005**. -V. 22. -P. 541–546.
75. Chang F. W. Effect of thermal treatments on catalyst reducibility and activity in nickel supported on RHA–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> systems / Chang F. W., Tsay M. T. and Kuo M. S. // *Thermochim. Acta.* -**2002**. -V. 386. -P. 161–172.
76. Sehested J. Discovery of technical methanation catalysts based on computational screening / Sehested J., Larsen K. E., Kustov A. L., Frey A. M., Johannessen T., Bligaard T., Andersson M. P., Norskov J. K. and Christensen C. H. // *Top. Catal.* -**2007**. -V. 45. -P. 9–13.
77. Mutz B. Potential of an Alumina-Supported Ni<sub>3</sub>Fe Catalyst in the Methanation of CO<sub>2</sub>: Impact of Alloy Formation on Activity and Stability / Mutz B., Belimov M., Wang W., Sprenger P., Serrer M.-A., Wang Di., Pfeifer P., Kleist W., Grunwaldt J.-D. // *ACS Catal.* -**2017**. -V. 7. -P. 6802–6814.
78. Lange F. Use Alloy Quasicrystalline Al<sub>62</sub>,<sub>2</sub>Cu<sub>25</sub>,<sub>3</sub>Fe<sub>12</sub>,<sub>5</sub> for Steam Reforming of Methanol / Lange F., Armbruster U., Martin A. // *En. Technol.* -**2015**. -V. 3. -P. 55-62.

79. Kowalczyk Z. Supported ruthenium catalysts for selective methanation of carbon oxides at very low CO<sub>x</sub>/H<sub>2</sub> ratios / Kowalczyk Z., Stolecki K., Rarog-Pilecka W., Miskiewicz E., Wilczkowska E. and Karpinski Z. // *Appl. Catal. A*. -**2008**. -V.342. - P. 35–39.
80. Yoshihara J. Methanol synthesis and reverse water–gas shift kinetics over Cu (110) model catalysts: structural sensitivity / Yoshihara J. and Campbell C. T. // *J. Catal.* -**1996**. -V. 161. -P. 776–782.
81. Oza R. Recovery of nickel from spent catalysts using ultrasonication-assisted leaching / Oza R., Shah N., Patel S. // *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2011**, 86, 1276–1281.
82. Vuyyuru K. R. Recovery of nickel from spent industrial catalysts using chelating agents / Vuyyuru K. R., Pant K. K., Krishnan V. V., Nigam K. D. P. // *Ind. Eng. Chem. Res.* -**2010**. -V. 49. -P. 2014–2024.
83. Barrientos J. The effect of catalyst pellet size on nickel carbonyl-induced particle sintering under low temperature CO methanation / Barrientos J., González N., Lualdi M., Boutonnet M., S. Järås // *Appl. Catal. A* -**2016**. -V. 514. -P. 91–102.
84. Nguyen T. T. M. High temperature methanation: Catalyst considerations / Nguyen T. T. M., Wissing L., Skjøth-Rasmussen M. S. // *Catal. Today* -**2013**. -V. 215. -P. 233–238.
85. Bartholomew C. H. Mechanisms of catalyst deactivation / Bartholomew C. H. // *Appl. Catal. A* -**2001**. -V. 212. -P. 17–60.
86. Nielsen A. Review of ammonia catalysis / Nielsen A. // *Catal. Rev.* -**1971**. -V. 4. -P. 1–26.
87. de Smit E. The renaissance of iron-based Fischer–Tropsch synthesis: on the multifaceted catalyst deactivation behaviour / de Smit E., Weckhuysen B. M. // *Chem. Soc. Rev.* -**2008**. -V. 37. -P. 2758–2781.
88. Newsome D. S. The water-gas shift reaction / Newsome D. S. // *Catal. Rev.* -**1980**. -V. 21. -P. 275–318.
89. Gao J. A thermodynamic analysis of methanation reactions of carbon oxides for the production of synthetic natural gas // Gao J., Wang Y., Ping Y., Hu D., Xu G., Gu F., Su, F. // *RSC Adv.* -**2012**, -V. 2. -P. 2358.
90. Albrecht M. Unexpectedly efficient CO<sub>2</sub> hydrogenation to higher hydrocarbons over non-doped Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / Albrecht M., Rodemerck U., Schneider M., Bröring M., Baabe D., Kondratenko E. V. // *Appl. Catal. B* -**2018**. -V. 204, -P.119–126.
91. Ando H. A comparative study on hydrogenation of carbon dioxide and carbon monoxide over iron catalyst / Ando H., Matsumura Y., Souma Y. // *J. Mol. Catal. A* -**2000**. -V. 154. -P. 23–29.
92. Ando H. Hydrocarbon synthesis from CO<sub>2</sub> over Fe–Cu catalysts / Ando H., Q. Xu, M. Fujiwara, Y. Matsumura, M. Tanaka, Y. Souma // *Catal. Today* -**1998**. -V. 45. -P. 229–234.

93. Choi Y. H. Carbon dioxide Fischer-Tropsch synthesis: A new path to carbon-neutral fuels / Choi Y. H., Jang Y. J., Park H., Kim W. Y., Lee Y. H., Choi S. H., Lee J. S. // *Appl. Catal. B* -**2017**. -V. 202. -P. 605–610.
94. Izui K., Inui T., Anpo M. (Eds.) *Studies in Surface Science and Catalysis*, 1st ed., Elsevier, **1998**.
95. Jun K.-W., Lee S.-J., Kim H., Choi M.-J., Lee K.-W. in *Studies in Surface Science and Catalysis* (Eds.: K. Izui, T. Inui, M. Anpo), Elsevier, **1998**.
96. Lee M.-D. Hydrogenation of carbon dioxide on unpromoted and potassium-promoted iron catalysts / Lee M.-D., Lee J.-F., Chang C.-S. // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* -**1989**. -V. 62. -P. 2756–2758.
97. Lee M.-D. Catalytic behavior and phase composition change of iron catalyst in hydrogenation of carbon dioxide / Lee M.-D., Lee J.-F., Chang C.-S. // *J. Chem. Eng. Jpn.* -**1990**. -V. 23. -P. 130–136.
98. Pérez-Alonso F. J. Carbon dioxide hydrogenation over Fe–Ce catalysts / Pérez-Alonso F. J., Ojeda M., Herranz T., Rojas S., González-Carballo J. M., Terreros P., Fierro J. L. G. // *Catal. Commun.* -**2008**. -V.9. -P. 1945–1948.
99. Prasad P. S. S. Fischer–Tropsch synthesis by carbon dioxide hydrogenation on Fe-based catalysts / Prasad P. S. S., Bae J. W., Jun K.-W., Lee K.-W. // *Catal. Surv. Asia* -**2008**. -V. 12. -P. 170–183.
100. Suzuki T., Saeki K.-i., Mayama Y., Hirai T., Hayashi // *React. Kinet. Catal. Lett.* -**1991**. 44, 489–497.
101. Pöhlmann F. Accumulation of liquid hydrocarbons in catalyst pores during cobalt-catalyzed Fischer–Tropsch synthesis / Pöhlmann F., Kern C., Rößler S., Jess A. // *Catal. Sci. Technol.* -**2016**. -V. 6. -P. 6593–6604.
102. Niemantsverdriet J. Time-dependent behavior of iron catalysts in Fischer-Tropsch synthesis / Niemantsverdriet J. // *J. Catal.* -**1981**. -V. 72. -P. 385–388.
103. Kirchner J. Methanation of CO<sub>2</sub> on iron based catalysts / Kirchner J., Anolleck J. K., Lösch H., Kureti S. // *Appl. Catal. B* -**2018**. -V. 223. -P. 47–59.
104. Suo Z.-H. Characterization of TiO<sub>2</sub>-, ZrO<sub>2</sub>-and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-supported iron catalysts as used for CO<sub>2</sub> hydrogenation / Suo Z.-H., Kou Y., Niu J.-Z., Zhang W.-Z., Wang H.-L. // *Appl. Catal. A* -**1997**. -V. 148. -P. 301–313.
105. Chew L. M. Effect of nitrogen doping on the reducibility, activity and selectivity of carbon nanotube-supported iron catalysts applied in CO<sub>2</sub> hydrogenation / Chew L. M., Kangvansura P., Ruland H., Schulte H. J., Somsen C., Xia W., Eggeler G., Worayingyong A., Muhler M. // *Appl. Catal. A* -**2014**. -V. 482. -P. 163–170.
106. Visconti C. G. Effect of nitrogen doping on the reducibility, activity and selectivity of carbon nanotube-supported iron catalysts applied in CO<sub>2</sub> hydrogenation / Visconti C. G., Martinelli M., Falbo L., Infantes-Molina A., Lietti L., Forzatti P., Iaquaniello G., Palo E., Picutti B., Brignoli F. // *Appl. Catal. B* -**2017**. -V. 200. -P. 530–542.



107. Bukur D. B. Promoter effects on precipitated iron catalysts for Fischer-Tropsch synthesis Bukur/ D. B., Mukesh D., Patel S. A. // *Ind. Eng. Chem. Res.* -**1990**. -V. 29. -P. 194–204.
108. Baysal Z. CO<sub>2</sub> methanation on Mg-promoted Fe catalysts / Baysal Z., Kureti S. // *Appl. Catal.* -**2020**. -V. 262. -P. 118300.
109. Marwood M. In-situ surface and gas phase analysis for kinetic studies under transient conditions. The catalytic hydrogenation of CO<sub>2</sub>/ Marwood M., Doepper R. and Renken A. // *Appl. Catal. A.* -**1997**. -V. 151. -P. 223–246.
110. Wang X. Mechanism of CO<sub>2</sub> Hydrogenation on Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts: Kinetics and Transient DRIFTS-MS Studies/ Wang X., Shi H., Kwak J.H., Szanyi J. // *ACS Catal.* -**2015**. -V. 5. -P. 6337-6349.
111. Choe S. J. Adsorbed Carbon Formation and Carbon Hydrogenation for CO<sub>2</sub> Methanation on the Ni(111) Surface: ASED-MO Study / Choe S. J., Kang H. J., Kim S. J., Park S. B., Park D. H. and Huh D. S. // *Korean Chem. Soc.* -**2005** -V.260 -P.1682–1688.
112. Centi G. Catalysis for CO<sub>2</sub> conversion: a key technology for rapid introduction of renewable energy in the value chain of chemical industries / Centi G., Quadrelli E. A. and Perathoner S. // *Energy Environ. Sci.* -**2013**. -V. 6. -P. 1711–1731.
113. Chang C. D. The conversion of methanol and other O-compounds to hydrocarbons over zeolite catalysts / Chang C. D. and Silvestri A. J. // *J. Catal.*, -**1977**. -V. 47. -P. 249–259.
114. Ilias S. Mechanism of the catalytic conversion of methanol to hydrocarbons / Ilias S. and Bhan A. // *ACS Catal.* -**2013**. -V. 3. -P. 18–31.
115. Haw J. F. The Mechanism of Methanol to Hydrocarbon Catalysis / Haw J. F., Song W., Marcus D. M. and Nicholas J. B. // *Acc. Chem. Res.* -**2003**. -V. 36. -P. 317–326.
116. Seo G. Methanol-to-olefin conversion over zeolite catalysts: active intermediates and deactivation / Seo G., Kim J.-H. and Jang H.-G. // *Catal. Surv. Asia* -**2013**. -V. 17. -P. 103–118.
117. Olsbye U. Conversion of methanol to hydrocarbons: how zeolite cavity and pore size controls product selectivity / Olsbye U., Svelle S., Bjorgen M., Beato P., Janssens T. V., Joensen F., Bordiga S. and Lillerud K. P. // *Chem., Int. Ed.* -**2012**. -V. 51. -P. 5810–5831.
118. Behrens M. Performance improvement of nanocatalysts by promoter-induced defects in the support material: methanol synthesis over Cu/ZnO: Al / M. Behrens, S. Zander, P. Kurr, N. Jacobsen, J. Senker, G. Koch, T. Ressler, R. W. Fischer and R. Schlogl // *J. Am. Chem. Soc.* -**2013**. -V. 135. -P. 6061–6068.
119. Ma J. A short review of catalysis for CO<sub>2</sub> conversion / Ma J., Sun N. N., Zhang X. L., Zhao N., Mao F. K., Wei W. and Sun Y. H. // *Catal. Today* -**2009**. -V. 148. -P. 221–231.
120. Li C. Development of highly stable catalyst for methanol synthesis from carbon dioxide / Li C., Yuan X. and Fujimoto K. // *Appl. Catal. A*, -**2014**. -V. 469. -P. 306–311.

