

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

на правах рукописи



ПОКУСАЕВА ЯНА АНДРЕЕВНА

**ГИДРИРОВАНИЕ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА НА Fe-, Co- И Ni-
СОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ
В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ И СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ**

02.00.15 – Кинетика и катализ

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:

д.х.н. Богдан Виктор Игнатьевич

Москва – 2020

Содержание

ВВЕДЕНИЕ	5
Глава 1. Литературный обзор	10
1.1 Реакция водяного газа.....	10
1.1.1 Термодинамика реакции	10
1.1.2 Катализаторы.....	11
1.1.3 Механизм реакции	15
1.2 Прямое метанирование CO ₂ (реакция Сабатье)	16
1.2.1 Термодинамика метанирования CO ₂	16
1.2.2 Катализаторы метанирования CO ₂	17
1.2.3 Механизм реакции и дезактивация катализаторов	21
1.3 Каталитическое гидрирование CO ₂ в углеводороды	23
1.3.1 Гидрирование диоксида углерода в углеводороды на железосодержащих катализаторах.....	23
1.3.2 Гидрирование диоксида углерода в углеводороды на кобальтсодержащих катализаторах	36
1.3.3 Гидрирование диоксида углерода в углеводороды на биметаллических Fe-Co катализаторах.....	43
1.3.4 Непрямое гидрирование диоксида углерода в углеводороды (метанольный путь).....	45
1.3.5 Термодинамика процесса	53
Глава 2. Экспериментальная часть.....	55
2.1 Реагенты, носители и приготовление катализаторов.....	55
2.2 Физико-химические методы исследования катализаторов	58
2.2.1 Рентгенофазовый анализ (РФА)	58
2.2.2 Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ)	58
2.2.3 Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ)	59
2.2.4 Термопрограммированное восстановление (ТПВ).....	59
2.2.5 Магнитные методы	60
2.2.6 Адсорбционные методики.....	61
2.3 Проведение каталитических экспериментов	62
2.3.1 Гидрирование CO ₂ в сверхкритических условиях.....	62
2.3.2 Гидрирование CO ₂ в газовой фазе.....	63
2.4 Анализ продуктов гидрирования диоксида углерода.....	65

2.4.1 Газовая хроматография (ГХ) и газовая хромато-масс-спектрометрия (ГХ-МС)	65
2.4.2 Расчет молекулярно-массового распределения продуктов синтеза Фишера-Тропша из CO ₂	66
2.5 Определение плотности реакционной смеси с помощью оптоволоконного денситометра.....	68
Глава 3. Результаты и обсуждение.....	69
3.1 Фазовый состав катализаторов	70
3.2. Реакция водяного газа на железосодержащих катализаторах	85
3.3 Прямое метанирование на Co- и Ni-содержащих катализаторах.....	90
3.4 Гидрирование диоксида углерода на Fe-содержащих катализаторах в углеводороды	94
3.4.1 Влияние промотирования на каталитические характеристики Fe-содержащих катализаторов	96
3.4.2 Влияние соотношения H ₂ :CO ₂ в исходной смеси	101
3.4.3 Влияние содержания железа в катализаторе на его активность и селективность образования продуктов	101
3.4.4 Влияние температуры и давления на активность и селективность катализаторов	102
3.4.5 Гидрирование диоксида углерода на Fe-содержащих катализаторах на углеродных нанотрубках	105
3.5 Сравнительное гидрирование CO ₂ и CO на катализаторе FeK/C.....	109
Основные результаты и выводы.....	114
Список литературы	115

Список условных обозначений и сокращений

ММР Молекулярно-массовое распределение

ПЭМ Просвечивающая электронная микроскопия

РФА Рентгенофазовый анализ

СФТ Синтез Фишера-Тропша

СЭМ Сканирующая электронная микроскопия

ТПВ Термопрограммированное восстановление

ТПД Термопрограммируемая десорбция

УНТ Углеродные нанотрубки

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность проблемы

Бурное развитие техники и технологий последние несколько столетий сопровождалось использованием углеродных видов топлива, бесконтрольной вырубкой лесов и сокращением зеленых насаждений. Это привело к росту количества диоксида углерода в биосфере Земли, с чем связывают негативные изменения в климате планеты. Ученые и технологи изучают и разрабатывают способы как физического хранения компримированного CO_2 , так и его химической переработки.

Существует три пути уменьшения выбросов диоксида углерода в атмосферу:

- переход от углеродных видов топлива к безуглеродным;
- химическое, биохимическое или физическое улавливание и хранение диоксида углерода;
- получение ценных химических соединений из CO_2 .

Диоксид углерода может служить дешевым, безопасным и возобновляемым источником углерода для получения органических соединений. Использование CO_2 в качестве реагента для синтеза химических соединений может благотворно отразиться на геоклиматических процессах и, в частности, открывает новые возможности для исследования и развития каталитических процессов. На данный момент использование CO_2 в качестве химического сырья ограничивается синтезом мочевины и ее производных, салициловой кислоты и карбонатов. Это связано с термодинамической стабильностью молекулы диоксида углерода и высокой эндотермичностью ее вовлечения в химические взаимодействия.

Одним из способов вовлечения CO_2 в химическое взаимодействие является гетерогенно-каталитическое гидрирование. Fe- и Co-содержащие катализаторы синтеза Фишера-Тропша активны в превращении диоксида углерода путем гидрирования в монооксид углерода, метан и углеводороды: легкие и C_{5+} . Представляет интерес получение углеводородов C_{2+} напрямую из диоксида углерода как способ вовлечения CO_2 в химическое взаимодействие и одновременно возможность получить компоненты синтетического топлива. Для приготовления катализаторов наиболее широко применяются оксидные носители, синтетические углеродные материалы (Сибунит и углеродные нанотрубки) изучены мало. Их

применение может позволить получить активные и селективные катализаторы для получения углеводородов гетерогенно-каталитическим гидрированием диоксида углерода.

Диоксид углерода в сверхкритическом состоянии (ск-СО₂) давно используется в качестве экологически чистого, возобновляемого, легко рециклизуемого экстрагента-растворителя в получении масел, душистых веществ, биологически активных веществ из растительного сырья, декофеинизации зерен кофе, аналитической и препаративной хроматографии. Поэтому весьма актуально развивать теорию и практику химической фиксации СО₂ в сверхкритическом состоянии.

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

Цели и задачи:

- оценка влияния реакционных параметров гидрирования СО₂ на активность и селективность Fe-, Co- и Ni-содержащих катализаторов, нанесенных на углеродные носители: Сибунит и нанотрубки;
- установление зависимости распределения продуктов реакции от промотирования Fe-содержащих катализаторов на Сибуните калием, медью, кадмием и хромом;
- определение активных фаз Fe-содержащих катализаторов на Сибуните в процессе гидрирования СО₂.

Научная новизна работы и ее практическая ценность.

Впервые проведено комплексное исследование процесса гидрирования диоксида углерода на промотированных Fe-содержащих катализаторах на Сибуните. Выявлены закономерности протекания процесса при атмосферном и повышенном давлении. Показано, что переход от атмосферного давления к давлению 85 атм при температуре 300-400 °С приводит к росту селективности образования углеводородов С₁-С₁₂ до 80 % в гидрировании СО₂ на катализаторах FeK/C и FeKCu/C.

Впервые сопоставлены экспериментальные и расчетные данные плотностей реагентов с каталитическими данными гетерогенно-каталитического гидрирования CO_2 в газовой фазе и сверхкритических условиях.

Показано, что промотирование Fe-содержащего катализатора хромом и кадмием приводит к селективному протеканию реакции водяного газа. На Fe-Cr катализаторе CO_2 восстанавливается до CO с селективностью 100 % в диапазоне давлений 1-85 атм и температур 300-500 °С. Промотирование кадмием имеет схожий эффект при температурах реакции до 300 °С. В восстановительных условиях при температуре 350 °С на катализаторе FeCd/C происходит восстановление кадмия и его сублимация из зоны реакции. Операционные параметры такого катализатора не отличаются от Fe/C.

Впервые показано методом магнитометрии, что достаточным условием получения углеводородов $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ в процессе гидрирования диоксида углерода на Fe-содержащих катализаторах является образование в среде CO активной фазы - карбида Хегга $\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$.

На примере Co-, Ni- и Fe-содержащих катализаторов на углеродных нанотрубках показано, что направление реакции гидрирования диоксида углерода зависит от металла. На катализаторах Co/УНТ и Ni/УНТ CO_2 превращается в метан с селективностью 100 %, а на Fe/УНТ можно получить углеводороды с селективностью до 93 %.

Сравнительное гидрирование CO и CO_2 на катализаторе FeK/C показало, что распределение продуктов реакции зависит от состава исходной смеси реагентов. Приготовленный катализатор активнее и селективнее в получении углеводородов из синтез-газа по сравнению с гидрированием CO_2 . Однако возможность получения углеводородов из CO_2 в одну стадию, минуя получение CO, более привлекательна.

Положения, выносимые на защиту:

1. Селективность каталитического превращения CO_2 зависит от фазового состояния реакционной смеси.

2. Для селективного гидрирования CO_2 в углеводороды C_{2+} на Fe-содержащих катализаторах достаточно формирования активной фазы карбида Хегга $\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$, образующейся путем карбидизации магнетита углеводородами или CO в интервале реакционных температур 300-400 °С.

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

Структура и объем работы

Диссертация включает разделы: введение, литературный обзор, экспериментальная часть, обсуждение результатов, основные результаты и выводы, приложение, список сокращений и условных обозначений, список литературы. Список литературы содержит ссылки на 131 литературный источник. Текст диссертации изложен на 128 страницах, содержит 60 рисунков и 18 таблиц.

Личный вклад автора. Автор лично провела поиск и анализ научно-технической литературы по теме диссертации по доступным информационным ресурсам SciFinder, Elsevier, ScienceDirect. Полностью осуществила работы по синтезу исследованных катализаторов, тестированию каталитической активности в непрерывном режиме на собранной установке гидрирования при повышенных до 85 атм давлениях. Отработала методическую часть и провела оригинальные эксперименты по мониторингу плотностей реакционной среды. Соискатель лично обрабатывала полученные каталитические и аналитические данные и принимала участие в их обсуждении, а также результатов физико-химического изучения катализаторов. Автор представляла результаты исследований на конференциях и принимала активное участие в написании статей.

Степень достоверности и апробация работы

Все экспериментальные данные получены на современном оборудовании, позволяющем получить надежные и достоверные результаты. Анализ продуктов реакции проводился с помощью газовой хроматографии (хроматографы «Хроматэк-Кристалл 5000.2», ЛХМ-80, хромато-масс-спектрометр Thermo Focus GC-DSQ II).

Результаты работы были представлены на конференциях: XXXVI Всероссийский симпозиум молодых ученых по химической кинетике (8 – 21 марта 2019 года, Москва), VIII Молодежная конференция ИОХ РАН (22 – 23 мая 2019 года,

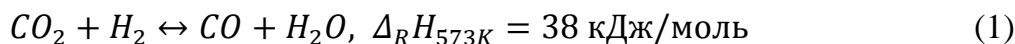
Москва); X Научно-практическая конференция (с международным участием) «Сверхкритические флюиды: фундаментальные основы, технологии, инновации» (30 сентября – 6 октября 2019 года, Ростов-на-Дону).

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

Глава 1. Литературный обзор

1.1 Реакция водяного газа

Реакция водяного газа (1) протекает почти во всех процессах, в которых участвуют водород и диоксид углерода:



С практической точки зрения реакция интересна как способ получения CO для дальнейшего превращения, так как она является первой стадией гидрирования диоксида углерода в метанол и углеводороды. Разделение процесса синтеза на две стадии может облегчить активацию термодинамически устойчивой молекулы CO₂.

1.1.1 Термодинамика реакции

Обратная реакция водяного газа эндотермическая, поэтому для получения монооксида углерода благоприятно повышение температуры (рисунок 1).

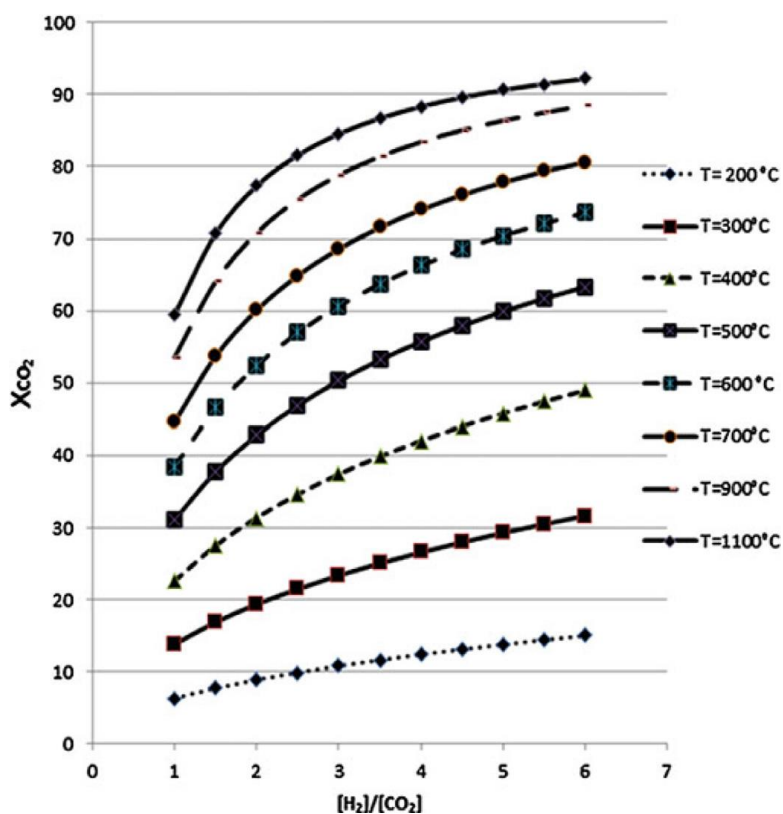
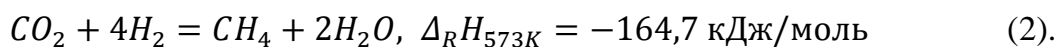


Рисунок 1 – Зависимость конверсии CO₂ при достижении термодинамического равновесия от соотношения H₂/CO₂ в исходной смеси при разных температурах [2]

Основной побочным процессом является реакция Сабатье (2), также протекающая в системе при сравнительно невысоких исследуемых температурах (до 600 °С):



1.1.2 Катализаторы

Медьсодержащие катализаторы. В работе [3] изучено гидрирование диоксида углерода в монооксид при 500 и 600 °С на биметаллическом катализаторе Ni-Cu/ γ -Al₂O₃ с разным содержанием меди и никеля. При исследуемых температурах основными продуктами были СО и СН₄, образование метанола не происходило. Повышение доли меди в системе было благоприятно для протекания обратной реакции водяного газа - селективность по СО возрастала. При повышении содержания никеля возрастала доля метана в продуктах (протекала реакция Сабатье).

Медно-цинковые катализаторы синтеза метанола также активны в реакции водяного газа. При температуре 240 °С наиболее активным оказался катализатор Cu-Zn/Al₂O₃ с соотношением Cu/Zn больше 3. Авторами было показано, что активность катализатора напрямую зависит от площади поверхности меди [4].

Влияние промотирования калием было исследовано на примере промотированного и непромотированного катализаторов Cu/SiO₂ и Cu-K/SiO₂ [5]. Добавление даже небольших количеств промотора сразу приводило к увеличению активности катализатора. Авторы связывают это с образованием новых активных центров Cu-K, на которых происходит разложение интермедиатов COOH. Максимальная конверсия CO₂ (12,8 %) наблюдалась при 600 °С при добавлении калия в количестве 1,9 % масс. Конверсия на непромотированном катализаторе в тех же условиях составляла 5,3 %. Дальнейшее повышение содержание калия привело к падению активности.

У катализаторов на основе меди есть существенный недостаток – термическая нестабильность. При высоких температурах, которые благоприятны для реакции, частицы меди спекаются, если к катализатору не добавляются компоненты для термической стабилизации системы.

Одним из стабилизаторов может выступать железо [6]. Добавление небольшого количества железа (0,3 % масс.) к катализатору 10%Cu/SiO₂ привело к увеличению активности и стабильности катализатора при высокой температуре. Модифицированный железом катализатор, восстановленный и прокаленный при 600 °С, обладал большей площадью поверхности меди по сравнению с немодифицированным образцом. Катализатор CuFe/SiO₂ стабильно работал в течение 120 часов при 600 °С и величине конверсии 14-16 % (в зависимости от массового содержания железа), в то время как Cu/SiO₂ быстро терял активность в таких же условиях. Быстрая дезактивация связана с уменьшением поверхности меди из-за спекания и ее окисления. Частицы железа, окружающие медь, предотвращают спекание и окисление, что улучшает активность биметаллического катализатора.

Железосодержащие катализаторы. Катализаторы на основе железа также активны в реакции водяного газа [7, 8]. На системах Fe/γ-Al₂O₃ и Fe-K/γ-Al₂O₃ при температурах 450 °С - 470 °С и давлении 1 атм восстановление диоксида углерода в монооксид происходит с селективностью до 99 %. Промотирование калием привело к трехкратному увеличению скорости реакции, но также и скорость дезактивации возросла вдвое [7]. Добавление к катализатору Fe/Al₂O₃ кобальта и никеля привело к росту активности катализатора. Самого высокого выхода СО (48 %) удалось достичь на системе Co-Fe/Al₂O₃ при 1 атм и 650 °С. Катализатор стабильно работал до 40 часов. Внесение кобальта облегчало восстановление железа и приводило к образованию смешанного оксида, неактивного в реакции Сабатье [8]. Внесение в систему Fe/Al₂O₃ меди приводило к увеличению активности и селективности по СО и к повышению устойчивости к спеканию [9]. Добавление третьего металла Cs позволило получить активный катализатор Cs-Cu-Fe/Al₂O₃, (конверсия СО₂ до 70 %), селективный по монооксиду углерода и стабильно работающий в течение длительного времени. Роль цезия состояла, предположительно, в облегчении переноса электронов с железа на молекулы реагентов и облегчении адсорбции диоксида углерода на поверхности [9].

В работе [10] реакцию проводили при 600 °С на наночастицах оксида железа, конверсия СО₂ составила 31 %, а катализатор стабильно работал в течение 1100 часов. По результатам проникающей электронной микроскопии (ПЭМ) не было обнаружено спекания частиц после каталитических исследований. По данным РФА на поверхности

катализатора до реакции было определено металлическое Fe. В ходе реакции происходило образование фазы Fe₃C и оксида железа, образовавшихся в результате миграции O и C с поверхности катализатора.

В реакции водяного газа активны и катализаторы, содержащие хром [11]. Fe₂O₃/Cr₂O₃ и ZnO/Cr₂O₃, приготовленные методом соосаждения, активно работали при 600 °С. Конверсия диоксида углерода на катализаторе Fe₂O₃/Cr₂O₃ за 75 часов работы упала на 3,7 %, что предположительно было связано с восстановлением Fe₂O₃ в металлическое железо и зауглероживанием поверхности. Предложенный авторами катализатор ZnO/Cr₂O₃ стабильно работал в условиях реакции и не проявил признаков дезактивации.

Катализаторы на оксиде церия. В реакции водяного газа активны металлические катализаторы на оксиде церия [12-14]. В работе [12] рассмотрено превращение CO₂ в CO на ряде катализаторов Me/CeO₂ (где Me = Fe, Cu, Ni, Co, Mn). Наиболее активным оказался Ni/CeO₂ (рис.2), но при этом наименее селективным по CO (максимальная селективность 28 % при температуре 320 °С).

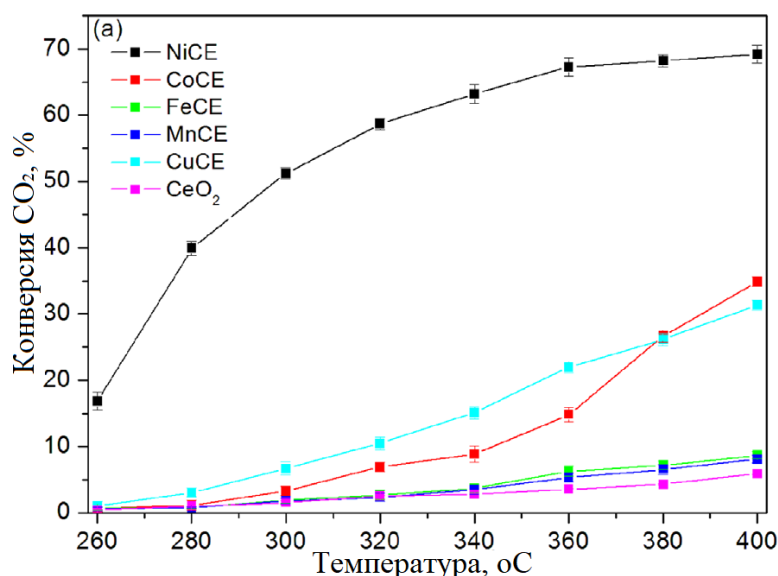


Рисунок 2 – Зависимость конверсии CO₂ от температуры на Ni/CeO₂, Co/CeO₂, Fe/CeO₂, Mn/CeO₂, Cu/CeO₂ и CeO₂ [12].

Селективность никелевого катализатора зависит от размера частиц металла на поверхности. В работе [14] изучено гидрирование CO₂ на Ni-CeO₂ с разным содержанием никеля. Катализатор, содержащий 2 % никеля по массе, активно, селективно и стабильно работал при 600 °С. Авторами показано, что данный эффект

достигается из-за сильной дисперсности частиц никеля и наличия вакантных атомов кислорода в оксиде церия. На крупных частицах никеля преимущественно идет реакция метанирования.

Недостатком катализаторов на оксиде церия можно назвать их дезактивацию в присутствии частиц углерода на поверхности [15]. Даже небольшая степень зауглероживания оксида на Pt-CeO₂ приводила к стойкой дезактивации катализатора, при этом спекания частиц металла не наблюдалось. Судя по всему, часть оксида церия, участвующая в реакции, невелика и находится на границе оксид/металл.

Смешанные оксиды. Катализаторы на основе ZnO используются в первой стадии процесса CAMERE для дальнейшего синтеза метанола [16]. Однако катализатор дезактивируется в процессе реакции из-за восстановления оксида цинка при высоких температурах. В работе [17] была исследована работа серии катализаторов ZnO/Al₂O₃ с соотношением Zn/Al = 4. Крупные частицы оксида цинка оказались более устойчивы к воздействию высокой температуры. При 600 °C на поверхности образуется шпинель ZnAl₂O₄ и катализатор работает стабильно с селективностью по CO около 100 % и конверсией CO₂, близкой к значению при достижении термодинамического равновесия.

Высокую активность в реакции водяного газа показал катализатор In₂O₃/CeO₂ [18]. Добавление оксида церия к оксиду индия позволило добиться синергетического эффекта, приведя к увеличению общей площади поверхности и уменьшению частиц In₂O₃. При добавлении CeO₂ увеличивалось количество вакантных атомов кислорода, что увеличивало адсорбцию атомов водорода и углеродных частиц.

Твердые растворы Zn_xZr_{1-x}O_{2-y} и Ni_xCe_{0,75}Zr_{0,25-x}O₂ эффективны в обратной реакции водяного газа и стабильно работают при высоких температурах. Данный эффект связывают с включением атомов металла (Ni или Zn) в кристаллическую решетку оксида циркония [19-20].

Благородные металлы. Катализаторы на основе благородных металлов Rh, Pt, Ru обычно обладают высокой активностью в диссоциации водорода и устойчивы к окислению. В работе [21] изучена обратная реакция водяного газа на катализаторе Pt/TiO₂. Диоксид углерода легко адсорбировался на активных центрах, образовавшихся

при взаимодействии металла с оксидным носителем. Однако из-за прочной адсорбции атомов углерода на поверхности в системе также протекало образование метана.

Одним из способов увеличить селективность по СО является внесение в катализатор второго металла для изменения электронных свойств поверхности. Так добавление никеля в PdNi/CeO₂ увеличило активность катализатора, однако привело к увеличению доли метана в продуктах [22]. Более селективен оказался PtCo/γ-Al₂O₃, что связывают с более легким восстановлением кобальта до Co⁰ в металлической паре. Для повышения активности платинового катализатора на оксидных носителях (SiO₂, Al₂O₃) и цеолитах добавляют и вторую восстанавливаемую фазу: MoO_x или Fe₂O₃ [23, 24].

1.1.3 Механизм реакции

Предложено два механизма протекания реакции водяного газа: окислительно-восстановительный и ассоциативный (таблица 1) [2].

Таблица 1 – Окислительно-восстановительный и ассоциативный механизм реакции водяного газа

Окислительно-восстановительный механизм	Ассоциативный механизм
$H_2 + 2 * = H^* + H^*$	$H_2 + 2 * = H^* + H^*$
$CO_2 + * = CO_2^*$	$CO_2 + * = CO_2^*$
$CO_2^* + * = CO^* + O^*$	$CO_2^* + H^* = HCOO^*(COOH^*) + *$
$H^* + O^* = OH^* + *$	$HCOO^*(COOH^*) + * = HCO^*(CON^*) + O^*$
$H^* + OH^* = H_2O^* + *$	$HCO^*(CON^*) + * = CO^* + H^*$
$OH^* + OH^* = H_2O^* + O^*$	$COOH^* + * = CO^* + OH^*$
$H_2O^* = H_2O + *$	$H^* + OH^* = H_2O^* + *$
$CO^* = CO + *$	$H_2O^* = H_2O + *$
	$CO^* = CO + *$

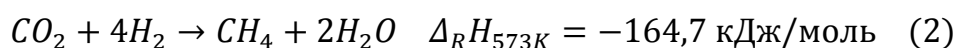
Протекание реакции по окислительно-восстановительному механизму было показано в работах [25, 26]. Механизм гидрирования CO₂ изучали на катализаторе Cu/ZnO с помощью ИК-спектроскопии [25]. Диоксид углерода при попадании на поверхность окислял Cu до Cu₂O. При дальнейшей обработке водородом кислород на поверхности превращался в воду, а частицы Cu⁺ восстанавливались до металлической

меди. Те же процессы наблюдали исследователи в работе [26]. Те же циклы окисления и восстановления меди наблюдали на промышленном катализаторе получения метанола Cu/ZnO/Al₂O₃ при подаче смеси H₂/CO₂.

Ассоциативный механизм реакции водяного газа обязательно включает стадию образования промежуточных частиц: карбонатов, формиатов карбониллов и т.д. Существование промежуточных частиц на поверхности металлов было доказано для платиновых катализаторов [27]. На модельном катализаторе Pt/Al₂O₃, представлявшем собой тонкую пленку, в реакции оказались активны как частицы металла, так и носитель [27]. Реакция водяного газа протекала на кислородных дефектах носителя на границе раздела фаз Pt/Al₂O₃. Диоксид углерода адсорбировался на кислородной вакансии оксида алюминия около металлического центра, а затем реагировал с водородом с образованием СО. На частицах платины происходило образование промежуточных соединений.

1.2 Прямое метанирование CO₂ (реакция Сабатье)

Одним из направлений гидрирования CO₂ является получение метана по реакции Сабатье:



Впервые реакция была описана французским химиком Полем Сабатье в 1902 году. Эта реакция легла в основу одного из способов накопления и сохранения энергии из возобновляемых источников – технологии «power-to-gas» (PTG). CO₂ реагирует с водородом, полученным электролизом воды с помощью ветровой или солнечной энергии, с образованием метана по реакции Сабатье. В период с 2009 по 2013 год в Германии было реализовано пять пилотных проектов по технологии PTG мощностью от 25 до 6300 кВт [28]. Также метанирование диоксида углерода можно применять для получения синтез-газа и производства сжатого природного газа.

1.2.1 Термодинамика метанирования CO₂

Реакция Сабатье сильно экзотермична, по принципу Ле-Шателье, чтобы сдвинуть равновесие в сторону продуктов, необходимо проводить процесс при невысоких температурах и высоких давлениях (рис. 3).

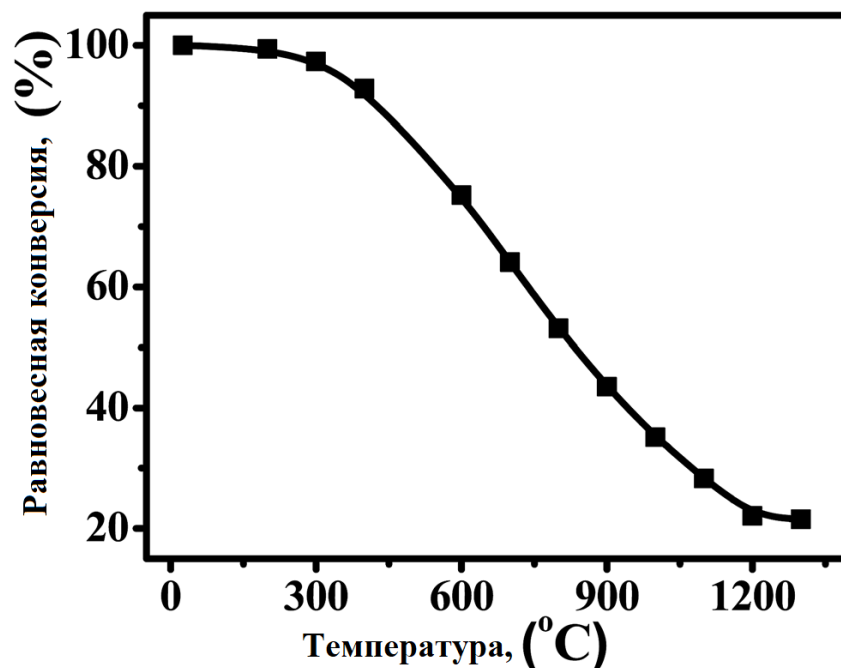


Рисунок 3 – Равновесные конверсии CO₂ в реакции метанирования [29]

В диапазоне температур 25 – 400 °С равновесная конверсия диоксида углерода достигает высоких значений [29], что благоприятно с точки зрения энергетических затрат на процесс метанирования. Однако восстановление полностью окисленного углерода в молекуле CO₂ в метан – восьмиэлектронный процесс с серьезными кинетическими ограничениями, для протекания которого требуются активные и селективные катализаторы [30].

1.2.2 Катализаторы метанирования CO₂

В процессе метанирования активны катализаторы на основе металлов: Ni, Co, Rh, Ru и Pd на оксидных носителях. Активность катализаторов убывает в ряду: Ru > Rh > Ni > Co > Pt > Pd. Никель и кобальт чаще используются в гидрировании CO₂ из-за сравнительно низкой стоимости. Наиболее популярны катализаторы на основе никеля – они высокоактивны и позволяют достигать высокой селективности по метану [31]. Широко изучены различные носители (Al₂O₃, SiO₂, TiO₂, ZrO₂, CeO₂), так как природа носителя играет важную роль во взаимодействии металл/оксид и во многом определяет каталитическую активность системы.

На серии катализаторов Ni/SiO₂-RHA на аморфном оксиде кремния, выделенном из рисовой шелухи, с содержанием никеля 0,86–19,2 вес. % было исследовано метанирование при соотношении H₂ : CO₂ = 4:1 и температурах 400 – 600 °С [32]. Выход метана увеличивался с ростом содержания никеля в катализаторе, максимальное

значение наблюдалось при температуре 500 °С и конверсии CO₂ 35 %. При дальнейшем увеличении температуры селективность по метану падала, а катализатор дезактивировался.

Комплексный носитель из аморфного оксида кремния и оксида алюминия был использован в катализаторе Ni/RNA-Al₂O₃ [33]. Выход метана и конверсия CO₂ зависели от температуры прокаливания и восстановления катализатора. При увеличении доли оксида алюминия активность катализатора снижалась, что привело к идее о разных активных центрах, задействованных в реакции. На поверхности катализатора наблюдалось сильное взаимодействие металл/оксид и происходило образование NiO и NiAl₂O₄. Максимальный выход метана составил 58 % при температуре 500 °С при селективности около 90 %. Каталитическая активность Ni/RNA-Al₂O₃ оказалась выше, чем Ni/SiO₂-Al₂O₃, благодаря лучшей дисперсии металла на поверхности катализатора и более высокой скорости химической реакции.

Никелевый катализатор с развитой поверхностью и мелкодисперсными активными частицами металла Ni/MCM-41 был исследован в работе [34]. Высокая селективность по метану (96 %) и выход (91.4 г·кг⁻¹·ч⁻¹) были достигнуты на катализаторе с содержанием никеля 3% масс. при объемной скорости 5760 кг⁻¹ ч⁻¹. Полученные результаты оказались лучше, чем на Ni/SiO₂ и Ru/SiO₂. Высокую селективность и выход метана 633 г·кг⁻¹·ч⁻¹ удавалось поддерживать при высокой температуре 400 °С. Чтобы получить активный и селективный катализатор, восстановление проводили при 700 °С, большинство частиц никеля при этом были восстановлены до мелкодисперсных Ni⁰.

Оксид циркония интересен в качестве носителя благодаря своим кислотно-основным свойствам и способности адсорбировать CO₂. Ni/ZrO₂, приготовленный из аморфного сплава Ni-Zr, характеризовался селективностью по метану практически 100 % при температуре 200 °С и содержании никеля 50-60 % в аморфном прекурсор [35]. С ростом содержания никеля возрастает доля тетрагонального ZrO₂ (*t*-ZrO₂), что влияет на активность катализатора в метанировании. Наночастицы Ni на *t*-ZrO₂ при 300 °С характеризуются большим значением числа оборотов (5,43 с⁻¹) и лучше адсорбируют CO₂, чем наночастицы Ni на *m*-ZrO₂ (моноклинном ZrO₂) - 0,76 с⁻¹.

Катализатор $\text{Ni/Ce}_{0,72}\text{Zr}_{0,28}\text{O}_2$ с 10 % масс. никеля показал замечательную активность и стабильность работы в течение 150 часов при конверсии $\text{CO}_2 = 75,9\%$ и селективности по $\text{CH}_4 = 99,1\%$ [36]. Причина столь впечатляющих результатов – в высоком содержании кислородных вакансий на поверхности и возможности увеличить дисперсность никеля.

Катализатор Ni/CeO_2 был приготовлен и изучен различными физико-химическими методами в работе [37]. Катализатор проявил высокую активность в метанировании. Кислородные вакансии на поверхности участвовали в активации CO_2 на поверхности и образовании интермедиата CO . Однако одна из основных проблем катализаторов на основе никеля была дезактивация при низких температурах из-за взаимодействия частиц никеля и CO с образованием летучих карбониллов никеля.

Широкий спектр катализаторов метанирования был рассмотрен в [38]. Авторы приготовили и изучили Ni , Rh и Pd , нанесенные на оксиды Al_2O_3 , CeO_2 , SiO_2 и МСМ-41. Наибольшей конверсии диоксида углерода удалось достичь на $\text{Rh/Al}_2\text{O}_3$ и Rh/CeO_2 . Механизм реакции на двух системах при этом был разный. На родиевом катализаторе на оксиде алюминия с помощью ИК-спектроскопии были отмечены адсорбированные частицы CO , наличие которых свидетельствует о диссоциации CO_2 на поверхности. На Rh/CeO_2 интермедиатами на поверхности были формильные частицы и карбонаты, образующиеся на кислородных вакансиях носителя. Сильная адсорбция CO на поверхности благоприятна для образования метана с высокой селективностью, тогда как слабая приводит к интенсификации протекания обратной реакции водяного газа.

Катализатор Ru/TiO_2 с наночастицами рутения размером 2,5 нм, синтезированный «сухим» методом, оказался активен при низких температурах [39]. При температуре 160 °С на данной системе был достигнут 100 % выход, что значительно выше показателя для катализатора, приготовленного методом влажной пропитки. Ru/TiO_2 стабильно работал в течение недели, а исследование отработанного образца методом ПЭМ показало отсутствие укрупнения частиц металла на поверхности.

На активность и селективность катализатора влияет не только природа носителя, но и размер частиц металла. Авторы [40] изучили серию катализаторов Ni/SiO_2 с

различным содержанием никеля (от 0,5 до 10 % масс.). Размер частиц был пропорционален содержанию металла: мелкие кластеры при малом содержании никеля и большие при больших. На малых частицах никеля в основном происходило образование CO, а на крупных шел процесс метанирования. Та же закономерность наблюдалась на катализаторе Ru/Al₂O₃ [41]. И благородные, и неблагородные металлы при малом размере частиц были активны в обратной реакции водяного газа, а при крупном – в метанировании.

Чтобы повысить основность катализатора и увеличить селективность по метану были исследовано добавление промоторов. Добавление вольфрама усиливало связь Ni-Mg и улучшало каталитические характеристики (активность, селективность и стабильность) смешанного оксидного катализатора NiMgO_x [42]. Внесение W увеличивало количество основных активных центров на поверхности и промотировало образование на поверхности частиц m-HCOO*, вероятного интермедиата в образовании метана.

Дальнейшее развитие катализаторов метанирования связывают с использованием комплексных мультиоксидных металлических катализаторов на металлоорганических каркасных структурах, гидротальките или перовските [43]. Оксиды металлов обычно обладают невысокой площадью поверхности и пористостью, тем самым ограничивая контакт реагентов на активных центрах.

Металл-органические каркасы характеризуются высокой площадью по БЭТ, возможностью получить желаемый объем пор и свойства поверхности. Никелевый катализатор на MOF-5 с площадью поверхности 2961 м²/г и содержанием никеля 10 % оказался более активен, чем Ni/SiO₂ и работал гораздо стабильнее в течение 100 часов [44]. Кобальтовые катализаторы на ZIF-67 оказались активнее и стабильнее Co/Al₂O₃ [45]. Недостатком металл-органических каркасов является их термическая нестабильность при высоких температурах.

Новым направлением в метанировании диоксида углерода является объединение процессов улавливания CO₂ и его гидрирования в метан. Авторы [46] исследовали гидрирование диоксида углерода на бифункциональном катализаторе 5%Ru10%CaO/Al₂O₃, позволявшем сначала уловить CO₂ из источника, а затем превратить его в метан. Процесс проводили при температуре 320 °C, при этом в

реакторе шло превращение уже нагретых выхлопных газов, что позволило экономить энергию, затрачивающуюся на процесс.

1.2.3 Механизм реакции и дезактивация катализаторов

Механизм метанирования CO_2 зависит от выбранного катализатора, на путь процесса влияет активный металл и его взаимодействие с носителем. Рассматривают два возможных пути протекания процесса: через стадию образования CO и через формильный интермедиат. Обычно высокая селективность по метану наблюдается при сильном связывании интермедиата с поверхностью.

На металлических системах на оксиде церия носитель участвует в образовании метана – задействуются кислородные вакансии CeO_2 [47]. С помощью ИК-спектроскопии на поверхности были определены частицы Ce^{3+} , гидроксильные группы и кислородные вакансии. На $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ до $250\text{ }^\circ\text{C}$ на поверхности наблюдались хемосорбированные частицы CO^* , в этом же диапазоне температур происходило образование метана. Ключевую роль в образовании интермедиата играли кислородные вакансии на поверхности.

Сравнение механизма гидрирования CO_2 на катализаторах $\text{Ce}_{0,95}\text{Ru}_{0,05}\text{O}_2$ и Ru/CeO_2 проводили с помощью расчетов методом функционала плотности и исследования методами ТПВ и ИК-спектроскопии [48]. На смешанном оксидном катализаторе интермедиатом в образовании метана является CO^* , а реакция протекает по схеме: $\text{CO}_2 \rightarrow \text{CO} \rightarrow \text{OCH}_2 \rightarrow \text{OCH}_3 \rightarrow \text{CH}_4$. На Ru/CeO_2 предполагаемый механизм иной: $\text{CO}_2 \rightarrow \text{CO} \rightarrow \text{HCOO}^- \rightarrow \text{C} \rightarrow \text{CH}_4$.

Методом функционала плотности также были определены наиболее вероятные пути протекания метанирования на поверхности никеля (111) [49, 50]. Наиболее выгодный энергетически путь протекания процесса: $\text{CO}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{O} \rightarrow \text{C} + \text{O} + 4\text{H} \rightarrow \text{CH}_2 + 2\text{H} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H} \rightarrow \text{CH}_4$ [49]. В работе [50] методом рентгенофазной фотоэлектронной спектроскопии было показано, что на Ni (111) реакция протекает через образование CO . Механизм метанирования с образованием CO в качестве интермедиата был предложен авторами и для катализатора $\text{Ni}/\text{цеолит}$.

На катализаторе Ni/ZrO_2 в процессе гидрирования CO_2 методом ИК-спектроскопии были определены поверхностные частицы и предложен механизм реакции через образование частиц H_3CO (рис. 4) [51].

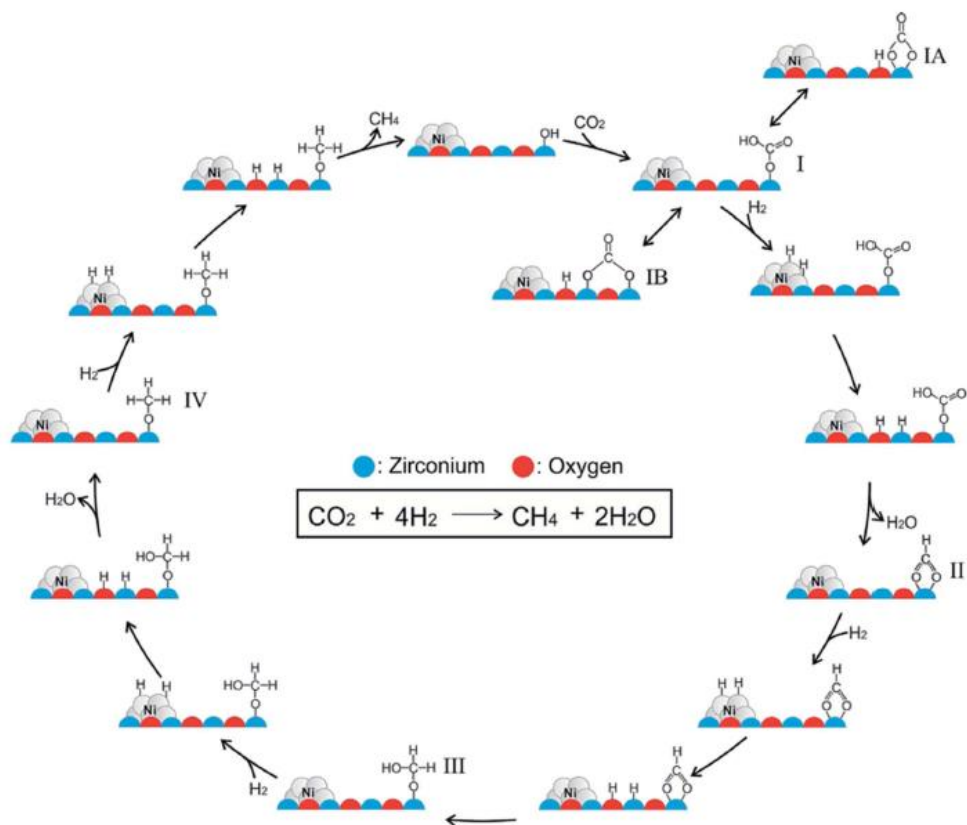


Рисунок 4 – механизм метанирования CO_2 на никелевых катализаторах на ZrO_2 [51]

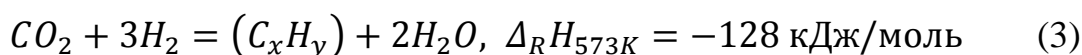
Адсорбированный CO_2 реагировал с поверхностными гидроксильными группами на ZrO_2 с образованием бикарбонатных частиц, которые впоследствии превращаются в карбонатные. На активных центрах никеля происходила диссоциация водорода, который далее в процессе спилловера попадал на оксид с образованием гидроксильных групп, адсорбированных на никеле частиц H , и формильных интермедиатов, которые в дальнейшем гидрировались в метан [51].

Существует два пути дезактивации катализаторов метанирования CO_2 : физический и химический. Химическая дезактивация происходит при образовании на поверхности шпинелей и приводит к сокращению количества активных центров. Образование в течение реакции неактивной фазы CoAl_2O_4 являлось основной причиной потери активности катализатором $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ [52]. Гипотеза была подтверждена избыточным добавлением воды в реактор, что привело к увеличению доли CoAl_2O_4 на поверхности и к одновременному ускорению дезактивации. Приготовленный для сравнения Co/ZrO_2 стабильно работал в течение 300 часов. Физическая дезактивация происходит в связи с зауглероживанием поверхности катализатора и спеканием частиц металла.

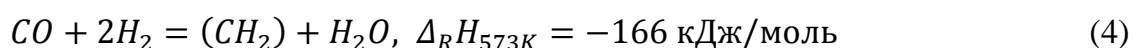
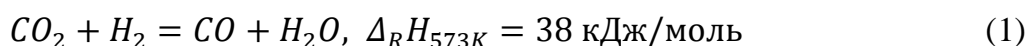
1.3 Каталитическое гидрирование CO₂ в углеводороды

Длинноцепочечные углеводороды являются высокоэнергетическими молекулами и могут быть использованы в качестве топлив и сырья для дальнейшего превращения. Превращение CO в углеводороды широко используется и известно во всем мире как процесс Фишера-Тропша. Замена CO в синтез-газе диоксидом углерода превращает процесс в более сложный с термодинамической точки зрения. В синтезе углеводородов из CO₂ приходится преодолевать инертность молекулы диоксида углерода и подавлять побочную реакцию метанирования. Несмотря на сложности, получение углеводородов гидрированием CO₂ интересно и как возможность получения компонентов топлив, и как способ вовлечения CO₂ в химическое взаимодействие.

Гидрирование CO₂ можно рассматривать как вариацию синтеза Фишера-Тропша, где диоксид углерода используется вместо монооксида:



Наиболее вероятен двухступенчатый механизм получения углеводородов из CO₂, в котором интермедиатом выступает монооксид углерода, образующийся по обратной реакции водяного газа [53]:



В результате синтеза образуется смесь алканов и алкенов нормального и изо-строения, количество которых подчиняется распределению Андерсона-Шульца-Флори.

1.3.1 Гидрирование диоксида углерода в углеводороды на железосодержащих катализаторах

В гидрировании CO₂ в углеводороды активны катализаторы, применяемые в синтезе Фишера-Тропша и активные в обратной реакции водяного газа. Были найдены и изучены катализаторы на основе Fe, Ni, Ru и Co на оксидных (SiO₂, TiO₂, γ -Al₂O₃) и углеродных носителях [54-55]. Наиболее часто используются железосодержащие катализаторы из-за сочетания высокой активности, невысокой стоимости, гибких

условий проведения процесса и оптимального соотношения получаемых продуктов [56]. Меняя методы приготовления катализатора, носители, промоторы и условия реакции, можно варьировать конверсию CO_2 и состав продуктов реакции.

Влияние промотирования. Для улучшения каталитических характеристик железосодержащих катализаторов применяется добавление небольших количеств другого металла (наиболее часто щелочных металлов первой группы). Это позволяет изменить электронные или структурные характеристики поверхности, что приводит к изменению активности и селективности системы.

Непромотированные железосодержащие катализаторы часто характеризуются высокой селективностью по метану и могут быстро дезактивироваться [1, 56]. Поэтому для улучшения стабильности и селективности по целевым продуктам используют промотирование различными металлами [57-60].

Известно, что промотирование щелочными металлами увеличивает конверсию CO_2 , подавляет образование метана и увеличивает селективность по олефинам [1, 57, 61]. В работе [62] изучено влияние щелочных металлов (Rb, Cs, K) в качестве промоторов на активность железосодержащих катализаторов. Влияние промоторов на фазовый состав и закоксовывание катализатора было изучено методами ТПВ, ТЭМ и Мёссбауэровской спектроскопии. В равных условиях катализаторы, промотированные Rb и Cs, показали наибольшую начальную конверсию CO_2 в жидкие углеводороды (до 25 %). При этом катализаторы достигали стационарного режима работы со сходными значениями конверсии и селективности после 170 часов работы. Лучшая стабильность работы наблюдалась на катализаторе с 1.5% содержанием Cs. Дезактивация катализаторов происходила из-за отложения кокса на поверхности, что было доказано исследованием отработанного катализатора методом ТПД. Образование кокса на поверхности, возможно, связано с активной адсорбцией CO на активных центрах, что ведет к затруднительной транспортировке водорода к поверхности.

В работе [63] показан эффект от промотирования K и La катализатора FeCu/TiO_2 . Эксперименты проводили при температуре 300 °C и давлении 11 атм. Конверсия CO_2 составляла около 20 %, фактор роста цепи около 0,5, а селективность по CO от 50 до 35 %. Оптимальное соотношение K/Fe в системе составило 0.1.

Промоторы увеличивали активность катализатора и селективность по углеводородам C_{5+} . По результатам ТПД и инфракрасной Фурье-спектроскопии диффузного отражения (DRIFTS) наличие калия значительно подавляло адсорбцию H_2 , что замедляло образование CH_4 . Лантан может промотировать умеренную адсорбцию частиц CO_2 , что приводит к повышенной селективности по C_5-C_7 . Использование K и La влияет на соотношение адсорбированных H - и C - частиц на поверхности и на соотношение продуктов реакции. Варьируя соотношение La и K в катализаторе, можно изменять количество частиц H и C на его поверхности, влияя таким образом на распределение продуктов (рисунок 5). Наибольшая селективность по метану наблюдалась на катализаторе с наибольшим количеством адсорбированного водорода ($FeCu/TiO_2$).

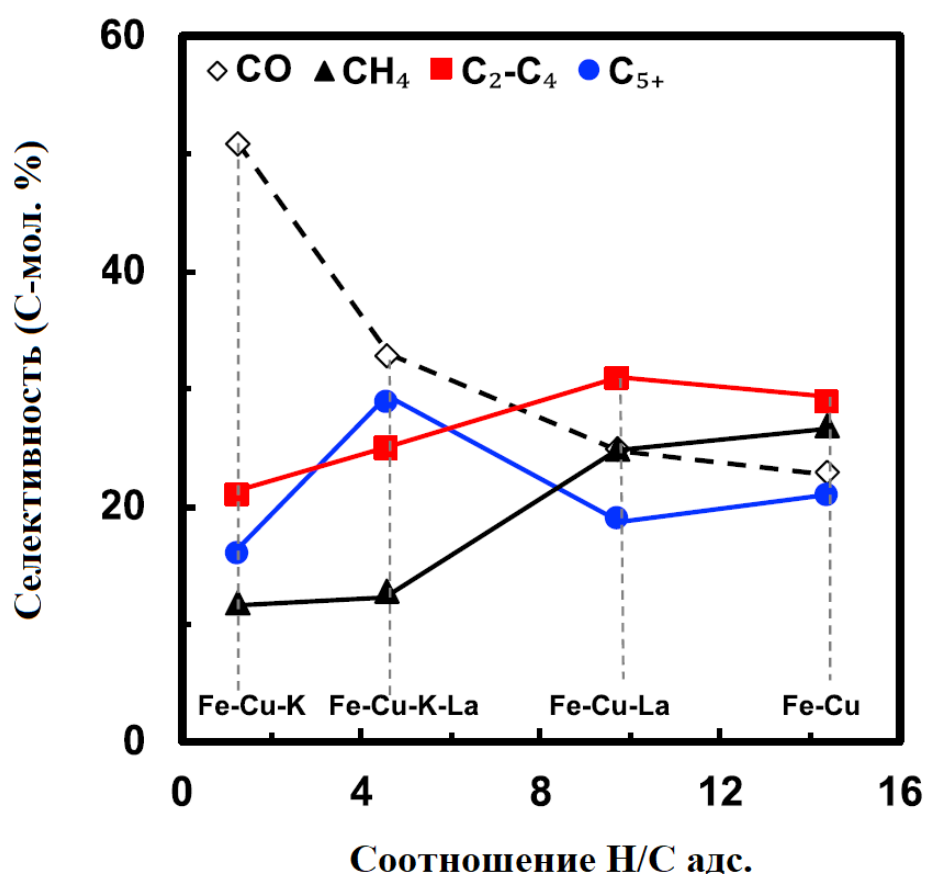


Рисунок 5 – Влияние соотношения адсорбированных частиц H/C на селективность по CH_4 , C_2-C_4 , C_{5+} и CO на катализаторах $Fe-Cu(0.1)-K(Y)-La(Z)/TiO_2$. Условия реакции: температура 573К, 1.1 МПа, объемная скорость подачи газа $3600 \text{ мл (ну)} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$ [63]

В работе [64] исследовано гидрирование CO_2 на Fe/ZrO_2 . Основными продуктами являлись CH_4 и легкие углеводороды (C_2-C_4). Промотирование

катализатора щелочными металлами (кроме Li) привело к уменьшению доли метана и легких углеводородов в продуктах и повышению доли олефинов и фракции C₅₊. Добавление Na, K и Cs увеличило конверсию углекислого газа. Наибольшей селективности по олефинам удалось достичь на катализаторе Fe-K/ZrO₂ с массовым содержанием промотора 0.5 – 1.0 %. Конверсия углекислого газа на системе 10%Fe/ZrO₂ составила 32 %. Реакцию проводили в условиях: давление 2 МПа, температура 613 К, состав сырья H₂/CO₂ = 3:1. Система достигала стационарного состояния через 10 часов работы. Увеличение содержания калия приводит к улучшению конверсии и селективности в углеводороды до определенного значения (5 % масс.), дальнейший рост содержания приводит к уменьшению активности катализатора. После восстановления при 400 °С основной фазой являлся магнетит. На основании результатов РФА авторы предполагают, что добавление K способствует образованию фазы χ -Fe₅C₂, с чем связано активное образование олефинов и углеводородов C₅₊.

Изменения в распределении продуктов могут быть связаны с изменением соотношения Н/С на поверхности катализатора. Внесение калия значительно уменьшало количество адсорбированного водорода и повышало количество частиц CO₂ на поверхности. Снижение доли водорода в свою очередь приводило к падению количества метана в продуктах, а рост количества адсорбированных частиц CO₂ – к увеличению доли олефинов и более тяжелых углеводородов в продуктах [63]. Калий является донором дополнительной электронной плотности для активных центров катализатора, которые выступают донором для π -связи в СО и СО₂, облегчая адсорбцию и диссоциацию молекулы. Промотирование калием приводит к усилению адсорбции и уменьшению адсорбции H₂, что может облегчать образование карбидов (ослабляется связь Fe-H, усиливается связь Fe-C) [57, 65]. Однако увеличение содержания калия приводит к обратному эффекту – промотор перекрывает часть активных центров и способствует закоксуыванию поверхности [66, 67].

Для улучшения селективности по олефинам используют промотирование натрием [68]. Эффект, который оказывает добавление натрия, связывают с изменением основности катализатора, что благоприятно сказывается на выходе олефинов. Авторами [68] было показано, что наибольшего значения отношения олефин/парафин

можно достичь на катализаторе FeNa (1.18), также как и максимального выхода фракций C₂-C₄ и C₅₊. Катализатор стабильно работал в течение 100 часов при 320 °С. На рисунке 6 приведено сравнительное распределение фракций углеводородов в продуктах.

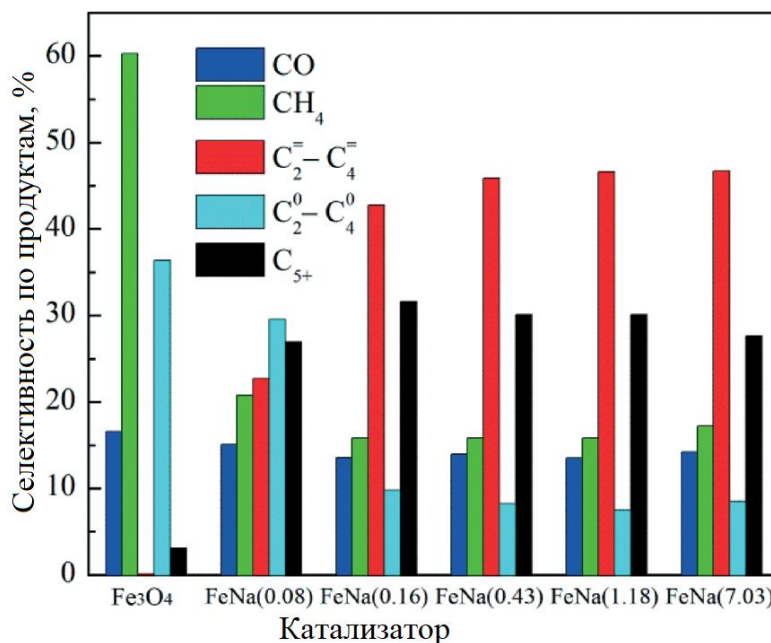


Рисунок 6 – Селективность по СО и углеводородам на катализаторах FeNa(x), условия реакции: соотношение H₂:CO₂ = 3, температура 320 °С, давление 3 МПа [68]

Для улучшения селективности по ароматическим соединениям и бензиновой фракции, богатой изопарафинами, применяли многофункциональный катализатор Na-Fe₃O₄ с цеолитом HZSM-5 [69]. Конверсия диоксида углерода составила 22 % при селективности по фракции C₅-C₁₁ почти 78 %. Реакцию проводили при соотношении H₂:CO₂ = 1, температуре 320 °С и давлении 3 бар. При этом селективность по нежелательному продукту метану составила всего 4 %. Исследование природы катализатора показало, что на оксидных центрах Fe₃O₄ сначала протекает обратная реакция водяного газа, затем на карбидных центрах образование олефинов, которые после олигомеризуются и циклизируются на кислотных центрах HZSM-5.

В качестве промотора часто используется медь. Авторы [70] исследовали гидрирование диоксида углерода на железно-медных системах, приготовленных из CuFeO₂. Катализатор сначала восстанавливали, а затем получали карбиды железа для создания активных центров для синтеза углеводородов. По сравнению с системой,

приготовленной из делафоссита, катализаторы на основе Fe_2O_3 и шпинели были менее активны и селективны (селективность по CO 60 и 40 % соответственно).

Медь может облегчать восстановление гематита Fe_2O_3 до магнетита Fe_3O_4 или металлического железа на поверхности, тем самым приводя к росту конверсии диоксида углерода без ухудшения селективности по углеводородам [71, 72]. Присутствие меди в железосодержащих катализаторах в количестве 1 % по массе понижало температуру восстановления гематита в магнетит с 400 до 365 °С, а температуру восстановления магнетита в железо с 545 до 500 °С [73]. В работе [74] показано, что внесение меди в систему значительно увеличивало количество образующегося карбида Хегга $\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$ при активации катализатора FeCu/C в синтез-газе.

Марганец выступает как структурный промотор и изменяет электронную плотность на активных железных центрах. Введение Mn в катализатор увеличивает соотношение олефин/парафин в продуктах, долю жидких углеводородов и подавляет образование метана. Предполагают, что марганец облегчает восстановление оксидов железа, образование карбидов, распределение активных центров и повышает основность поверхности катализатора [75]. Избыток Mn приводит к обратному эффекту: доля углеводородов в продуктах уменьшается, так как активные центры железа блокируются излишним количеством промотора [56].

Увеличить конверсию CO_2 и селективность по углеводородам можно также добавлением в катализатор оксида церия [76, 77]. Активные центры железа и церия позволяют создать бифункциональный катализатор, что приводит к росту общей активности системы и селективности по легким олефинам. Добавление Ce к катализатору $\text{Fe-K-Mn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ увеличило конверсию CO_2 на 22 %, а селективность по олефинам на 5 % [76]. Улучшение каталитических характеристик связывают с наличием разных активных центров на поверхности: на церии протекает обратная реакция водяного газа, а на железных центрах – образование углеводородов.

Хром также может выступать промотором железосодержащих катализаторов гидрирования CO_2 [78]. Непромотированные и промотированные хромом системы легче подвергаются окислению, а содержащие Mn и Mo – образованию карбидов, на которых происходит синтез углеводородов. Образование на поверхности фазы Fe_3O_4

неблагоприятно для синтеза углеводородов и приводит к увеличению селективности по CO.

Носители. Носитель способен влиять на активность и характеристики работы железосодержащего катализатора. Основная роль носителя – стабилизационная, предотвращение спекания активных частиц. Наиболее часто используются оксидные носители Al_2O_3 , TiO_2 и SiO_2 . Оксид алюминия эффективен и часто используется в приготовлении катализаторов для гидрирования диоксида углерода, так как образует прочные связи с металлом на поверхности, что препятствует спеканию частиц железа.

Среди изученных носителей для железосодержащих катализаторов (SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , УНТ, мезопористый углеродный носитель) селективность и выход легких алкенов были выше на катализаторе на оксиде циркония. Селективность по CO была выше всего на катализаторе на SiO_2 (92 %), именно на этом катализаторе РФА анализ показал наличие фазы Fe_3O_4 , тогда как на всех остальных - $\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$ [64].

В работе [79] изучено влияние типа цеолита на активность катализаторов Fe-Zn-M/Цеолит, где M=Zr, Al, La, Mn, Cr. Лучший промотирующий эффект в синтезе изоалканов показал Zr. Кислотность используемого цеолита влияла как на активность катализатора, так и на распределение углеводородных продуктов. Наиболее эффективен оказался цеолит HY, обладающий средними и сильными кислотными центрами.

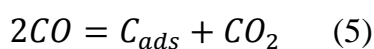
Сравнительный анализ гидрирования CO и CO₂. Несмотря на то, что гидрирование CO₂ считают модификацией синтеза Фишера-Тропша, процессы протекают на одном катализаторе и в схожих условиях, существуют принципиальные различия в этих процессах. В работе [80] проведено сравнительное исследование гидрирования CO и CO₂ на железных и кобальтовых катализаторах при температуре 220 °C и избыточном давлении 20-30 бар (объемная скорость подачи газа 6000 мл (ну)·г⁻¹·ч⁻¹). На катализаторе 100Fe/10Zn/1Cu, промотированном калием, скорость гидрирования CO₂ немного ниже, чем CO, однако среди продуктов преобладают углеводороды (конверсия CO₂ около 9 %, селективность в CO – 20 %). Распределение продуктов для CO и CO₂ различно. Гидрирование диоксида углерода характеризовалось меньшим фактором роста цепи, более высоким содержанием метана

и фракции легких углеводородов, а также меньшей долей олефинов в продуктах реакции.

При гидрировании монооксида углерода фактор роста цепи для C_3-C_{10} $\alpha=0,71$ с небольшим отклонением от линейности для метана и этана, что характерно для промотированных железных систем [80, 81]. При переходе к диоксиду углерода фактор роста цепи снижается до 0,65, доля легких углеводородов возрастает [80, 82]. Если в катализаторе отсутствует калий, переход с CO на CO₂ в реакционной смеси приводит к более радикальному снижению фактора роста цепи [71]. На Fe-Mn катализаторе в гидрировании CO $\alpha = 0,62$, а CO₂ – 0,29.

Разница в распределении продуктов зависит от разной силы адсорбции молекул CO и CO₂, что влияет на соотношение частиц H/C на поверхности катализатора. CO адсорбируется сильнее, что сокращает адсорбцию водорода на поверхности, а следовательно, и количество метана в продуктах. Увеличивается доля тяжелых углеводородов и олефинов. Поэтому фактор роста цепи в процессе Фишера-Тропша выше.

Активные центры и механизм реакции. Активные центры подробно изучали в работе [83] на примере сравнительного гидрирования CO и CO₂ на катализаторах FeAlCuK с разным содержанием калия. Было показано, что рост углеводородной цепи происходит на карбидных активных центрах, а гидрирование олефинов и обратная реакция водяного газа – на оксидах железа и Fe⁰. Образование карбидов железа может происходить из углерода, получающегося по реакции декомпозиции CO:



При активном протекании этого процесса может происходить закоксовывание поверхности.

Соотношение активных центров в каталитической системе меняется во времени (рисунок 7, [83]). С помощью Мёссбауэровской спектроскопии был исследован фазовый состав свежих и отработанных катализаторов. На поверхности были определены фазы: магнетит Fe₃O₄, α -Fe, χ -Fe₅C₂ (карбид Хегга), суперпарамагнитный Fe³⁺ в Fe₂O₃ и аморфный FeO_x. В свежем восстановленном катализаторе основной фазой является магнетит, α -Fe и небольшое количество Fe₂O₃. К моменту наступления

стационарного состояния все железо α -Fe переходит в форму карбида. Карбиды могут трансформироваться в оксиды железа (магнетит Fe_3O_4 или аморфный FeO_x) под окислительным воздействием диоксида углерода. Магнетит Fe_3O_4 обычно наблюдается как в свежих, так и в отработанных катализаторах.

Авторы [83] разделили процесс гидрирования CO_2 , достигший стационарного состояния, на пять этапов, каждый из которых характеризуется особым кинетическим режимом. На первом этапе (I) реагенты адсорбируются на поверхности катализатора, начинается образование карбидов железа. На втором и третьем этапе (II и III) на поверхности накапливается углерод, а основным продуктом является CO . Преобладает обратная реакция водяного газа. На IV этапе синтез Фишера-Тропша достигает стационарного состояния и продолжается на этапе V. Две основные фазы на восстановленном катализаторе до реакции: α -Fe и Fe_3O_4 . Со временем в течение процесса Fe_2O_3 , Fe_3O_4 и α -Fe преобразуются в малоизученную оксидную форму, а среди продуктов при этом увеличивается доля CO . Углеводороды при этом образуются на карбидных центрах Fe_5C_2 .

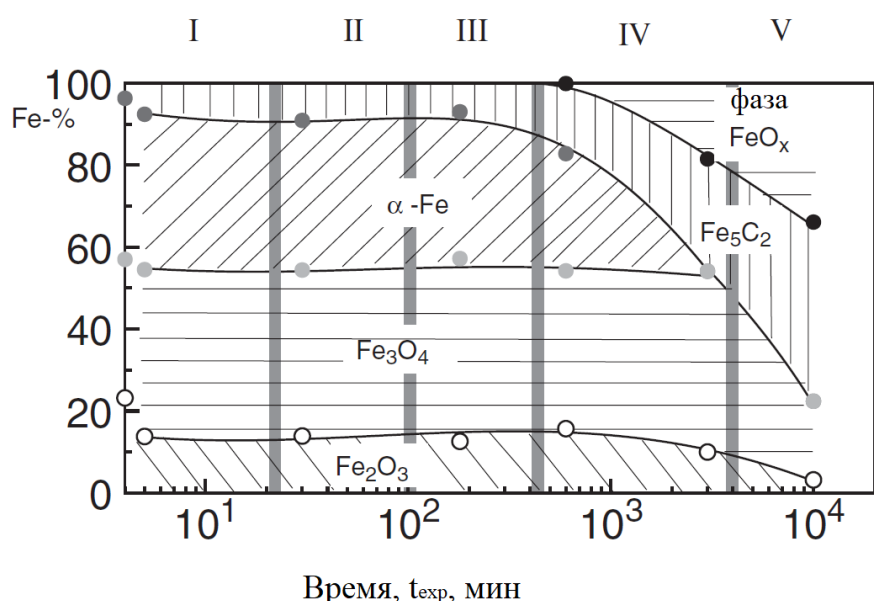


Рисунок 7 – Зависимость фазового состава железа от времени в процессе синтеза Фишера-Тропша, определенного Мёссбауэровской спектроскопией [83]

В процессе реакции карбид Хегга может превращаться в другие формы карбидов [84]. На трансформацию карбидов оказывает влияние температура в реакционной зоне и концентрация CO . С повышением температуры и уменьшением парциального

давления CO увеличивается стабильность карбидов χ -Fe₅C₂ и θ -Fe₃C по сравнению с ε -карбидами. При температурах более 350 °C из χ -Fe₅C₂ в чистом CO образуется только θ -Fe₃C.

В условиях длительного процесса Фишера-Тропша при высоких температурах и давлениях на поверхности может появиться карбид Fe₇C₃. Возможные пути превращения карбидов представлены на рисунке 8:

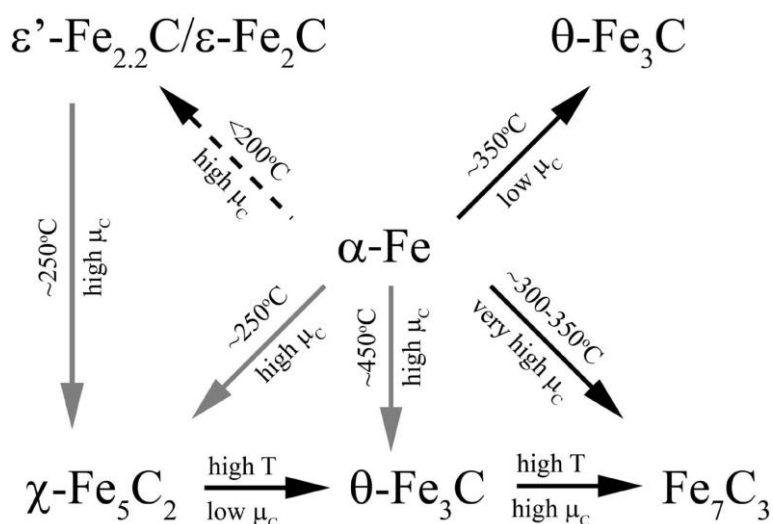


Рисунок 8 – Возможные направления трансформации карбидов железа [84].

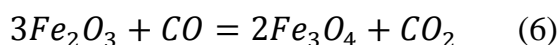
Карбиды θ -Fe₃C и аморфный Fe_xC могут вносить вклад в избыточное образование углерода на поверхности катализатора, что может приводить к его дезактивации.

Скорость карбидизации зависит от промотирования катализатора [85]. Скорость образования карбидов железа на катализаторах Fe/Si растет в ряду: непромотированный < Li < Na < K = Rb = Cs при обработке катализатора смесью CO/He при 290 °C [85]. После 10 часов обработки главным наблюдаемым компонентом был карбид Хэгга (по данным EXAFS), а вклад ε -карбида был незначителен.

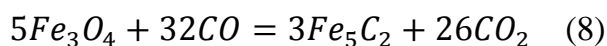
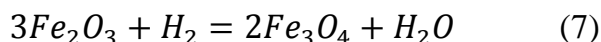
Активация катализаторов проводится в среде водорода или синтез-газа. Целью активации является восстановление железа и создание активных центров. Активацию проводят в среде водорода [86] или в синтез-газе [86, 87]. Активация в синтез-газе приводит к восстановлению Fe₂O₃ до Fe₃O₄ и образованию карбидов FeC_x [86].