121. Gao P. Yttrium oxide modified Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts via hydrotalcite-like precursors for CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol / Gao P., Zhong L. S., Zhang L. N., Wang H., Zhao N., Wei W. and Sun Y. H. // *Catal. Sci. Technol.* -**2015**. -V. 5. -P. 4365–4377.
122. Liaw B. J. Liquid-phase synthesis of methanol from CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> over ultrafine CuB catalysts / Liaw B. J. and Chen Y. Z. // *Appl. Catal. A.* -**2001**. -V. 206. -P. 245–256.
123. Arena F. Synthesis, characterization and activity pattern of Cu–ZnO/ZrO<sub>2</sub> catalysts in the hydrogenation of carbon dioxide to methanol / Arena F., Barbera K., Italiano G., Bonura G., Spadaro L. and Frusteri F. // *J. Catal.* -**2007**. -V. 249. -P. 185–194.
124. Saito M. Development of high-performance Cu/ZnO-based catalysts for methanol synthesis and the water-gas shift reaction / Saito M. and Murata K. // *Catal. Surv. Asia.* -**2004**. -V. 8. -P. 285–294.
125. Toyir J. Highly effective conversion of CO<sub>2</sub> to methanol over supported and promoted copper-based catalysts: influence of support and promoter / Toyir J., de la Piscina P. R. r., Fierro J. L. G. and Homs N. S. // *Appl. Catal. B* -**2001**. -V. 29. -P. 207–215.
126. Posada-Perez S. The conversion of CO<sub>2</sub> to methanol on orthorhombic β-Mo<sub>2</sub>C and Cu/β-Mo<sub>2</sub>C catalysts: mechanism for admetal induced change in the selectivity and activity / Ramirez P. J., Gutierrez R. A., Stacchiola D. J., Vines P. F., Liu F. Illas and J. A. Rodriguez // *Catal. Sci. Technol.* -**2016**. -V. 6. -P. 6766–6777.
127. Liu X. M. Recent Advances in Catalysts for Methanol Synthesis via Hydrogenation of CO and CO<sub>2</sub>/Liu X. M., Lu G. Q., Yan Z. F. and Beltramini J., // *Ind. Eng. Chem. Res.* -**2003**. -V. 42. -P. 6518–6530.
128. Ding W. Promoting effect of a Cu–Zn binary precursor on a ternary Cu–Zn–Al catalyst for methanol synthesis from synthesis gas / Ding W., Liu Y., Wang F., Zhou S., Chen A., Yang Y. and Fang W. // *RSC Adv.* -**2014**. -V. 4. -V. 30677.
129. Karelovic A. The role of copper particle size in low pressure methanol synthesis via CO<sub>2</sub> hydrogenation over Cu/ZnO catalysts / Karelovic A. and Ruiz P. // *Catal. Sci. Technol.* -**2015**. -V. 5. -P. 869–881.
130. Ovesen C. V. Kinetic implications of dynamical changes in catalyst morphology during methanol synthesis over Cu/ZnO catalysts/ Ovesen C. V., Clausen B. S., Schiotz J., Stoltze P., Topsøe H. and Norskov J. K. // *J. Catal.* -**1997**. -V. 168. -P. 133–142.
131. Liu X. Recent Advances in Catalysts for Methanol Synthesis via Hydrogenation of CO and CO<sub>2</sub>/Liu X. M., Lu G. Q., Yan Z. F. and Beltramini J., // *Ind. Eng. Chem. Res.* -**2003**. -V. 42. -P. 6518–6530.
132. Fujita S. Preparation of a coprecipitated Cu/ZnO catalyst for the methanol synthesis from CO<sub>2</sub>—effects of the calcination and reduction conditions on the catalytic performance / Fujita S., Moribe S., Kanamori Y., Kakudate M. and Takezawa N. // *Appl. Catal. A.* -**2001**. -V. 207. -P. 121–128.

133. Nakamura J. On the issue of the active site and the role of ZnO in Cu/ZnO methanol synthesis catalysts/ Nakamura J., Choi Y. and Fujitani T. // *Top. Catal.* -**2003**. -V. 22. -P. 277–285.
134. Ponce A. A. Chemical and catalytic activity of copper nanoparticles prepared via metal vapor synthesis / Ponce A. A. and Klabunde K. J. // *J. Mol. Catal. A. Chem.* -**2005**. -V. 225. -P. 1–6.
135. Lunkenbein T. Formation of a ZnO Overlayer in Industrial Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts Induced by Strong Metal–Support Interactions / Lunkenbein T., Schumann J., Behrens M., Schlogl R. and Willinger M. G. // *Angew. Chem., Int. Ed.* -**2015**. -V. 54. -P. 4544–4548.
136. Tisseraud C. The Cu–ZnO synergy in methanol synthesis Part 3: Impact of the composition of a selective Cu@ ZnO<sub>x</sub> core–shell catalyst on methanol rate explained by experimental studies and a concentric sphere model / Tisseraud C., Comminges C., Pronier, S., Pouilloux Y. and Le Valant A. // *J. Catal.* -**2016**. -V. 343. -P. 106–114.
137. Sun J. J. Fabrication of active Cu–Zn nanoalloys on H-ZSM5 zeolite for enhanced dimethyl ether synthesis via syngas / Sun G., Yang Q., Ma I., Ooki A., Taguchi T., Abe Q., Xie, Yoneyama Y. and Tsubaki N. // *J. Mater. Chem. A* -**2014**. -V. 2. -P. 8637–8643.
138. Melian-Cabrera I. Reverse topotactic transformation of a Cu–Zn–Al catalyst during wet Pd impregnation: relevance for the performance in methanol synthesis from CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> mixtures / I. Melian-Cabrera, Granados M. L. and Fierro J. L. G. // *J. Catal.* -**2002**, 210, 273–284
139. Melian-Cabrera I. Pd-modified Cu–Zn catalysts for methanol synthesis from CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> mixtures: Catalytic structures and performance/ Melian-Cabrera I., Granados M. L. and Fierro J. L. G. // *J. Catal.* -**2002**. -V. 210. -P. 285–294.
140. Arena F. Solid-state interactions, adsorption sites and functionality of Cu-ZnO/ZrO<sub>2</sub> catalysts in the CO<sub>2</sub> hydrogenation to CH<sub>3</sub>OH / Arena F., Italiano G., Barbera K., Bordiga S., Bonura G., Spadaro L. and Frusteri F. // *Appl. Catal. A.* -**2008**. -V. 350. -P. 16–23.
141. Arena F. Basic evidences for methanol-synthesis catalyst design / Arena F., Italiano G., Barbera K., Bonura G., Spadaro L. and Frusteri F. // *Catal. Today.* -**2009**. -V. 143. -P. 80–85.
142. Samson K. Influence of ZrO<sub>2</sub> Structure and Copper Electronic State on Activity of Cu/ZrO<sub>2</sub> Catalysts in Methanol Synthesis from CO<sub>2</sub> / Samson K., Śliwa M., Socha R. P., Góra-Marek K., Mucha D., Rutkowska-Zbik D., Paul J. F., Ruggiero-Mikołajczyk M., Grabowski R. and Słoczyński J. // *ACS Catal.* -**2014**. -V. 4. -P. 3730–3741.
143. Guo X. M. Glycine–nitrate combustion synthesis of CuO–ZnO–ZrO<sub>2</sub> catalysts for methanol synthesis from CO<sub>2</sub> hydrogenation/ Guo X. M., Mao D. S., Lu G. Z., Wang S. and Wu G. S. // *J. Catal.* -**2010**. -V. 271. -P. 178–185.
144. Jung K. Effects of zirconia phase on the synthesis of methanol over zirconia-supported copper / Jung K. T. and Bell A. T. // *Catal. Lett.* -**2002**. -V. 80. -P. 63–68.

145. An X. A Cu/Zn/Al/Zr Fibrous Catalyst that is an Improved CO<sub>2</sub> Hydrogenation to Methanol Catalyst / An X., Li J. L., Zuo Y. Z., Zhang Q., Wang D. Z. and Wang J. F. // *Catal. Lett.* -**2007**. -V. 118. -P. 264–269.
146. Raudaskoski R. The effect of ageing time on co-precipitated Cu/ZnO/ZrO<sub>2</sub> catalysts used in methanol synthesis from CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> / Raudaskoski R., Niemela M. V. and Keiski R. L. // *Top. Catal.* -**2007**. -V. 45. -P. 57–60.
147. Guo X. M. Combustion synthesis of CuO–ZnO–ZrO<sub>2</sub> catalysts for the hydrogenation of carbon dioxide to methanol / Guo X. M., Mao D. S., Wang S., Wu G. S. and Lu G. Z., // *Catal. Commun.* -**2009**. -V. 10. -P.1661–1664.
148. Liu J. Surface active structure of ultra-fine Cu/ZrO<sub>2</sub> catalysts used for the CO<sub>2</sub>+ H<sub>2</sub> to methanol reaction / Liu J., Shi J., He D., Zhang Q., Wu X., Liang Y. and Zhu Q. // *Appl. Catal. A.* -**2001**. -V. 218. -P. 113–119.
149. Saito M. Development of high-performance Cu/ZnO-based catalysts for methanol synthesis and the water-gas shift reaction / Saito M. and Murata K. // *Catal. Surv. Asia.* -**2004**. -V. 8. -P. 285–294.
150. Liu X. M. Nanocrystalline zirconia as catalyst support in methanol synthesis / Liu X. M., Lu G. Q. and Yan Z. F., // *Appl. Catal. A.* -**2005**. -V. 279. -P. 241–245.
151. Sloczynski J. Effect of metal oxide additives on the activity and stability of Cu/ZnO/ZrO<sub>2</sub> catalysts in the synthesis of methanol from CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> / Sloczynski J., Grabowski R., Olszewski P., Kozłowska A., Stoch J., Lachowska M. and Skrzypek J., // *Appl. Catal. A.* -**2006**. -V. 310. -P. 127–137.
152. Sloczynski J. Effect of Mg and Mn oxide additions on structural and adsorptive properties of Cu/ZnO/ZrO<sub>2</sub> catalysts for the methanol synthesis from CO<sub>2</sub> / Sloczynski J., Grabowski R., Kozłowska A., Olszewski P., Lachowska M., Skrzypek J. and Stoch J. // *Appl. Catal. A.* -**2003**. -V. 249. -P. 129–138.
153. Fujimoto K. Selective synthesis of C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> hydrocarbons from carbon dioxide utilizing a hybrid catalyst composed of a methanol synthesis catalyst and zeolite / Fujimoto K., Shikada T. // *Appl. Catal.* -**1987**. -V. 31. -P. 13–23.
154. Lee J.-F. Hydrogenation of CO<sub>2</sub> to value-added products—A review and potential future developments / Lee J.-F., Chern W.-S., Lee M.-D., Dong T.-Y. // *J. Chem. Eng.* -**1992**. -V. 70. -P. 511–515.
155. Yunnan G. Heterogeneous catalysis of CO<sub>2</sub> hydrogenation to C<sub>2</sub>+ products / Yunnan G., Shizhen L., Zhenqing Z., Hengcong T., Zhenyu S. // *Heterogeneous Catalysis of CO<sub>2</sub> Hydrogenation to C<sub>2</sub>+ Products // Acta Phys. -Chim. Sin.* -**2018**. -V. 34. -Is. 8. -P. 858–872
156. Zhang Y. CO and CO<sub>2</sub> hydrogenation study on supported cobalt Fischer–Tropsch synthesis catalysts / Zhang Y., Jacobs G., Sparks D.E., Dry M.E., Davis B.H. // *Catal. Today* – **2002**. -V. 71. -P. 411–418.

157. Zhang Y. The simultaneous activation of methane and carbon dioxide to C<sub>2</sub> hydrocarbons under pulse corona plasma over La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst / Zhang X., Dai B., Zhu A., Gong W., Liu C. // *Catal. Today* -**2002**. -V. 72. -P. 223–227.
158. Centi G. Opportunities and prospects in the chemical recycling of carbon dioxide to fuels / Centi G., Perathoner S. // *Catal. Today* -**2009**. -V. 14. -P. 8191–205.
159. Riedel T. Comparative study of Fischer–Tropsch synthesis with H<sub>2</sub>/CO and H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> syngas using Fe- and Co-based catalysts / Riedel T., Claeys M., Schulz H., Schaub G., Nam S.-S., K.-W Jun, et al // *Appl. Catal. A: Gen.* -**1999**. -V. 186. -P. 201–213.
160. Schulz H. Fischer–Tropsch principles of co-hydrogenation on iron catalysts / Schulz H., Riedel T., Schaub G. // *Top. Catal.* -**2005**. -V. 32. -P. 117–124.
161. Tihay F. / Role of the Alloy and Spinel in the Catalytic Behavior of Fe–Co/Cobalt Magnetite Composites under CO and CO<sub>2</sub> Hydrogenation / Tihay F., Roger A.C., Pourroy G., Kiennemann // *Energy Fuels* -**2002**. -V.16. -P. 1271–1276.
162. Schulz H. Short history and present trends of Fischer–Tropsch synthesis / Schulz H. // *Appl. Catal. A: Gen.* -**1999**. -V. 186. -P. 3–12.
163. Dry M.E. Practical and theoretical aspects of the catalytic Fischer-Tropsch process / Dry M.E. // *Appl. Catal. A: Gen.* -**1996**. -V. 138. -P. 319–344.
164. Jin Y. Phase transformations in iron Fischer–Tropsch catalysts during temperature-programmed reduction / Jin Y., Datye A.K. // *J. Catal.* -**2000**. -V. 196. -P. 8–17.
165. Yan S.-r. Slurry-phase CO<sub>2</sub> hydrogenation to hydrocarbons over a precipitated Fe-Cu-Al/K catalyst: Investigation of reaction conditions / Yan S.-r., Jun K.-w., Hong J.-s., Lee S.-b., M.-j. Choi, K.-w // Lee // *Korean J. Chem. Eng.* -**1999**. -V. 16. -P. 357–361.
166. Cubeiro M.L. / Promoter effect of potassium on an iron catalyst in the carbon dioxide hydrogenation reaction / Cubeiro M.L., Morales H. Goldwasser M.R, Pe´ rez-Zurita M.J., Gonza´lez-Jime´nez F. // *React. Kinet. Catal. Lett.* -**2000**. -V. 69. -P. 259–264.
167. Riedel T. Kinetics of CO<sub>2</sub> Hydrogenation on a K-Promoted Fe Catalyst / Riedel T., Schaub G., Jun K.-W., Lee K.-W. // *Ind. Eng. Chem. Res.* -**2001**. -V. 40. -P. 1355-1363.
168. Jun K.-W. Catalytic investigation for Fischer–Tropsch synthesis from bio-mass derived syngas / Jun K.-W., Roh H.-S., Kim K.-S., Ryu J.-S., Lee K.-W // *Appl. Catal. A: Gen* -**2004**. -V. 259. -P. 221–226.
169. Lee S.-B., Kim J.-S., Lee W.-Y., Lee K.-W, Choi M.-J., Studies in Surface Science and Catalysis, in: J.-S.C. Sang-Eon Park, L. Kyu-Wan (Eds.), Proceedings of 7th the International Conference on Carbon Dioxide Utilization, Elsevier, **2004**, pp. 8–73.
170. McCarty J. Hydrogenation of surface carbon on alumina-supported nickel // McCarty J. // *J. Catal.* -**1979**. -V. 57. -P. 406–416.