Активацию железосодержащих катализаторов на углеродных носителях (активированном угле и Сибуните) исследовали в токе CO и в синтез-газе [87]. С

помощью магнитометрических методов исследовано образование карбидов на поверхности катализаторов. В токе CO на Fe/C_{акт} и FeCu/C_{акт} образуется магнетит Fe₃O₄:



На Fe/C и FeCu/C происходит образование цементита θ -Fe₃C. В синтез-газе на всех катализаторах образуется карбид Хегга χ -Fe₅C₂:



Содержание CO в смеси газов для активации влияло на состав карбидов на поверхности катализатора [84]. Так после обработки в чистом CO при 280 °C на поверхности катализатора наблюдался в основном χ -Fe₅C₂. Катализатор проявил высокую активность и селективность в процессе Фишера-Тропша, но оказался склонен к окислению.

На катализаторе, активированном в токе 1 % CO/H₂ при 350 °C, кристаллическая фаза содержит около 50 θ -Fe₃C и 50 % χ -Fe₅C₂. Остальные карбиды представлены аморфным Fe_xC. Катализатор в течение процесса был подвержен образованию избыточного количества углерода на поверхности.

Образование связи C-C характеризуется высоким энергетическим барьером. На селективность по углеводородам оказывает влияние соотношение адсорбированных частиц H/C на поверхности: слишком большое количество активных атомов водорода приводит к образованию CH₄.

Кроме двухстадийного механизма гидрирования диоксида углерода был предложен карбонильный механизм [88]. На первой стадии происходит восстановление CO₂ и образование переходного состояния на железном активном центре (рисунок 9). К углеродному атому карбонила присоединяется атом H, образовавшийся в результате диссоциации молекулы водорода на поверхности. Далее образуются муравьиная кислота и монооксид углерода. Так же происходит образование радикала Fe-CH₂, который в дальнейшем является началом углеводородной цепочки. На катализаторах, характеризующихся высокой

селективностью по углеводородам, преобладает второй путь. Наблюдаемое высокое соотношение олефин/парафин на промотированных системах авторы связывают с отсутствием избытка водорода и его затрудненным доступом к углеродной цепочке.

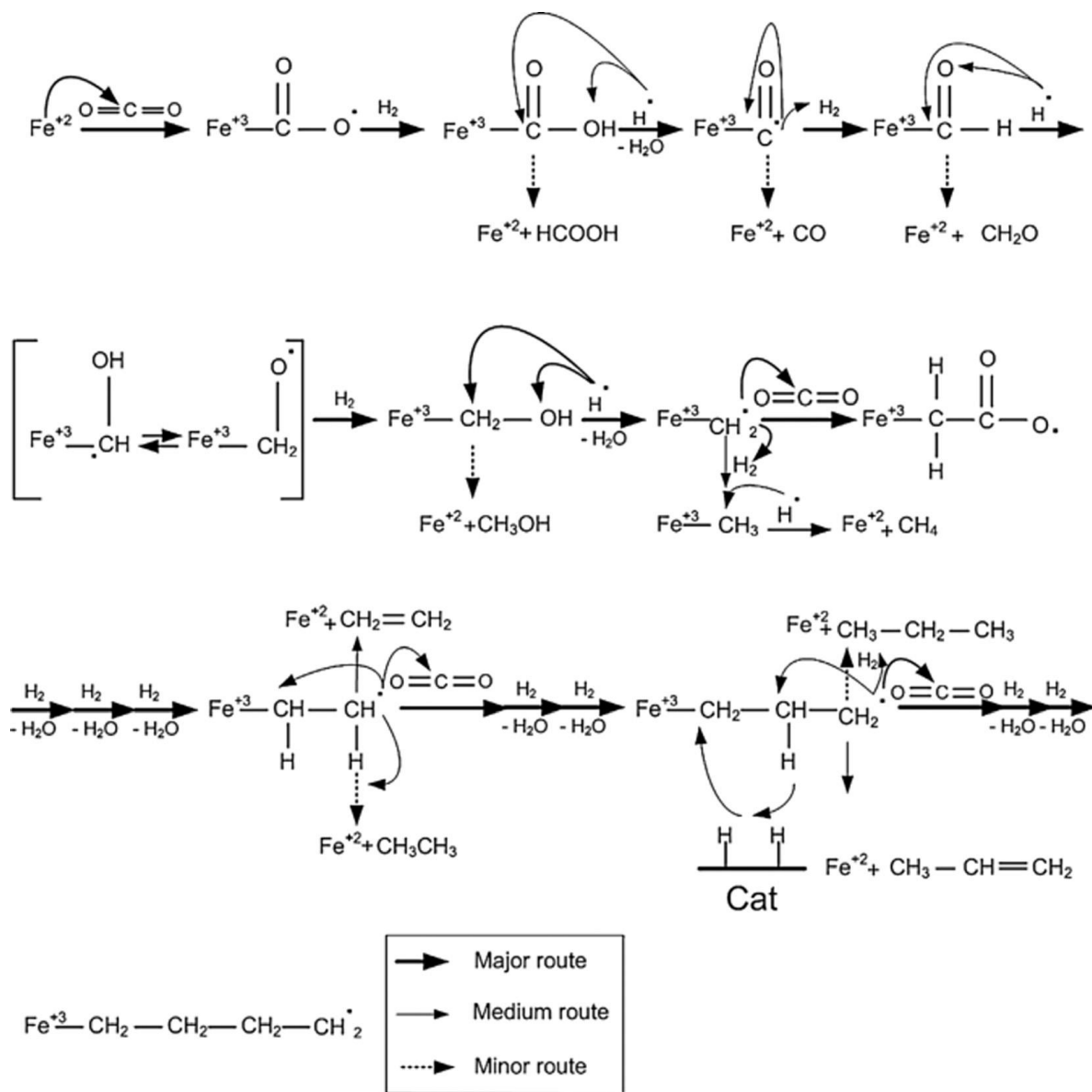


Рисунок 9 – Механизм реакции гидрирования CO₂ в углеводороды [88].

Гидрирование CO изучали на карбиде Fe₅C₂, наиболее стабильной из встречающихся форм [89]. Рост углеводородной цепи был более выгоден, чем метанирование, из-за высокого потенциального барьера гидрирования частиц CH₂^{*} и CH₃^{*}. На поверхности Fe₅C₂ (510) более вероятен механизм сочетания CH_x^{*} по сравнению с механизмом добавления CO^{*}. Адсорбированные на карбиде частицы CO^{*}

диссоциируют до C^* и далее гидрируются до CH^* . Наиболее вероятными парами для сочетания были: $C^* + CH^*$ и $CH^* + CH^*$.

Образование связи C-C на железных и промотированных медью железных катализаторах было изучено в [90], (рисунок 10). На Fe (100) и промотированном медью Fe (100) наиболее выгодным интермедиатом были частицы CH^* . На чистом железе диоксид углерода диссоциировал до CO^* , который далее гидрировался до CH^* . На промотированных медью железных центрах CO^* сначала превращался в $HCOO^*$ и затем в процессе диссоциации в CH^* . На железе более благоприятным процессом было метанирование, так как барьер гидрирования CH^* был невысок, на промотированных медью железных центрах шло образование C_2H_4 с невысоким барьером сочетания $CH^* + H^*$.

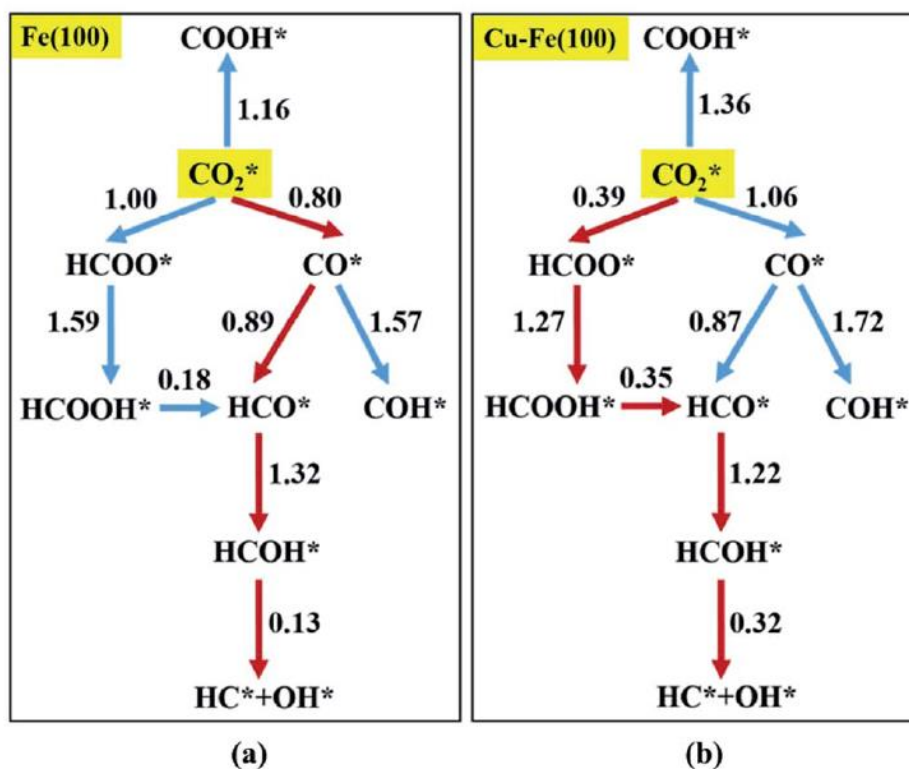


Рисунок 10 – Пути реакции, исследованные для определения энергетически выгодных направлений образования частиц C_1 в ходе гидрирования CO_2 на поверхностях а) Fe (100) и б) Cu-Fe (100). Энергетические барьеры приведены в eV (предпочтительный путь представлен красными стрелками) [90].

Дезактивация железосодержащих катализаторов. Основной причиной дезактивации катализаторов гидрирования CO_2 на основе железа считается

зауглероживание поверхности. Отложение избыточного количества углерода может происходить в процессе декомпозиции CO_2 (5) или в результате образования карбида Fe_3C . Также потерю активности связывают с образованием воды в процессе обратной реакции водяного газа [1, 91].

Деактивация катализатора $\text{FeK}/\text{Al}_2\text{O}_3$ в процессе гидрирования диоксида углерода была изучена с помощью различных физико-химических методов анализа [92]. Причины потери активности катализатора разнились в зависимости от положения в реакторе: в зоне входа сырья это изменение фаз, а ближе к концу – отложения углерода. С течением времени оксид Fe_2O_3 сначала превращается в карбид $\chi\text{-Fe}_5\text{C}_3$, а затем в $\theta\text{-Fe}_3\text{C}$, который неактивен в синтезе углеводородов. Предполагаемый механизм реакции приведен на рисунке 11.

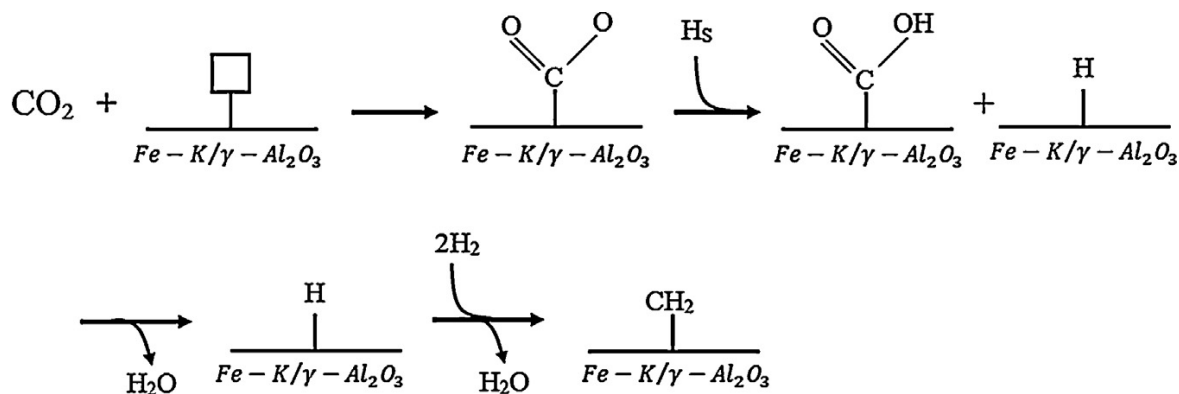


Рисунок 11 – Предполагаемый механизм гидрирования CO_2 на катализаторе $\text{Fe-K}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [92]

1.3.2 Гидрирование диоксида углерода в углеводороды на кобальтсодержащих катализаторах

Катализаторы на основе кобальта широко применяются в процессе Фишера-Тропша. Они сравнительно недороги, активны, характеризуются значительным фактором роста цепи α и неактивны в реакции водяного газа. В гидрировании диоксида углерода кобальтовые катализаторы проявляют себя скорее как катализаторы метанирования. При переходе от CO/H_2 к CO_2/H_2 наблюдается значительное изменение состава продуктов реакции, фактор роста цепи существенно снижается, изменяется и механизм образования углеводородов.

Катализатор $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ в условиях низкотемпературного синтеза Фишера-Тропша показал высокую активность в гидрировании диоксида углерода [93]. Распределение

продуктов гидрирования CO_2 и CO значительно отличалось: гидрирование монооксида приводило к классическому распределению продуктов синтеза Фишера-Тропша, а гидрирование диоксида углерода – к образованию метана с селективностью до 90 % (рисунок 12). На аналогичном катализаторе $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$, содержащем 36 % металла, основным продуктом также был метан [94].

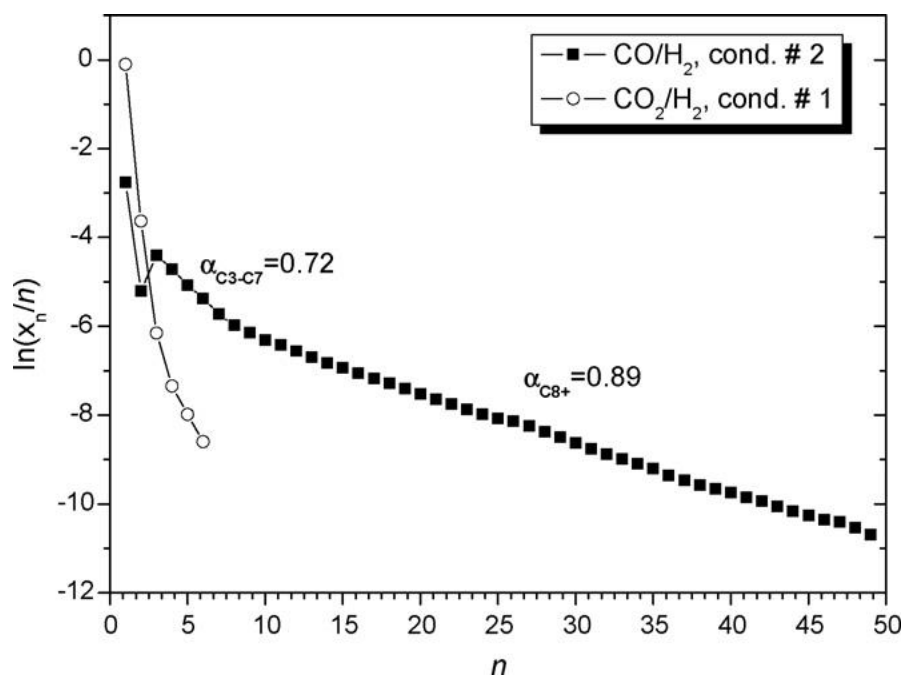


Рисунок 12 – Распределение Андерсона-Шульца-Флори для продуктов гидрирования CO и CO_2 ($T = 220\text{ }^\circ\text{C}$, $P = 20\text{ бар}$, $\text{H}_2/\text{CO}_x = 2,45$) [93]

Чтобы повлиять на распределение продуктов гидрирования CO_2 на кобальтосодержащем катализаторе, авторы [95] изменяли соотношение H_2/CO_2 в исходной смеси (рисунок 13).

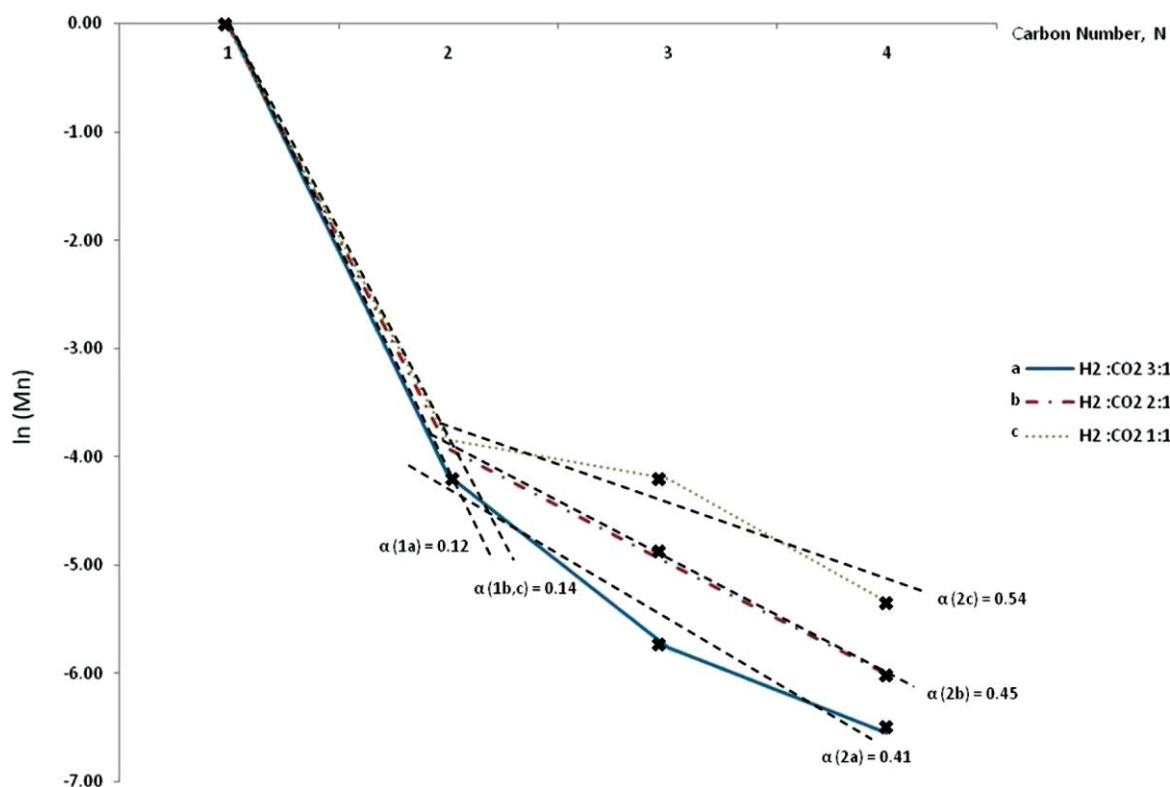


Рисунок 13 – Распределение Андерсона-Шульца-Флори на катализаторе $\text{Co-Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ при различных соотношениях H_2/CO_2 : а) 3:1, б) 2:1, в) 1:1 [95].

Уменьшение соотношения H_2/CO_2 и снижение давления в системе привело к изменению селективности по продуктам, при этом удалось снизить долю метана, а фактор роста цепи увеличить с 0,41 до 0,54. Авторы предположили наличие на поверхности катализатора активных центров двух типов: отвечающих за реакцию метанирования и за синтез углеводородов. Этим можно объяснить точку перегиба, заметную на графике распределения продуктов (рисунок 13). С течением времени активные центры метанирования дезактивировались, что приводило к увеличению селективности по углеводородам C_{2+} .

Влияние промотирования. Промотирование катализаторов на основе кобальта может уменьшить долю метана в продуктах реакции. В качестве промоторов исследованы благородные металлы. Добавление платины в $\text{Co-Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ приводило к снижению селективности по метану [95]. Этот же эффект был отмечен на катализаторе Co/SiO_2 , промотированном платиной [96]. Также в качестве промоторов рассматривали щелочные металлы и медь, которая катализирует обратную реакцию водяного газа.

На Co/SiO₂ (до 40 % масс. кобальта), промотированном Cr, Pt, Mn, Mo, Pd и щелочными металлами, образование углеводородов наблюдалось уже при атмосферном давлении [97]. Внесение калия и натрия в катализатор приводило к росту селективности по фракции C₅₊ и снижению селективности по CO, при этом конверсия диоксида углерода не снижалась. Максимальной селективности 10,4 % по C₅₊ удалось достичь на катализаторе 20%Co-1%Na-1%Mo/SiO₂ с выходом жидкой фракции 3,7%. Добавление хрома повышало селективность образования CO.

Влияние натрия на работу Co/SiO₂ было рассмотрено в [98]. На непромотированном катализаторе основным продуктом был метан. Внесение промотора снизило селективность по метану, а основными продуктами гидрирования диоксида углерода стали спирты. Авторы предположили, что натрий и карбиды кобальта на поверхности ускоряют обратную реакцию водяного газа, которая является первой стадией синтеза спиртов. Натрий при этом выступал как стабилизатор карбидов кобальта.

Взаимодействие карбидов кобальта и натрия было изучено в процессе получения олефинов из синтез-газа [99]. На промотированном натрием катализаторе селективность по олефинам C₂-C₄ была выше по сравнению с непромотированным. Вероятно, натрий увеличивает долю образующихся на поверхности карбидов кобальта.

Влияние носителя. Для катализаторов СФТ в качестве носителя часто используется Al₂O₃, однако сильное взаимодействие между активной фазой и оксидом алюминия приводит к образованию кобальто-алюминатной шпинели, неактивной в синтезе углеводородов. Химически инертные углеродные носители не обладают таким свойством, что позволяет сохранить активность в получении углеводородов. Недостаток углеродных носителей – быстрая дезактивация, обусловленная миграцией частиц кобальта во внутреннюю поверхность носителя и укрупнение активных частиц.

Влияние носителя на активность катализатора Co-Na-Mo гидрировании диоксида углерода исследована в [100]. Активность катализатора и распределение продуктов напрямую зависели от размера частиц металла, поэтому площадь поверхности носителя и сила взаимодействия металл-носитель играли ключевую роль в процессе гидрирования. Частицы кобальта размером менее 2 нм на носителе MgO оказались практически неактивны в обратной реакции водяного газа и неактивны в

синтезе Фишера-Тропша. Более крупные частицы Co (около 15 нм) на SiO₂ и ZSM-5 характеризуются большей конверсией CO₂ и селективностью по углеводородам. Дальнейшее увеличение частиц кобальта привело к снижению конверсии диоксида углерода и увеличению селективности по олефинам. Фактор роста цепи α напрямую зависел от силы взаимодействия металл-носитель.

Гидрирование диоксида углерода также было изучено на серии кобальтовых катализаторов на оксидных носителях: CeO₂, ZrO₂, ZnO, Gd₂O₃ при давлении 1 атм и температуре 200-300 °С [101]. Носитель оказывал заметное влияние на каталитические характеристики системы. Выход метана уменьшался в ряду: Co/CeO₂ (~96 %) > Co/ZnO (~54 %) > Co/G₂O₃ (~53 %) ~Co/ZrO₂ (~53 %). Катализатор Co/CeO₂ оказался не только самым активным в реакции метанирования, но и самым стабильным (рис. 14).

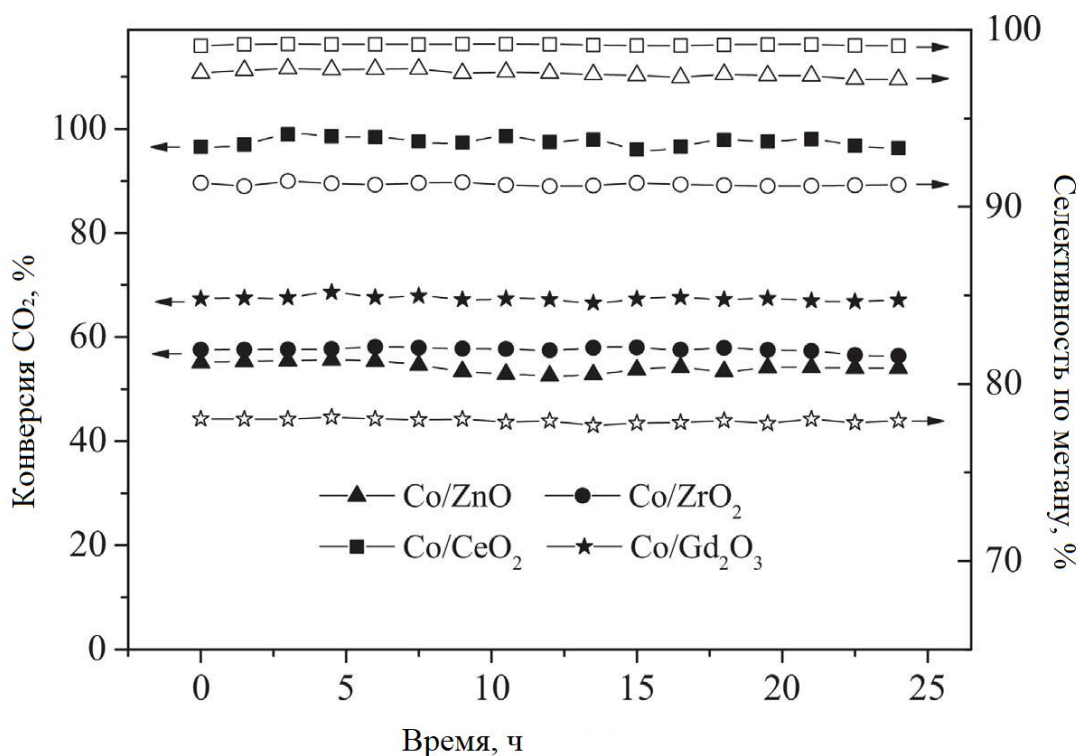


Рисунок 14 – Каталитическая стабильность катализаторов Co/M_xO_y в гидрировании CO₂. Условия реакции: 300 °С, CO₂/H₂ = 1:9 [101]

В работе [102] изучено гидрирование диоксида углерода на катализаторе 10%Co/MIL-53(Al), в котором наночастицы кобальта нанесены на микропористую матрицу металл-органического каркаса MIL-53(Al). В интервале температур 260-340 °С катализатор был активен в гидрировании CO₂, конверсия CO₂ составляла 25-38 % при соотношении H₂:CO₂ = 2.7 и давлении 30 атм. Доля углеводородов C₅₊ в общем

количестве углеводородов при этом составила 35-23 %. С ростом температуры повышается доля метана в продуктах. Конверсия CO_2 на бифункциональном катализаторе выше, чем рассчитанная теоретически с помощью термодинамических расчетов. Это может быть связано с моментальным расходом CO , образующегося по обратной реакции водяного газа, что смещает равновесие в сторону образования углеводородов. Анализ поверхности катализатора после 8 часов работы показал почти полное отсутствие кокса на его поверхности.

Гидрирование CO_2 изучали на кобальтовых катализаторах с содержанием металла 1,5 – 35 % на углеродных носителях [103]. В качестве носителей были выбраны: углеродные нанотрубки, углеродные нановолокна и комплексы УНТ- Nb_2O_5 . Основным продуктом реакции был метан и/или CO при давлении 15 атм и температурах 200-500 °С. Размер частиц кобальта и его фазовое состояние влияли на активность катализатора. Катализатор 3%Co/УНТ оказался неактивен в гидрировании CO_2 , что авторы связывают с аморфным состоянием металла на поверхности, для активации потребовалась термообработка катализатора.

Активные центры и механизм реакции. Данные о механизме гидрирования диоксида углерода на кобальте на данный момент довольно немногочисленны. В [98] была рассмотрена зависимость образующихся продуктов от способа предварительной активации катализатора 1%Na-20%Co-SiO₂. Активацию проводили в CO , H_2 или синтез-газе.

На рисунке 15 представлена зависимость селективности по продуктам от способа активации катализатора. Катализатор, восстановленный в водороде, содержал металлический кобальт, а основным продуктом на нем был метан. Восстановление в синтез-газе приводит к образованию оксида CoO , а селективность по метану на такой системе падает. Обработка монооксидом углерода приводит к образованию фаз CoO и карбидов кобальта. При этом в продуктах преобладают спирты с селективностью около 73 %.

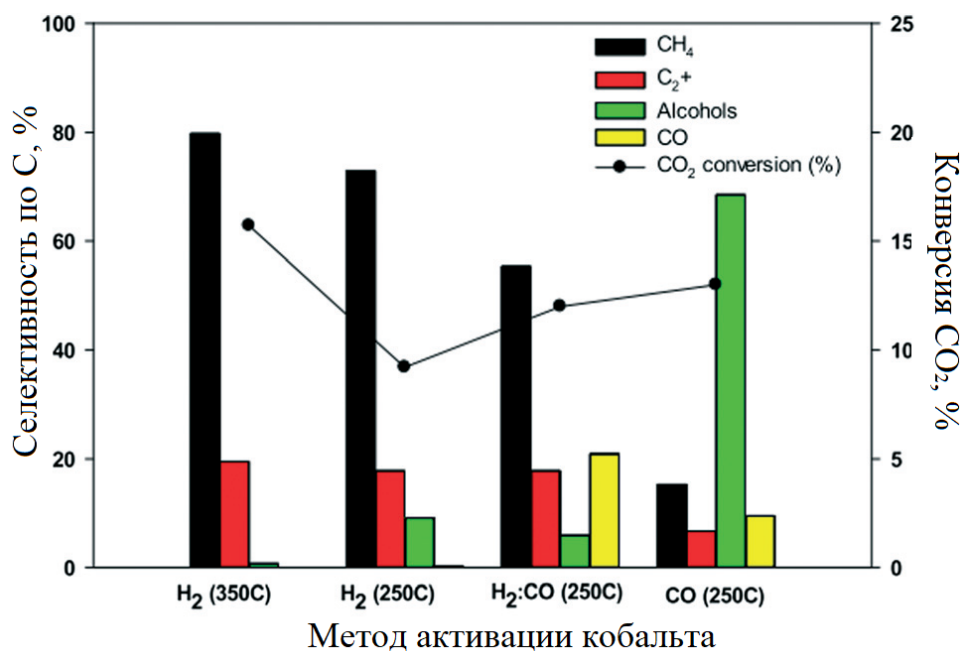


Рисунок 15 – Влияние условий активации катализатора 1%Na-20%Co/SiO₂ на селективность образования продуктов гидрирования диоксида углерода (условия реакции: 220 °С, 18,9 бар, H₂/CO₂ = 3:1) [98].

Создание на катализаторе активных центров, на которых происходит обратная реакция водяного газа, позволяет увеличить селективность по углеводородам. Новый тип катализатора на основе кобальта – бифункциональный CeO₂-Pt@mSiO₂-Co был синтезирован и исследован в гидрировании диоксида углерода [104]. Схема синтеза представлена на рисунке 16.

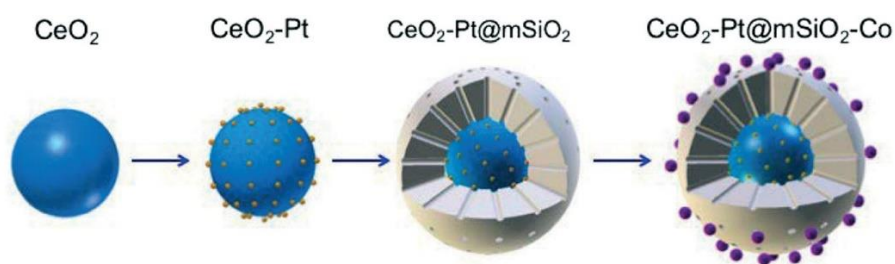


Рисунок 16 – Схема синтеза tandemного катализатора CeO₂-Pt@mSiO₂-Co [104].

Целевыми продуктами процесса были углеводороды C₂-C₄, получающиеся в две стадии tandemной реакции. На первой стадии на активных центрах CeO₂-Pt проходила обратная реакция водяного газа с образованием CO. На второй стадии получившийся монооксид углерода реагировал с водородом с образованием легких углеводородов на активных центрах Co-mSiO₂. Создание кобальтового катализатора с двумя типами активных центров позволило добиться селективности по углеводородам до 60 %.

1.3.3 Гидрирование диоксида углерода в углеводороды на биметаллических Fe-Co катализаторах

Биметаллические железо-кобальтовые катализаторы активны в гидрировании диоксида углерода. Добавление небольшого количества кобальта приводит к активному гидрированию CO_2 с высокой селективностью по олефинам C_{2+} [105]. Промотирование калием катализатора Fe–Co/ Al_2O_3 с общим содержанием металлов 15 % масс. позволило улучшить скорость образования углеводородов C_{2+} и в том числе олефинов, при этом количество получаемого метана удалось значительно снизить.

На рисунке 17 приведена зависимость конверсии диоксида углерода от содержания кобальта в катализаторе. На непромотированной системе Fe/ Al_2O_3 конверсия составила 12 %. Внесение кобальта в количестве всего $\text{Co}(\text{Co}+\text{Fe}) = 0,17$ позволило достичь в 2 раза большей конверсии диоксида углерода и селективности по углеводородам C_{2+} 43 %. Дальнейшее увеличение содержания кобальта в системе приводило к росту селективности по метану.

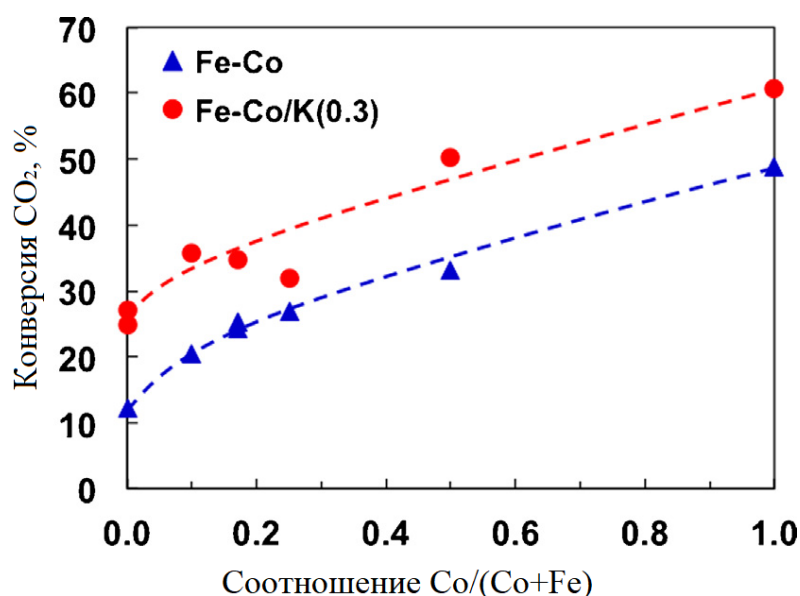


Рисунок 17 – Зависимость конверсии CO_2 на катализаторах Fe–Co(X)/K(0.3)/ Al_2O_3 и Fe–Co(X)/ Al_2O_3 от атомного соотношения $\text{Co}/(\text{Co} + \text{Fe})$ [105].

Добавление небольших количеств калия в катализатор значительно увеличивало выход легких олефинов $\text{C}_2\text{-C}_4$ при проведении гидрирования CO_2 при 300 °С и 11 атм. Результаты ТПД показали, что внесение калия ослабляет адсорбцию H_2 на поверхности

и усиливает адсорбцию CO_2 , что далее сказывается на росте селективности по углеводородам [106]. Олефины образуются на активных центрах по двухступенчатому механизму через стадию образования CO . В дальнейшем они могут гидрироваться до насыщенных углеводородов в зависимости от количества адсорбированного водорода.

Fe-Co биметаллические катализаторы, приготовленные из оксалатов металлов без носителя, были исследованы в гидрировании CO_2 [107]. В процессе приготовления происходило образование биметаллических оксалатов, которые разрушались при активации в токе CO при $250\text{ }^\circ\text{C}$. На поверхности свежих активированных катализаторов были обнаружены фазы: частично восстановленный оксид кобальта CoO , сплав CoFe , FeC_x , Co_2C , металлические Fe и Co. Активность катализатора в гидрировании CO_2 падала с ростом доли железа. На катализаторе 50%Co50%Fe селективность по углеводородам $\text{C}_2\text{-C}_4$ составила 20-25 %, по оксигенатам 4-5 %, по метану – 50-60 %, что ниже величин, полученных на монометаллическом железном или кобальтовом катализаторе. Промотирование натрием или калием в количестве 1 % масс. позволило еще снизить селективность по оксигенатам (5,1 или 2,2 %) и по метану (30,6 или 14,4 %).

Сравнение гидрирования CO_2 было проведено на монометаллическом железном и биметаллическом железо-кобальтовом катализаторах на TiO_2 [108]. Конверсия CO_2 на кобальтовом катализаторе Co/TiO_2 была выше (55 %), чем на Fe/TiO_2 (16 %), основным продуктом был метан. Для проведения сравнения был исследован медный катализатор Cu/TiO_2 , основным продуктом на котором был CO . Внесение кобальта или меди в небольшом количестве (1,6 % масс. промотора на 13,4 % масс. металла) и привело к значительному увеличению селективности по углеводородам и к росту конверсии по сравнению с Fe/TiO_2 . Однако на Fe-Co/TiO_2 и Fe-Cu/TiO_2 доля метана все еще была значительна. Промотирование калием и лантаном позволило увеличить выход и селективность по более тяжелым углеводородам C_{5+} (селективность до 35 %). Добавление калия подавляло образование метана и приводило к увеличению содержания олефинов $\text{C}_2\text{-C}_4$ в продуктах, но чрезмерное количество калия усиливало обратную реакцию водяного газа. Добавление лантана может значительно сдвинуть распределение продуктов с CO в сторону углеводородов C_{5+} .

В гидрировании CO_2 в легкие олефины активен катализатор $\text{Fe}_{0.30}\text{Co}_{0.15}\text{Zr}_{0.45}\text{K}_{0.10}\text{O}_{1.63}$ [109]. При температуре 310 °С и давлении 20 атм выход фракции олефинов $\text{C}_2\text{-C}_4$ составил 4,93 ммоль/г кат./час. На поверхности катализатора были обнаружены и исследованы вакансии кислорода и гидроксильные группы, играющие важную роль в гидрировании диоксида углерода.

Температура прокаливания катализатора $\text{Fe-Co/K-Al}_2\text{O}_3$ влияет на физико-химические характеристики поверхности и селективность по продуктам гидрирования CO_2 [110]. Повышение температуры прокаливания (от 400 до 800 °С) приводило к изменению размера частиц оксидов железа, влияло на взаимодействие Fe_2O_3 с другими оксидами и на превращение фаз, содержащих калий. Наибольшая конверсия CO_2 – 49 % – наблюдалась на катализаторе, прокаленном при 400 °С. Селективность по углеводородам при этом составила 90,6 % и 18,1 %. Конверсия CO_2 и селективность по углеводородам уменьшается с увеличением температуры прокаливания, которое приводит к увеличению кристаллов Fe_2O_3 . Самое высокое соотношение олефин/парафин = 7,6 наблюдалось на катализаторе, прокаленном при 700 °С. Высокая температура прокаливания, вероятно, приводит к полному разложению KNO_3 в K_2O , более сильному взаимодействию Fe_2O_3 и K_2O и формированию фазы KAlO_2 , которая подавляет гидрирование образовавшихся олефинов.

Железо-кобальтовые биметаллические катализаторы также были приготовлены на цеолите [111]. В качестве промоторов были исследованы La, Ce и K. На гидрирование диоксида углерода в легкие олефины влияло наличие среднекислотных активных центров, промотирование и содержание карбидов Fe_5C_2 . На биметаллическом катализаторе Fe/Co-Y_K с цеолитом с обменными свойствами удалось достичь конверсии CO_2 25,9 %, селективности по фракции $\text{C}_2\text{-C}_4$ 78,9 %.

1.3.4 Непрямое гидрирование диоксида углерода в углеводороды (метанольный путь)

Существует так называемый «метанольный» способ получения углеводородов в процессе гидрирования CO_2 . Бифункциональный катализатор этого процесса состоит из катализатора синтеза метанола (чаще всего на основе меди) и цеолита, на котором метанол дальше превращается в углеводороды. Непрямым гидрированием диоксида углерода легче добиться определенного состава углеводородных продуктов, изменяя цеолитную часть системы.

Синтез углеводородов C₃-C₄. Легкие углеводороды C₃-C₄ были получены на бифункциональном катализаторе, состоящем из катализатора синтеза метанола (Cu/ZnO/ZrO₂ или Cu/ZnO/Al₂O₃) и цеолитов (SAPO-5, SAPO-44, H-ZSM-5) [113]. Катализаторы на основе SAPO-5 и SAPO-44 были активны в синтезе C₂₊. Методом ТПД на поверхности цеолитных носителей были определены слабо- и среднекислотные активные центры. На распределение углеводородных продуктов влиял размер пор молекулярных сит и кислотность. На катализаторе на цеолите SAPO-44 основным продуктом был пропан, а на SAPO-5 была отмечена самая высокая селективность по изобутану. С ростом температуры реакции увеличивалась конверсия диоксида углерода, но максимальный выход углеводородов C₂₊ был получен при 340 °С. Механизм реакции включал стадию образования метанола, а затем превращение метанола в олефины с их последующей олигомеризацией, изомеризацией и гидрированием в алканы.

Также фракция углеводородных газов была получена на бифункциональном катализаторе, состоящем из Cu-Zn катализатора, промотированного цирконием, и модифицированного платиной цеолита [114]. Катализатор стабильно работал более 100 часов, проявляя высокую селективность по изобутану при 260 °С и 20 атм. Конверсия CO₂ составила 25,2 %, выход углеводородов 13,3 %, селективность по C₃-C₄ – 75 %. Селективность по метану при этом составила всего 1 %. Соотношение изобутан/н-бутан было 16/1.

На катализаторе CuZnOZrO₂ на цеолитах HZSM-5 и SAPO выход углеводородов зависел от количества кислотных центров на цеолитах [115]. Однако распределение продуктов не менялось с изменением кислотности цеолитной части. На цеолите MFI основным продуктом был этилен, а на SAPO – углеводороды C₃ и C₄. Авторы связывают разницу в получаемых продуктах с различным механизмом образования углеводородов (рис. 18).

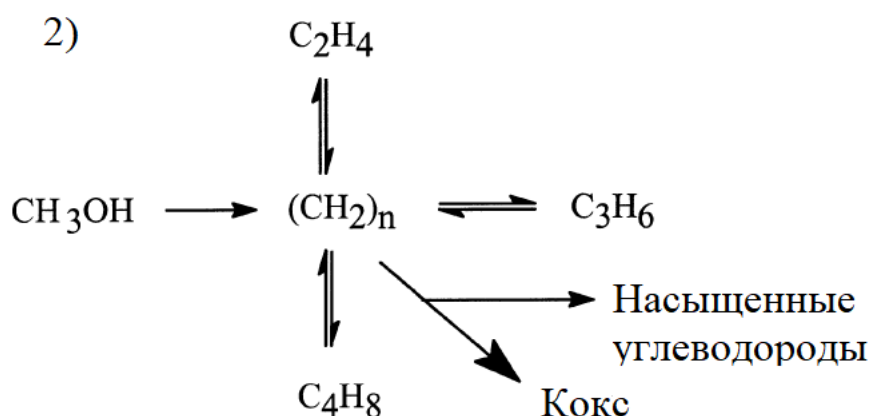
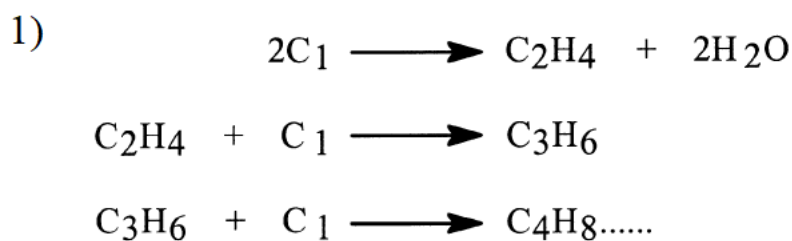


Рисунок 18 – Механизм образования углеводородов на бифункциональном катализаторе CuZnOZrO₂ на 1) HZSM-5; 2) SAPO [115].

Бензиновая фракция. На катализаторе In₂O₃/HZSM-5 в процессе гидрирования CO₂ можно получить бензиновую фракцию C₅-C₁₁ с высокой селективностью [116]. При 340 °С, 30 атм и соотношении H₂/CO₂ = 3 селективность по углеводородам C₅-C₁₁ составила 80 %, а по метану всего 1 % при конверсии CO₂ 13,1 %. Вакансии кислорода на поверхности In₂O₃ активны в синтезе метанола, а в порах цеолита происходит образование углеводорода. Схема двухстадийного процесса представлена на рисунке 19.

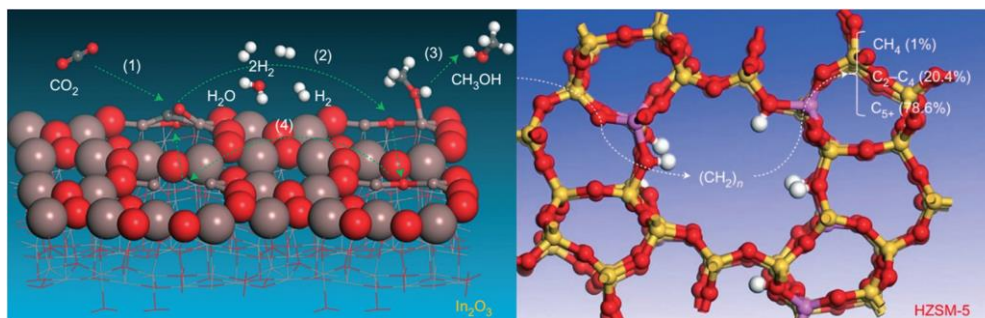


Рисунок 19 – Механизм гидрирования CO₂ на бифункциональном катализаторе In₂O₃/HZSM-5 [116]

Катализатор на основе In_2O_3 менее активен в реакции водяного газа по сравнению с часто используемыми медными системами. Селективность по CO на $\text{In}_2\text{O}_3/\text{HZSM-5}$ при $340\text{ }^\circ\text{C}$ составила менее 45 %, тогда как классической системе на основе меди при тех же условиях она составляла более 90 %. На активность и стабильность катализатора влияла степень смешения оксидной и цеолитной части (рис. 20). Наиболее активны в получении фракции C_{5+} были системы, состоявшие из частиц размером 500-800 μm без добавления кварцевого песка. Уменьшение размера частиц до 0,5-1 μm приводило к резкому увеличению селективности по метану и быстрой дезактивации катализатора.

В работе [117] авторы изучили бифункциональный катализатор Cu-Zn-Cr/HY в гидрировании диоксида углерода. При температуре $400\text{ }^\circ\text{C}$, давлении 0,5 МПа и соотношении $\text{H}_2/\text{CO}_2 = 3$ конверсия диоксида углерода составила 39,9 %, а селективность по углеводородам – 30 %. При этом доля фракции C_{2+} в углеводородах составила 95,8 %. Однако даже при температурах выше $350\text{ }^\circ\text{C}$ катализатор быстро дезактивировался. Частицы меди на поверхности спекались, что приводило к потере активности. Распределение продуктов зависело от поверхности меди: на катализаторе с меньшей поверхностью медных частиц протекал синтез углеводородов из метанола, а на больших площадях меди – разложение метанола на CO и CO_2 .

Смесь углеводородов $\text{C}_1\text{-C}_7$ удалось получить на комбинированном катализаторе, состоящем из оксидов Cu-Cr-Zn , промотированных Pd-Na , и H-ZSM-5 [118]. Авторы полагают, что образование метанола проходило через стадию обратной реакции водяного газа с образованием CO . Селективность по углеводородам $\text{C}_2\text{-C}_7$ составила 71,8 %, а по метану – 28,2 %. Катализатор $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ с ZSM-5 оказался активнее в образовании бензиновой фракции по сравнению с системами на основе меди [119]. Общая селективность по углеводородам составила 36 %, а селективность по C_{5+} – 53,9 % (без учета неуглеводородных продуктов).

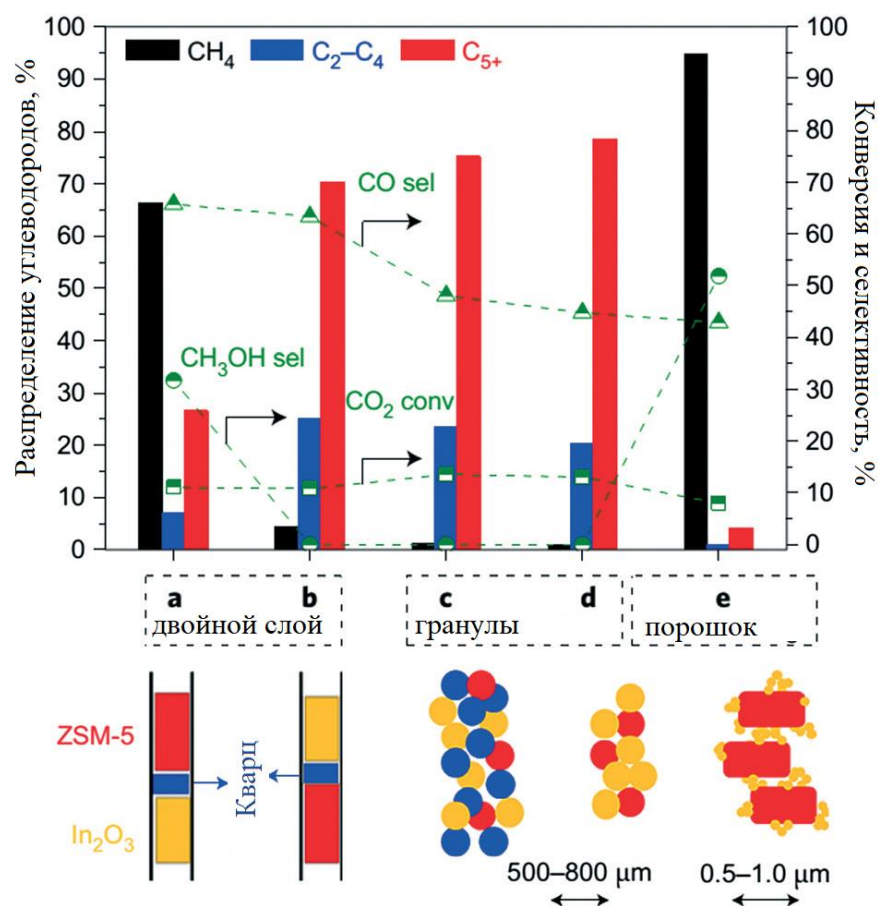


Рисунок 20 – Влияние степени перемешивания активных компонентов ($\text{In}_2\text{O}_3/\text{HZSM-5}$ с массовым соотношением = 2:1) на каталитические характеристики при одинаковых условиях: а – два слоя катализатора, In_2O_3 под HZSM-5, разделенные слоем кварцевого песка. б – HZSM-5 под In_2O_3 . в – смешанные гранулы In_2O_3 , HZSM-5 и кварцевого песка размером 250–380 μm . г – In_2O_3 и HZSM-5, смешанные без песка. д – In_2O_3 и HZSM-5, перетертые и смешанные [117].

Ценными компонентами бензиновой фракции являются изоалканы. Увеличение их содержания в бензине позволяет повысить октановое число. Повышенное содержание алканов изо-строения в продуктах наблюдалось на катализаторах Fe-Zn-Zr/цеолит [120-121]. Катализатор Fe-Zn-Zr/HY характеризовался высокой селективностью по изоалканам, авторами был предложен механизм реакции (рис. 21) [120].

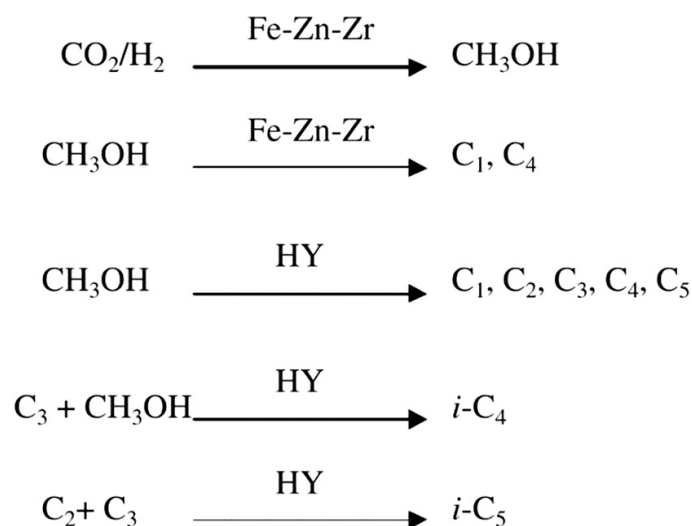


Рисунок 21 – Предполагаемые механизмы образования изоалканов в процессе гидрирования CO_2 на катализаторе Fe-Zn-Zr/HY [120]

На катализаторе образование углеводородов протекало через стадию синтеза метанола, а CO выступал побочным продуктом. На первой стадии происходит образование метанола на металлических центрах катализатора. На второй стадии метанол превращается в углеводороды C_1 и C_4 на металлах и в $\text{C}_1\text{-C}_5$ на цеолите. На цеолите HY происходит дальнейшее взаимодействие алканов C_2 и C_3 с образованием изопентана, а также C_3 с метанолом с образованием изобутана. При температуре $340\text{ }^\circ\text{C}$, 5 МПа и соотношении $\text{H}_2:\text{CO}_2 = 3:1$ основными продуктами были $i\text{-C}_4$ и $i\text{-C}_5$ при конверсии CO_2 около 20 %.

В механической смеси цеолита и оксидного катализатора синтез метанола два компонента слабо взаимодействуют друг с другом. Чтобы исследовать эффект взаимодействия двух частей катализатора на синтез изоалканов, была синтезирована система, в которой ядром частицы выступает «метанольная» часть Fe-Zn-Zr, а оболочкой – цеолит (HZSM-5, H-beta или HY) [122]. Катализатор оказался активен в гидрировании CO_2 в изоалканы с высокой селективностью. При температуре $340\text{ }^\circ\text{C}$, 5 МПа и соотношении $\text{H}_2:\text{CO}_2 = 3:1$ наиболее селективен оказался катализатор с двойной цеолитной оболочкой: Fe-Zn-Zr@HZSM-5-H-beta (4:1). При конверсии CO_2 14,9 % доля изоалканов в углеводородных продуктах составила 81,3%. Побочным продуктом был монооксид углерода, тогда как на системе без цеолита доля оксигенатов в продуктах достигала 12 %. Таким образом, на цеолитной оболочке происходит практически полное превращение метанола в углеводороды.

Синтез олефинов. Легкие олефины широко используют в качестве сырья для химического синтеза, обычно их получают термическим или каталитическим крекингом нефти, легких алканов, попутного газа и конденсата. Возможность прямого синтеза легких алкенов гидрированием диоксида углерода на бифункциональном катализаторе $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ с цеолитом SAPO34 была изучена в работе [123]. В ходе тандемного процесса удалось получить легкие олефины с селективностью 77,6 %. На кислородных вакансиях In_2O_3 происходит образование метанола, который превращается в легкие олефины на цеолите SAPO34. Катализатор $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2\&\text{SAPO}$ оказался самым селективным по легким олефинам (рис. 22), при этом селективность по метану на нем оказалась всего 5 %.

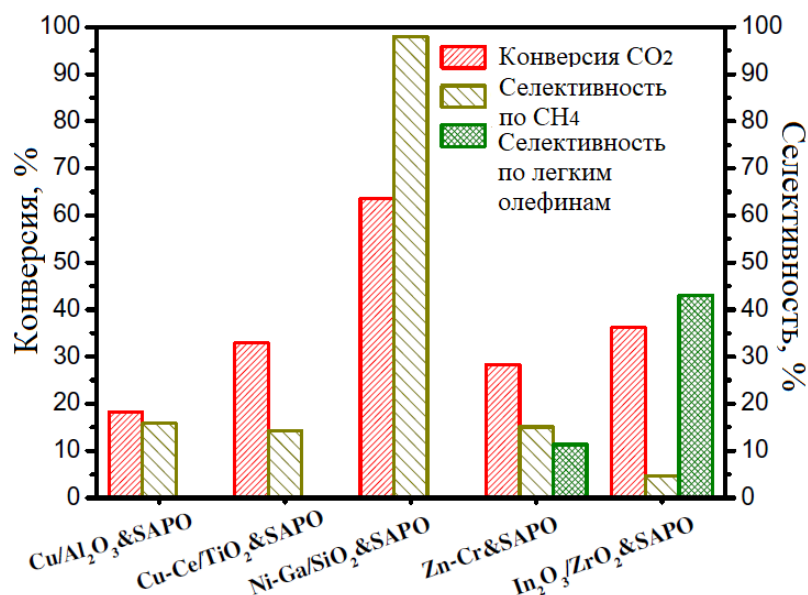


Рисунок 22 – Конверсия CO_2 в легкие олефины на различных гибридных катализаторах. 2.0 МПа; 400 °С; $2160 \text{ см}^3\text{ч}^{-1}\text{гкат}^{-1}$ [123]

Несмотря на то, что 400 °С наиболее оптимальная температура для превращения метанола в олефины, доля побочного продукта – CO – достигает 80 %. Снижение рабочей температуры процесса до 300 °С позволило уменьшить селективность по CO. При температуре 300 °С и давлении 2 МПа катализатор $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2\&\text{SAPO}$ стабильно работал в течение 100 часов с конверсией CO_2 до 15 %, а селективность по CO – 13,3 %.

Авторы [124] изучили получение легких олефинов на катализаторе $\text{Cu}/\text{Zn}/\text{Zr}$ и SAPO-34. На распределение продуктов сильно влияло соотношение металлов,

кислотность цеолита и способ приготовления катализатора. По сравнению с механически перемешанным катализатором система с металлическим ядром и цеолитной оболочкой показала меньшую селективность по метану и увеличение выхода легких олефинов, возможно, благодаря меньшей доступности металлической части для реакции гидрирования. Промотирование SAPO-34 цинком снизило кислотность и привело к резкому ограничению вторичных реакций образовавшихся олефинов. На катализаторе Cu/Zn/Zr@Zn-SAPO-34 при $H_2 : CO_2 = 3$, 6000 ч^{-1} , $400 \text{ }^\circ\text{C}$ и 2 МПа удалось достичь селективности по легким олефинам 72 %.

Получение ароматических соединений. Одним из привлекательных направлений гидрирования CO_2 является получение ароматических соединений. На катализаторе ZnO/ZrO_2 и ZSM-5 ароматические соединения могут быть получены с селективностью до 70 %, тогда как селективность по метану составляет всего 1 % [125]. Несмотря на то, что для конверсии CO_2 в метанол благоприятно высокое давление и низкие температуры ($200 - 300 \text{ }^\circ\text{C}$), а для превращения метанола в ароматические соединения – атмосферное давление и высокие температуры ($400 - 550 \text{ }^\circ\text{C}$), авторам удалось провести процесс в одном реакторе. Предполагаемый механизм ароматизации алкенов приведен на рисунке 23.

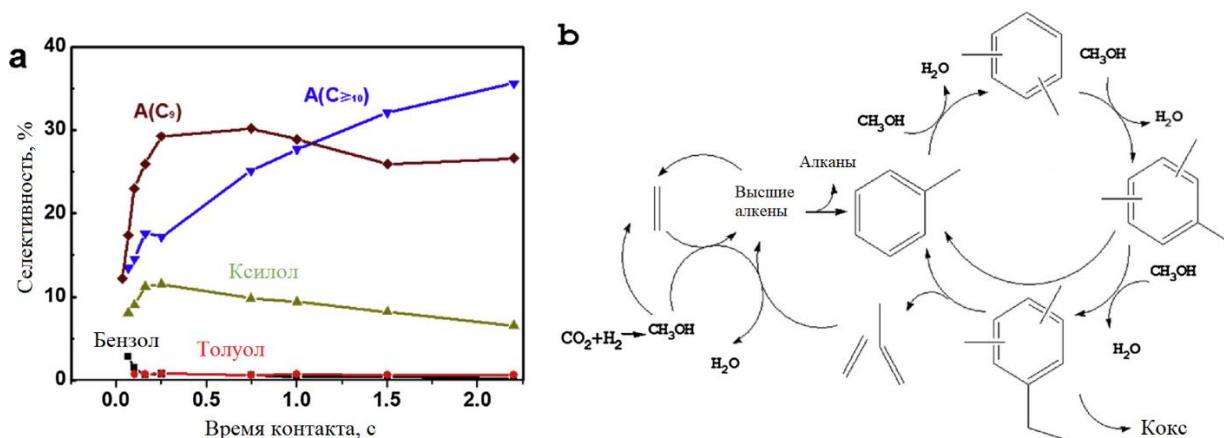


Рисунок 23 – (а) Зависимость селективности по отдельным ароматическим соединениям от времени контакта. Условия реакции: загрузка катализатора 0,02-1,33 г, $340 \text{ }^\circ\text{C}$, $H_2/CO_2=3:1$; 3 МПа; $60 \text{ см}^3 \text{ мин}^{-1}$; (б) Предполагаемый механизм ароматизации CO_2 на тандемном катализаторе [125].

1.3.5 Термодинамика процесса

Термодинамика гидрирования CO_2 в углеводороды и влияние температуры, давления и состава исходного сырья на равновесную конверсию были изучены в работе [125]. Увеличение температуры выше 550 К отрицательно влияет на равновесную конверсию CO_2 и H_2 (рис. 24).

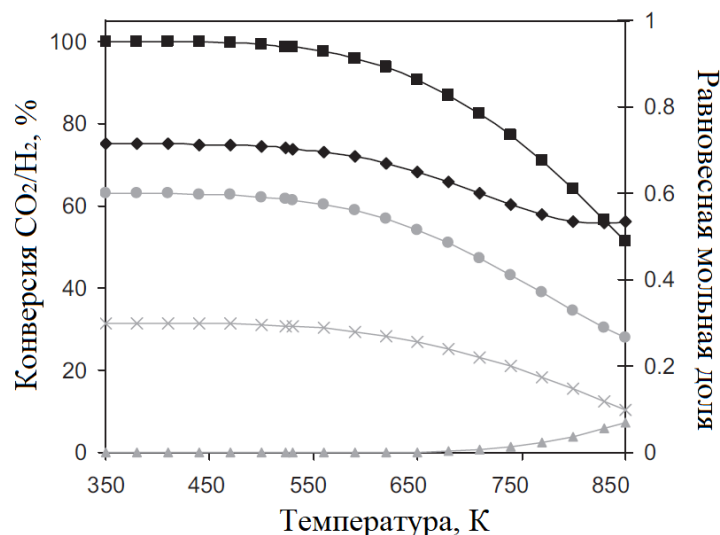


Рисунок 24 – Влияние температуры на конверсию CO_2 и H_2 при достижении термодинамического равновесия и распределение продуктов при давлении 1 бар и соотношении $\text{CO}_2/\text{H}_2 = 3:1$: ♦ – конверсия CO_2 ; ■ – конверсия H_2 ; равновесные мольные доли: ▲ – CO , ● – вода, × – углеводороды [125].

Однако температура выше 750 К благоприятна для синтеза более тяжелых углеводородов, так же, как и повышение давления с 1 до 30 бар (рис. 25).

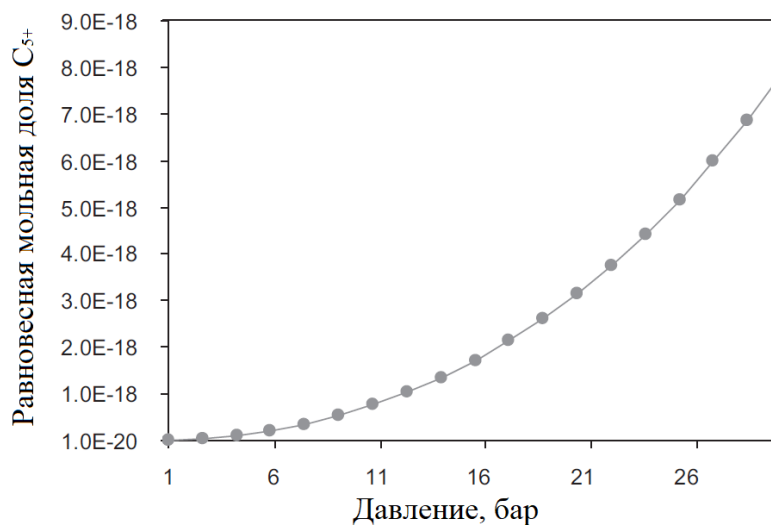


Рисунок 25 – Влияние давления на распределение продуктов C_{5+} при достижении термодинамического равновесия [125]

Также конверсия CO_2 напрямую зависит от исходного соотношения $\text{H}_2:\text{CO}_2$ – при достижении значения 4,2 и выше равновесная конверсия диоксида углерода достигает 100 %. Добавление CO в смесь $\text{H}_2:\text{CO}_2$ увеличивает выход углеводородов при соотношении CO/CO_2 менее 0,5, при этом конверсия CO_2 остается постоянной. Ни добавление, ни удаление воды из системы не привело к изменению конверсии диоксида углерода или увеличению выхода углеводородов.

Анализ литературных данных показал, что в гидрировании диоксида углерода с получением углеводородов активны катализаторы на основе железа, обычно приготовленные методом осаждения или нанесенные на оксидные носители. Для увеличения активности и селективности по углеводородам применяют промотирование, наиболее изучены в качестве промоторов щелочные металлы. Недостатком железосодержащих катализаторов является их дезактивация вследствие спекания частиц при повышенных температурах и зауглероживания поверхности. Катализаторы на основе кобальта менее активны в синтезе углеводородов из CO_2 и водорода, на их поверхности в основном протекает реакция прямого метанирования – реакция Сабатье. Кобальтовые катализаторы практически не активны в реакции водяного газа – первой стадии получения углеводородов из диоксида углерода и водорода.

Таким образом, целью данной работы было исследование синтеза углеводородов из диоксида углерода и водорода на Fe-, Co- и Ni-содержащих катализаторах на углеродных носителях как в газовой фазе, так и в сверхкритических условиях. Проведение процесса при повышенных давлениях может повлиять на активность и селективность катализаторов, а также улучшить стабильность их работы.

Глава 2. Экспериментальная часть

2.1 Реагенты, носители и приготовление катализаторов

Реагенты

В качестве реактивов были использованы:

- диоксид углерода, производитель Linde Gas, Россия, чистотой 99,99 %;
- водород технический марки А, производитель Air Liquide, 99,99 %;
- нитрат железа (III) наногидрат, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, Химмед, Россия, «ч»;
- нитрат меди (II) тригидрат, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ACROS, 99 %;
- нитрат калия KNO_3 , ACROS, 99 %;
- нитрат хрома (III) наногидрат, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, Химмед, Россия, «ч»;
- нитрат кадмия гексагидрат, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Химмед, Россия, «ч».

Носители

В качестве носителей для железосодержащих катализаторов были выбраны: углеродный синтетический материал Сибунит, оксид алюминия и носитель Puralox MG 30 Spinel фирмы Sasol.

Сибунит (ФГБУН "Институт проблем переработки углеродов" Сибирского отд. РАН) – мезопористый синтетический углеродный материал. Характеризуется химической устойчивостью и электропроводностью (как графит) и развитой поверхностью и сорбционной емкостью (как активированные угли). Механически и термически стабилен до температур 1000 – 1500 °С, не содержит химических примесей. Сибунит исследовали как носитель катализаторов гидрирования и дегидрирования, декарбоксилирования и синтеза аммиака. Свойства Сибунита связывают с его пористой структурой [126].

Таблица 2 – Физические характеристики углеродного носителя Сибунит

Насыпная плотность, г/см ³	0,6-0,7
Суммарный объем пор, см ³ /г	0,5-0,6
Диаметр гранул, мм	1-2
Зольность, % , не более	1,0

Носитель Puralox MG 30 Spinel фирмы Sasol представляет собой шпинель состава $MgAl_xO_y$ и обладает удельной поверхностью $185 \text{ м}^2/\text{г}$. Для приготовления катализаторов была сформована фракция 0,25-0,45 мм.

Свойства использованного оксида алюминия $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ марки НС-1, производства КФ «Нижегородский сорбент» приведены в таблице 3. Сферический носитель ($d = 4,9 \text{ мм}$) измельчали и отбирали фракцию с размером частиц 0,25–0,50 мм. До нанесения металла полученные гранулы Al_2O_3 промывали дистиллированной водой, сушили в течение 2 ч при температуре $120 \text{ }^\circ\text{C}$.

Таблица 3 – Физические характеристики Al_2O_3

Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$	222
Плотность, $\text{г}/\text{см}^3$	0,84
Диаметр гранул, мм	4,9

Приготовление катализаторов

Для проведения экспериментов были приготовлены железосодержащие катализаторы на углеродном материале Сибунит:

- 5%Fe/C;
- 20%Fe/C;
- 20%Fe1%K/C;
- 20%Fe1%Cd/C;
- 20%Fe1%K1%Cu/C;
- 5%Fe5%Cr/C;
- 5%Fe1%Cr/C,

и на оксиде алюминия:

- 20%Fe1%K1%Cu/ Al_2O_3 ;
- 5%Fe5%Cr/ Al_2O_3 .

Катализаторы были приготовлены методом трехкратной пропитки по влагоемкости растворами нитратов соответствующих солей в дистиллированной воде ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, KNO_3 , $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$).

Выбранный носитель сушили в течение 7 часов в сушильном шкафу при температуре 90 °С. Объем пропиточных растворов рассчитывали, исходя из измеренной влагоемкости носителя. Влагоемкость сибунита составила 0,9 мл/г, а оксида алюминия – 1,1 мл/г. После пропитки и перемешивания катализатор сушили на воздухе в течение 12 часов. Для разложения нанесенных нитратов металлов катализатор прокаливали в проточном кварцевом реакторе в токе гелия ($V_{\text{He}}=60$ мл/мин) в течение четырех часов при 450 °С. Нагрев проводили в программе: нагрев со скоростью 3 °С/мин до 110 °С, выдержка при 110 °С 30 мин, затем нагрев со скоростью 5 °С/мин, выдержка 4 часа при 450 °С. После прокаливания катализатор охлаждали в токе гелия. Стадии пропитки и прокаливания проводили три раза. Катализаторы с массовым содержанием железа 5 % были приготовлены в одну пропитку.

Серия катализаторов Ni/УНТ, Co/УНТ, Fe/УНТ_{ок}, Fe/УНТ₈₀₀ и Fe/УНТ₁₂₀₀ была приготовлена методом пропитки. Носители пропитывали растворами нитратов солей соответствующих металлов в этаноле, затем упаривали и после сушили при температуре 110 °С¹.