171. Caer G. L. Characterization by Moessbauer spectroscopy of iron carbides formed by Fischer-Tropsch synthesis / Le Caer G., Dubois J. M., Pijolat M., Perrichon V., Bussiere P. // *J. Phys. Chem.* - **1982**. -V. 86. -P. 4799–4808.
172. de Smit E. Stability and Reactivity of  $\epsilon$ - $\chi$ - $\theta$  Iron Carbide Catalyst Phases in Fischer–Tropsch Synthesis: Controlling  $\mu\text{C}$  / de Smit E., Cinquini F., Beale A. M., Safonova O. V., W. van Beek, P. Sautet, B. M. Weckhuysen // *J. Am. Chem. Soc.* -**2010**. -V. 132, -P. 14928–14941.
173. Niemantsverdriet J. W. Behavior of metallic iron catalysts during Fischer-Tropsch synthesis studied with Mössbauer spectroscopy, x-ray diffraction, carbon content determination, and reaction kinetic measurements / J. W. Niemantsverdriet, A. M. van der Kraan, W. L. van Dijk, H. S. van der Baan // *J. Phys. Chem.* -**1980**. -V. 84. -P. 3363–3370.
174. Raupp G. Mössbauer investigation of supported Fe and FeNi catalysts: II. Carbides formed Fischer-Tropsch synthesis / G. Raupp // *J. Catal.* -**1979**. -V. 58. -P. 348–360.
175. Dictor, R. Fischer-Tropsch synthesis over reduced and unreduced iron oxide catalysts/ R. Dictor // *J. Catal.* -**1986**. -V. 97. -P. 121–136.
176. Amelse J. A. Carburization of supported iron synthesis catalysts / J. A. Amelse, J. B. Butt, L. H. Schwartz // *J. Phys. Chem.* -**1978**. -V. 82 -P. 558–563.
177. J. A. Amelse, J. B. Butt, L. H. Schwartz, *J. Phys. Chem.* **1978**, 82, 558–563.
178. Xu J. Temperature-Programmed Hydrogenation (TPH) and in Situ Mössbauer Spectroscopy Studies of Carbonaceous Species on Silica-Supported Iron Fischer–Tropsch Catalysts / J. Xu, C. H. Bartholomew // *J. Phys. Chem. B* -**2005**. -V. 109. -P. 2392–2403.
179. Rao K. R. P. M. Mössbauer Study of Iron Fischer– Tropsch Catalysts during Activation and Synthesis / K. R. P. M. Rao, F. E. Huggins, G. P. Huffman, R. J. Gormley, R. J. O’Brien, B. H. Davis // *Energy Fuels* -**1996**. -V. 10. -P. 546–551.
180. Riedel T. Fischer–Tropsch on Iron with H<sub>2</sub>/CO and H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> as Synthesis Gases: The Episodes of Formation of the Fischer–Tropsch Regime and Construction of the Catalyst / T. Riedel, H. Schulz, G. Schaub, K.-W. Jun, J.-S. Hwang, K.-W. Lee // *Top. Catal.* -**2003**. -V. 26. -P. 41–54.
181. Sai P. Fischer–Tropsch synthesis by carbon dioxide hydrogenation on Fe-based catalysts / P. Sai Prasad, J. Bae, K.-W. Jun, K.-W. Lee // *Catal. Surv. Asia* -**2008**. -V. 12. -P. 170–183.
182. S.-C. Lee Catalyst deactivation during hydrogenation of carbon dioxide: Effect of catalyst position in the packed bed reactor / S.-C. Lee, J.-S. Kim, W.C. Shin, M.-J. Choi, S.-J. Choung // *J. Mol. Catal. A: Chem.* -**2009**. -V. 301. -P. 98–105.
183. Rohde M.P. Membrane Application in Fischer–Tropsch Synthesis to Enhance CO<sub>2</sub> Hydrogenation / M.P. Rohde, D. Unruh, G. Schaub // *Ind. Eng. Chem. Res.* -**2005**. -V. 44. -P. 9653–9658.

184. Herranz T. Hydrogenation of carbon oxides over promoted Fe-Mn catalysts prepared by the microemulsion methodology / T. Herranz, S. Rojas, F.J. Pe' rez-Alonso, M. Ojeda, P. Terreros, J.L.G. Fierro // *Appl. Catal. A: Gen.* -**2006**. -V. 311. -P. 66–75.
185. Xu L. The promotions of MnO and K<sub>2</sub>O to Fe/silicalite-2 catalyst for the production of light alkenes from CO<sub>2</sub> hydrogenation / L. Xu, Q. Wang, D. Liang, X. Wang, L. Lin, W. Cui, et al. // *Appl. Catal. A: Gen.* -**1998**. -V. 173. -P. 19–25.
186. Kim J.-S. Performance of catalytic reactors for the hydrogenation of CO<sub>2</sub> to hydrocarbons / J.-S. Kim, S. Lee, S.-B. Lee, M.-J. Choi, K.-W. Lee // *Catal. Today* -**2006**. -V. 115. -P. 228–234.
187. Dorner R.W. Heterogeneous catalytic CO<sub>2</sub> conversion to value-added hydrocarbons / R.W. Dorner, D.R. Hardy, F.W. Williams, H.D. Willauer // *Energy Environ. Sci.* -**2010**. -V. 3. -P. 884–890.
188. Iglesia E. Fischer-Tropsch synthesis on cobalt and ruthenium. Metal dispersion and support effects on reaction rate and selectivity / E. Iglesia, S.L. Soled, R.A. Fiato // *J. Catal.* -**1992**. -V. 137. -P. 212–224.
189. Kuipers E.W. Chain length dependence of  $\alpha$ -olefin readsorption in Fischer-Tropsch synthesis / E.W. Kuipers, I.H. Vinkenburg, H. Oosterbeek // *J. Catal.* -**1995**. -V. 152. -P. 137–146.
190. Vannice M.A. Metal-support effects on the activity and selectivity of Ni catalysts in CO<sub>2</sub> synthesis reactions / M.A. Vannice, R.L. Garten // *J. Catal.* -**1979**. -V. 56. -P. 236–248.
191. Lox E.S. Kinetics of the Fischer-Tropsch reaction on a precipitated promoted iron catalyst. 2. Kinetic modeling / E.S. Lox, G.F. Froment, // *Ind. Eng. Chem. Res.* 32 (1993) 71–82.
192. Li S. Promoted iron-based catalysts for the Fischer–Tropsch synthesis: design, synthesis, site densities, and catalytic properties / S. Li, S. Krishnamoorthy, A. Li, G.D. Meitzner, E. Iglesia // *J. Catal.* -**2002**. -V. 206. -P. 202–217.
193. Bukur D.B. Activation studies with a precipitated iron catalyst for the Fischer-Tropsch synthesis / D.B. Bukur, L. Nowicki, R.K. Manne, X.S. Lang // *J. Catal.* -**1995**. -V. 155. -P. 366–375.
194. Van den Berg J.P. Reaction of small olefins on zeolite H-ZSM-5. A thermogravimetric study at low and intermediate temperatures / J.P. van den Berg, J.P. Wolthuizen, J.H.C. van Hooff // *J. Catal.* -**1983**. -V. 80. -P. 139–144.
195. Dorner R. W. Effects of ceria-doping on a CO<sub>2</sub> hydrogenation iron–manganese catalyst/ R. W. Dorner, D. R. Hardy, F. W. Williams and H. D. Willauer // *Catal. Commun* -**2010**. -V. 11. -P. 816–819.
196. Dorner R. W. / R. W. Dorner, D. R. Hardy, F. W. Williams and H. D. Willauer // *Appl. Catal., A* -**2010**. -V.373. -P. 112–121.
197. Dorner R. W. C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>+ olefin production from CO<sub>2</sub> hydrogenation using ceria modified Fe/Mn/K catalysts/ R. W. Dorner, D. R. Hardy, F. W. Williams and H. D. Willauer // *Catal. Commun.* -**2011**. -V. 15. -P. 88–92.

198. Kishan, G. The catalytic conversion of CO<sub>2</sub> to hydrocarbons over Fe–K supported on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–MgO mixed oxides / Kishan, G., Lee, M. W., Nam, S. S., Choi, M. J., Lee, K. W. // *Catal. Lett.* -**1998**. -V. 56. -P. 215.
199. Li, S. G. Effect of Iron Promoter on Structure and Performance of K/Cu–Zn Catalyst for Higher Alcohols Synthesis from CO<sub>2</sub> Hydrogenation / Li, S. G., Guo, H. J., Luo, C. R., Zhang, H. R., Xiong, L., Chen, X. D., Ma, L. L. // *Catal. Lett.* -**2013**. -V. 143. -P. 345.
200. Rodemerck, U. Catalyst Development for CO<sub>2</sub> Hydrogenation to Fuels / Rodemerck, U., Holena, M., Wagner, E., Smejkal, Q., Barkschat, A., Baerns, M. // *ChemCatChem* -**2013**. -V.5. -P. 1948.
201. Al-Dossary, M. Effect of Mn loading onto MnFeO nanocomposites for the CO<sub>2</sub> hydrogenation reaction / Al-Dossary, M., Ismail, A. A., Fierro, J. L. G., Bouzid, H., Al-Sayari, S. A. // *Appl. Catal. B-Environ.* -**2015**. -V. 165. -P. 651.
202. Yan, S. R. Promotion effect of Fe–Cu catalyst for the hydrogenation of CO<sub>2</sub> and application to slurry reactor / Yan, S. R., Jun, K. W., Hong, J. S., Choi, M. J., Lee, K. W. // *Appl. Catal. A-Gen.* -**2000**. -V. 194. -P. 63.
203. Abbott J. Effects of sodium, aluminium and manganese on the fischer-tropsch synthesis over alumina-supported iron catalysts / J. Abbott, N.J. Clark, B.G. Baker // *Appl. Catal.* -**1986**, -V. 26. -P. 141–153.
204. Li T. Effect of manganese on an iron-based Fischer–Tropsch synthesis catalyst prepared from ferrous sulfate / T. Li, Y. Yang, C. Zhang, X. An, H. Wan, Z. Tao, et al. // *Fuel* -**2007**. -V. 86. -P. 921–928.
205. Inui T. Effective conversion of carbon dioxide and hydrogen to hydrocarbons / T. Inui, T. Takeguchi // *Catal. Today* -**1991**. -V. 10. -P. 95–106.
206. Dorner R.W. K and Mn doped iron-based CO<sub>2</sub> hydrogenation catalysts: Detection of KAlH<sub>4</sub> as part of the catalyst's active phase / R.W. Dorner, D.R. Hardy, F.W. Williams, H.D. Willauer // *Appl. Catal. A: Gen.* -**2010**. -V. 373. -P. 112–121.
207. Zhang J. Selective formation of light olefins from CO<sub>2</sub> hydrogenation over Fe–Zn–K catalysts / J. Zhang, S. Lu, X. Su, S. Fan, Q. Ma and T. Zhao // *J. CO<sub>2</sub> Util.* -**2015**. -V. 12. -P. 95–100.
208. Wang H. Study of bimetallic interactions and promoter effects of FeZn, FeMn and FeCr Fischer–Tropsch synthesis catalysts / H. Wang, Y. Yang, J. Xu, H. Wang, M. Ding and Y. Li // *J. Mol. Catal. A: Chem.* -**2010**. -V. 326. -P. 29–40.
209. Li S. Effects of Zn, Cu, and K promoters on the structure and on the reduction, carburization, and catalytic behavior of iron-based Fischer–Tropsch synthesis catalysts / S. Li, A. Li, S. Krishnamoorthy and E. Iglesia // *Catal. Lett.* -**2001**. -V. 77. -P. 197–205.
210. James O. O. Reflections on the chemistry of the Fischer–Tropsch synthesis / O. O. James, B. Chowdhury, M. A. Mesubic and S. Maity // *RSC Adv.* -**2012**. -V. 2. -P. 7347–7366.



211. Choi Y. H. Sodium-Containing Spinel Zinc Ferrite as a Catalyst Precursor for the Selective Synthesis of Liquid Hydrocarbon Fuels / Y. H. Choi, E. C. Ra, E. H. Kim, K. Y. Kim, Y. J. Jang, K.-N. Kang, S. H. Choi, J.-H. Jang and J. S. Lee // *ChemSusChem* -**2017**. -V. 10. -P. 4764–4770.
212. Stow R. A. Cobalt, Iron and Some of their Alloys as Catalysts for the Hydrogenation of Carbon Dioxide / R. A. Stow and W. W. Russel // *J. Am. Chem. Soc.* -**1954**. -V. 76. -P. 319–323.
213. Sathawong R. Light olefin synthesis from CO<sub>2</sub> hydrogenation over K-promoted Fe–Co bimetallic catalysts / R. Sathawong, N. Koizumi, C. Song and P. Prasassarakich // *Catal. Today* -**2015**. -V. 251. -P. 34–40.
214. Geng S. Iron-based Fischer–Tropsch synthesis for the efficient conversion of carbon dioxide into Isoparaffins / S. Geng, F. Jiang, Y. Xu and X. Liu // *ChemCatChem* -**2016**. -V. 8. -P. 1303–1307.
215. R. Sathawong, N. Koizumi, C. Song and P. Prasassarakich, // *J. CO<sub>2</sub> Util.*, **2013**, 3–4, 102–106.
216. Cabet C. Synthesis of new Fe–Co based metal/oxide composite materials: application to the Fischer–Tropsch synthesis / C. Cabet, A. C. Roger, A. Kiennemann, S. L'akamp and G. Pourroy // *J. Catal.* -**1998**. -V. 173. -P. 64–73.
217. Li W. The anti-sintering catalysts: Fe–Co–Zr polymetallic fibers for CO<sub>2</sub> hydrogenation to C<sub>2</sub>–C<sub>4</sub>-rich hydrocarbons / W. Li, A. Zhang, X. Jiang, M. J. Janik, J. Qiu, Z. Liu, X. Guo and C. Song // *J. CO<sub>2</sub> Util.* -**2018**. -V. 23. -P. 219–225.
218. Wang W. Fe–Cu Bimetallic Catalysts for Selective CO<sub>2</sub> Hydrogenation to Olefin-Rich C<sub>2</sub>+ Hydrocarbons /W. Wang, X. Jiang, X. Wang and C. Song // *Ind. Eng. Chem. Res.* -**2018**. -V.57. -P. 4535–4542.
219. W. Wang, X. Jiang, X. Wang and C. Song // *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2018**, 57, 4535–4542.
220. Yang C. Construction of Synergistic Fe<sub>5</sub>C<sub>2</sub>/Co Heterostructured Nanoparticles as an Enhanced Low Temperature Fischer–Tropsch Synthesis Catalyst / C. Yang, B. Zhao, R. Gao, S. Yao, P. Zhai, S. Li, J. Yu, Y. Hou and D. Ma // *ACS Catal.* -**2017**. -V. 7. -P. 5661–5667.
221. Khobragade M. Effect of K and CeO<sub>2</sub> promoters on the activity of Co/SiO<sub>2</sub> catalyst for liquid fuel production from syngas / M. Khobragade, S. Majhi, K.K. Pant // *Appl. Energy* -**2012**. -V. 94. -P. 385–394.
222. Visconti, C. G. CO<sub>2</sub> hydrogenation to hydrocarbons over Co and Fe-based Fischer-Tropsch catalysts / Visconti, C. G., Martinelli, M., Falbo, L., Fratolocchi, L., Lietti, L. // *Catal. Today* -**2016**. -V. 277. -P. 161.
223. Ngantsoue, H.W. Fischer-Tropsch synthesis: activity and selectivity for Group I alkali promoted iron-based catalysts / Ngantsoue, H.W., Zhang, Y.Q., O'Brien, R.J., Luo, M.S., Davis, B.H. // *Appl. Catal. A-Gen.* -**2002**. -V. 236. -P. 77.