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

2.2 Физико-химические методы исследования катализаторов

2.2.1 Рентгенофазовый анализ (РФА)

Рентгенофазовый анализ использовали для определения фаз на поверхности катализатора. Анализ проводили на дифрактометре ДРОН-3 с $\text{CuK}\alpha$ излучением в диапазоне $2\theta = 20 - 60^\circ$ с шагом $1^\circ/\text{мин}$. Идентификацию кристаллических фаз осуществляли путем сравнения интенсивности и позиции линий рентгенограммы с карточками из базы данных JCPDS. Средний размер железосодержащих частиц рассчитывали по формуле Шеррера:

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos\theta}, \quad (9)$$

где D – средний размер кристаллов; K – безразмерный коэффициент, зависящий от формы кристаллита; λ – длина волны применяемого излучения; β – ширина дифракционного пика на середине высоты; θ – угол дифракции.

Перед проведением рентгенофазового анализа образцы катализаторов измельчали до состояния порошка.²

2.2.2 Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ)

Методика применения сканирующей электронной микроскопии в комплексе с другими аналитическими методами была описана в [127]. Для проведения съемки образец фиксировали двусторонней электропроводящей лентой на поверхности алюминиевого столика диаметром 1,5 см. Морфология образцов исследовалась в нативных условиях, чтобы исключить поверхностные эффекты от напыления проводящего слоя. Микроструктуру образцов изучали методом сканирующей электронной микроскопии с полевой эмиссией (FE-SEM) на электронном микроскопе марки Hitachi SU8000. Съемку изображений вели в режиме регистрации вторичных электронов при ускоряющем напряжении 2 кВ и рабочем расстоянии 8 - 10 мм. Исследование образцов методом микрорентгеноспектрального анализа (EDS-SEM) проводили с использованием энергодисперсионного рентгеновского спектрометра

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

Oxford Instruments X-max 80 при ускоряющем напряжении 30 кВ и рабочем расстоянии 15 мм.³

2.2.3 Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ)

Измельченные порошкообразные образцы из суспензии в изопропиловом спирте перед съемкой помещали на покрытые слоем углерода медные сетки диаметром 3 мм. Микроструктуру образцов изучали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на электронном микроскопе марки Hitachi HT7700. Съемку изображений вели в режиме регистрации прошедших электронов (режим светлого поля) при ускоряющем напряжении 100 кВ.

На основании обработки 6-7 микрофотографий образца определяли средний размер частиц на поверхности железосодержащего катализатора. Для каждого образца выборка составляла 200 частиц, анализ и измерение размера проводили с помощью ПО Digimizer. Далее рассчитывали средний размер частиц по формуле:

$$D_{cp} = \frac{\sum n_i D_i}{n}, \quad (10)$$

где D_{cp} – средний диаметр частиц на поверхности катализатора; D_i – диаметр частицы, n_i – количество частиц с диаметром D_i ; n – число анализируемых частиц (200).⁴

2.2.4 Термопрограммированное восстановление (ТПВ)

Термопрограммированное восстановление образцов железосодержащих катализаторов проводили на полуавтоматической установке, состоящей из детектора по теплопроводности и принимающего данные компьютера, на котором также производилась обработка данных. Образец массой около 100-150 мг помещали в кварцевый U-образный реактор, по центру которого в зоне образца находилась термопара хромель-алюмель. Перед исследованием образец предварительно продували аргоном ($Q_{Ar} = 30$ мл/мин), нагревая от комнатной температуры до 300 °С со

^{3,4} Автор благодарит Отдел структурных исследований ИОХ РАН за исследование образцов методом электронной микроскопии.

скоростью 10 °/мин. Далее катализатор выдерживали при 300 °С в течение 30 мин, а затем охлаждали в токе Ar до комнатной температуры. Затем на образец подавали смесь газов 5%Н₂/Ar ($V_{см} = 30$ мл/мин) и дожидались стабильной нулевой линии. Кварцевый реактор помещали в печь, нагревая с помощью программатора со скоростью 10°/мин до 850 °С. В линии между реактором и катарометром находилась ловушка для удаления паров воды из газовой фазы, образующейся в результате восстановления. Ловушку охлаждали до температуры минус 100 °С смесью этанола и жидкого азота. Для регистрации сигнала детектора по теплопроводности и от термопары был использован аналого-цифровой преобразователь и программного комплекса «Экохром». Калибровку детектора проводили по восстановлению CuO (Aldrich-Chemie GmbH, 99 %). Все результаты детектора по теплопроводности нормализованы на 1 г образца.⁵

2.2.5 Магнитные методы

Образцы нанесенных железосодержащих катализаторов были исследованы магнитометрическим методом Фонера в условиях *in situ* с помощью вибрационного магнитометра. Прибор позволяет определять намагниченность ферромагнетиков, образующихся на поверхности катализатора в условиях реакции. В данном методе навеска катализатора колеблется перпендикулярно приложенному магнитному полю с помощью вибратора. Напряжение, возникающее в регистрирующих катушках, пропорционально намагниченности образца.

Фазы железа, магнетита и карбидов обладают высокими магнитными моментами, что обеспечивает высокую намагниченность образца. Проведение испытания *in situ* позволяет детектировать даже нестабильные соединения, образующиеся в условиях реакции.

Навески катализатора массой 0,02 г перед измерением намагниченности обрабатывали в токе Ar, водорода, синтез-газа или смеси Н₂/СО₂ при нагревании от комнатной температуры до 600 °С со скоростью 10 °/мин непосредственно в ячейке магнитометра. Ячейкой магнитометра служил проточный кварцевый реактор, в котором было возможно провести исследование *in situ*. После достижения заданной температуры катализатор выдерживали при заданной температуре до достижения

⁵ Автор выражает глубокую благодарность д.х.н. Чернавскому П.А. (МГУ) за проведение термопрограммированного восстановления катализаторов

постоянного значения намагниченности, что служило индикатором достижения полного восстановления. После образцы охлаждали в токе аргона и получали терромагнитные кривые (зависимость намагниченности от температуры). Для полученных на поверхности соединений определяли точку Кюри.⁶

2.2.6 Адсорбционные методики

Удельная площадь поверхности исходного носителя Сибунит была определена методом низкотемпературной сорбции азота с использованием полимолекулярной БЭТ модели. Удельная площадь поверхности Сибунита до пропитки составила 340 м²/г.

Распределение по размерам пор в носителе Сибунит было получено на основании данных адсорбции СО (рисунок 26).

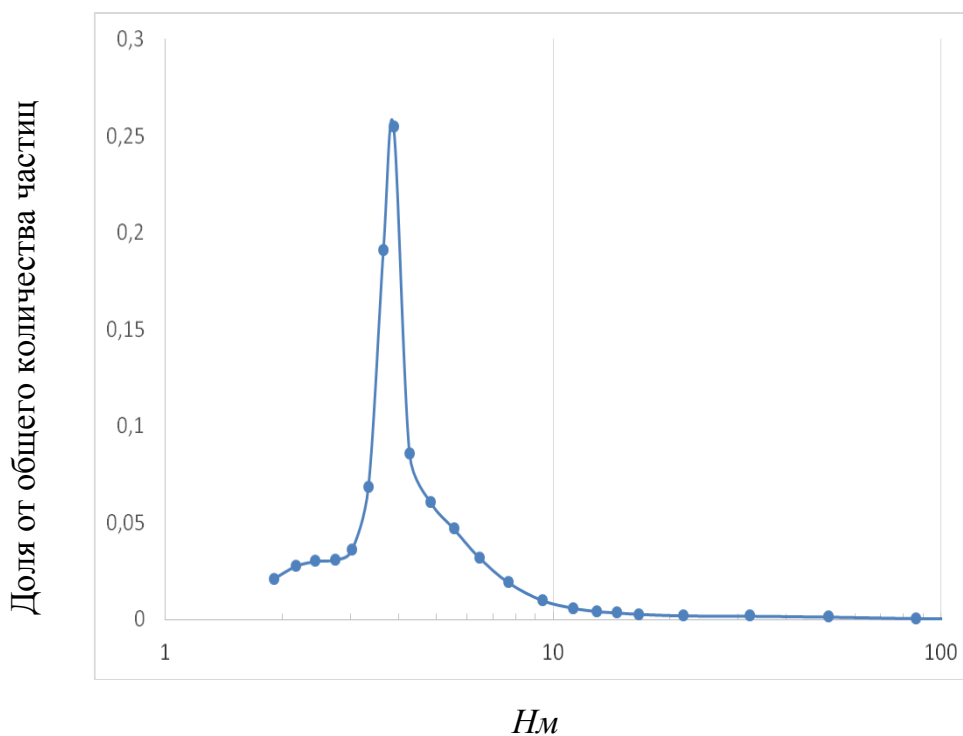


Рисунок 26 – Распределение по размерам пор в носителе Сибунит
Средний размер пор Сибунита составил 4-5 нм.

⁶ Автор выражает глубокую благодарность д.х.н. Чернавскому П.А. (МГУ) за проведение магнитометрических исследований катализаторов

2.3 Проведение каталитических экспериментов

2.3.1 Гидрирование CO₂ в сверхкритических условиях

Гетерогенное гидрирование CO₂ проводили в проточной установке (рисунок 27) при температурах 200-500 °С в диапазоне давлений 1-85 атм. Загрузка катализатора составляла 0,5-1,5 г, объемная скорость подачи сырья 2400 ч⁻¹.

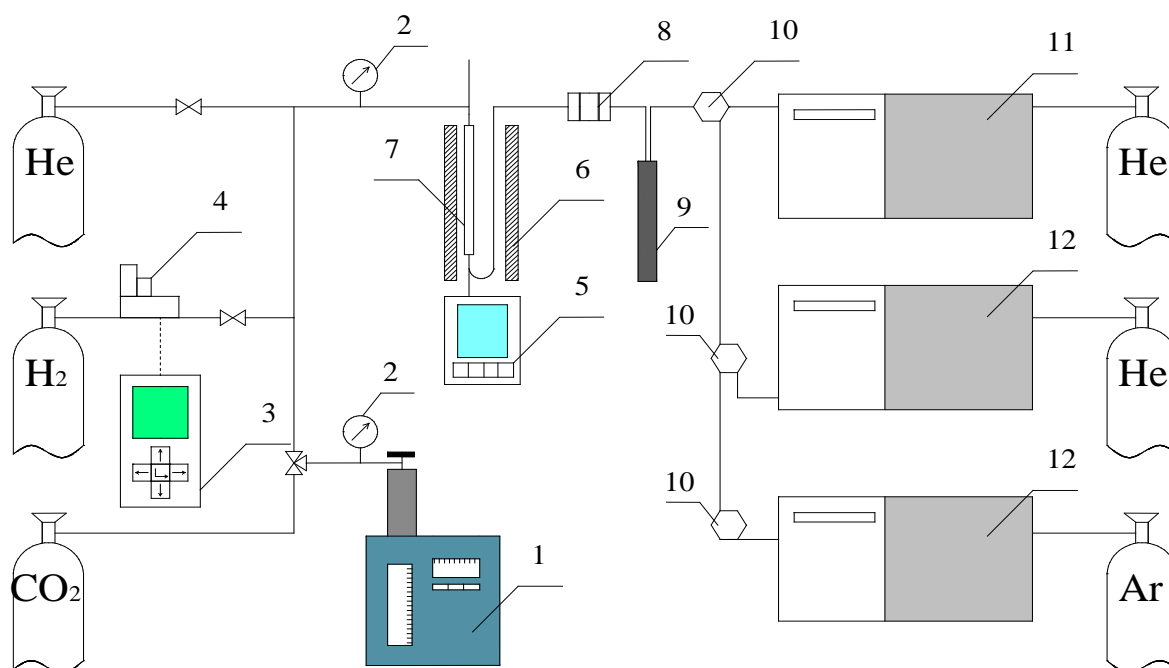


Рисунок 27 – Установка гидрирования CO₂ в сверхкритических условиях:

1 – жидкостной насос; 2 – манометр; 3 – блок управления регулятором расхода газа; 4 – регулятор расхода газа; 5 – терморегулятор; 6 – электрическая печь; 7 – реактор; 8 – обратный калпапан; 9 – ловушка; 10 – шестипортовый кран; 11 – газовый хроматограф «Кристалл»; 12 – газовый хроматограф ЛХМ

Гетерогенное гидрирование диоксида углерода проводили в стальном проточном реакторе U-образной формы (7) с неподвижным слоем катализатора. Свободный объем реактора был заполнен кварцевым песком с размером зерна 0,7-1,2 мм. Нагрев реактора происходил в электрической печи (6), температуру поддерживали с помощью терморегулятора «Термодат» (5). Диоксид углерода подавали в систему жидкостным поршневым насосом (1). Подачу водорода осуществляли регулятором расхода газа Bronkhorst (4), связанным с блоком управления (3). Заданное давление

поддерживали мембранным обратным клапаном (8), отслеживая значение давления по манометрам (2). Поток газообразных продуктов пропускали через ловушку (9) для конденсации воды. Пробу продуктов реакции закалывали в хроматограф (11) «Хроматэк-Кристалл 5000.2» трехходовым краном (10), далее последовательно в два хроматографа ЛХМ-80 (12).

Зона соединительных капилляров с фильтром, обратным клапаном и трехходовым краном обогревалась до 120 °С. Это позволяло избежать конденсации продуктов в линиях системы до попадания на анализ в хроматограф.

Перед экспериментом герметичность реактора проверяли опрессовкой гелием при давлении 60 атм. Предварительное восстановление катализатора проводили непосредственно в реакторе при температуре 400 °С в токе водорода ($V_{H_2} = 40$ мл/мин). Давление в системе создавалось наполнением реактора смесью CO_2 и H_2 до достижения необходимого значения.

2.3.2 Гидрирование CO₂ в газовой фазе

Гидрирование диоксида углерода в газовой фазе проводили в проточной установке (рисунок 28).

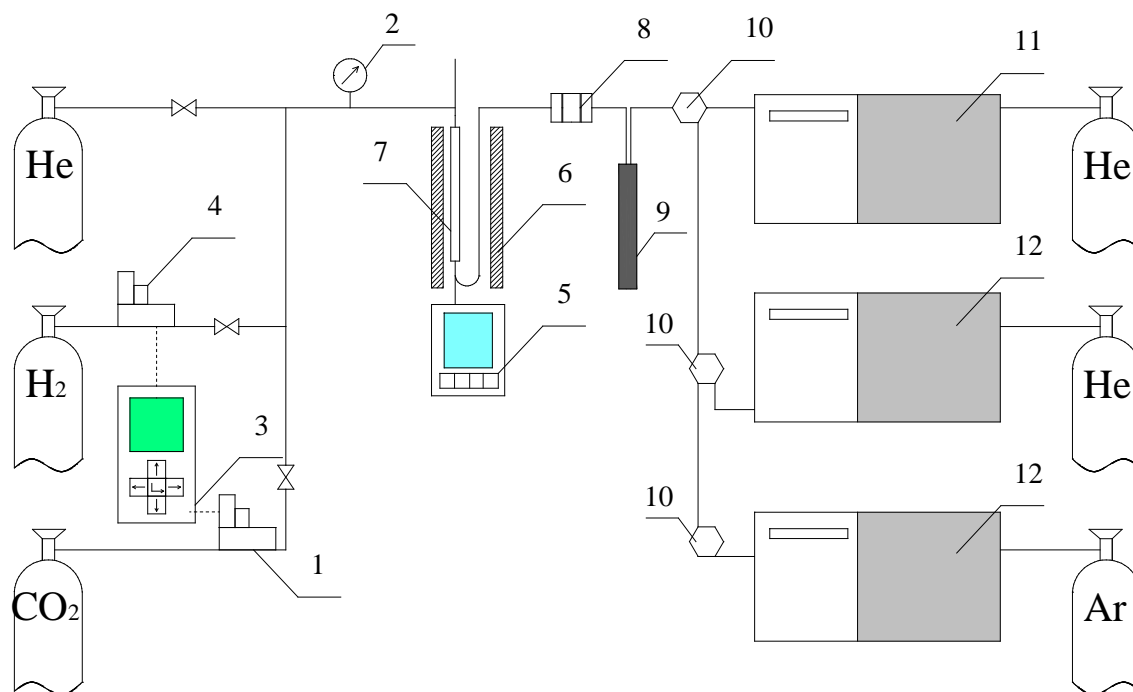


Рисунок 28 – Установка гидрирования CO₂ в газовой фазе: 1 – регулятор расхода CO₂; 2 – манометр; 3 – блок управления регулятором расхода газа; 4 – регулятор расхода газа; 5 – терморегулятор; 6 – электрическая печь; 7 – реактор; 8 – обратный калапан; 9 – ловушка; 10 – шестипортовый кран; 11 – газовый хроматограф «Кристалл»; 12 – газовый хроматограф ЛХМ.

Для подачи диоксида углерода в реактор в диапазоне давлений 1-20 атм использовали регулятор расхода газа (1). Методика проведения эксперимента была аналогична технике выполнения эксперимента в сверхкритических условиях.

Гидрирование монооксида углерода (синтез Фишера-Тропша) также проводили в установке проточного типа. Катализатор (0,40 г) смешивали с 2 см³ кварцевого песка для предотвращения перегревов и активировали в токе синтез-газа CO:H₂ = 1:1 при 400 °С в течение 2 часов (поток 2,0 л/ч). Каталитические испытания проводили при давлении 20 атм, температуре 300 °С, соотношении CO:H₂ = 1:1 и расходе газа 10 л/(гкат·ч).

2.4 Анализ продуктов гидрирования диоксида углерода

2.4.1 Газовая хроматография (ГХ) и газовая хромато-масс-спектрометрия (ГХ-МС)

Для анализа продуктов реакции гидрирования CO_2 использовали метод газовой хроматографии.

Для анализа смеси продуктов использовали одновременно три хроматографа:

- 1 «Хроматэк-Кристалл 5000.2» использовался в двух режимах:
 - с капиллярной колонкой Thermo TR-5ms и пламенно-ионизационным детектором (ПИД) для определения углеводородов $\text{C}_1\text{-C}_{15}$;
 - с насадочной колонкой с молекулярными ситами CaA (5 Å) и детектором по теплопроводности (ДТП) для анализа H_2 , CH_4 и CO ;
- 2 ЛХМ-80 с насадочной колонкой с молекулярными ситами CaA (5 Å) и ДТП для анализа H_2 ;
- 3 ЛХМ-80 с насадочной колонкой с сорбентом Porapak Q и ДТП для определения CO , CH_4 , CO_2 , C_2H_6 и C_2H_4 .

Условия проведения анализа приведены в таблице 4.

Таблица 4 – Условия проведения анализа продуктов смеси гидрирования CO_2

Прибор	Газ-носитель	Тип колонки	Т исп., °С	Т дет., °С	Т колонки, °С
«Хроматэк-Кристалл 5000.2»	Гелий	Thermo TR-5ms	200	200	Нагрев от 40 до 150 со скоростью 5 град/мин
«Хроматэк-Кристалл 5000.2»	Гелий	CaA	150	200	100
ЛХМ-80	Аргон	CaA	150	150	50
ЛХМ-80	Гелий	Porapak Q	150	150	70

Качественный анализ углеводородных продуктов реакции и оксигенатов проводили на хромато-масс-спектрометре Thermo Focus GC-DSQ II с капиллярной колонкой Thermo TR-5ms.

2.4.2 Расчет молекулярно-массового распределения продуктов синтеза Фишера-Тропша из CO₂

Формула для расчета конверсии диоксида углерода:

$$K_{CO_2} = \frac{n_{CO_2,н} - n_{CO_2,к}}{n_{CO_2,н}} = \frac{C_{CO_2,н} \cdot V_{н} - C_{CO_2,к} \cdot V_{к}}{C_{CO_2,н} \cdot V_{н}}, \quad (11)$$

где K_{CO_2} – конверсия диоксида углерода,

$n_{CO_2,н}$ – количество диоксида углерода в исходной смеси,

$n_{CO_2,к}$ – количество непрореагировавшего диоксида углерода,

$V_{н}$ и $V_{к}$ – начальный и конечный объем смеси соответственно,

$C_{CO_2,н}$ – объемная концентрация диоксида углерода в исходной смеси,

$C_{CO_2,к}$ – объемная концентрация диоксида углерода в конечной смеси.

$V_{к}$ может быть измерен экспериментально с помощью пенного расходомера или рассчитан из уравнения углеродного баланса реакции (12):

$$n_{CO_2,к} + n_{CO} + n_{CH_4} + 2 \cdot n_{C_2H_6} + x \cdot n_{C_xH_y} = n_{CO_2,н} \quad (12)$$

$$C_{CO_2,к} \cdot V_{к} + C_{CO} \cdot V_{к} + C_{CH_4} \cdot V_{к} + 2C_{C_2H_6} \cdot V_{к} + x \cdot C_{C_xH_y} \cdot V_{к} = C_{CO_2,н} \cdot V_{н} \quad (13)$$

Отсюда:

$$V_{к} = \frac{C_{CO_2,н} \cdot V_{н}}{C_{CO_2,к} + C_{CO} + C_{CH_4} + 2C_{C_2H_6} + x \cdot C_{C_xH_y}}, \quad (14)$$

Из уравнения (1) и (4) получаем выражение конверсии:

$$K_{CO_2} = \frac{C_{CO_2,н} \cdot V_{н} - \frac{C_{CO_2,к} \cdot C_{CO_2,н} \cdot V_{н}}{C_{CO_2,к} + C_{CO} + C_{CH_4} + 2C_{C_2H_6} + x \cdot C_{C_xH_y}}}{C_{CO_2,н} \cdot V_{н}} =$$

$$= 1 - \frac{C_{CO_2,к}}{C_{CO_2,к} + C_{CO} + C_{CH_4} + 2C_{C_2H_6} + x \cdot C_{C_xH_y}} \quad (15)$$

В уравнение конверсии (15) входят объемные концентрации продуктов реакции (CO , углеводороды).

Анализ углеводородов проводили на капиллярной колонке TR-5 с пламенно-ионизационным детектором, позволяющим получить массовую концентрацию углеводородов в пробе.

Чтобы перейти от массового распределения углеводородов C_{1-13} , полученного на капиллярной колонке, к объемным концентрациям для расчета конверсии разделим массовые концентрации углеводородов на молекулярные массы:

$$C_{об} = \frac{\frac{C_{масс,i}}{M_i}}{\sum \frac{C_{масс,i}}{M_i}} \quad (16)$$

Объемные концентрации углеводородов приводили к объемной концентрации метана для расчета конверсии по формуле (15).

Селективность образования продуктов рассчитывали по формуле:

$$S_i = \frac{n_i}{\sum n_i} \cdot 100 \% \quad (17)$$

Активность катализатора рассчитывали по формуле:

$$A = \frac{n'}{n_{Fe}}, \quad (18)$$

где n' – количество превращенного CO_2 (CO) в единицу времени (моль/ч), n_{Fe} – количество Fe (моль) в навеске катализатора.

Для описания молекулярно-массовых распределений продуктов синтеза Фишера-Тропша может применяться как уравнение Шульца (19), так и Флори (20):

$$g_n = (\ln^2 \alpha) n \cdot \alpha^n \quad (19)$$

где g_n – массовая доля компонентов продуктов с n атомами углерода в молекуле, α – фактор роста углеводородной цепи ($0 < \alpha \leq 1$).

$$m_n = (1 - \alpha) \alpha^{n-1} \quad (20)$$

где m_n – мольная доля компонентов продуктов с n атомами углерода в молекуле.

Молекулярно-массовые распределения, рассчитанные с помощью уравнений Шульца и Флори, близки при значениях $\alpha > 0,5$ и поэтому оба уравнения находят

применение в описании распределения продуктов. Наиболее удобны логарифмическая форма записи уравнений:

$$\lg(g_n/n) = \lg(\ln^2 \alpha) + n \lg \alpha \quad (21)$$

$$\lg m_n = \lg [(1 - \alpha)/\alpha] + n \lg \alpha \quad (22)$$

Фактор роста цепи рассчитывался из тангенса угла наклона прямой, построенной в координатах $\ln(W_{n/n}) - n$.

Число оборотов рассчитывали как отношение превращения CO_2 (ммоль/с) к числу активных центров металла, доступных для адсорбции (ммоль/г), и количеству катализатора (г).

2.5 Определение плотности реакционной смеси с помощью оптоволоконного денситометра

Измерение плотности реакционной смеси H_2/CO_2 проводили с помощью волоконно-оптического денситометра «Лазерохим». Денситометр состоит из лазерного излучателя, двух оптических волноводов и опорного приемника. Излучение передается на оптоволоконный канал, помещенный в рабочую среду, а на компьютере регистрируется соотношение отраженного излучения к опорному:

$$\frac{S}{R} = k \left(\frac{n - n_0}{n + n_0} \right)^2, \quad (23)$$

где S/R – отношение отраженного и опорного излучения, k – передаточный коэффициент, отражающий потери в волокне, n – коэффициент преломления рабочей среды, n_0 – коэффициент преломления волокна.

Плотность исследуемой среды связана с коэффициентом преломления соотношением Лоренц-Лоренца:

$$A\rho = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}, \quad (24)$$

где A – величина удельной рефракции, ρ – плотность вещества.

Величину удельной рефракции определяли калибровкой по диоксиду углерода при давлении 1 атм и температуре 25 °С. При проведении измерения плотности один из волноводов прибора помещали в U-образный реактор. Измерение проводили при линейном подъеме температуры в зоне реактора.

Глава 3. Результаты и обсуждение

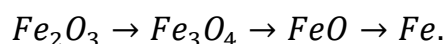
На основании анализа литературных данных по гидрированию диоксида углерода можно сделать вывод о том, что железосодержащие катализаторы активны в превращении CO_2 в углеводороды и монооксид углерода. Наиболее часто используются нанесенные катализаторы на оксидных носителях. Катализаторы на основе кобальта и никеля активны в превращении CO_2 в метан. Основными причинами дезактивации Fe-нанесенных катализаторов в процессе гидрирования CO_2 являются процесс зауглероживания поверхности и спекание частиц металла на поверхности. Повышение давления реакционной смеси и работа в сверхкритической области могут положительно влиять как на активность Fe-содержащих катализаторов в получении углеводородов из диоксида углерода, так и на стабильность их работы.

Синтезированные Fe-содержащие катализаторы были исследованы методами ПЭМ, СЭМ-ЭДС, РФА, ТПВ и магнитометрии. Был определен фазовый состав, морфология образцов и размер частиц активной фазы. Каталитические характеристики синтезированных катализаторов были исследованы в проточной установке в широком диапазоне давлений (1-85 атм). Каталитическое гидрирование CO_2 проводили в газовой фазе (интервал давлений 1-20 атм) и в сверхкритических условиях (65-85 атм). Было показано влияние давления на селективность образования углеводородов и активность выбранных катализаторов.

3.1 Фазовый состав катализаторов

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

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



Магнетит Fe_3O_4 и железо обладают достаточно высокими магнитными моментами, что обуславливает высокую намагниченность образцов, содержащих эти фазы, а гематит Fe_2O_3 и вюстит FeO магнитными моментами не обладают. Различие в магнитных свойствах фаз железа позволяет использовать для изучения фазовых переходов метод магнитометрии. Метод вибрационного магнитометра успешно применяется для анализа фазового состава и фазовых превращений Fe-содержащих катализаторов [129], позволяя по значению намагниченности образца оценить переходы оксидных фаз железа.

Магнитометрические исследования

Образцы исследуемых катализаторов FeCr/C, FeK/C, FeCuK/C и FeCd/C нагревали в токе смеси 5% H_2 /Ar и регистрировали изменение их намагниченности, получая термомагнитную кривую (зависимость намагниченности от температуры). Далее образцы охлаждали в токе аргона, что позволяло сохранить образовавшуюся на поверхности фазу. Определить состав получившейся фазы возможно по температуре Кюри соединения. Точку Кюри определяли как температуру, при которой намагниченность падает до нуля.

In situ магнитометрию совмещали с регистрацией поглощения водорода, что облегчало отнесение пиков как на кривой ТПВ, так и на термомагнитной кривой.

На рисунке 29 приведены кривые намагниченности и ТПВ для биметаллического железо-хромового катализатора 5Fe5Cr/C (рисунок 29).

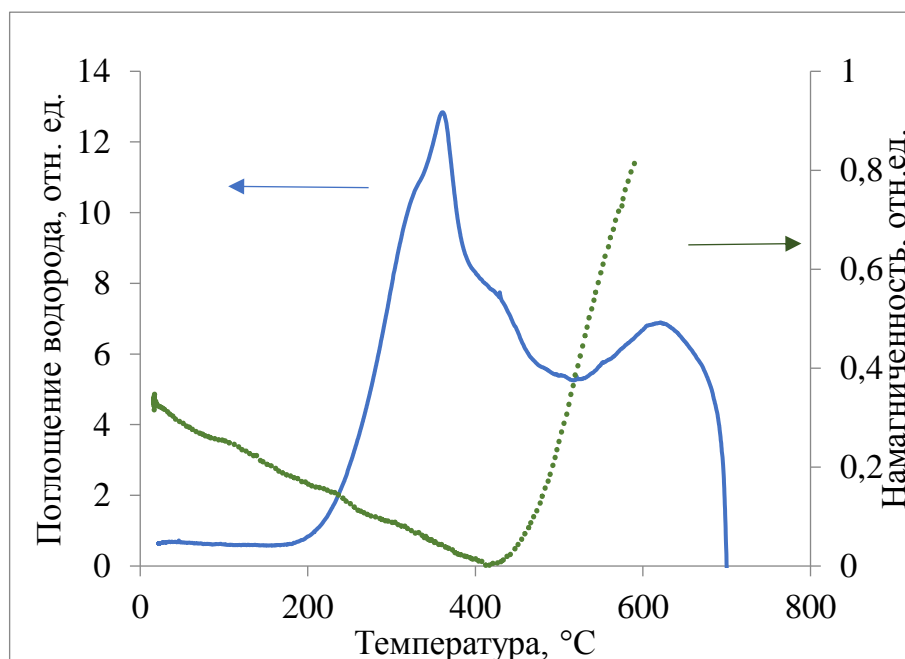


Рисунок 29 – Кривая ТПВ и зависимость намагниченности от температуры для катализатора FeCr/C в атмосфере 5% H₂ в Ar

Исходный образец катализатора после прокаливания с разложением прекурсоров сразу обладал намагниченностью. Это связано с частичным восстановлением гематита в магнетит в процессе прокаливания при приготовлении катализатора, которое наблюдалось и ранее при приготовлении катализаторов на основе Сибунита [73]. Падение намагниченности связано с образованием фазы FeO, которая при дальнейшем нагревании восстанавливается в железо (на термомагнитной кривой наблюдается рост намагниченности).

Переходу Fe₂O₃/Fe₃O₄ соответствует пик при 363 °C на кривой ТПВ, а переходу Fe₃O₄/Fe⁰ – пик при 623 °C. Внесение хрома в железосодержащий катализатор повышает температуру восстановления магнетита в железо (кривые ТПВ для железосодержащих катализаторов без хрома приведены ниже). Также на кривой ТПВ присутствуют «плечи» при 326 и 430°C, что может быть связано с восстановлением оксидов хрома и/или образованием шпинели.

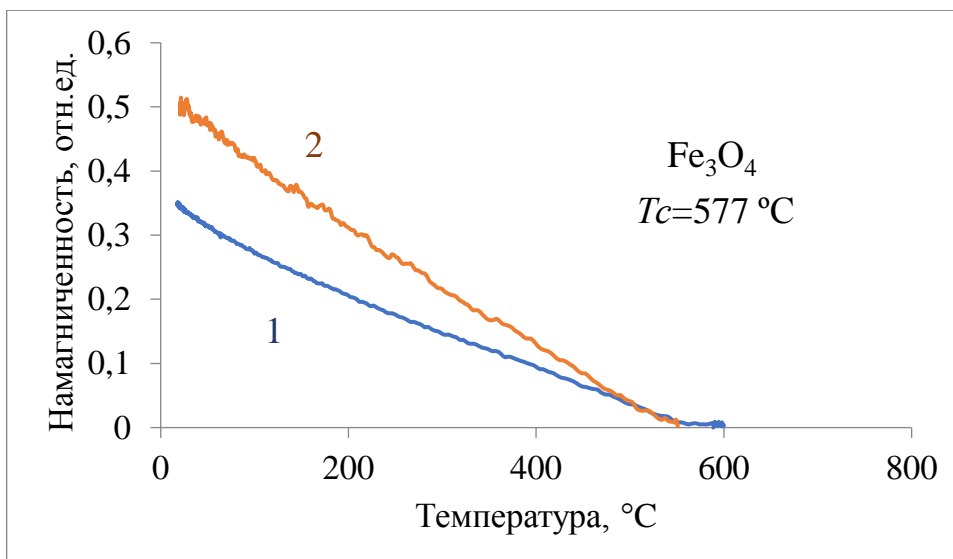


Рисунок 30 – Зависимость намагниченности от температуры для катализатора 5Fe5Cr/C: 1) до реакции; 2) после реакции CO_2+H_2 .

Результаты анализа образовавшейся на поверхности фазы по значению точки Кюри показывают, что на катализаторе образуется магнетит Fe_3O_4 (рисунок 30). Фаза магнетита сохраняется и после проведения процесса, при этом не наблюдается образования других возможных фаз (карбидов, железа).

Методом магнитометрии также были исследованы катализаторы FeK/C, FeCd/C, FeCuK/C (20 % масс. железа, по 1% масс. промотора) в смеси водород/аргон.

Зависимость поглощения водорода от температуры (кривая ТПВ) и изменение намагниченности при программируемом нагреве на катализаторе FeK/C в атмосфере 5% H_2 в Ar приведены на рисунке 31.

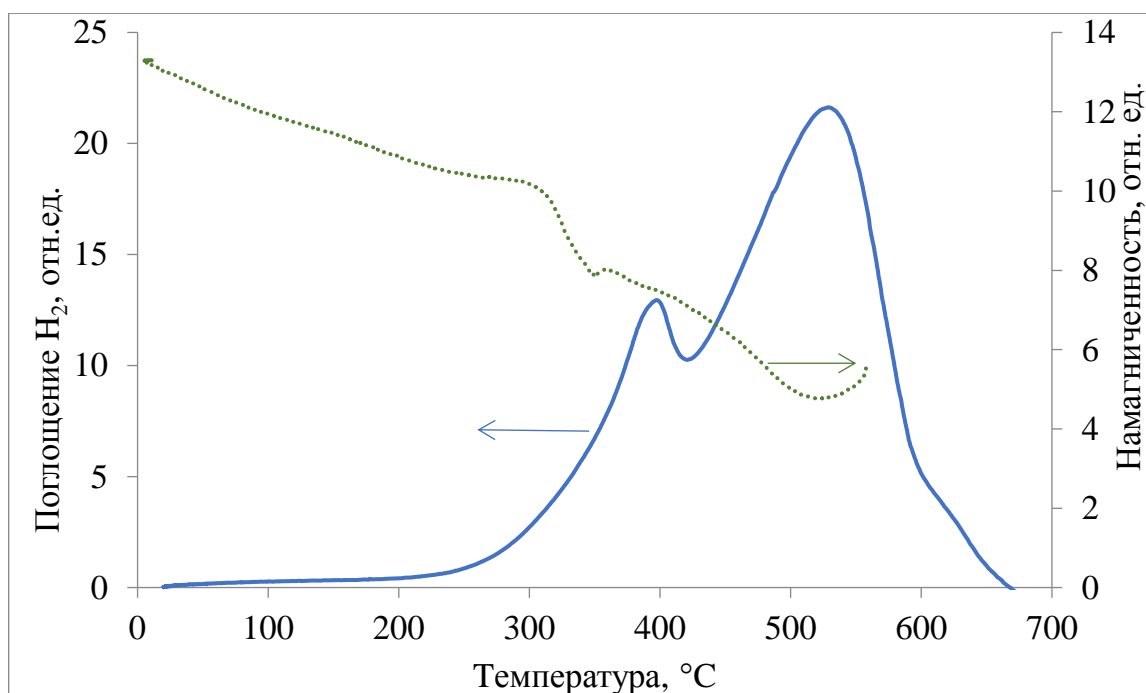


Рисунок 31 – Кривая ТПВ и зависимость намагниченности от температуры для катализатора FeK/C в атмосфере 5% H₂ в Ar.

Исходный образец катализатора также обладает значительной намагниченностью, что говорит о присутствии магнетита.

Первый пик на кривой ТПВ (401 °С) соответствует восстановлению гематита в магнетит, а второй пик (530 °С) – восстановлению магнетита в железо. На термомагнитной кривой максимумы и минимумы не столь выражены, падение намагниченности связано с образованием вюстита, за которым идет рост намагниченности, связанный с процессом образования Fe⁰. Экстремумы на термомагнитной кривой не совпадают по температуре с экстремумами на кривой ТПВ. Это объясняется различием двух кривых: кривая термопрограммированного восстановления является дифференциальной, а термомагнитная кривая – интегральной [131]. Пики на кривой ТПВ будут совпадать с пиками на кривой первой производной от термомагнитной кривой.

Кривая намагниченности и кривая ТПВ в атмосфере 5% H₂ в Ar приведены для катализатора FeCuK/C на рисунке 32, а для катализатора FeCd/C на рисунке 33.

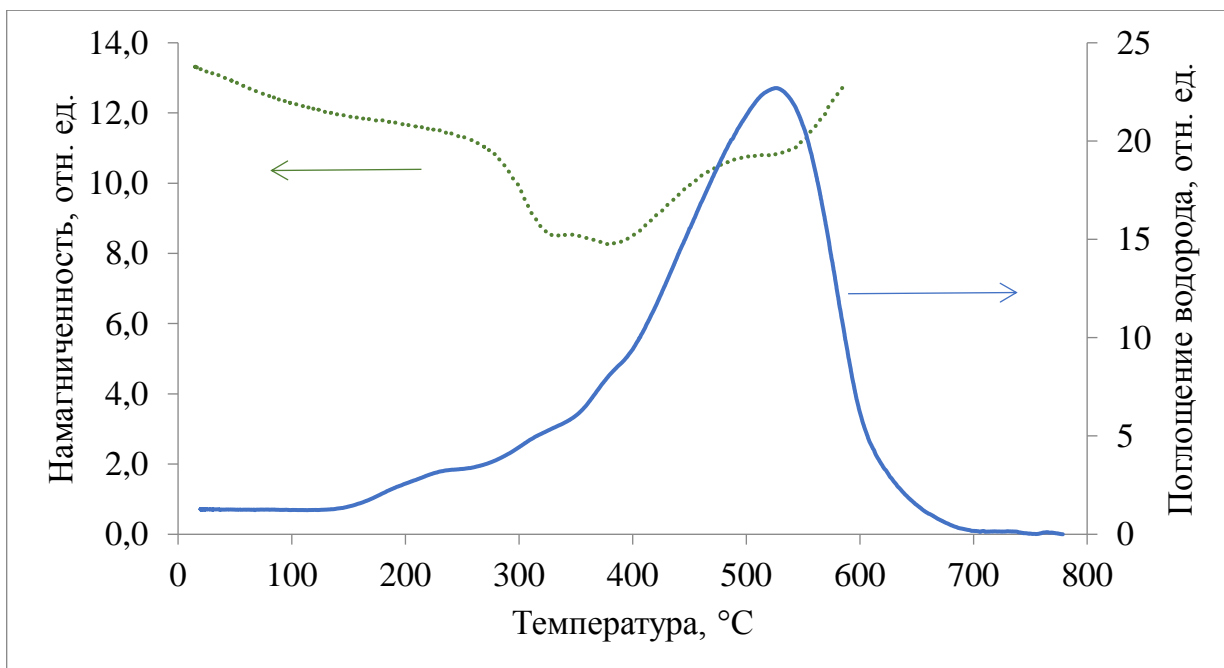


Рисунок 32 – Кривая ТПВ и зависимость намагниченности от температуры для катализатора FeCuK/C в атмосфере 5% H₂ в Ar

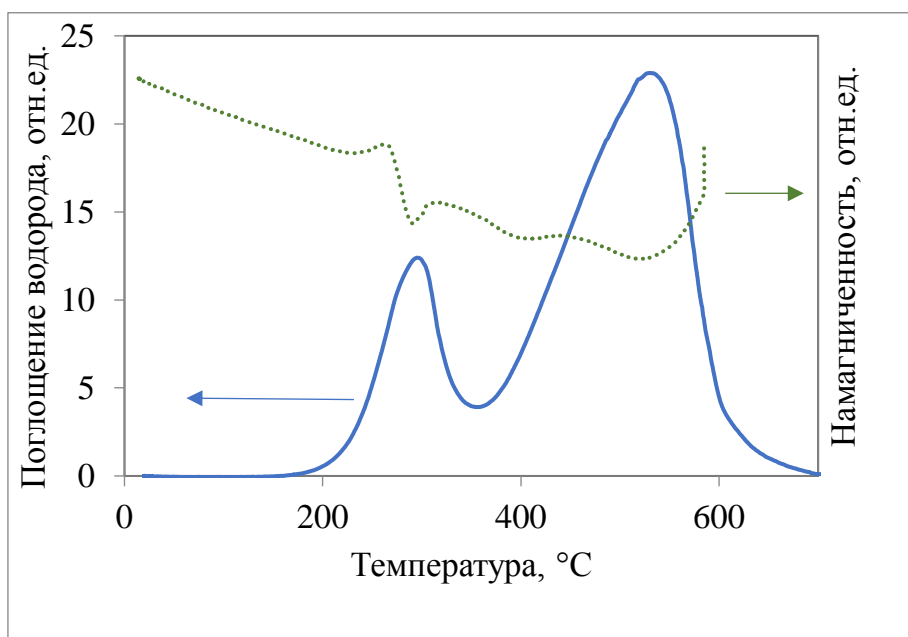
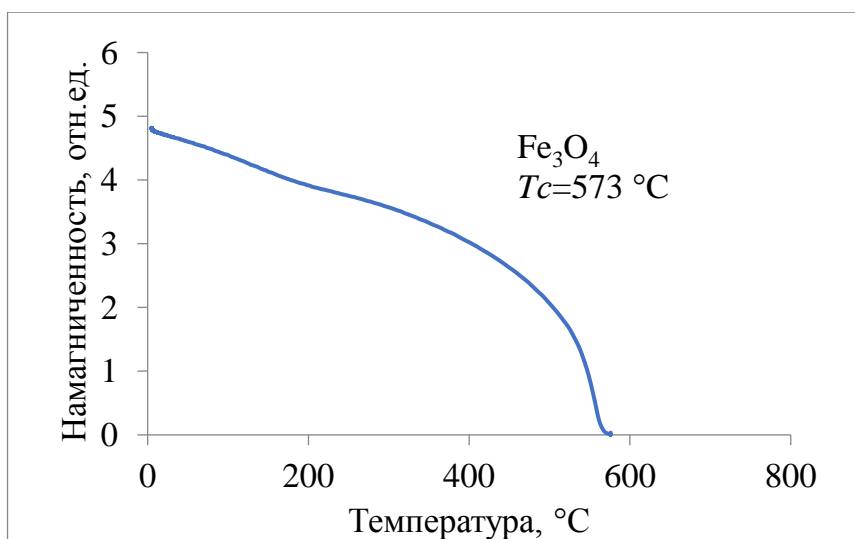


Рисунок 33 – Кривая ТПВ и зависимость намагниченности от температуры для катализатора FeCd/C в атмосфере 5% H₂ в Ar.

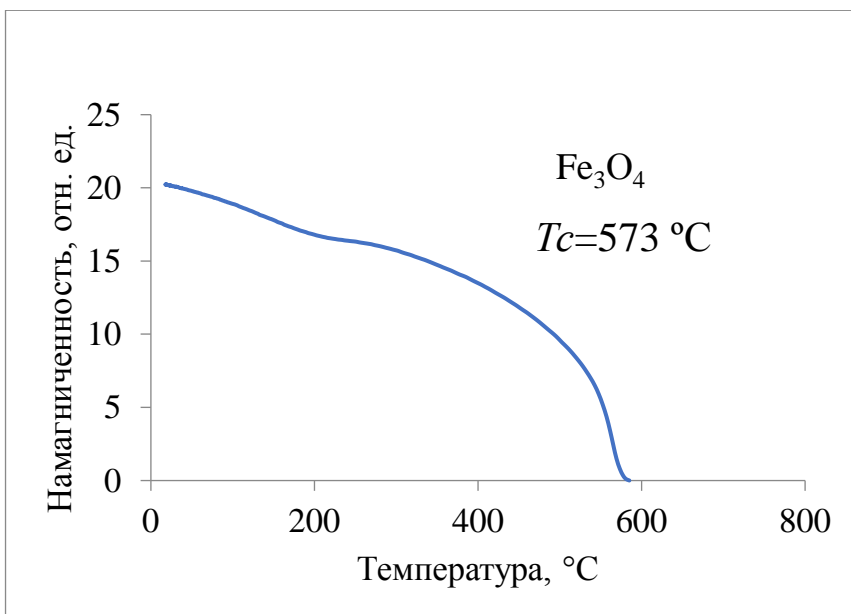
Общий вид термомагнитной кривой для FeCuK/C и FeCd/C схож с полученной для катализатора FeK/C. Однако на спектре ТПВ для FeCuK/C отсутствует ярко выраженный пик восстановления гематита в магнетит, а присутствует плечо при температуре 381 °С. Падение намагниченности связано с образованием фазы FeO, а дальнейший рост – с восстановлением в железо (пик на кривой ТПВ – 532 °С).

На рисунке 33 приведена термомагнитная кривая для промотированного кадмием катализатора. Исходный образец также обладал намагниченностью до проведения восстановления, что говорит о присутствии магнетита на поверхности. Добавление кадмия приводит к снижению температуры восстановления гематита в магнетит на 100 °С. Рост намагниченности в конце термомагнитной кривой соответствует образованию фазы Fe⁰.

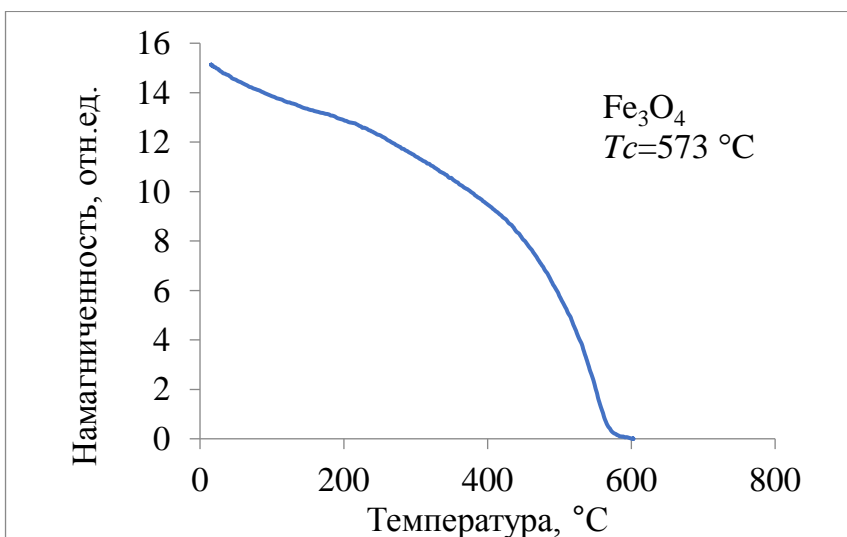
После проведения термопрограммированного восстановления катализаторов в смеси водорода с аргоном поток газа переключали на чистый аргон, в котором образцы охлаждались до комнатной температуры. Для определения получившейся фазы измеряли намагниченность катализаторов в токе инертного газа (аргона). Полученные в аргоне термомагнитные кривые для катализаторов FeK/C, FeCd/C и FeCuK/C приведены на рисунке 34.



а)



б)



в)

Рисунок 34 – Зависимость намагниченности от температуры для катализаторов: а) FeCuK/C; б) FeK/C в) FeCd/C (катализаторы предварительно восстановлены в атмосфере 5% H₂ в Ar).

Наличие фазы магнетита Fe₃O₄ было показано методом магнитометрии для катализаторов FeCr/C, FeK/C, FeCuK/C и FeCd/C (точка Кюри составила 573 °C).

Для отработанного в реакции гидрирования CO₂ катализатора FeCuK/C методом магнитометрии также был определен фазовый состав. На поверхности катализатора присутствуют фазы магнетита, железа и смесь карбидов железа (рис. 35).

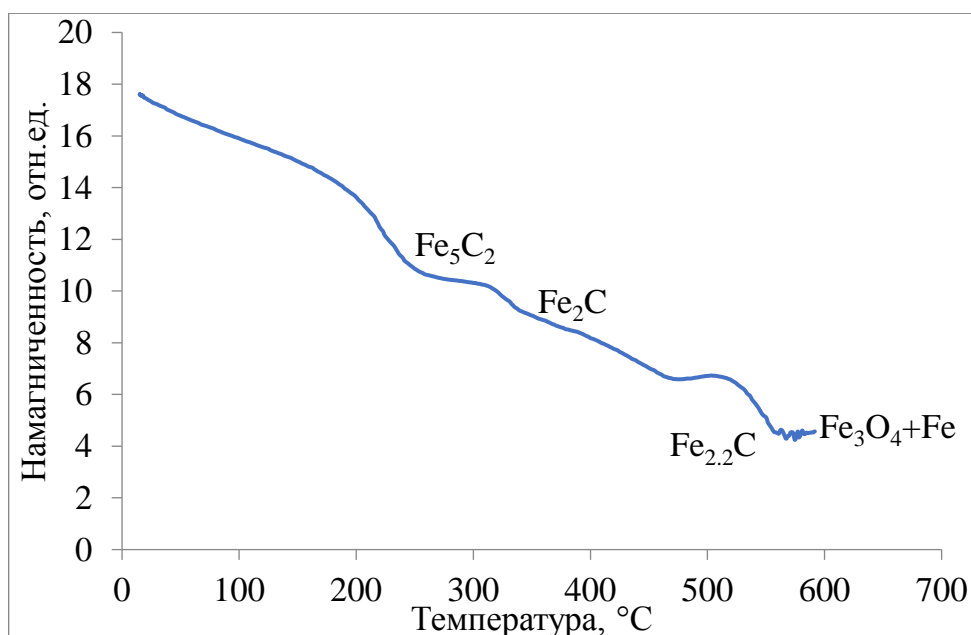


Рисунок 35 – Зависимость намагниченности от температуры для катализатора FeCuK/C после реакции $\text{CO}_2 + \text{H}_2$.

В ходе реакции на катализаторе протекает частичное восстановление магнетита в железо и образование карбидов.

Термопрограммированное восстановление

Для катализаторов FeK/C, FeCuK/C и FeCd/C были получены кривые ТПВ (рисунок 36).

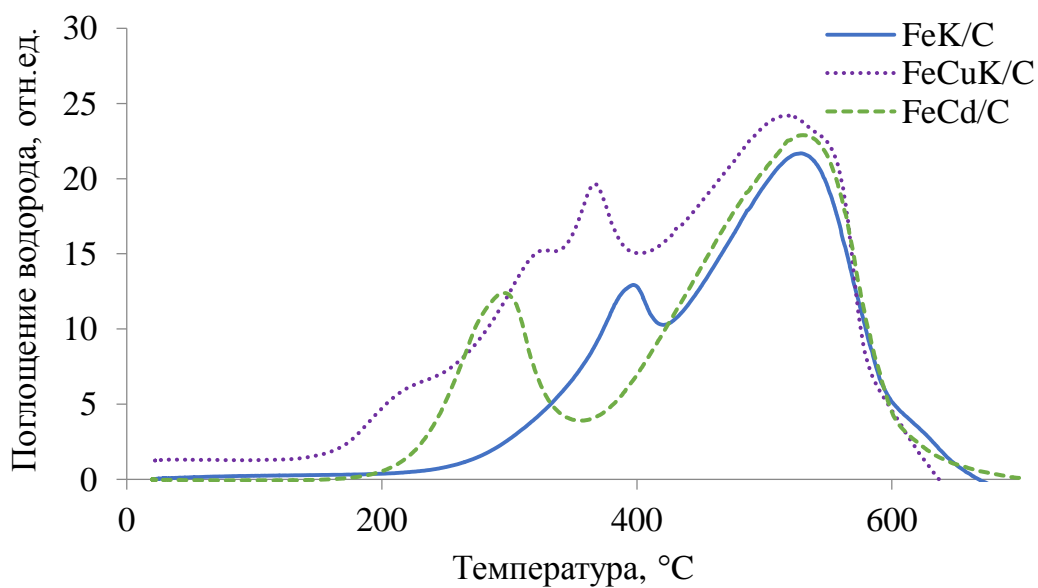


Рисунок 36 – Кривые ТПВ катализаторов FeK/C, FeCuK/C, FeCd/C, полученные в токе 5% H_2 в Ar

На каждой кривой ТПВ присутствует два максимума: первый низкотемпературный пик относится к восстановлению Fe_2O_3 в Fe_3O_4 , а второй высокотемпературный – к восстановлению Fe_3O_4 в Fe^0 (таблица 5). Температура фазовых переходов зависит от присутствия промотора. Так температура первой стадии восстановления на катализаторе FeK/C составляет 388 °С. Для катализатора FeCuK/C температура первого пика снижается с 388 до 369 °С, то есть добавление меди облегчает процесс восстановления фазы Fe_2O_3 в Fe_3O_4 на поверхности катализатора. Плечо, наблюдаемое при температуре 225 °С, возможно относится к процессу восстановления оксида меди CuO до металла.

Таблица 5 – Пики восстановления на кривых ТПВ для восстановления катализаторов FeK/C, FeCuK/C, FeCd/C в среде 5% H_2 в Ar

	T ₁ , °С	T ₂ , °С
FeK/C	388	538
FeCuK/C	369	526
FeCd/C	300	534

Пик восстановления гематита в магнетит для промотированного кадмием катализатора наблюдается при еще более низкой температуре – 300 °С. Температура получения Fe^0 на трех катализаторах практически одинакова: 526-534 °С.

Также термопрограммированное ТПВ было проведено для чистого Сибунита в токе водорода. На рисунке 37 приведены кривые ТПВ для катализатора FeK/C и чистого Сибунита.

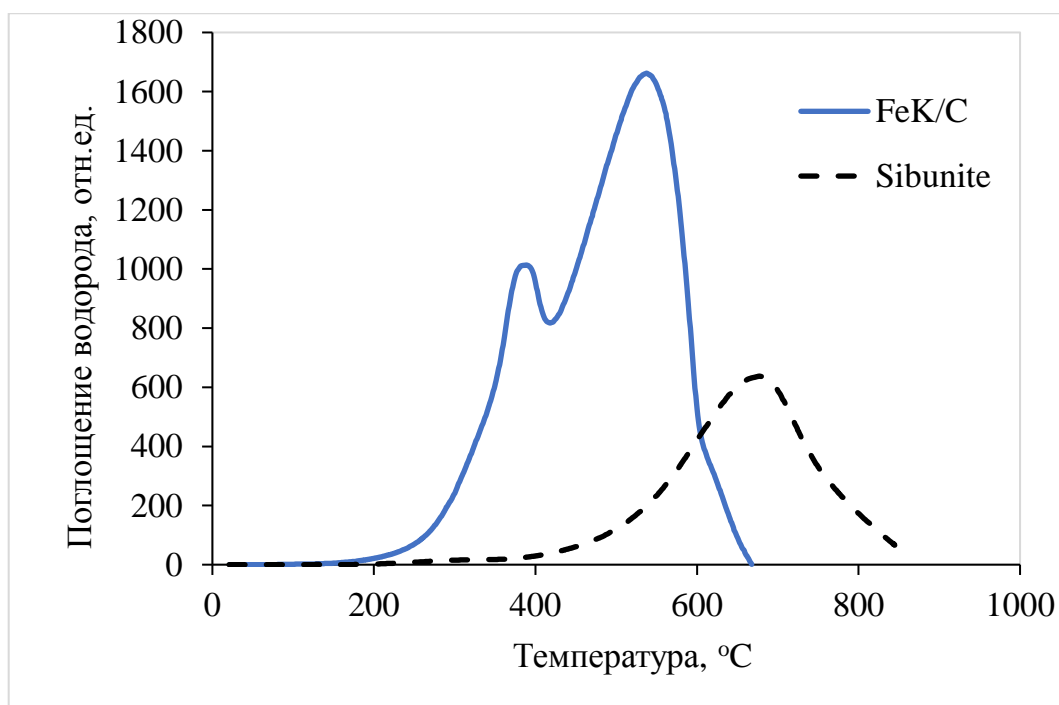


Рисунок 37 – Результаты ТПВ образца катализатора FeK/C и чистого Сибунита

Сибунит перестает быть химически инертным при температурах выше 500 °C с пиком восстановления при 679 °C. На основании полученных данных было принято решение проводить реакцию при температурах, не превышающих 500 °C.

Рентгенофазовый анализ

Методом рентгенографии были изучены два свежеприготовленных образца катализатора: FeCuK/C и FeK/C и два образца 5Fe5Cr/C: свежеприготовленный и «отработанный» в процессе гидрирования диоксида углерода при атмосферном и повышенном давлении (рис. 38).

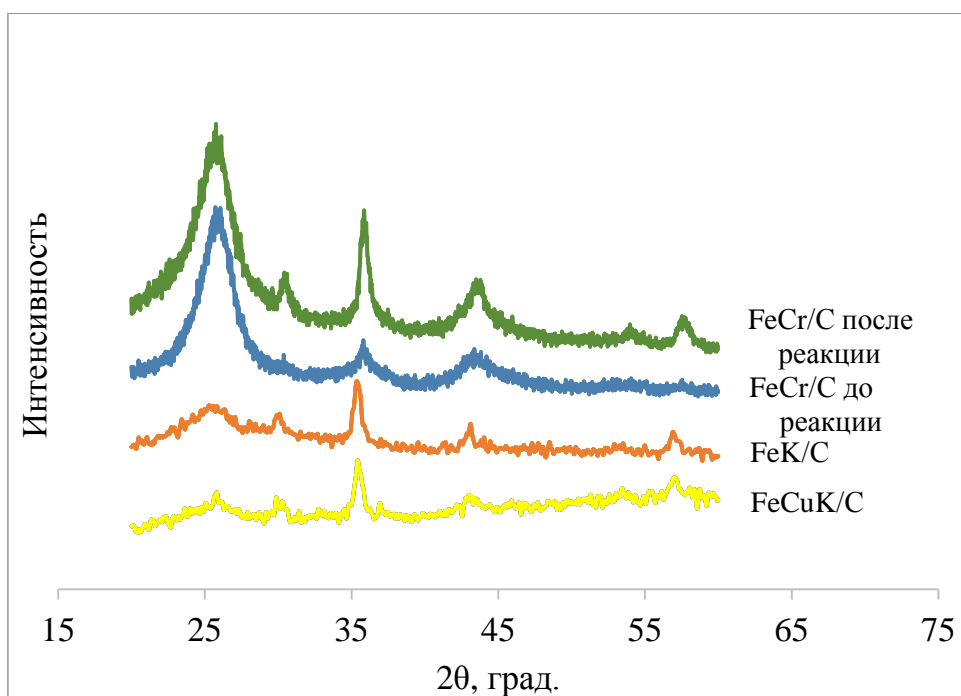


Рисунок 38 – Рентгенограммы свежеприготовленных катализаторов FeCuK/C и FeK/C и катализатора 5Fe5Cr/C до и после реакции гидрирования диоксида углерода

РФА-спектры образцов FeCuK/C, FeK/C и FeCr/C имеют схожий вид. Сигналы наблюдаются при значениях $2\theta = 35,426^\circ$ (311), $56,936^\circ$ (333) и $62,522^\circ$ (440). Данные полосы отвечают структуре оксида железа в форме магнетита Fe₃O₄ (карточка JCPDS 82-1533). На рентгенограммах отсутствуют сигналы, относящиеся к оксидам меди и калия. Это, вероятно, связано с небольшим количеством промоторов в катализаторе (1 % масс.) и их высокой дисперсией.

Рентгенографию свежеприготовленных образцов проводили на катализаторах после прокаливания их в токе гелия согласно методике приготовления. До проведения анализа образцы не подвергались предварительному восстановлению. Спектры РФА свежего и отработанного образцов FeCr/C схожи, на катализаторе не происходит изменения фазы.

На основе полученных данных РФА был рассчитан средний размер частиц на поверхности катализаторов с использованием формулы Шеррера. Для катализатора FeK/C он составил 15 нм; для FeCuK/C – 13 нм; для FeCr/C – 11 нм.

Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ)

Методом проникающей электронной микроскопии были исследованы морфологические характеристики катализаторов FeCuK/C и FeK/C. На

микрофотографиях образцов присутствуют частицы сферической формы, равномерно распределенные по поверхности катализатора (рисунок 39).

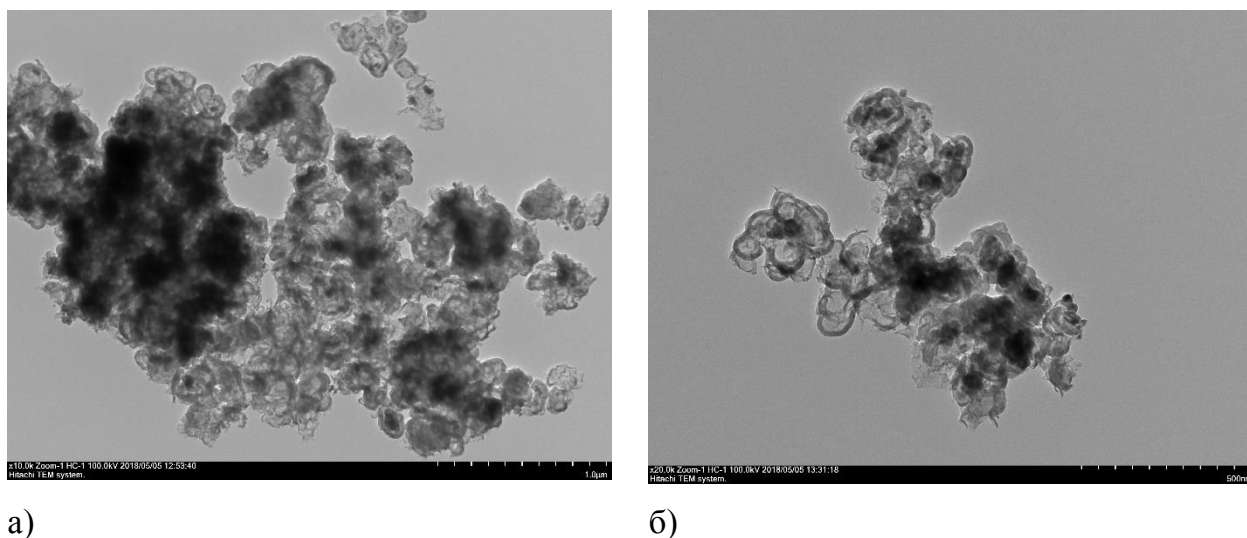


Рисунок 39 – Микрофотографии образцов: а) FeCuK/C; б) FeK/C.

Рассчитанный по данным ПЭМ по формуле 2.2 средний размер частиц составил 12 нм для катализатора FeK/C и 13 нм для FeCuK/C. Размеры наночастиц, полученные по данным ПЭМ, хорошо согласуются с размерами, вычисленными по данным рентгенографии. Также на катализаторах наблюдалось наличие агрегатов частиц размером до 20-30 нм. Распределение частиц по размерам для катализатора FeK/C приведено на рисунке 40.

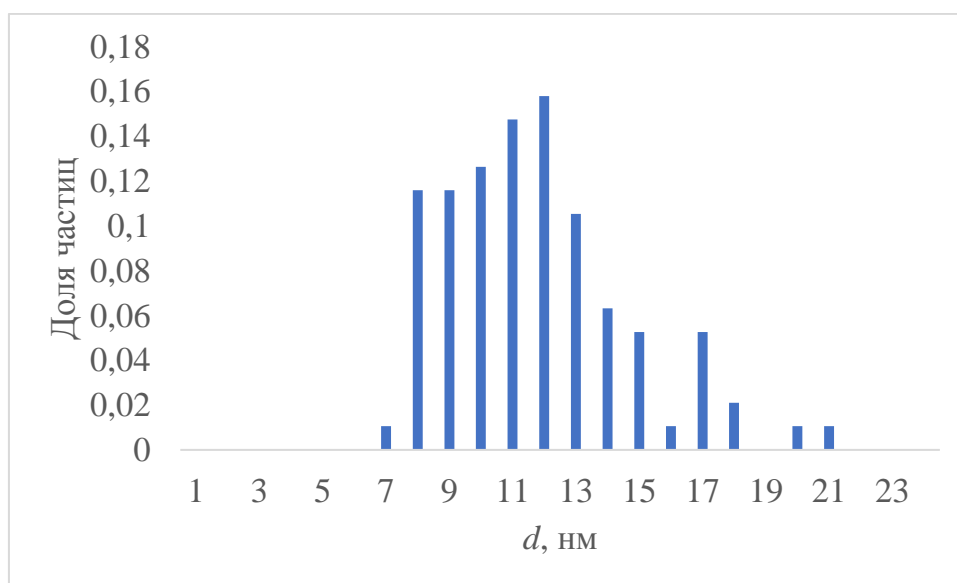
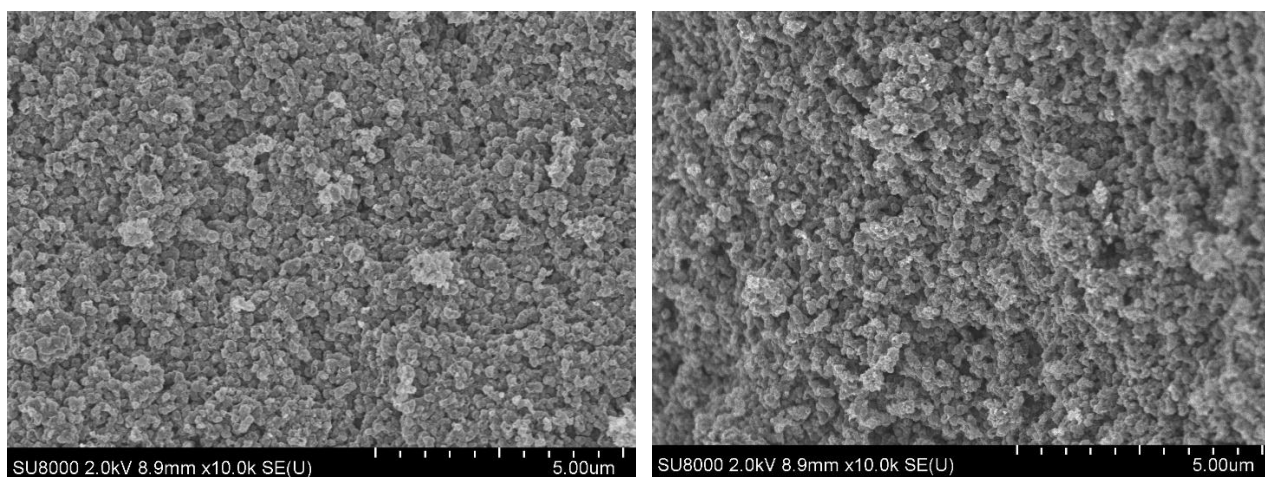


Рисунок 40 – Распределение частиц по размеру для FeK/C

Сканирующая электронная микроскопия

Методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) были исследованы морфологические характеристики катализаторов FeCuK/C и FeK/C (рисунок 41). Для исследования были использованы невосстановленные образцы после прокаливании в токе гелия.



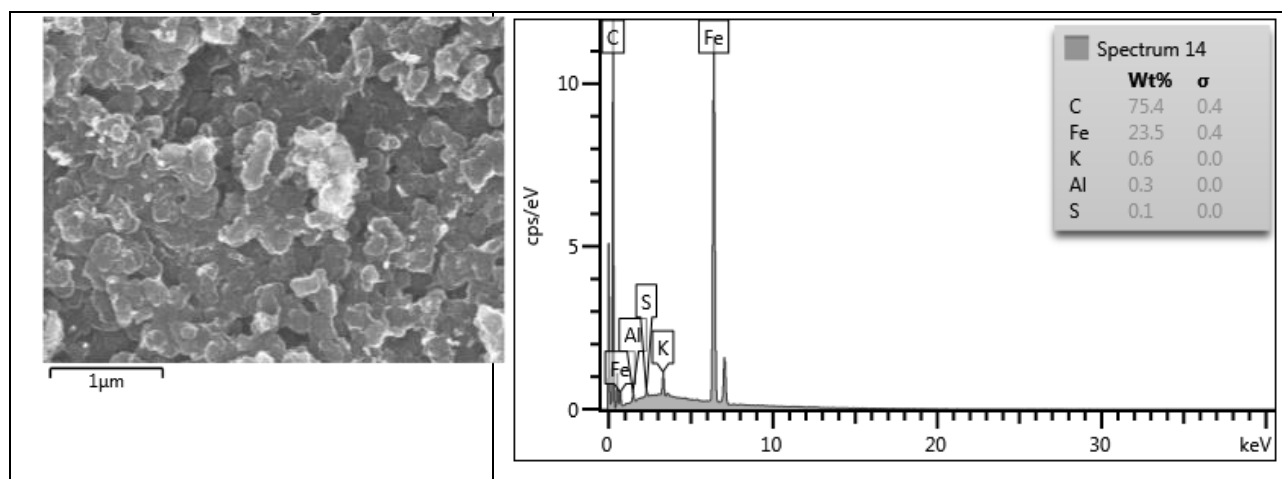
а)

б)

Рисунок 41 – Микрофотографии образцов: а) FeCuK/C; б) FeK/C.

Результаты сканирующей электронной микроскопии показали, что поверхность катализатора однородна, частицы металла распределены по ней равномерно.

Катализатор FeK/C был изучен также методом СЭМ с энергодисперсионным детектором (рисунок 42). По микрофотографии образца можно сделать вывод, что металлы равномерно распределены по поверхности образца катализатора.