224. Martinelli, M. CO<sub>2</sub> reactivity on Fe-Zn-Cu-K Fischer-Tropsch synthesis catalysts with different K-loadings/ Martinelli, M., Visconti, C. G., Lietti, L., Forzatti, P., Bassano, C., Deiana, P. // *Catal. Today* -**2014**. -V. 228. -P. 77.
225. Dry M.E. Heats of chemisorption on promoted iron surfaces and the role of alkali in Fischer-Tropsch synthesis / M.E. Dry, T. Shingles, L.J. Boshoff, G.J. Oosthuizen // *J. Catal.* -**1969**, -V. 15. -P. 190–199.
226. Ning W. Researching Fe Catalyst Suitable for CO<sub>2</sub>-Containing Syngas for Fischer–Tropsch Synthesis / W. Ning, N. Koizumi, M. Yamada // *Energy Fuels* -**2009**. -V. 23. -P. 4696–4700.
227. P.H. Choi. Hydrogenation of carbon dioxide over alumina supported Fe-K catalysts / P.H. Choi, K.-W. Jun, S.-J. Lee, M.-J. Choi, K.-W. Lee // *Catal. Lett.* -**1996**. -V. 40. -P. 115–118.
228. King D.L. An infrared study of nitric oxide chemisorption on alumina-supported iron and alkalized iron Fischer-Tropsch catalysts/ D.L. King, J.B. Peri // *J. Catal.* -**1983**. -V. 79. -P. 164–175.
229. Ma W.-P. An investigation of chain growth probability in Fischer-Tropsch synthesis over an industrial Fe– Cu– K catalyst / W.-P. Ma, Y.-L. Zhao, Y.-W. Li, Y.-Y. Xu, J.-L. Zhou // *React. Kinet. Catal. Lett.* -**1999**. -V. 66. -P. 217–223.
230. Yang Y. Effect of potassium promoter on precipitated iron-manganese catalyst for Fischer–Tropsch synthesis / Yang Y., W H.-. Xiang, Xu Y.-Y., Bai L. and Y.-W. Li // *Appl. Catal. A* -**2004**. -V. 266. -P. 181–194.
231. Choi P. H. Hydrogenation of carbon dioxide over alumina supported Fe-K catalysts / Choi P. H., Jun K. W., Lee S. J., Choi M. J. and K. W. Lee // *Catal. Lett.* -**1996**. -V. 40. -P. 115–118.
232. You Z. Hydrogenation of carbon dioxide to light olefins over non-supported iron catalyst / You Z., Deng, W. Zhang Q. and Wang Y. // *Chin. J. Catal.* -**2013**. -V. 34. -P. 956–963.
233. Pe´rez-Alonso F.J. Carbon dioxide hydrogenation over Fe–Ce catalysts / F.J. Pe´rez-Alonso, M. Ojeda, T. Herranz, Rojas S., Gonza´lez-Carballo J.M., Terreros P., et al.// *Catal. Commun.* -**2008**. -V. 9. -P. 1945–1948.
234. Fu Q. Active nonmetallic Au and Pt species on ceria-based water-gas shift catalysts / Fu Q., H. Saltsburg, M. Flytzani-Stephanopoulos // *Science* -**2003**. -V. 301. -P. 935–938.
235. Hong J.-S. Deactivation study on a coprecipitated Fe-Cu-K-Al catalyst in CO<sub>2</sub> hydrogenation / Hong J.-S., Hwang J.S., Jun K.-W., Sur J.C., Lee K.-W. // *Appl. Catal. A: Gen.* -**2001**. -V. 218. -P. 53–59.
236. Samanta, A. CO<sub>2</sub> hydrogenation to higher hydrocarbons on K/Fe–Al–O spinel catalysts promoted with Si, Ti, Zr, Hf, Mn and Ce/ Samanta, A., Landau, M. V., Vidruk-Nehemya, R., Herskowitz, M. // *Catal. Sci. Technol.* -**2017**. -V. 7. -P. 4048.

237. Li J. W. New method for the preparation of nonuniform distributed Co/SiO<sub>2</sub> catalysts/ Li J. W., Ding Y. J., Li X. M., Jiao G. P., Wang T., Chen W. M., Luo H. Y. // *Chem. Commun.* -**2008**. -V. 45. -P. 5954.
238. Chun, D. H. Highly selective iron-based Fischer–Tropsch catalysts activated by CO<sub>2</sub>-containing syngas/ Chun D. H., Park J. C., Hong S. Y., Lim J. T., Kim C. S., Lee H. T., Yang J. I., Hong S., Jung H. // *J. Catal.* -**2014**. -V. 317. -P. 135.
239. Xie, T. Z. CO<sub>2</sub> hydrogenation to hydrocarbons over alumina-supported iron catalyst: Effect of support pore size/ Xie T. Z., Wang J. Y., Ding F. S., Zhang A. F., Li W. H., Guo X. W., Song, C. S. // *J. CO<sub>2</sub> Util.* -**2017**. -V. 19. -P. 202.
240. Foraita, S. Impact of the Oxygen Defects and the Hydrogen Concentration on the Surface of Tetragonal and Monoclinic ZrO<sub>2</sub> on the Reduction Rates of Stearic Acid on Ni/ZrO<sub>2</sub>/ Foraita S., Fulton J. L., Chase Z. A., Vjunov A., Xu P. H., Barath E., Camaioni D. M., Zhao C., Lercher J. A. / *Chem-Eur. J.* -**2015**. -V. 21. -P. 2423.
241. Torrente, M. L. Effect of nanostructured ceria as support for the iron catalysed hydrogenation of CO<sub>2</sub> into hydrocarbons / Torrente, M. L., Chapman, R. S. L., Narvaez-Dinamarca, A., Mattia, D., Jones, M. D. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* -**2016**. -V. 18. -P. 15496.
242. Wei J. Directly converting CO<sub>2</sub> into a gasoline fuel / Wei J., Ge Q., Yao R., Wen Z., Fang C., Guo L., Xu H. and Sun J. // *Nat. Commun.* -**2017**. -V. 8. -P. 15174–15181.
243. ГОСТ 30319.3-2015 Газ природный. Методы расчета физических свойств. Вычисление физических свойств на основе данных о компонентном составе. Введен 01.01.17.
244. Tenorio M.-J. Measurement of the vapour–liquid equilibrium of binary and ternary mixtures of CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>, systems which are of relevance to CCS technology / Tenorio M.-J., Parrott A.J., Calladine J.A. // *Int. J. Greenhouse Gas Control* -**2015**. -V. 41. -P. 68–81.
245. Голубев И.Ф. Вязкость газов и газовых смесей. Справочное руководство. / Голубев И.Ф. - Москва: Государственное издательство физико-математической литературы, **1959**. – 376 с.
246. Cornell R.M. The Iron Oxides / Cornell R.M., Schwertmann U. // *Wiley Interscience Publ.* -**2003**. – 694 с.
247. Aribi K. STRUCTURAL AND TEXTURAL MODIFICATIONS OF ZrO<sub>2</sub> INDUCED BY La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ADDITION, THERMAL TREATMENT AND REDUCING PROCESS / Aribi K., Ghelamallah M., Bellifa A. et al. // *J Struct. Chem.* -**2018**. -V. 59(2). -P. 474-481.
248. Lin H.Y. The mechanism of reduction of iron oxide by hydrogen / Lin H.Y., Chen Y.-W., C. Li // *Thermochimica Acta* -**2003**. -V. 400(1-2). -P. 61-67.
249. Tang L. Study of K/Mn-MgO Supported Fe Catalysts with Fe(CO)<sub>5</sub> and Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> as Precursors for CO Hydrogenation to Light Alkenes // Tang L., Song C., Yang X, Hu B. -**2013**. -V. 31(10). -P. 29-39.

250. Choudhury H.A. Synthesis and Characterization of Fe-Catalyst for Fischer-Tropsch Synthesis Using Biosyngas / Choudhury H.A., Moholkar V. S. // *Int. J. Sci. Eng, and Tech.* -**2013**. -V. 2(9), -P. 817-821.
251. Gupta P. K. Role of Mn on reducibility and acidity of Cu-Zn promoted Co-Fe based bimetallic Fischer–Tropsch (F–T) catalysts / Gupta P. K., Mandal S., Mahato A., Maity S. // *Ind. J. Chem. Tech.* -**2019**. -V. 26, -P. 337-341.
252. Jafarian S. HYDROGEN RICH GAS PRODUCTION VIA STEAM GASIFICATION OF BAGASSE OVER BIMETALLIC Ni-Fe/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> NANO-CATALYSTS / Jafarian S., Tavasoli A., Kamiri A. // *Petroleum & Coal* -**2015**. -V. 57(3). -P. 216-224.
253. Davydov A.A., Molecular Spectroscopy of Oxide Catalyst Surfaces // *Wiley Interscience Publ.* -**2003**. -P. 466.
254. Grosvenor A. P. Investigation of multiplet splitting of Fe 2p XPS spectra and bonding in iron compounds / Grosvenor A. P., Kobe B. A., Biesinger M. C. and McIntyre N. S. // *Surf. Interface Anal.* -**2004**. -V. 36. -P. 1564–1574.

## ПРИЛОЖЕНИЕ 1.

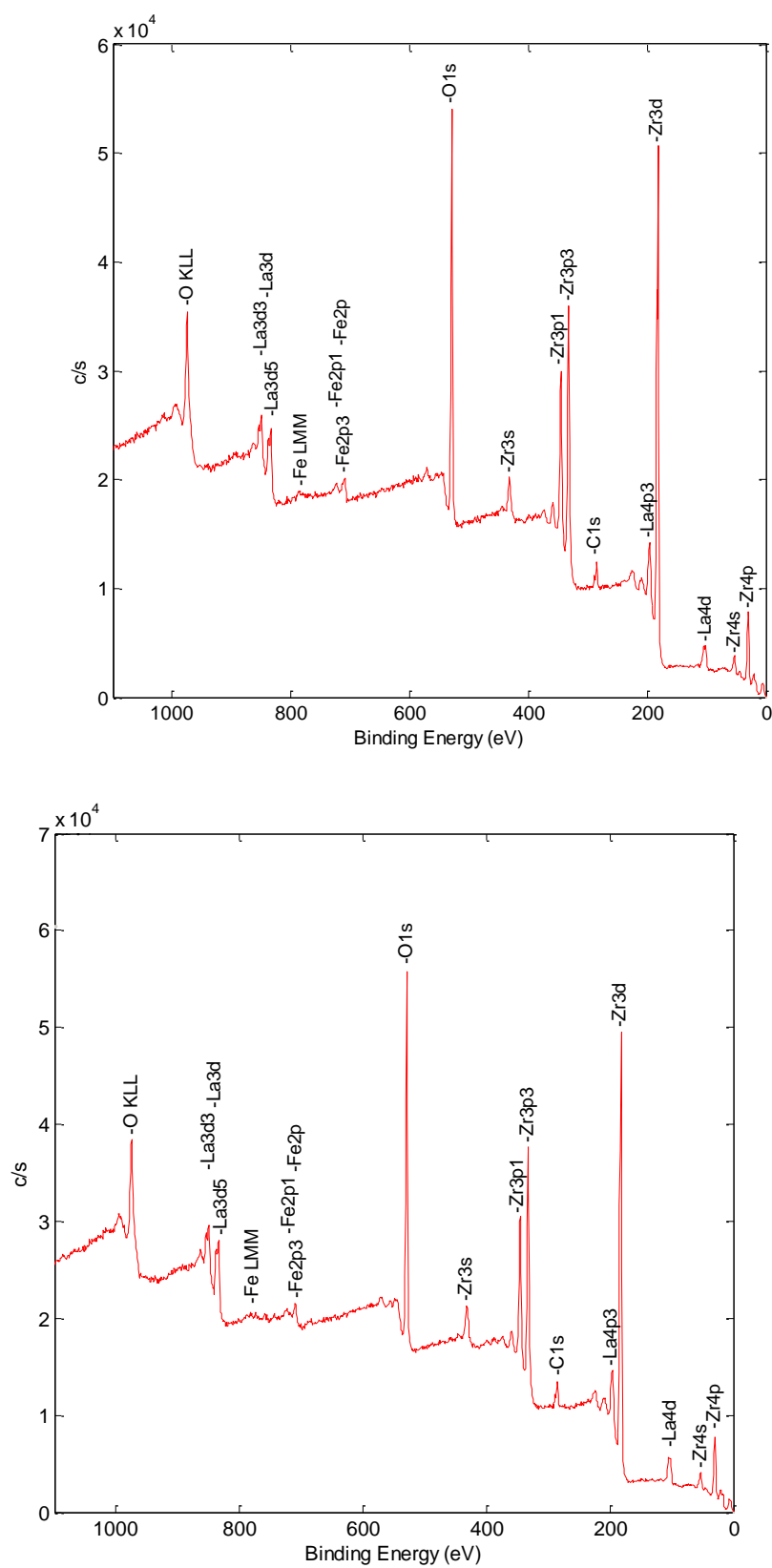
**Таблица 1.** Характеристики коммерческих носителей, использованных в работе.