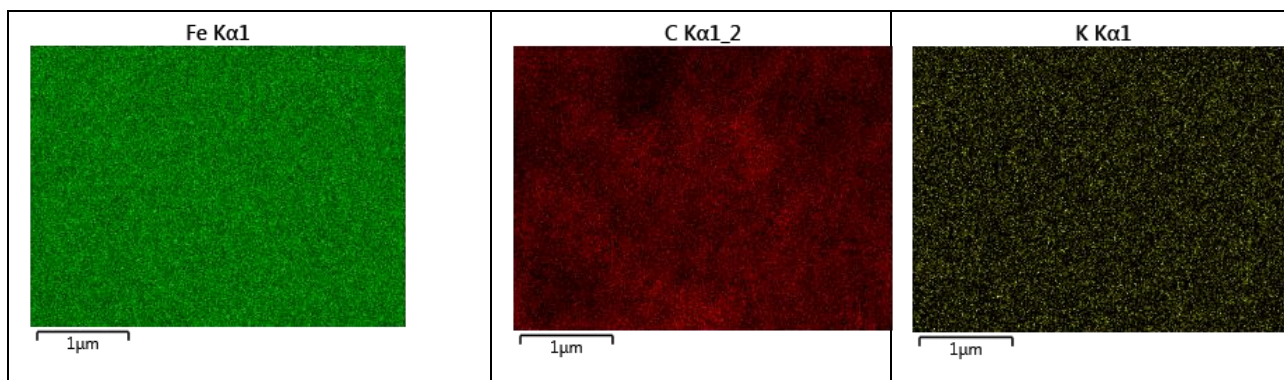


Рисунок 42 – Микрофотография образца FeK/C и результаты ЭДС-анализа

По результатам ЭДС-анализа среднее содержание элементов в катализаторе FeK/C: C – 79 %; Fe – 19 %; K – 1 % (на основании обработки семи микрофотографий), что хорошо согласуется с заданными при приготовлении катализатора концентрациями. 1 % суммарно приходится на примеси – алюминий и серу.

Исследование плотности среды с помощью волоконно-оптического денситометра

Плотность является одним из важных свойств сверхкритического флюида. Сочетание высокой плотности и растворяющей способности как у жидкости и коэффициента диффузии как у газа позволяет проводить более эффективно гетерогенно-каталитические реакции. Высокая растворяющая способность может способствовать удалению отложений кокса с поверхности катализатора, тем самым продлевая срок его службы. Высокий коэффициент диффузии при этом облегчает доступ реагентов к поверхности, способствуя повышению производительности катализатора. Для оценки плотности смеси водород/диоксид углерода были использованы эмпирические и расчетные методы.

С помощью волоконно-оптического денситометра «Лазерохим» была экспериментально изучена зависимость плотности смеси H_2/CO_2 состава 1:1 от температуры. Для калибровки была выбрана точка $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ и $P = 85\text{ атм}$, плотность CO_2 в которой составляет $0,791\text{ г/см}^3$. Результаты измерения плотности и рассчитанные по уравнению Менделеева-Клапейрона значения приведены в таблице 6.

Таблица 6 – Плотность реакционной среды ($\text{CO}_2:\text{H}_2 = 1:1$, давление 85 атм)

Температура, °С	Плотность, г/см ³	
	Эксперимент*	Расчёт
250	0,046	0,045
300	0,041	0,041
400	0,033	0,035
450	0,030	0,033

* с использованием волоконно-оптического денситометра «Лазерохим».

Экспериментально измеренные и рассчитанные по уравнению Клапейрона-Менделеева плотности реакционной среды совпадают и составляют $3\text{-}5 \cdot 10^{-2}$ кг/м³ при 250-450 °С. Оптическая рефракционная однородность реакционной смеси при изменении давления и температуры реакции, а также значительное превышение $T_{\text{реак}} \gg T_{\text{кр. CO}_2}$ позволяет нам рассматривать диоксид углерода в смеси с водородом как сверхкритический флюид с низкой плотностью (критические параметры диоксида углерода: $T_{\text{кр}} = 31$ °С, $P_{\text{кр}} = 73,8$ атм; критические параметры водорода: $T_{\text{кр}} = -240$ °С, $P_{\text{кр}} = 13,5$ атм).

3.2. Реакция водяного газа на железосодержащих катализаторах

Реакция водяного газа является первой стадией синтеза углеводородов из CO_2 и H_2 . В реакции водяного газа активны железосодержащие катализаторы и железо-хромовые системы при высоких температурах [128].

Реакция водяного газа равновесная, на рис. 43 приведены мольные концентрации компонентов при достижении термодинамического равновесия.

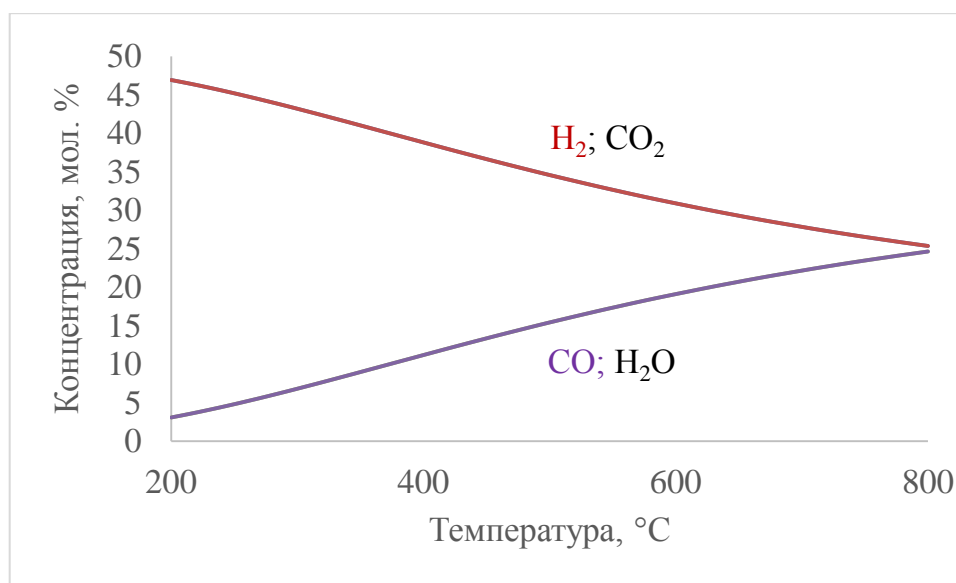


Рисунок 43 – Равновесные концентрации в реакции водяного газа при давлении 1 атм и начальном соотношении $\text{H}_2:\text{CO}_2 = 1:1$

Повышение температуры сдвигает равновесие в сторону образования монооксида углерода, а повышение давления с 1 до 85 атм не влияет на равновесные концентрации компонентов.

Реакцию водяного газа исследовали на промотированных железосодержащих катализаторах: 20%Fe1%Cu1%K/C; 20%Fe1%Cu1%K/MgAl_xO_y; 20%Fe1%K/C 5%Fe5%Cr/C; 5%Fe1%Cr/C и 5Fe%/C при давлении 1 атм. Сравнительный анализ активности железосодержащих катализаторов и железо-хромовых систем приведен на рисунке 44.

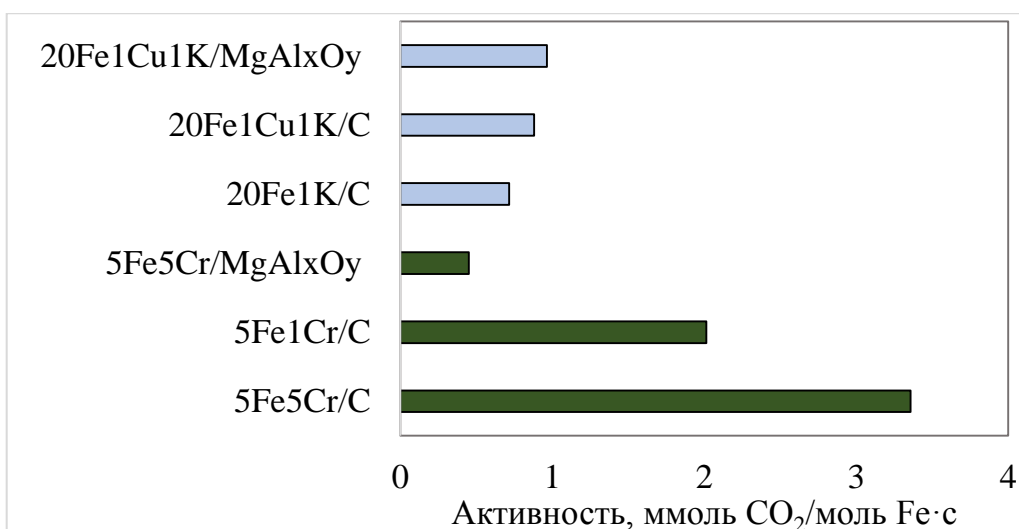


Рисунок 44 – Конверсия диоксида углерода на серии железосодержащих и железо-хромовых катализаторов (350 °С, H₂:CO₂ = 1:1, 1 атм)

Железосодержащие катализаторы, промотированные медью и калием, с содержанием железа 20 % активны в получении СО. При давлении 1 атм и температуре 350 °С селективность по СО на всех исследованных системах составила 100 %. Все катализаторы стабильно работали в течение времени эксперимента (8 часов). Однако биметаллические железо-хромовые катализаторы оказались активнее в реакции водяного газа. Наиболее активен в реакции водяного газа катализатор 5Fe5Cr/C на Сибуните.

Конверсия CO₂ на катализаторе 5Fe5Cr/C растет с увеличением температуры и практически не зависит от давления (рис. 45).

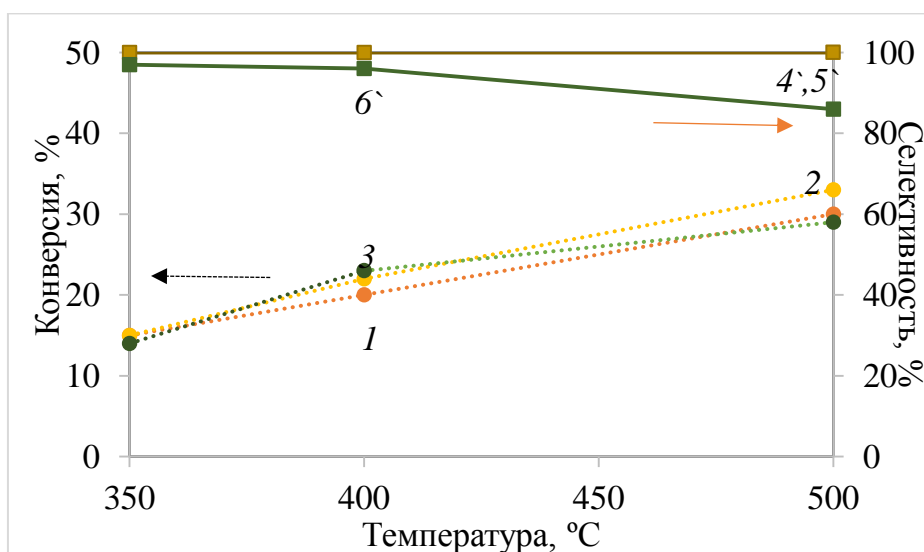


Рисунок 45 – Конверсия (1 – 1 атм; 2 – 20 атм; 3 – 85 атм) и селективность по СО (4 – 1 атм; 5 – 20 атм; 6 – 85 атм) в гидрировании диоксида углерода на катализаторе FeCr/C (H₂:CO₂ = 1:1)

Катализатор проявляет высокую селективность в реакции водяного газа в диапазоне температур 350-500 °С и давлений 1-20 атм. При проведении реакции при давлении 1 и 20 атм селективность по СО составила 100 %, а при 85 атм и 500 °С – 84 %. Кроме монооксида углерода в этом случае происходит образование углеводородов C₁-C₄ с преобладанием метана.

Стабильность носителя и приготовленных катализаторов проверяли нагреванием в токе инертного газа и чистого водорода. Сибунит и железосодержащие катализаторы на его основе в диапазоне температур 200-500 °С не реагировали с водородом, оставаясь инертными и стабильными.

Влияние давления на протекание реакции водяного газа было рассмотрено при 1 и 85 атм на двух железо-хромовых катализаторах, приготовленных на Сибуните и MgAl_xO_y (рисунок 46).

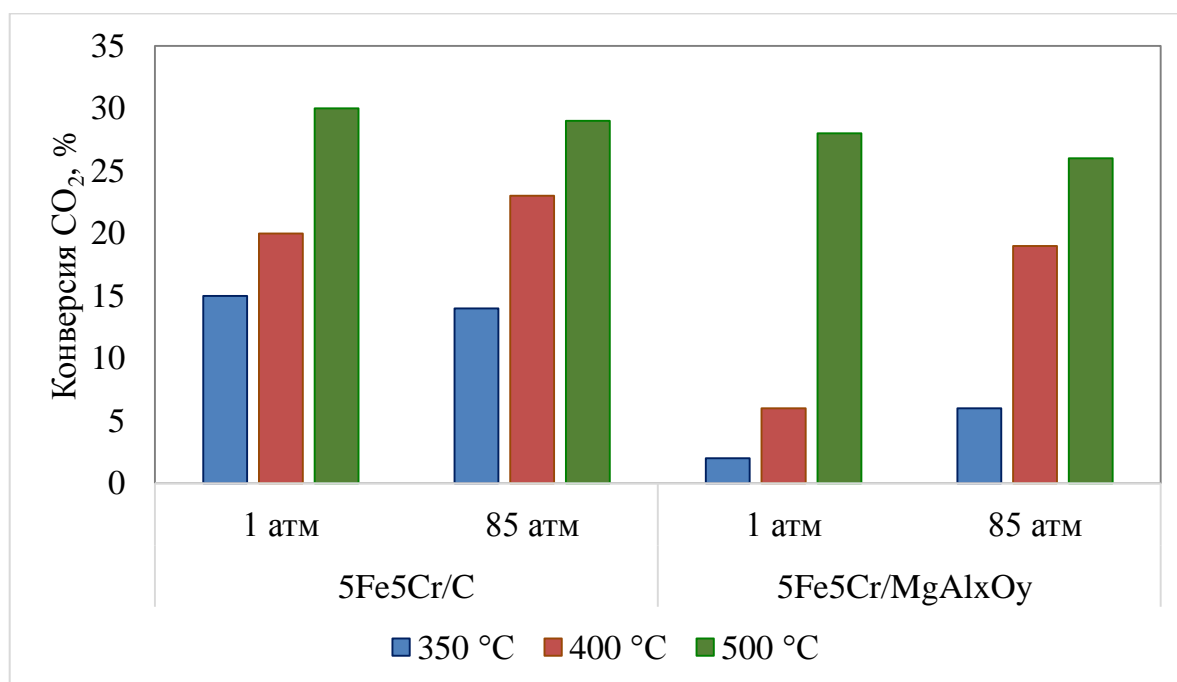
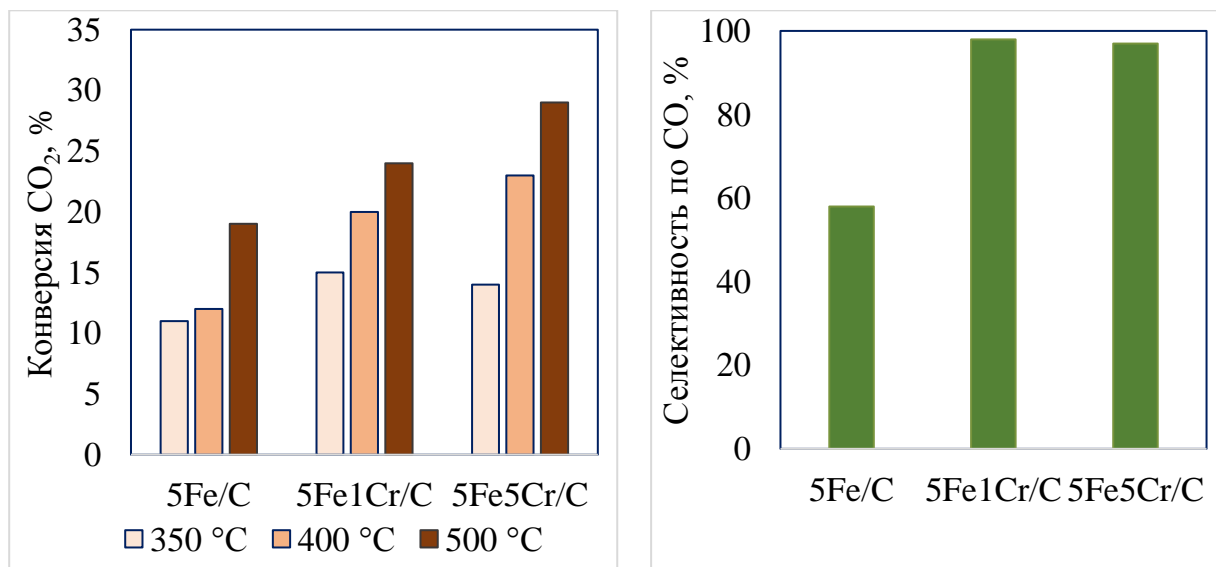


Рисунок 46 – Результаты гидрирования CO₂ на железо-хромовых катализаторах (5% Fe, 5% Cr масс.) при давлении 1 и 85 атм, H₂:CO₂ = 1:1

Увеличение давления практически не оказывает влияния на активность выбранных катализаторов. Это хорошо согласуется с принципом Ле-Шателье, так как реакция водяного газа протекает без изменения объема. Селективность также практически не изменяется при переходе от давления 1 атм к 85 атм. На катализаторе FeCr/MgAl_xO_y селективность по СО составляет практически 100 % при атмосферном и повышенном давлении во всем диапазоне исследуемых температур. На катализаторе

FeCr/C при 85 атм и 500 °С происходит образование углеводородов C₁-C₅ с селективностью до 14 %. Катализатор, приготовленный на Сибуните, более активен в реакции водяного газа по сравнению с образцом на шпинели.

Зависимость каталитических характеристик от содержания хрома была исследована на серии катализаторов: 5Fe5Cr/C; 5Fe1Cr/C; 5Fe/C с содержанием хрома 5 %, 1 % масс. и без хрома соответственно (рис. 47).



а)

б)

Рисунок 47 – Гидрирование CO₂ на железо-хромовых катализаторах:

а) зависимость конверсии CO₂ от температуры и содержания хрома,

б) селективность по СО при 400 °С (H₂:CO₂ = 1:1, 85 атм)

Конверсия диоксида углерода растет с увеличением количества хрома в катализаторе при давлении 85 атм (рисунок 47, а). Присутствие хрома оказывает значительное влияние на селективность образования продуктов. На Fe-Cr катализаторах протекает практически только реакция водяного газа: селективность по СО составляет около 100 % в диапазоне давлений 1-85 атм. А на Fe-содержащем катализаторе без хрома 5Fe/C при давлении 85 атм селективность по СО снижается до 58 %, и происходит образование углеводородов C₁-C₇ с преобладанием в смеси метана.

Таким образом, на Fe-содержащих и Fe-Cr катализаторах при атмосферном давлении и температурах 350-500 °С протекает реакция водяного газа с образованием СО. При давлении 85 атм на Fe-Cr катализаторах также происходит только образование СО, а на Fe-содержащих катализаторах без хрома протекает и образование углеводородов.

По данным магнитометрии (рисунок 30) и рентгенофазового анализа (рисунок 38) на поверхности железо-хромового катализатора, нанесенного на Сибунит, присутствует фаза магнетита Fe_3O_4 . Магнетит считается активной фазой в реакции водяного газа [83], и катализатор FeCr/C активно, селективно и стабильно работает в получении CO. На рентгенограмме образца 5Fe5Cr/C после проведения эксперимента также обнаружен только магнетит, образования других фаз не наблюдалось (рисунок 38), что также подтвердили методом магнитометрии (рисунок 30).

Отсутствие углеводородов в продуктах реакции на Fe-Cr катализаторах при исследованных давлениях 1-85 атм может быть связано с присутствием в системе оксида хрома. Оксид хрома способен выступать структурным промотором [128] и может препятствовать образованию карбидов железа на поверхности катализатора. Карбиды железа считаются активными центрами в синтезе углеводородов из оксидов углерода. Магнитометрический анализ катализатора Fe-Cr/C в смеси CO и H_2 показал, что на поверхности не происходит образования карбида Хегга – возможной активной фазы в синтезе углеводородов из CO_2 и H_2 . Катализатор FeCr/C активно, селективно и стабильно работает в получении CO, но неактивен в синтезе углеводородов.

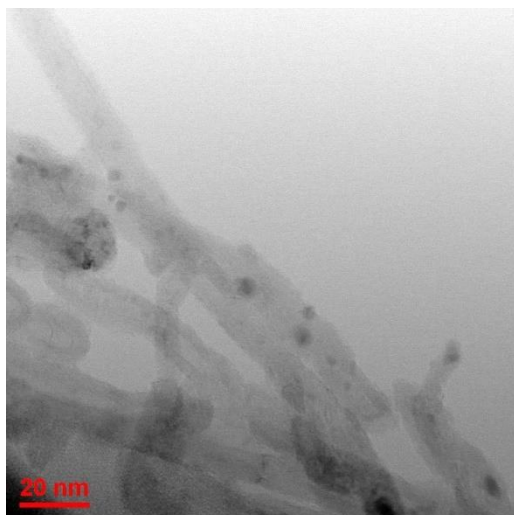
3.3 Прямое метанирование на Co- и Ni-содержащих катализаторах

Co- и Ni-содержащие катализаторы активны в реакции прямого метанирования (реакции Сабатье). Co-содержащие катализаторы практически неактивны в реакции водяного газа – первой стадии получения углеводородов из CO₂. Смесь легких углеводородов может быть получена при использовании Co-содержащих катализаторов на металл-органических каркасах. Ni-содержащие катализаторы активны как в реакции прямого метанирования, так и в реакции водяного газа.

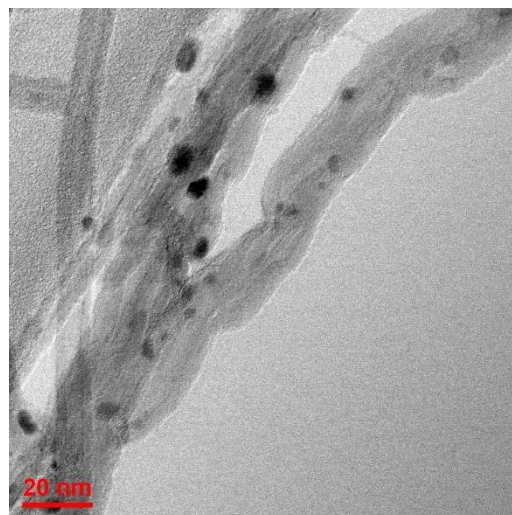
Гидрирование диоксида углерода было изучено на Co- и Ni-содержащих катализаторах на углеродном носителе (углеродные нанотрубки) и оксиде алюминия при давлении 1 и 85 атм. Многослойные нанотрубки были синтезированы методом каталитического пиролиза и представляли собой цилиндры диаметром 10-25 нм. После высушивания на воздухе и кислотной обработки они содержали 4 % карбоксильных групп. Наличие карбоксильных групп на УНТ способно приводить к стабилизации металлических наночастиц на поверхности катализатора.

Co-содержащие катализаторы были исследованы методом ПЭМ. Микрофотографии образцов приведены на рисунке 48.

a)



б)



в)

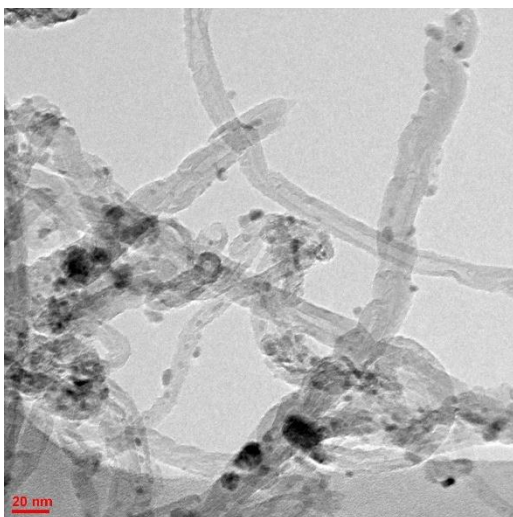


Рисунок 48 – Микрофотографии катализаторов: (а) 5%Co/УНТ, (б) 10%Co/УНТ, (в) 20%Co/УНТ

Размер частиц кобальта составляет 3-6 нм. Размер наночастиц растет с увеличением количества металла в катализаторе (от 5 до 20 % масс.). Увеличение среднего размера частиц приводит к ухудшению дисперсности металла (таблица 7).

Таблица 7 – Свойства катализаторов Co/УНТ с разным содержанием кобальта

Катализатор	Загрузка катализатора, масс. %	Дисперсность, %*	Содержание кобальта (ммоль/г кат.)*
5Co/УНТ	5	7,65	0,065
10Co/УНТ	10	7,07	0,120
20Co/УНТ	20	5,65	0,192

* Данные получены в результате адсорбции CO

На катализаторах Co/УНТ, Co/Al₂O₃ и Ni/УНТ протекает реакция Сабатье – прямое метанирование CO₂ (таблица 8). Основным продуктом является метан, а образования метанола и других оксигенатов не наблюдается. Селективность по метану на Co- и Ni-содержащих катализаторах на УНТ составляет практически 100 % при давлении 85 атм. Селективность по CO составляет меньше 0,1-0,2 % (концентрация монооксида углерода не превышает 0,05 %). Также в продуктах присутствуют углеводороды C₂-C₄ в следовых количествах.

Таблица 8 – Гидрирование диоксида углерода на Co- и Ni-содержащих катализаторах (85 атм; H₂:CO₂ = 1:1)

Катализатор	Т, °С	Число оборотов, 10 ³ с ⁻¹	Конверсия CO ₂ , %	Селективность, %	
				CH ₄	C ₂ H ₆
5Co/УНТ	200	76	9	100	0
	225	176	21	100	0
10Co/УНТ	200	86	19	100	0
	225	95	21	100	0
	250	109	24	100	0
20Co/УНТ	200	17	6	100	0
	225	50	18	100	0
	250	67	24	100	0
20Co/УНТ (CO ₂ :H ₂ =1:2)	250	129	44	100	0
Co/Al ₂ O ₃	200	-	10	96	4
	250	-	21	96	3
	300	-	23	98	2
	350	-	25	98	2
10Ni/УНТ	250	-	4	100	0
	300	-	22	100	0
	350	-	25	100	0

Значение конверсии диоксида углерода зависело от температуры. Со-содержащие катализаторы на УНТ были активны в низкотемпературном диапазоне (до 250 °С). Увеличение соотношения H₂:CO₂ до 2 для катализатора 20%Co/УНТ приводило к увеличению числа оборотов почти в два раза. По сравнению с катализаторами на УНТ на катализаторе Co/Al₂O₃ селективность по метану ниже, а селективность по этану достигает нескольких процентов. Катализаторы стабильно работали в течение всего эксперимента (рисунок 49).

Гидрирование диоксида углерода было также исследовано на катализаторе 10%Co/УНТ при атмосферном давлении (таблица 9).

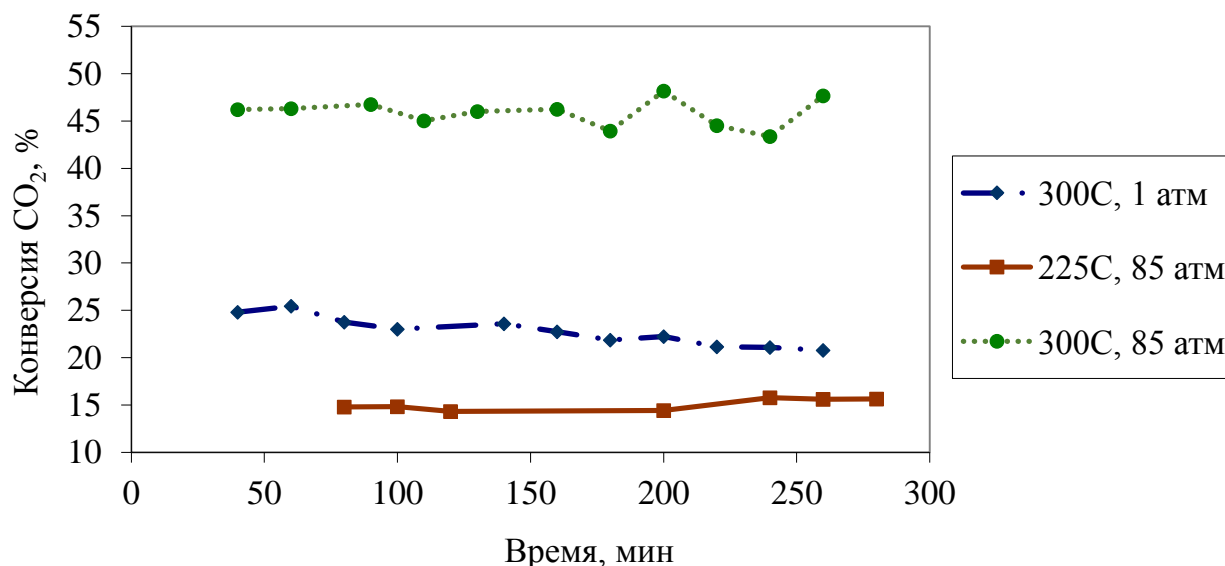


Рисунок 49 – Зависимость значения конверсии CO₂ от времени на катализаторе 10%Co/УНТ (соотношение H₂:CO₂=2:1, V_{об CO2}= 2400 ч⁻¹)

Активность катализатора при 1 атм гораздо ниже по сравнению с наблюдаемой при 85 атм (на основании сравнения числа оборотов): при температурах 200-225 °C число оборотов ниже почти в 8 раз.

Таблица 9 – Гидрирование CO₂ на катализаторе 10%Co/УНТ при атмосферном давлении (загрузка катализатора 0,5 г, H₂:CO₂= 1:1, 1 атм)

Температура, °C	Число оборотов, 10 ³ с ⁻¹	Конверсия CO ₂ , %	Селективность, %	
			CO	CH ₄
200	9,2	2	6	94
225	23,1	5	5	95
250	55,5	12	6	94

Основным преимуществом проведения процесса при давлении 85 атм является высокая производительность, выраженная в граммах превращенного CO₂ на грамм катализатора в час. В экспериментах на Ni- и Ru-содержащих катализаторах с содержанием металла 5 % при H₂:CO₂=4:1, температуре 350–400 °C и давлении 1–20 атм продуктивность составила 0,2 г/г·ч⁻¹ [130]. Продуктивность на катализаторе Co/УНТ составила 1,54 г/г·ч⁻¹, что в 7-8 раз выше найденных в литературных данных значений. Данный эффект может быть связан с увеличением плотности реакционной смеси при работе под давлением 85 атм (38·10⁻³ г/см³) по сравнению с атмосферным давлением (0,45·10⁻³ г/см³).

3.4 Гидрирование диоксида углерода на Fe-содержащих катализаторах в углеводороды

Синтез углеводородов из CO_2 и водорода протекает через стадию образования CO . При атмосферном давлении на Fe-содержащих катализаторах протекает только реакция водяного газа, образование углеводородов происходит при повышенном давлении. Для протекания первой стадии процесса благоприятно повышение температуры, а для образования углеводородов – работа при невысоких температурах (рисунок 50).

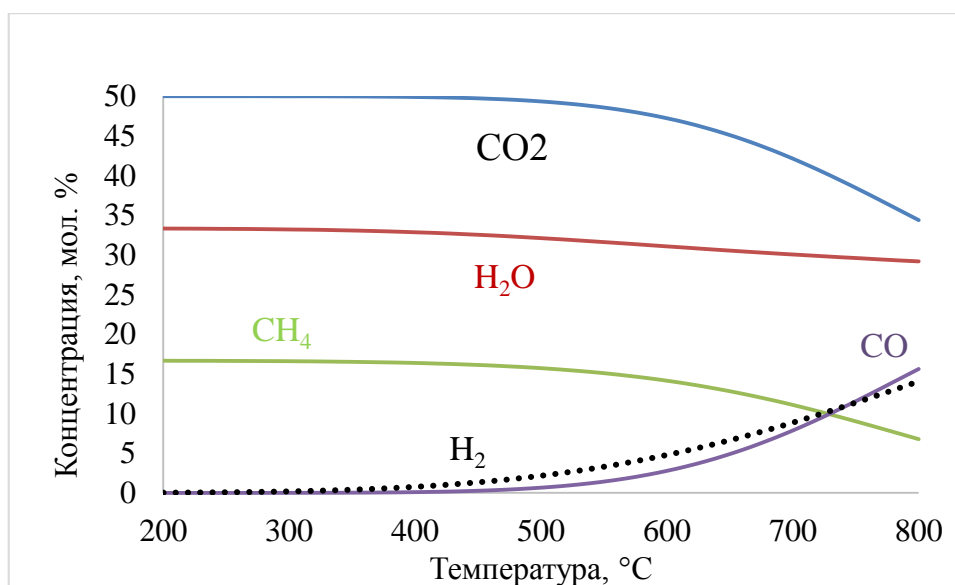


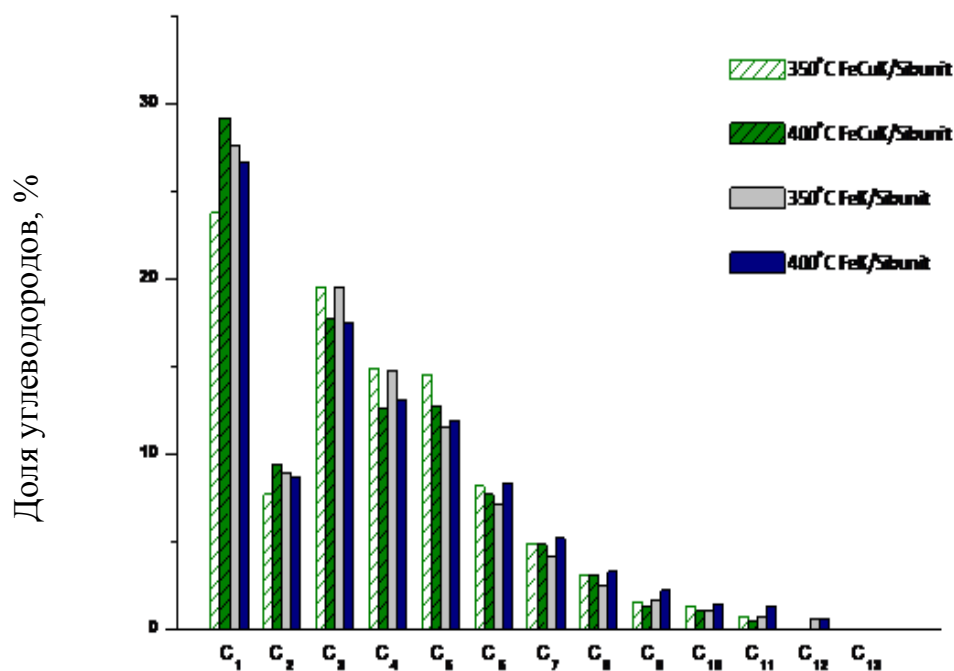
Рисунок 50 – Равновесные мольные концентрации компонентов при давлении 85 атм и начальном соотношении $\text{H}_2:\text{CO}_2 = 1:1$

Синтез углеводородов из диоксида углерода и водорода исследовали на серии Fe-содержащих катализаторов: Fe/C, FeK/C, FeCuK/C и FeCd/C, нанесенных на Сибунит, и Fe/УНТ на углеродных нанотрубках.

Продуктами реакции были углеводороды $\text{C}_1\text{-C}_{13}$ нормального и изо-строения, как насыщенные, так и олефины. Молекулярно-массовое распределение углеводородов подчинялось распределению Андерсона-Шульца-Флори с локальным минимумом в количестве C_2 .

На рисунке 51 представлено массовое распределение углеводородных продуктов, полученное на образцах FeCuK/C и FeK/C.