| Носитель                       | Состав   | Кристаллическая фаза  | Размер кристаллитов, нм | Площадь поверхности, м <sup>2</sup> /г | Объем пор, см <sup>3</sup> /г | Средний диаметр пор, нм | Насыпная плотность, г/см <sup>3</sup> | Влагоемкость, мл H <sub>2</sub> O/г носителя |
|--------------------------------|--|---|-------------------------|--|-------------------------------|-------------------------|---------------------------------------|--|
| TiO <sub>2</sub>               | 100% TiO <sub>2</sub>  | Тетрагональный TiO <sub>2</sub> - Анатаз                              | 12,5                    | 141                                    | 0,38                          | 6 / 10                  | 0,73                                  | 1,1  |
| ZrO <sub>2</sub> (Ti)          | 55-65% ZrO <sub>2</sub> /45-35% TiO <sub>2</sub>               | Моноклинный и кубический ZrO <sub>2</sub> и TiO <sub>2</sub> - Анатаз | 13,0                    | 92                                     | 0,32                          | 3 / 10                  | 0,85                                  | 1,0  |
| ZrO <sub>2</sub> (Si)          | 70-100% ZrO <sub>2</sub> /3-15% SiO <sub>2</sub>               | Кубический ZrO <sub>2</sub>   | 7,5                     | 121                                    | 0,25                          | 5                       | 1,02                                  | 0,8  |
| ZrO <sub>2</sub> (La)          | 70-100% ZrO <sub>2</sub> /5-15% La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Моноклинный и кубический ZrO <sub>2</sub>                             | 10,0                    | 108                                    | 0,23                          | 6                       | 1,22                                  | 0,7  |
| ZrO <sub>2</sub> (Y)           | 70-100% ZrO <sub>2</sub> /3-15% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | Моноклинный и кубический ZrO <sub>2</sub>                             | 9,5                     | 98                                     | 0,21                          | 5                       | 1,12                                  | 0,6  |
| ZrO <sub>2</sub> (W)           | 70-100% ZrO <sub>2</sub> 5-20% WO <sub>3</sub>                 | Кубический ZrO <sub>2</sub>   | 80                      | 114                                    | 0,19                          | 5                       | 1,35                                  | 0,6  |
| ZnO                            | 99,5% ZnO  | Гексагональный ZnO  | >50,0                   | 5                                      | 0,02                          | 3 / 44                  | 1,85                                  | 0,3  |
| MgO                            | 98% MgO  | Кубический-MgO с примесью Al(OH) <sub>3</sub> и Na(OH)                | 15,0                    | 186                                    | 0,31                          | <1 / 4                  | 0,6                                   | 1,0  |
| SiO <sub>2</sub>               | -  | Аморфный  | -                       | 744                                    | -                             | <1                      | 0,71                                  | 1,8  |
| Уголь                          | NORIT GAC 1240   | Аморфный, примесь SiO <sub>2</sub>                                    | -                       | 861                                    | 0,52                          | <1                      | 0,2                                   | 2,0  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | -  | γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                      | -                       | 150                                    | -                             | -                       | 0,49                                  | 1,2  |

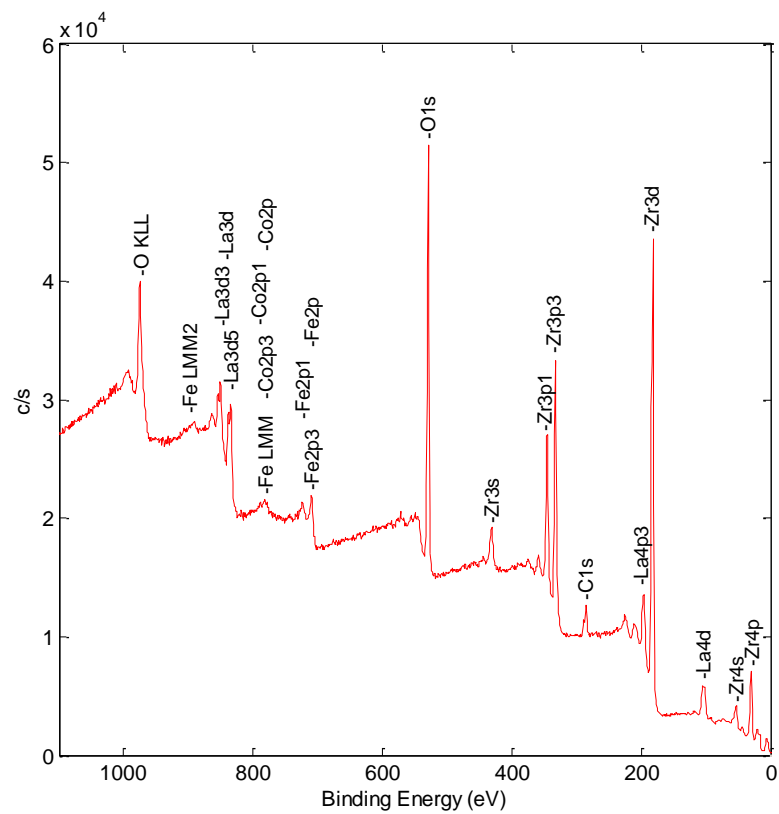
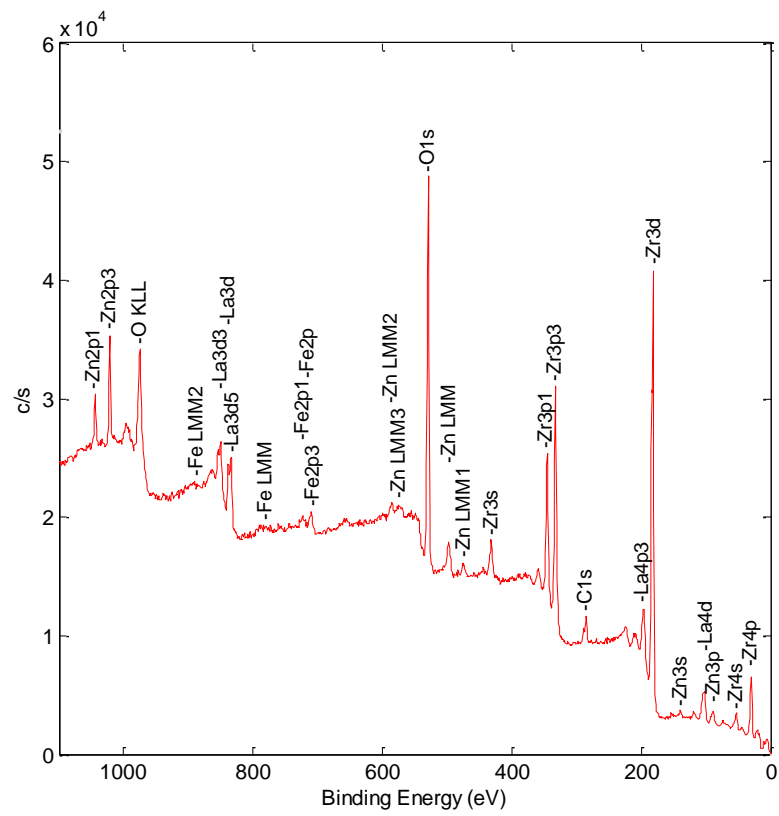
**Таблица 2.** Характеристики  $Zr_xCe_{(1-x)}O_2$  носителей синтезированных и использованных в работе

| Носитель   | Метод синтеза        | Кристаллическая фаза  | Размер кристаллитов, нм | Площадь поверхности, м <sup>2</sup> /г | Объем пор, см <sup>3</sup> /г | Средний диаметр пор, нм | Насыпная плотность, г/см <sup>3</sup> | Влагоемкость, мл H <sub>2</sub> O/г носителя |
|--|----------------------|---|-------------------------|--|-------------------------------|-------------------------|---------------------------------------|--|
| ZrO <sub>2</sub> (t)                                     | Соосаждение со СТАБ  | Моноклинный и тетрагональный ZrO <sub>2</sub>                 | 10                      | 76                                     | 0,278                         | 13                      | 0,98                                  | 0,9  |
| Zr <sub>0,95</sub> Ce <sub>0,05</sub> O <sub>2</sub> (t) | Соосаждение со СТАБ  | Тетрагональный ZrO <sub>2</sub>                               | 9                       | 78                                     | 0,275                         | 11                      | 1,05                                  | 0,8  |
| Zr <sub>0,5</sub> Ce <sub>0,5</sub> O <sub>2</sub> (t)   | Соосаждение со СТАБ  | Тетрагональный ZrO <sub>2</sub> , кубический CeO <sub>2</sub> | 10                      | 78                                     | 0,168                         | 7                       | 1,15                                  | 0,5  |
| Ce <sub>0,5</sub> O <sub>2</sub> (t)                     | Соосаждение со СТАБ  | Кубический CeO <sub>2</sub>                                   | 16                      | 55                                     | 0,154                         | 10                      | 1,25                                  | 0,5  |
| ZrO <sub>2</sub>   | Соосаждение без СТАБ | Моноклинный и тетрагональный ZrO <sub>2</sub>                 | 25                      | 46                                     | 0,08                          | 4                       | 1,02                                  | 0,3  |
| Zr <sub>0,95</sub> Ce <sub>0,05</sub> O <sub>2</sub>     | Соосаждение без СТАБ | Тетрагональный ZrO <sub>2</sub>                               | 10                      | 50                                     | 0,067                         | 4                       | 1,10                                  | 0,3  |

## ПРИЛОЖЕНИЕ 2.

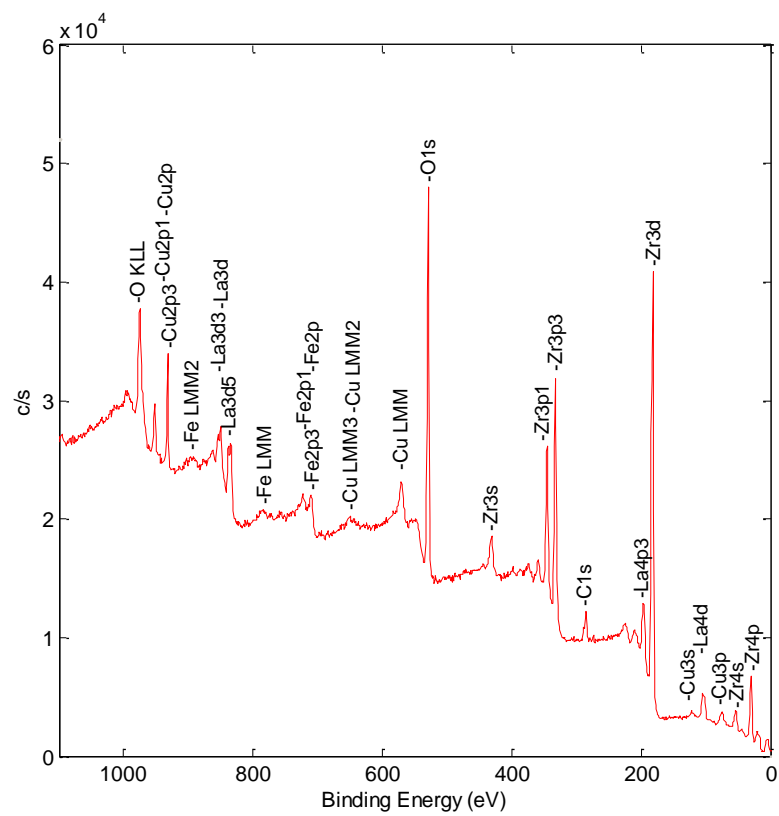
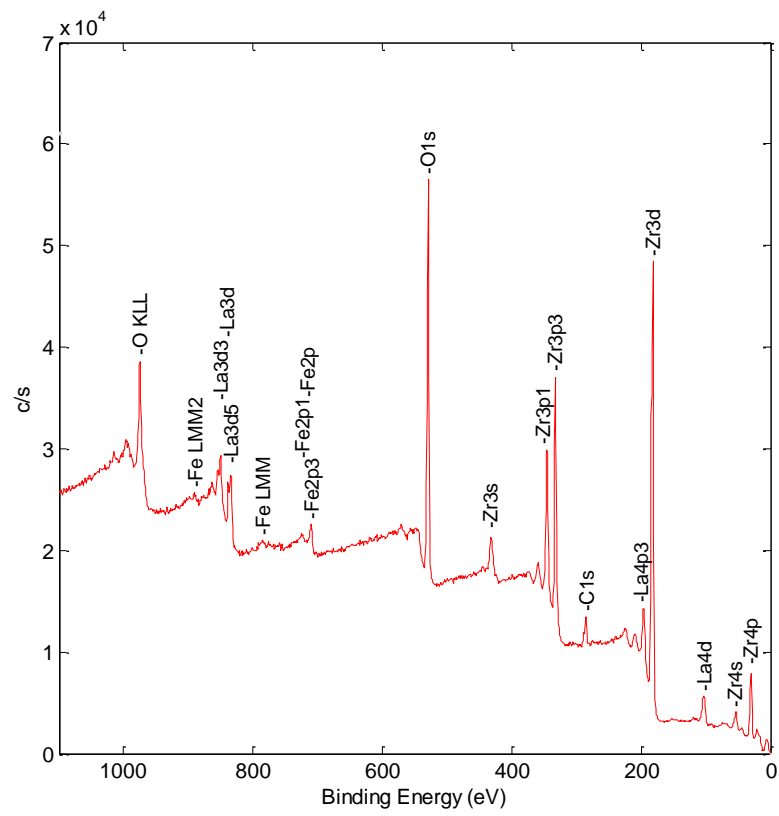


**Рисунок 1.** Обзорные РФЭ-спектры образцов 5%Fe/ZrO<sub>2</sub>(La) (сверху) и 5%Fe/0,05%K/ZrO<sub>2</sub>(La) (снизу).

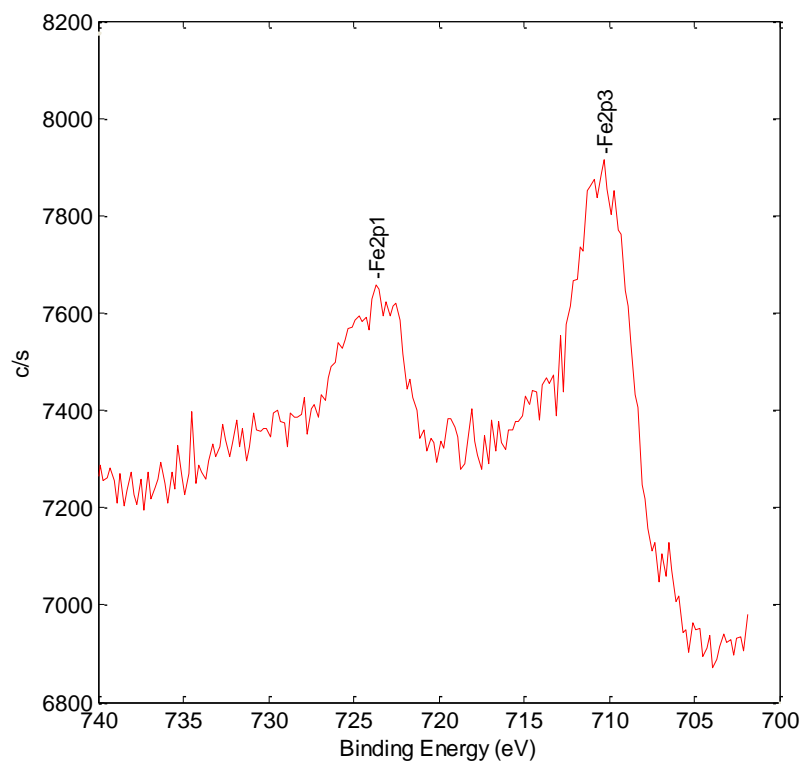
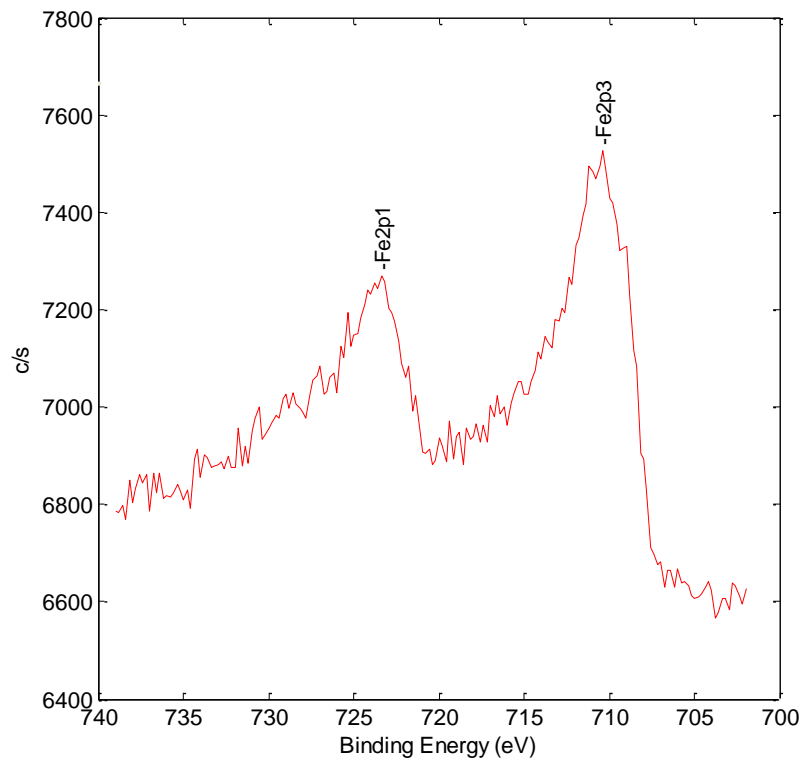


**Рисунок 2.** Обзорные РФЭ-спектры образцов 5%Fe6%Zn/ZrO<sub>2</sub>(La) (сверху) и 5%Fe1%Co/ZrO<sub>2</sub>(La) (снизу).

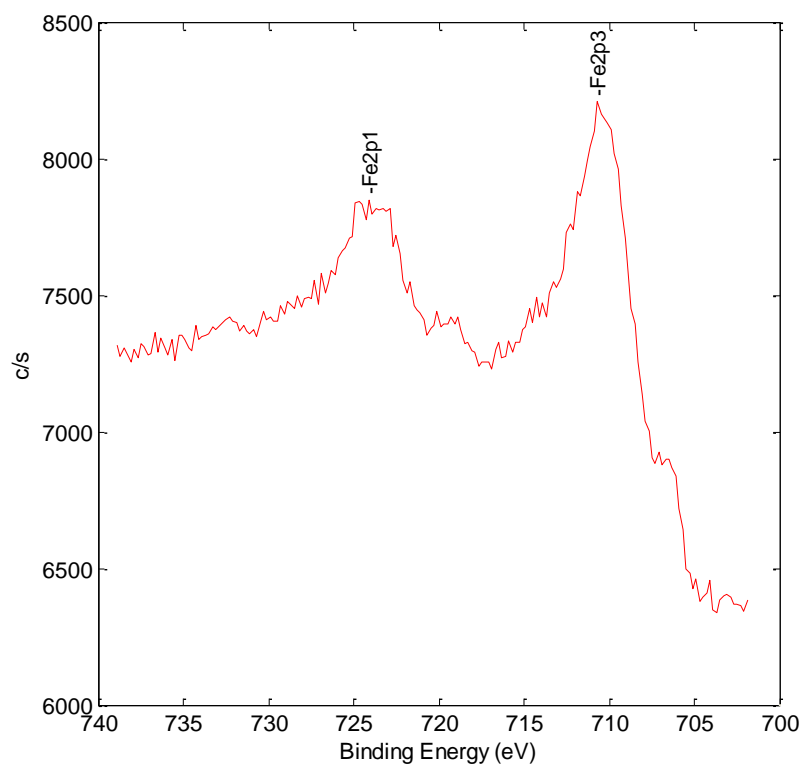
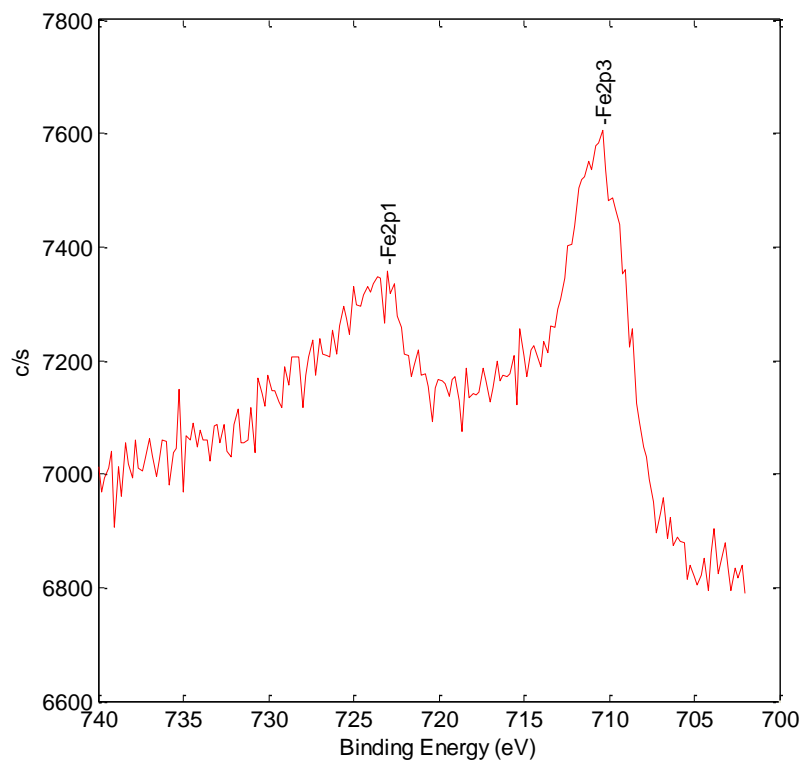




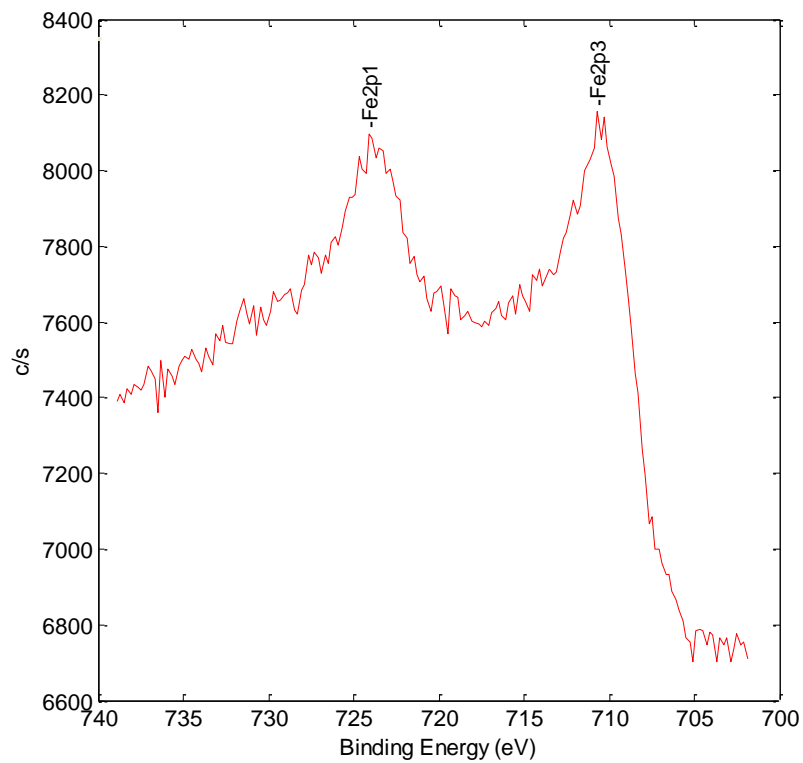
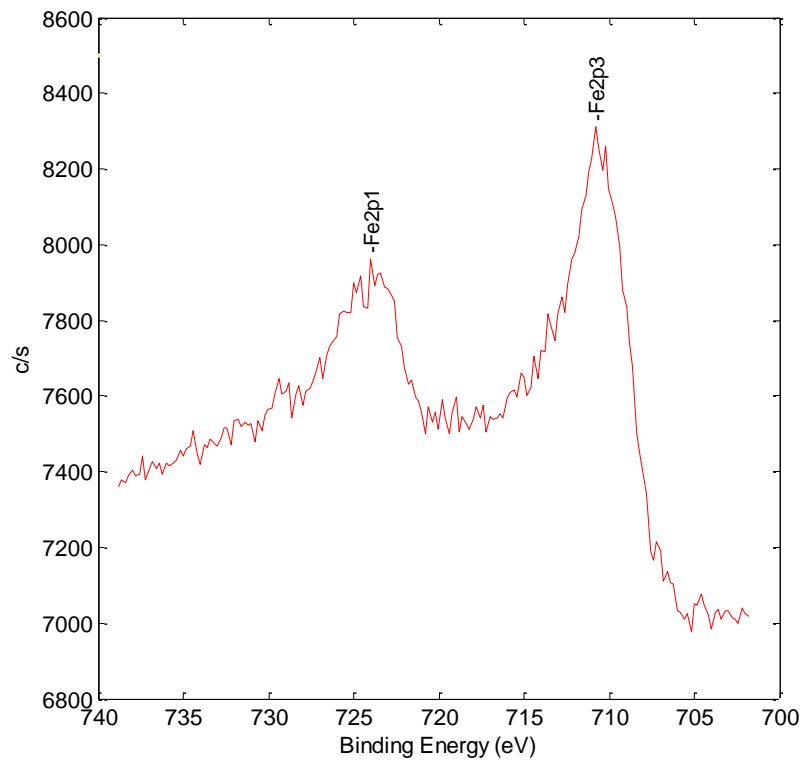
**Рисунок 3.** Обзорные РФЭ-спектры образцов 5%Fe<sub>0,1</sub>%Ni/ZrO<sub>2</sub>(La) (сверху) и 5%Fe<sub>2</sub>%Cu/ZrO<sub>2</sub>(La) (снизу).



**Рисунок 4.** РФЭ-спектры Fe2p образцов 5%Fe/ZrO<sub>2</sub>(La) (сверху) и 5%Fe/0,05%K/ZrO<sub>2</sub>(La) (снизу).

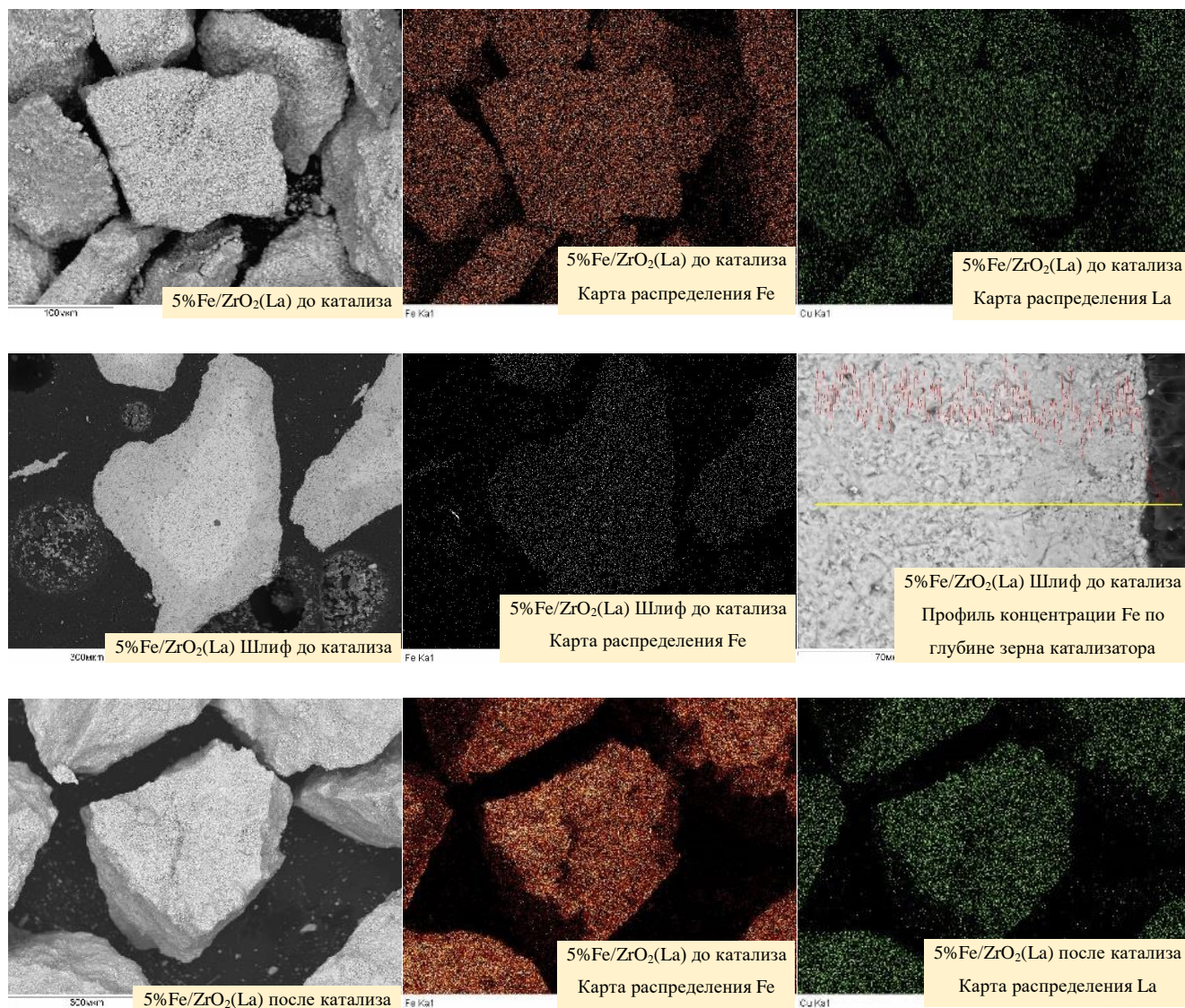


**Рисунок 5.** РФЭ-спектры в области Fe2p для образцов 5%Fe6%Zn/ZrO<sub>2</sub>(La) (сверху) и 5%Fe1%Co/ZrO<sub>2</sub>(La) (снизу).



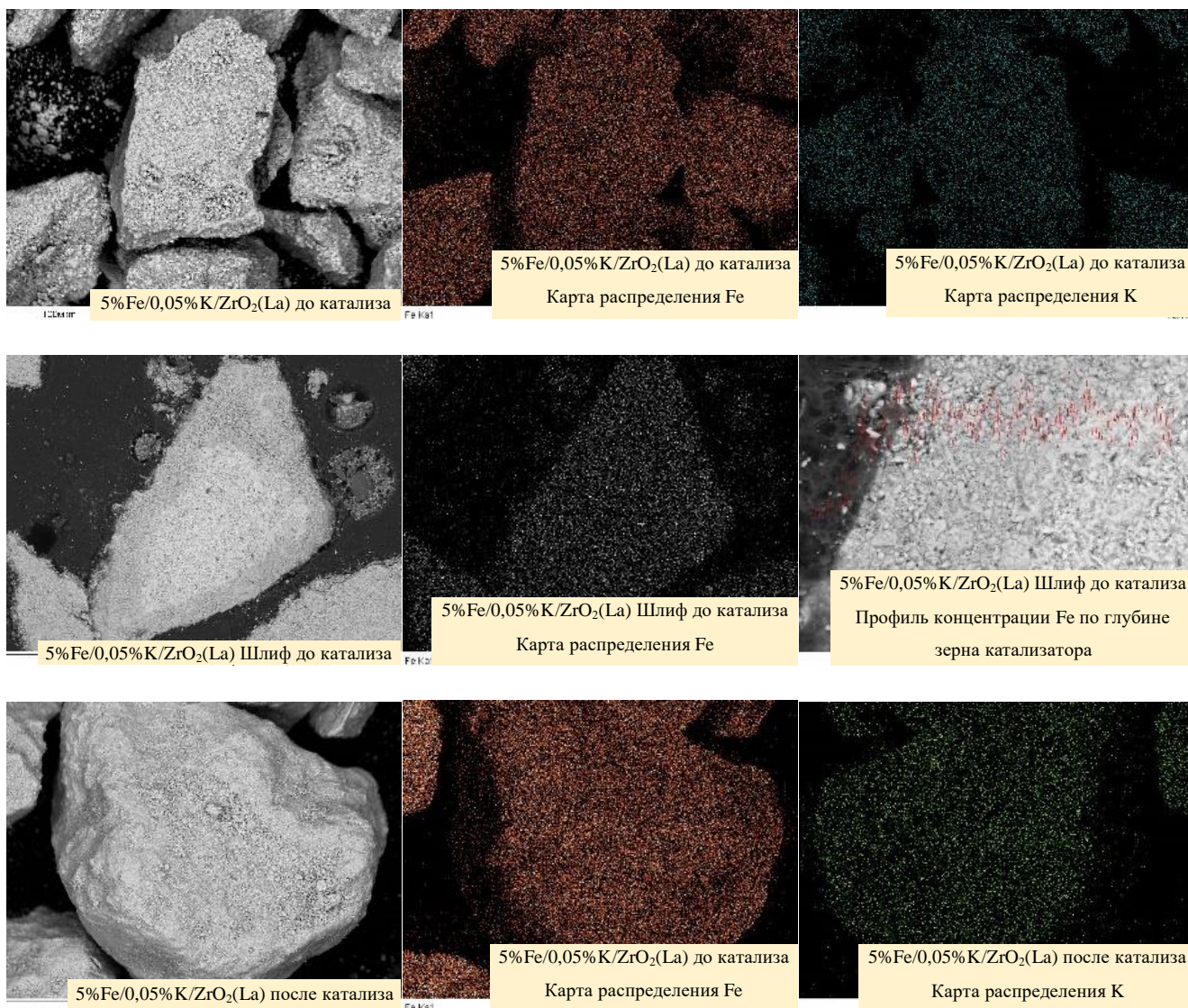
**Рисунок 6.** РФЭ-спектры в области Fe2p для образцов 5%Fe<sub>0.1</sub>%Ni/ZrO<sub>2</sub>(La) (сверху) и 5%Fe<sub>2</sub>%Cu/ZrO<sub>2</sub>(La) (снизу).

### ПРИЛОЖЕНИЕ 3.



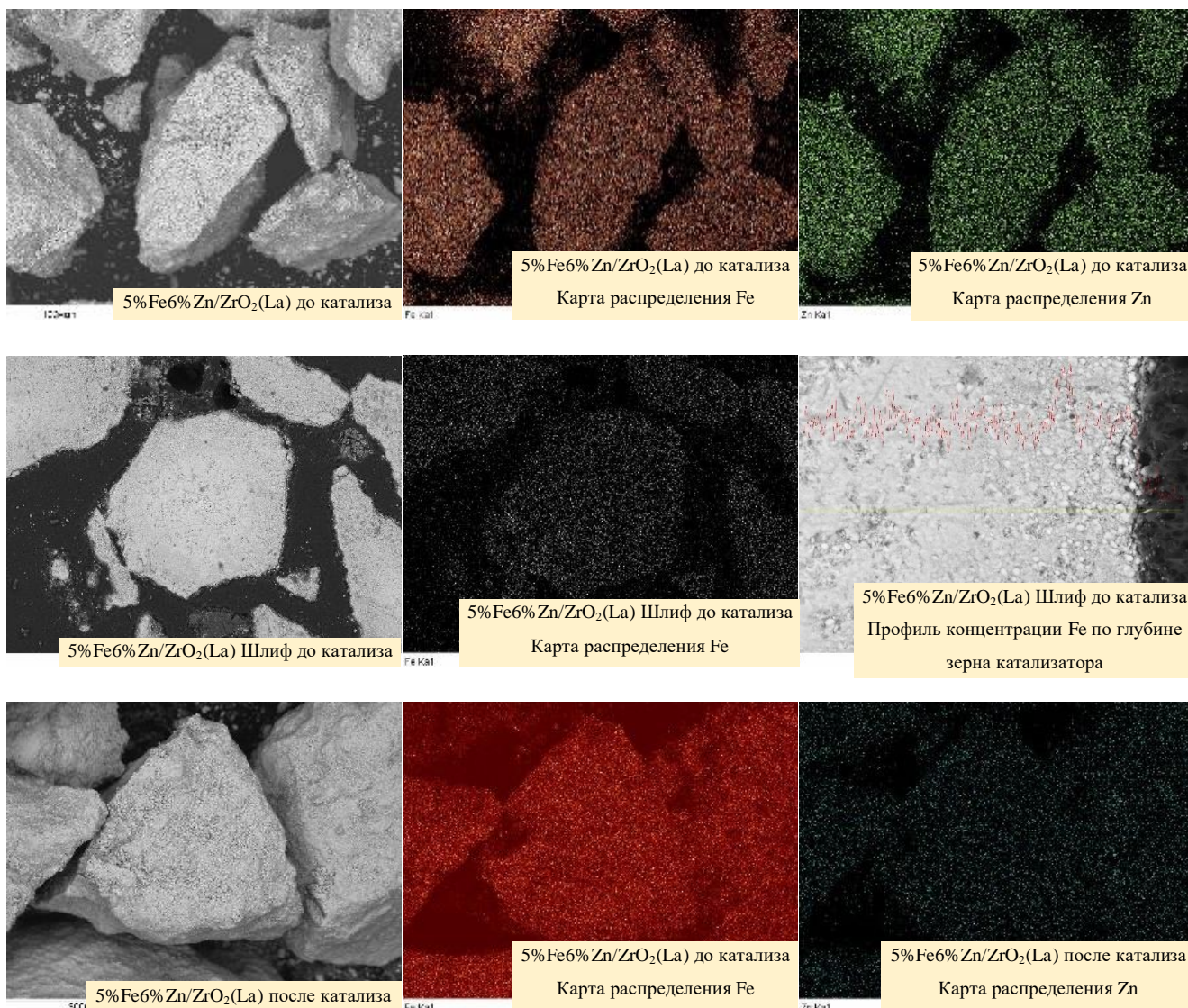
**Рисунок 1.** СЭМ-микрофотография образца катализатора 5%Fe/ZrO<sub>2</sub>(La), карты распределения железа и лантана на поверхности гранулы соответственно до активации (сверху); СЭМ-микрофотография шлифа зерна катализатора 5%Fe/ZrO<sub>2</sub>(La) (темная полоса по периметру – смола), распределение железа (красная линия) по площади шлифа и концентрация железа вдоль профиля (желтая линия), соответственно; СЭМ-микрофотография образца катализатора 5%Fe/ZrO<sub>2</sub>(La), карты распределения железа и лантана на поверхности гранулы, соответственно, после катализа (снизу). (Темная полоса по периметру гранулы это эпоксидная смола, натекающая в поры образца в процессе изготовления шлифа)





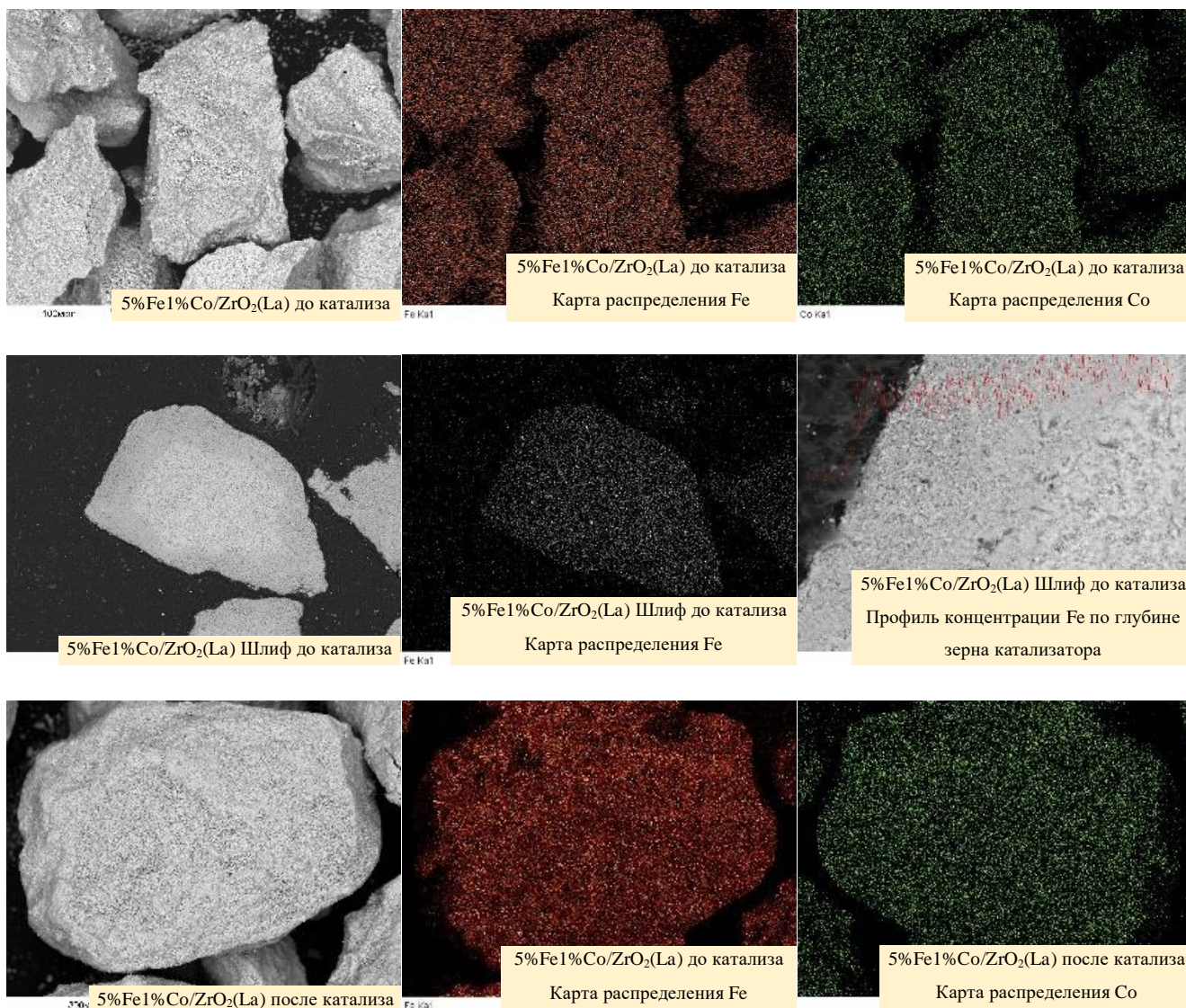
**Рисунок 2.** СЭМ-микрофотография образца катализатора 5%Fe/0,05%K/ZrO<sub>2</sub>(La), карты распределения железа и калия на поверхности гранулы соответственно до активации (сверху); СЭМ-микрофотография шлифа зерна катализатора 5%Fe/0,05%K/ZrO<sub>2</sub>(La) (темная полоса по периметру – смола), распределение железа (красная линия) по площади шлифа и концентрация железа вдоль профиля (желтая линия), соответственно; СЭМ-микрофотография образца катализатора 5%Fe/0,05%K/ZrO<sub>2</sub>(La), карты распределения железа и калия на поверхности гранулы, соответственно, после катализа (снизу). (Темная полоса по периметру гранулы это эпоксидная смола, натекающая в поры образца в процессе изготовления шлифа)





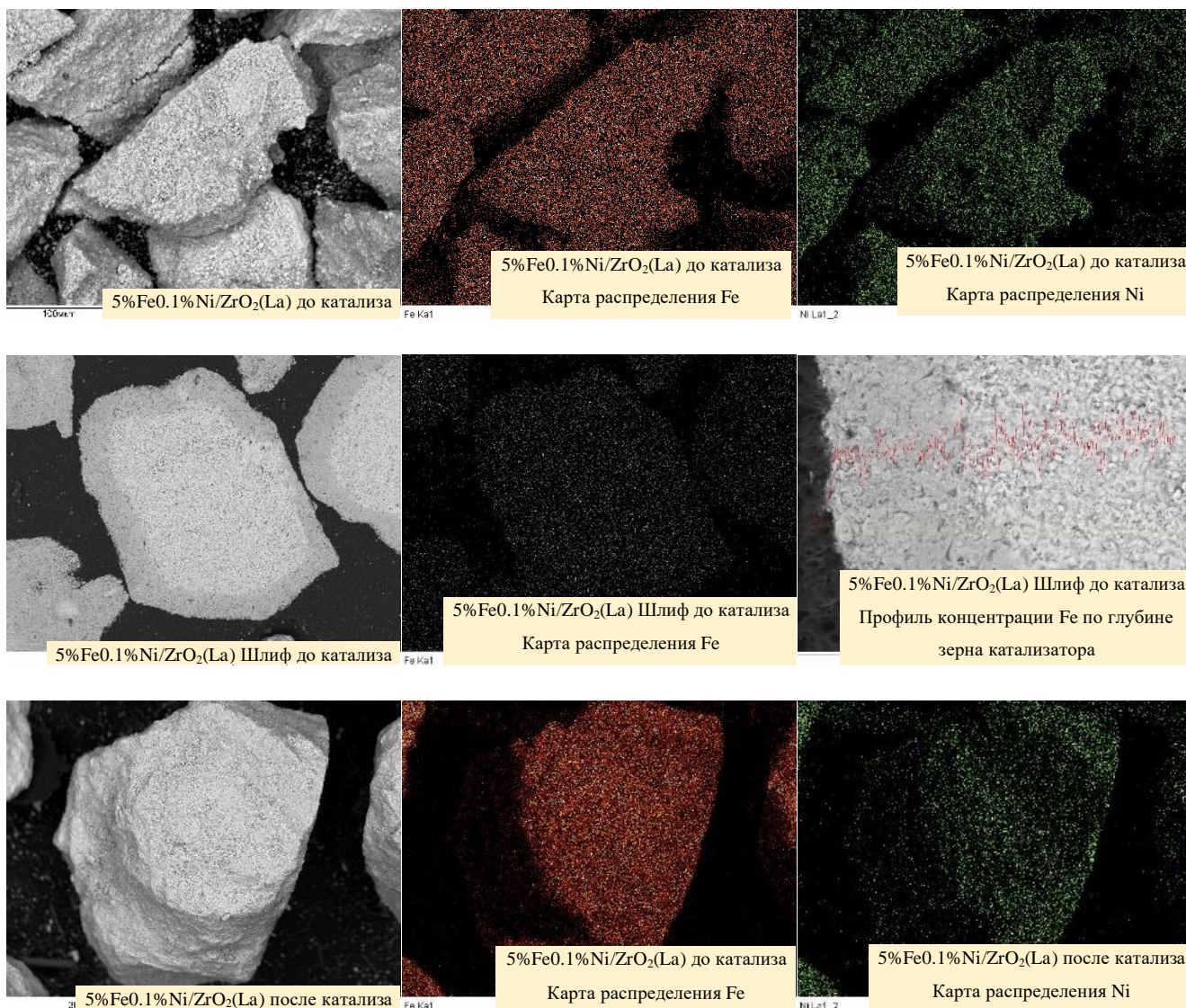
**Рисунок 3.** СЭМ-микрофотография образца катализатора 5%Fe6%Zn/ZrO<sub>2</sub>(La), карты распределения железа и цинка на поверхности гранулы соответственно до активации (сверху); СЭМ-микрофотография шлифа зерна катализатора 5%Fe6%Zn/ZrO<sub>2</sub>(La) (темная полоса по периметру – смола), распределение железа (красная линия) по площади шлифа и концентрация железа вдоль профиля (желтая линия), соответственно; СЭМ-микрофотография образца катализатора 5%Fe6%Zn/ZrO<sub>2</sub>(La), карты распределения железа и цинка на поверхности гранулы, соответственно, после катализа (снизу). (Темная полоса по периметру гранулы это эпоксидная смола, натекающая в поры образца в процессе изготовления шлифа)





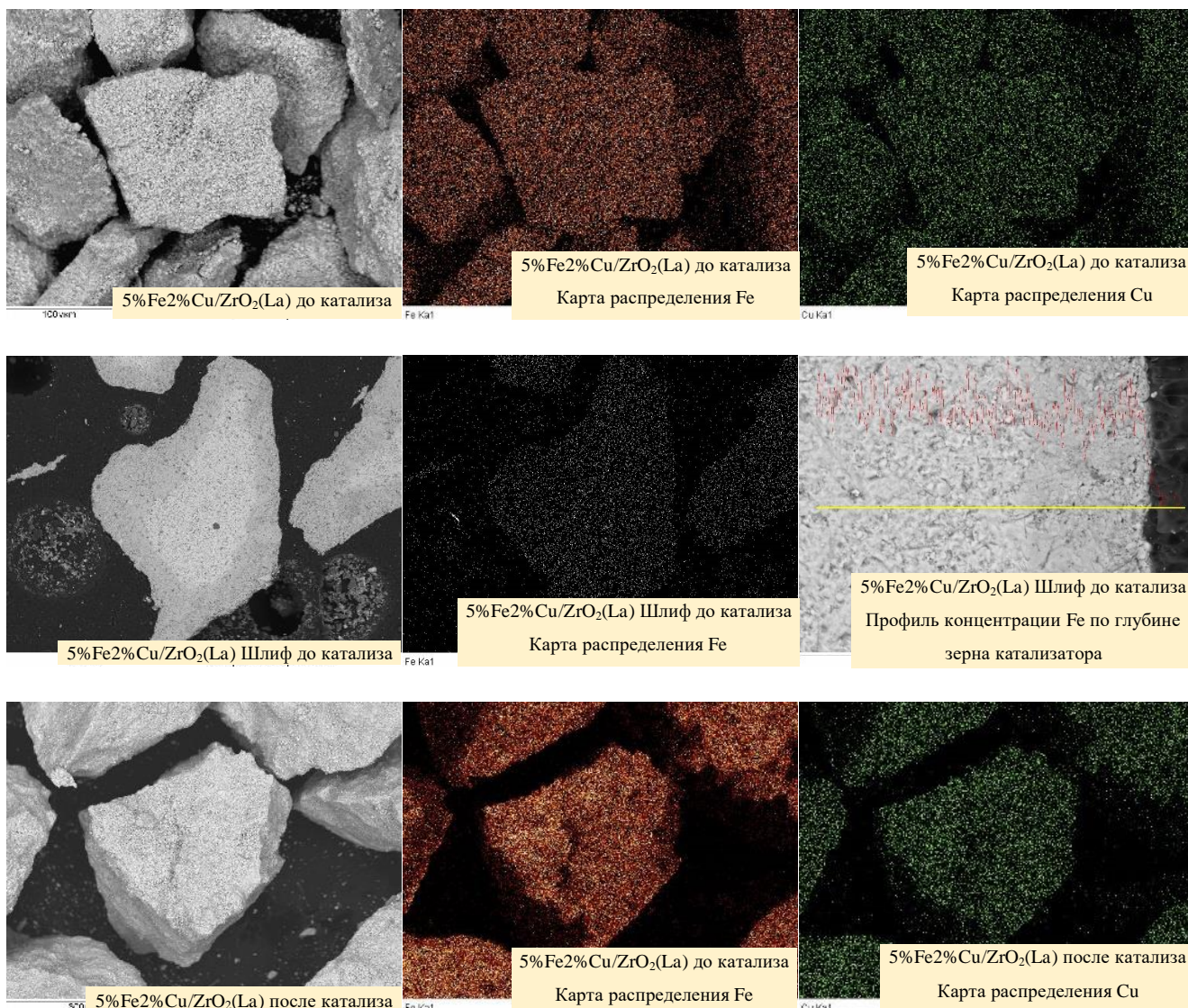
**Рисунок 4.** СЭМ-микрофотография образца катализатора 5%Fe1%Co/ZrO<sub>2</sub>(La), карты распределения железа и кобальта на поверхности гранулы соответственно до активации (сверху); СЭМ-микрофотография шлифа зерна катализатора 5%Fe1%Co/ZrO<sub>2</sub>(La) (темная полоса по периметру – смола), распределение железа (красная линия) по площади шлифа и концентрация железа вдоль профиля (желтая линия), соответственно; СЭМ-микрофотография образца катализатора 5%Fe1%Co/ZrO<sub>2</sub>(La), карты распределения железа и кобальта на поверхности гранулы, соответственно, после катализа (снизу). (Темная полоса по периметру гранулы это эпоксидная смола, натекающая в поры образца в процессе изготовления шлифа)





**Рисунок 5.** СЭМ-микрофотография образца катализатора 5%Fe0.1%Ni/ZrO<sub>2</sub>(La), карты распределения железа и никеля на поверхности гранулы соответственно до активации (сверху); СЭМ-микрофотография шлифа зерна катализатора 5%Fe0.1%Ni/ZrO<sub>2</sub>(La) (темная полоса по периметру – смола), распределение железа (красная линия) по площади шлифа и концентрация железа вдоль профиля (желтая линия), соответственно; СЭМ-микрофотография образца катализатора 5%Fe0.1%Ni/ZrO<sub>2</sub>(La), карты распределения железа и никеля на поверхности гранулы, соответственно, после катализа (снизу). (Темная полоса по периметру гранулы это эпоксидная смола, натекающая в поры образца в процессе изготовления шлифа)





**Рисунок 6.** СЭМ-микрофотография образца катализатора  $5\%Fe_2\%Cu/ZrO_2(La)$ , карты распределения железа и меди на поверхности гранулы соответственно до активации (сверху); СЭМ-микрофотография шлифа зерна катализатора  $5\%Fe_2\%Cu/ZrO_2(La)$  (темная полоса по периметру – смола), распределение железа (красная линия) по площади шлифа и концентрация железа вдоль профиля (желтая линия), соответственно; СЭМ-микрофотография образца катализатора  $5\%Fe_2\%Cu/ZrO_2(La)$ , карты распределения железа и меди на поверхности гранулы, соответственно, после катализа (снизу). (Темная полоса по периметру гранулы это эпоксидная смола, натекающая в поры образца в процессе изготовления шлифа)

## СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

|                    |   |
|--------------------|---|
| ЦТАБ               | Гексадецилтриметиламмония бромид  |
| РФЭС               | Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия   |
| ТПВ-Н <sub>2</sub> | Температурно-программированное восстановление водородом   |
| УФ-ВИД             | Спектроскопия в ультрафиолетовой и видимой области  |
| ИК-Фурье           | Инфракрасная спектроскопия с Фурье-преобразованием  |
| СЭМ                | Сканирующая электронная микроскопия   |
| ПЭМ                | Просвечивающая электронная микроскопия  |
| О/П                | Соотношение селективностей по олефинам и парафинам  |
| СКО                | Среднеквадратичное отклонение   |
| Процесс ФТ         | Процесс Фишера-Тропша   |
| Процесс МФТ        | Модифицированный процесс Фишера-Тропша, синтез углеводородов путем гидрирования CO <sub>2</sub> |
| WGS                | Прямая реакция водяного сдвига  |
| RWGS               | Обратная реакция водяного сдвига  |
| Распределение АШФ  | Распределение Андерсена-Шульца-Флори  |
| НС                 | Углеводороды  |
| СПГ                | Синтетический природный газ   |

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. 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., Виканову 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.