а)



б)

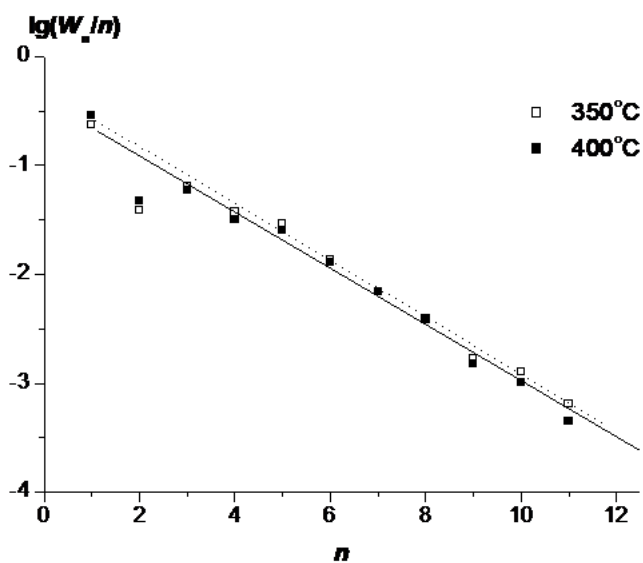


Рисунок 51 – Распределение углеводородных продуктов гидрирования диоксида углерода (350-400 °С, соотношение H₂:CO₂ = 1, 85 атм): а) на катализаторах FeCuK/C и FeK/C; б) на катализаторе FeCuK/C.

Молекулярно-массовое распределение углеводородов на FeK/C и FeCuK/C практически одинаково. Отклонение от молекулярно-массового распределения

Андерсона-Шульца-Флори наблюдается в количестве углеводородов C_2 . Этан и этилен могут инициировать образование новых углеводородных цепей и встраиваться в уже растущие, таким образом вызывая отклонение в ММР продуктов.

3.4.1 Влияние промотирования на каталитические характеристики Fe-содержащих катализаторов

Промотирование Fe-содержащих катализаторов может влиять как на скорость образования активных центров, так и на распределение продуктов реакции. В гидрировании CO_2 были протестированы свежеприготовленные невосстановленные и предварительно восстановленные в токе водорода образцы Fe-содержащих катализаторов. Восстановление проводили в токе водорода при $400\text{ }^\circ\text{C}$ – температуре образования магнетита Fe_3O_4 на основании данных ТПВ. Далее магнетит может восстанавливаться до металлического железа Fe^0 , а после в среде CO может происходить образование карбидов железа, которые считаются активными центрами синтеза углеводородов на железосодержащих катализаторах [74].

Катализаторы FeK/C, FeCd/C, FeCuK/C и Fe/УНТ были испытаны в гидрировании CO_2 без предварительной обработки (таблица 10). Далее образцы восстанавливали в токе водорода (поток 40 мл/мин) в течение четырех часов. В момент окончания восстановления в реактор подавали смесь диоксида углерода с водородом и задавали реакционные параметры. Анализ продуктов реакции проводили через 60 мин от выхода установки на заданный режим. В течение восьми часов проведения эксперимента не наблюдалось значительного изменения активности катализатора. В таблице 10 представлены результаты сравнительного гидрирования CO_2 на восстановленных и невосстановленных Fe-содержащих образцах.

Таблица 10 – Влияние восстановления на работу катализаторов ($350\text{ }^\circ\text{C}$, $H_2:CO_2=1:1$, 85 атм)

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

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

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

Промотирующий эффект может быть связан со скоростью образования активных центров на железосодержащих катализаторах синтеза Фишера-Тропша [83]. Промотирование калием ускоряет образование карбида Хегга, который признан активным центром роста углеводородной цепи. Внесение меди облегчает восстановление оксидов железа и образование карбидов на поверхности. Промотирование медью также способно снизить температуру восстановления гематита в магнетит [73], что было показано методом ТПВ (рисунок 38). Вероятно, на невосстановленном катализаторе FeCuK/C происходит более интенсивное формирование активных центров уже при температуре реакции 350 °С.

Селективность по углеводородам на невосстановленном катализаторе FeCd/C изменяется при повышении температуры реакции (рис. 52).

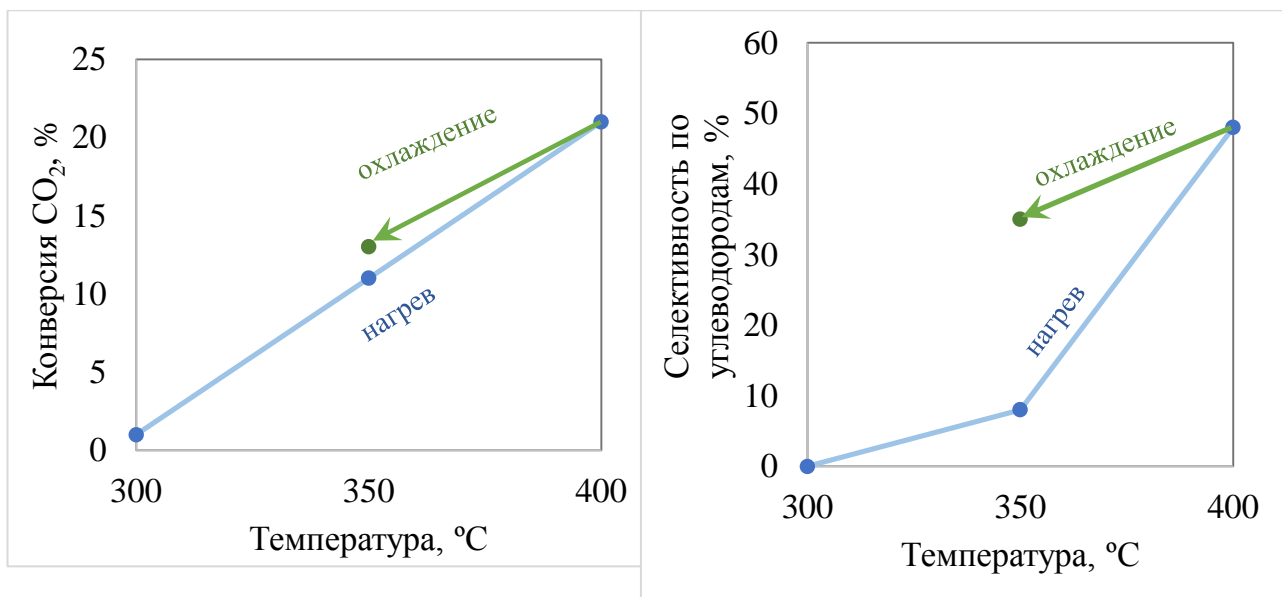


Рисунок 52 – Гидрирование диоксида углерода на катализаторе FeCd/C в условиях подъема температуры от 300 до 400 °С и последующего охлаждения до 350 °С ($H_2 : CO_2 = 1:1$, 85 атм)

Свежий образец FeCd/C характеризуется практически 100 % селективностью по СО. Внесение кадмия приводит к протеканию на катализаторе практически только реакции водяного газа, как и в случае добавления хрома (раздел 3.2). При повышении температуры селективность по углеводородам растет. В среде водорода при температуре выше 350 °С кадмий, содержащийся в катализаторе, восстанавливается и удаляется с поверхности катализатора. Отсутствие кадмия после нагревания катализатора в водороде было показано с помощью метода СЭМ-ЭДС. После нагревания и работы при температуре выше 350 °С катализатор FeCd/C по каталитическим характеристикам становится схож с непротитированным образцом Fe/C.

Таким образом, промотирование медью и калием может ускорять образование активных центров синтеза углеводородов на Fe-содержащих катализаторах. Внесение кадмия препятствует образованию углеводородов, но лишь при работе до температуры испарения кадмия с поверхности катализатора.

Температура предварительного восстановления катализатора перед проведением процесса может оказывать значительное влияние на его дальнейшую активность и селективность образования продуктов. Для оценки влияния температуры восстановления катализатора на его активность было проведено гидрирование

диоксида углерода на катализаторе FeCuK/C (20 % масс. Fe, 1 % Cu масс., 1 % K масс.), восстановленном при температурах 450, 550 и 650 °С (таблица 11).

Таблица 11 – Гидрирование CO₂ на FeCuK/C, восстановленном при различных температурах (H₂ : CO₂ = 1:1, 85 атм, 350 °С)

Температура восстановления, °С	Конверсия, %	Селективность по CO, %	Селективность по углеводородам, %
450	15	48	52
550	15	44	56
650	14	58	42

Селективность по углеводородам практически одинакова при предварительном восстановлении катализатора в водороде при температурах 450 и 550 °С. Восстановленный при 650 °С катализатор характеризовался меньшей селективностью по углеводородам, что может быть связано со спеканием частиц железа на поверхности.

Промотирование влияет на распределение углеводородных продуктов (табл. 12).

Таблица 12 – Влияние промотирования кадмием, калием и медью на распределение продуктов гидрирования CO₂ (350 °С, 85 атм, H₂:CO₂ = 1:1)

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

Соотношение углеводородов в значительной степени зависит от промотирования. Внесение калия приводит к увеличению активности катализатора, к снижению доли метана в углеводородных продуктах, образованию углеводородов с большим числом атомов углерода в цепи и повышению количества более тяжелых углеводородов. Так непромотированный катализатор характеризуется более высокой селективностью по метану (21 %), чем промотированный (13 %). Внесение калия в систему привело к росту селективности по жидким углеводородам (фракции C₅₊) с 3 до 16 % и увеличению фактора роста цепи α с 0,39 до 0,57. На непромотированном

катализаторе протекает образование углеводородов до C_{10} , в то время как на промотированном образуются алканы до C_{13} .

Калий часто используется для промотирования железосодержащих катализаторов, активных в получении углеводородов гидрированием диоксида углерода. Внесение калия обычно приводит к снижению доли метана в углеводородных продуктах, образованию продуктов с большим числом атомов углерода в цепи, повышению количества более тяжелых углеводородов и олефинов [63]. Однако избыток калия в катализаторе может негативно сказаться на его активности и селективности [66].

Изменения в распределении продуктов могут быть связаны с изменением соотношения H/C на поверхности катализатора. Внесение калия значительно уменьшало количество адсорбированного водорода и повышало количество частиц CO_2 на поверхности. Исследование хемосорбции CO_2 и H_2 на промотированном и непромотированном катализаторах Fe/TiO_2 и FeK/TiO_2 методами ТПД и ИК-спектроскопии показало, что внесение калия значительно уменьшает адсорбцию водорода и повышает концентрацию молекул CO_2 , адсорбированных на поверхности катализатора [129]. Снижение доли водорода в свою очередь приводило к падению количества метана в продуктах, а рост количества адсорбированных частиц CO_2 – к увеличению доли олефинов и более тяжелых углеводородов в продуктах [63]. Калий может являться донором дополнительной электронной плотности для железных центров катализатора, которые выступают донором для π -связи в CO и CO_2 , облегчая адсорбцию и диссоциацию молекулы. Усиление адсорбции диоксида углерода и связи $Fe-C$ в случае промотированного катализатора может способствовать образованию карбида Хегга.

Кадмий не оказывает влияния на распределение продуктов при температуре выше $350\text{ }^\circ C$, поскольку испаряется с поверхности катализатора. Соотношение продуктов в этом случае близко к полученному на непромотированном образце.

Внесение меди в Fe -содержащий катализатор сказывается на скорости образования активных центров катализатора, но практически не влияет на распределение продуктов.

3.4.2 Влияние соотношения $H_2:CO_2$ в исходной смеси

Влияние соотношения $H_2:CO_2$ на каталитические характеристики FeK/C было рассмотрено на примере реакционных смесей с соотношением $H_2:CO_2 = 1:1$ и $2:1$. Результаты гидрирования диоксида углерода приведены в таблице 13.

Таблица 13 – Влияние соотношения $H_2:CO_2$ на распределение продуктов гидрирования CO_2 на катализаторе FeK/C (20 атм, 350 °C)

$H_2:CO_2$	Конверсия CO_2 , %	Селективность, %				Выход C_xH_y , %	α
		CO	CH_4	C_2-C_4	C_{5+}		
1:1	19	56	11	17	16	8,4	0,62
2:1	24	40	15	25	20	14,4	0,54

Увеличение содержания водорода в реакционной смеси ($H_2:CO_2 = 2:1$) приводит к росту конверсии CO_2 , падению селективности по CO и увеличению доли углеводородов в продуктах реакции. Однако фактор роста цепи α при этом снижается с 0,62 до 0,54 соответственно, а селективность по метану растет.

Для достижения более высоких значений конверсии CO_2 и общей селективности по углеводородам благоприятно повышение соотношения $H_2:CO_2$ в реакционной смеси. Однако увеличение количества водорода приводит к росту доли метана в продуктах реакции.

3.4.3 Влияние содержания железа в катализаторе на его активность и селективность образования продуктов

Два непрототированных железосодержащих катализатора с содержанием железа 5 и 20 % по массе были синтезированы и исследованы в гидрировании CO_2 . Полученные экспериментальные данные приведены в таблице 14.

Таблица 14 – Влияние содержания железа на распределение продуктов гидрирования CO_2 на катализаторе Fe/C (85 атм, 350 °C, $H_2:CO_2 = 1:1$)

Катализатор	Конверсия CO_2 , %	Селективность, %				Выход C_xH_y , %	α
		CO	CH_4	C_2-C_4	C_{5+}		
5%Fe/C	11	58	17	18	7	4,6	0,49
20%Fe/C	16	58	21	18	3	6,7	0,39

С увеличением количества железа в катализаторе увеличивается конверсия диоксида углерода. Наблюдаемая селективность по углеводородам на двух

катализаторах была одинакова, однако на катализаторе с содержанием железа 20 % образовывалось больше метана, чем на катализаторе с 5 % железа.

3.4.4 Влияние температуры и давления на активность и селективность катализаторов

Влияние температуры и давления на конверсию и селективность было исследовано на катализаторе FeK/C. При температуре 250 °С катализатор не проявил значительной активности в гидрировании CO₂, конверсия диоксида углерода при этом составила меньше 1 %. Зависимость конверсии CO₂ от температуры при разных давлениях в системе показана на рисунке 53.

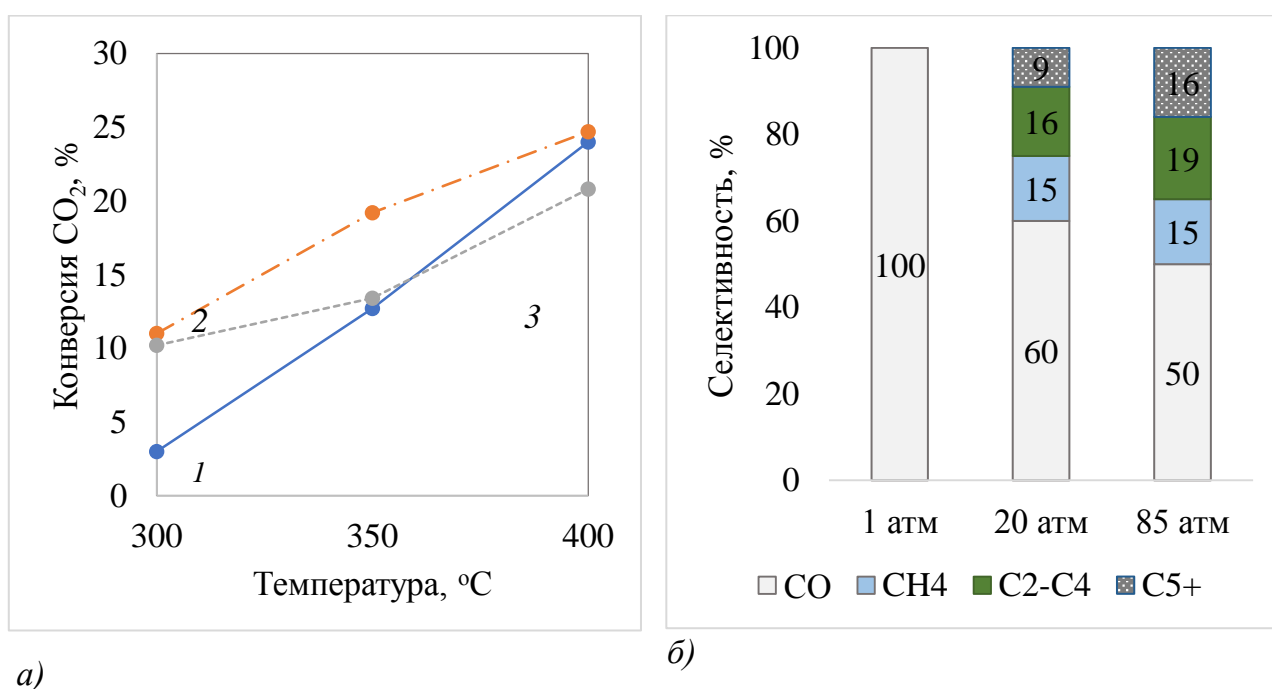


Рисунок 53 – Зависимость конверсии CO₂ от температуры при давлении 1 (1), 20 (2) и 85 атм (3) (а) и селективность образования продуктов при 400 °С (б) на катализаторе FeK/C (H₂:CO₂ = 1:1)

С ростом температуры конверсия CO₂ возрастает при всех изученных давлениях (1, 20 и 85 атм). Давление значительно влияет на распределение продуктов реакции. Селективность каталитического превращения CO₂ зависит от плотности реакционной смеси. При атмосферном давлении (плотность среды 0,45·10⁻³ г/см³ при 350 °С) единственным продуктом гидрирования диоксида углерода является монооксид углерода – на катализаторе протекает лишь первая стадия гидрирования – реакция водяного газа. Повышение давления до 20 атм (плотность среды 9·10⁻³ г/см³) приводит к образованию углеводородов C₁-C₁₂. Дальнейшее увеличение давления до 85 атм

(плотность среды $38 \cdot 10^{-3} \text{ г/см}^3$) способствует увеличению селективности по углеводородам (максимальная селективность – 50 %), а также повышению содержания олефинов в углеводородной смеси. При 20 и 85 атм селективность образования метана одинакова, а селективность по фракции C_2-C_4 выше на 3 % и по C_{5+} – на 7 % при давлении 85 атм. Повышение температуры до $500 \text{ }^\circ\text{C}$ приводит к значительному росту количества монооксида углерода в продуктах реакции – селективность по CO возрастает до 90 %. Данный эффект может быть связан с восстановлением железа до состояния Fe^0 и спеканием частиц.

Общая селективность по углеводородам увеличивается с ростом давления неравномерно (рис. 54).

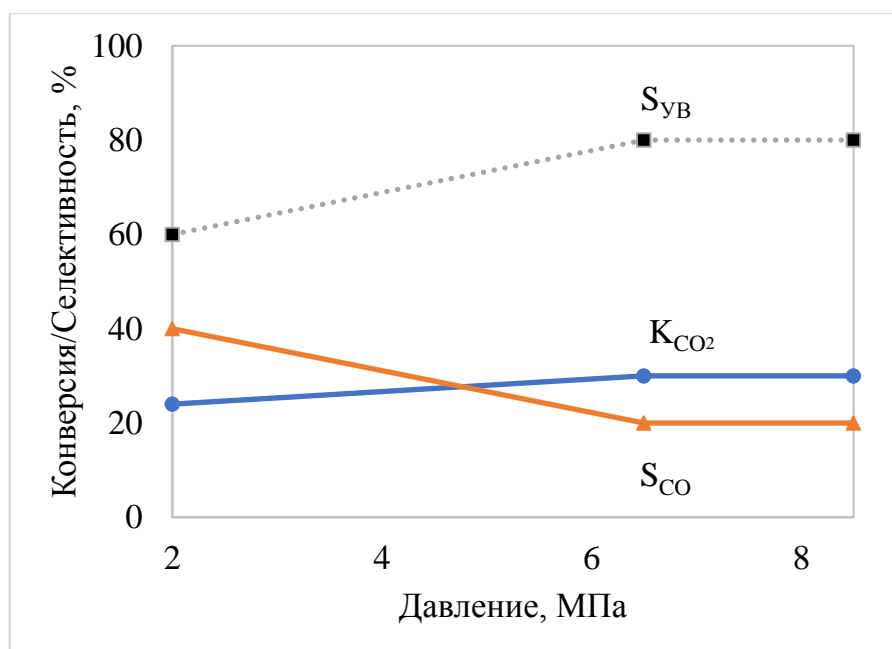


Рисунок 54 – Зависимость конверсии и селективности образования продуктов от давления на FeK/C ($H_2:CO_2 = 2:1$, $350 \text{ }^\circ\text{C}$)

Повышение давления от 20 до 65 атм приводит к росту конверсии CO_2 на 6 % и селективности по углеводородам на 20 %. Дальнейшее увеличение давления от 65 до 85 атм не приводит к изменению каталитических характеристик катализатора.

Селективность по продуктам на катализаторе $FeCuK/C$ также зависит от давления (рисунок 55). При атмосферном давлении протекает реакция обратного водяного газа с образованием CO . Повышение давления до 20 атм приводит к образованию углеводородов C_1-C_{12} . Дальнейшее увеличение давления до 85 атм практически не влияет на увеличение селективности по углеводородам.

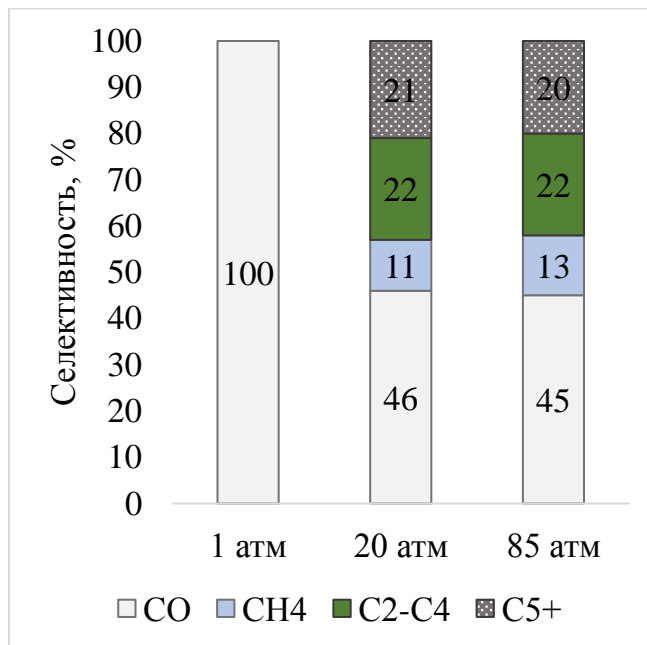


Рисунок 55 – Зависимость селективности по продуктам на катализаторе FeCuK/C (350 °C, H₂:CO₂ = 1:1)

Повышение давления с 20 до 85 атм на FeCd/C также практически не влияет на изменение селективности по углеводородам (рисунок 56).

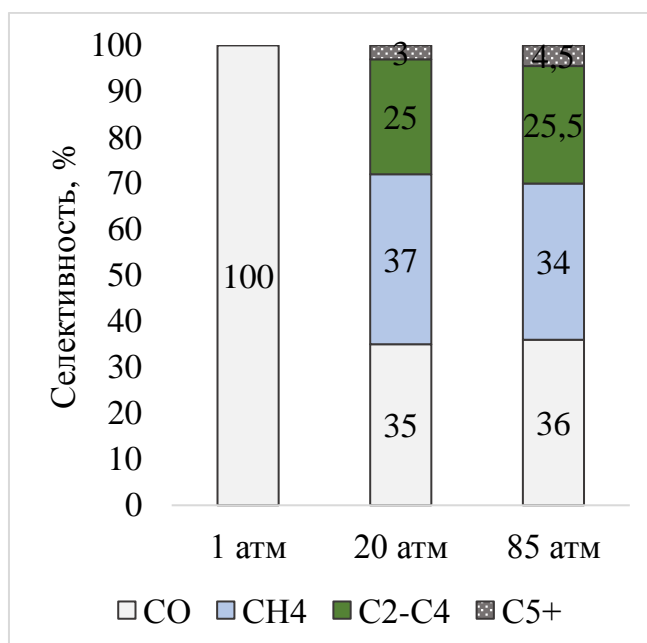


Рисунок 56 – Зависимость селективности по продуктам на катализаторе FeCd/C (350 °C, H₂:CO₂ = 2:1)

3.4.5 Гидрирование диоксида углерода на Fe-содержащих катализаторах на углеродных нанотрубках

Углеродные нанотрубки привлекают внимание как инертный углеродный носитель с упорядоченной структурой, позволяющий синтезировать катализаторы с равномерным распределением наночастиц металлов.

Для проведения гидрирования диоксида углерода были выбраны катализаторы Fe/УНТ с содержанием железа 10 %, приготовленные на различных нанотрубках. В таблице 15 приведены результаты экспериментов, проведенных на катализаторе Fe/УНТ_{ок}. Для приготовления катализатора были использованы углеродные нанотрубки, предварительно окисленные азотной кислотой. Окисление приводит к образованию на поверхности функциональных групп (гидроксильных и карбоксильных), радиус пор уменьшается и улучшается дисперсность нанесенного металла. Часть кристаллитов металлов на окисленной форме УНТ переходит во внутренние поры носителя.

Таблица 15 – Результаты гидрирования диоксида углерода на катализаторе 10Fe/УНТ_{ок} (загрузка катализатора 0,5 г, 1 см³, давление 85 атм, 350 °С)

Восстановление	H ₂ :CO ₂	K CO ₂ , %	S CO, %	S C _x H _y , %	S CH ₄ , %	S C ₂ -C ₄ , %	S C ₅ +, %	α
В токе H ₂	1:1	11	36	64	25	28	11	0,49
	2:1	20	22	78	36	33	9	0,50
Без восстановления	1:1	3	97	3	3	-	-	-
	2:1	4	96	4	4	-	-	-

На невосстановленном катализаторе Fe/УНТ_{ок} при температуре 350 °С наблюдается невысокая конверсия диоксида углерода: 3-4 %. В основном протекает обратная реакция водяного газа – CO₂ превращается в CO с селективностью 96-97 %. Также протекает образование метана с селективностью в несколько процентов. На конверсию и распределение продуктов не оказывает влияние увеличение количества водорода в реакционной смеси до соотношения H₂:CO₂=2:1.

Восстановленный в токе водорода катализатор характеризуется более высокими значениями конверсии диоксида углерода – 11 % при 350 °С при значении H₂:CO₂=1:1. Углеводороды образуются с общей селективностью до 64 %, из которых 25 %

приходится на метан. Мольное распределение углеводородных продуктов подчиняется распределению Андерсона-Шульца-Флори (рис. 57) с фактором роста цепи 0,49.

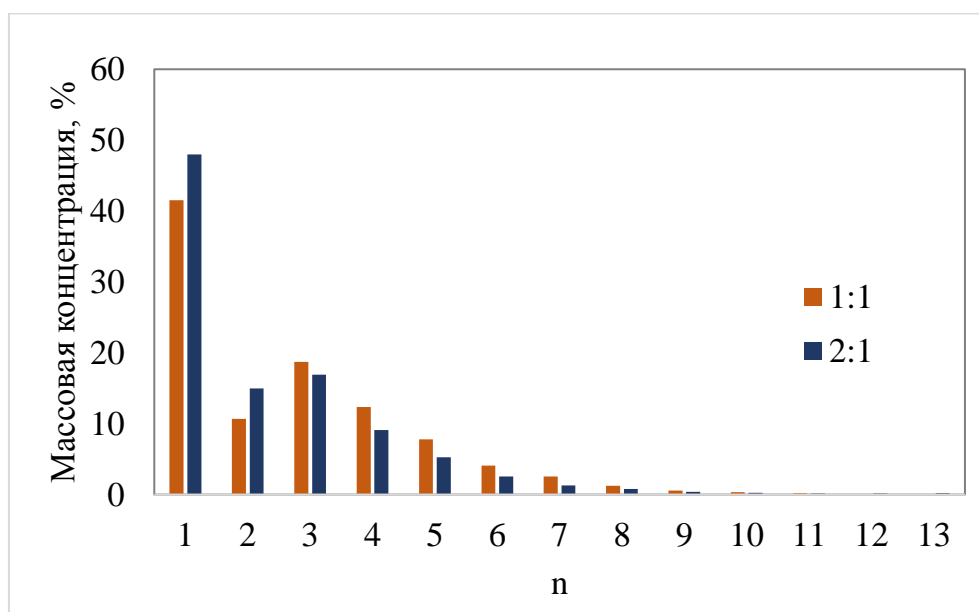


Рисунок 57 – Массовое распределение углеводородных продуктов на катализаторе Fe/УНТ_{ок} (350 °С, 85 атм, H₂:CO₂=1:1)

Увеличение соотношения H₂:CO₂ до 2:1 приводит к увеличению конверсии до 20 % и общей селективности по углеводородам до 78 %. При этом распределение углеводородов и фактор роста цепи остаются практически неизменными, лишь немного увеличивается количество метана в продуктах.

Каталитические эксперименты проводили на железосодержащих катализаторах, приготовленных на отожженных при 800 и 1200 °С углеродных нанотрубках УНТ₈₀₀ и УНТ₁₂₀₀. Катализаторы проявили активность в получении углеводородов из CO₂ даже в невосстановленном состоянии (таблица 16). При температуре 350 °С и соотношении H₂:CO₂ = 1 конверсия диоксида углерода составила 10 %, а селективность по углеводородам – 63 % на Fe/УНТ₈₀₀. На катализаторе Fe/УНТ₁₂₀₀ в тех же условиях наблюдаемая конверсия такая же, а селективность по углеводородам лишь немного выше (68 %).

Таблица 16 – Результаты гидрирования диоксида углерода на Fe/УНТ₈₀₀ и Fe/УНТ₁₂₀₀ (без восстановления, 85 атм, 350 °С)

Катализатор	H ₂ :CO ₂	K CO ₂ , %	S CO, %	S C _x H _y , %	S CH ₄ , %	S C ₂ -C ₄ , %	S C ₅₊ , %	α
Fe/УНТ ₈₀₀	1:1	10	37	63	20	26,5	16,5	0,59
	2:1	22	18	82	35	35	12	0,51
Fe/УНТ ₁₂₀₀	1:1	10	32	68	23	29	16	0,59
	2:1	21	20	80	34	34	12	0,55

Повышение соотношения H₂:CO₂ в исходной смеси до 2 на катализаторе Fe/УНТ₈₀₀ позволило увеличить селективность по углеводородам до 82 %, но при этом в продуктах возросла доля метана и снизился фактор роста цепи с 0,59 до 0,51.

Катализаторы Fe/УНТ₈₀₀ и Fe/УНТ₁₂₀₀, предварительно восстановленные в токе водорода перед проведением эксперимента, характеризуется повышенной селективностью по углеводородам по сравнению с невосстановленными образцами (таблица 17).

Таблица 17 – Результаты гидрирования диоксида углерода на катализаторе Fe/УНТ₈₀₀ и Fe/УНТ₁₂₀₀ при давлении 1 и 85 атм (H₂:CO₂=2:1, V_{об} CO₂= 2400 ч⁻¹)

Катализатор	T, °С	P, атм	K CO ₂ , %	S CO, %	S C _x H _y , %	S CH ₄ , %	S C ₂ -C ₄ , %	S C ₅₊ , %	α
Fe/УНТ ₈₀₀	300	85	2	12	88	н/д	н/д	н/д	н/д
	350		26	4	96	42	41	13	0,53
	400		33	16	84	32	35	17	0,54
	300	1	2	98	2	2	-	-	-
	350		5	98	2	2	-	-	-
	400		9	98	2	2	-	-	-
Fe/УНТ ₁₂₀₀	300	85	13	18	82	47	31	4	0,39
	350		28	18	82	40	34	8	0,5
	400		35	35	65	30	26	9	0,55
	300	1	2	100	0	0	-	-	-
	350		8	97	3	3	-	-	-
	400		18	89	11*	11	-	-	-

* C₁-C₂ и следы пропана

При давлении 85 атм селективность по углеводородам на восстановленном катализаторе при 350 °С достигала 96 % на катализаторе Fe/УНТ₈₀₀. Конверсия диоксида углерода растет с увеличением температуры. Однако при давлении 1 атм селективность по углеводородам составляет всего 2 %, основным продуктом является монооксид углерода. Каталитические характеристики невосстановленного образца Fe/УНТ₁₂₀₀, приготовленного на нанотрубках, отожженных при температуре 1200 °С, схожи с показателями работы катализатора Fe/УНТ₈₀₀. Схожие значения конверсии CO₂ и селективности по продуктам могут говорить о том, что реакция структурно-независима. Катализатор Fe/УНТ₈₀₀ стабильно работал как при атмосферном, так и при повышенном давлении.

Массовое распределение углеводородных продуктов, полученных на катализаторах Fe/УНТ₈₀₀ и Fe/УНТ₁₂₀₀, приведено на рисунке 58. На данных системах происходит образование углеводородов C₁-C₁₃ с преобладанием метана в общей смеси продуктов. Молекулярно-массовое распределение подчиняется распределению Андерсона-Шульца-Флори.

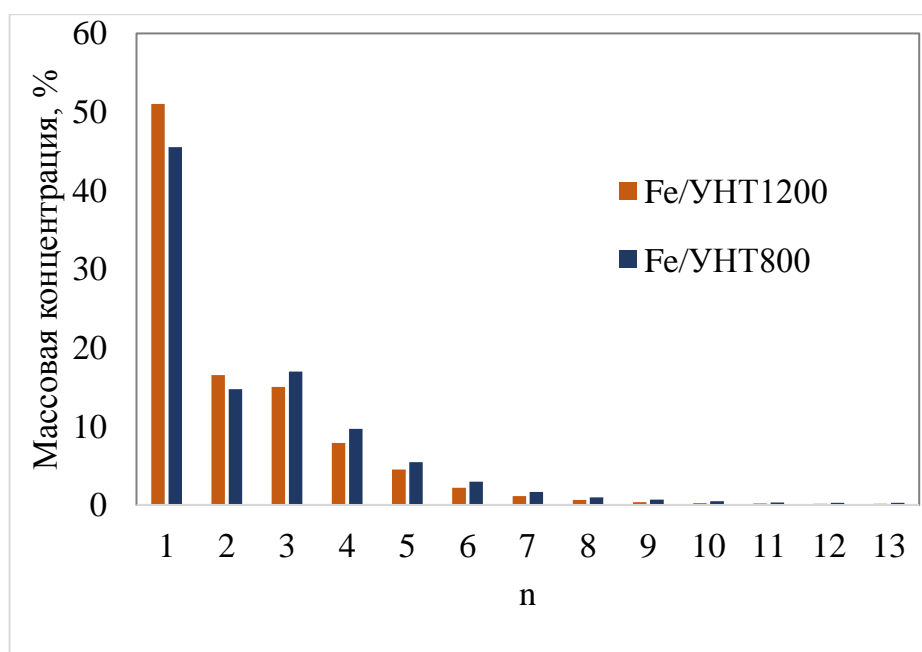


Рисунок 58 – Массовое распределение углеводородных продуктов на катализаторах Fe/УНТ₈₀₀ и Fe/УНТ₁₂₀₀ (350 °С, 85 атм, H₂:CO₂=2:1)

3.5 Сравнительное гидрирование CO₂ и CO на катализаторе FeK/C

Железосодержащий катализатор FeK/C (20 % масс. Fe, 1 % K масс.) на Сибуните был выбран для проведения сравнительного гидрирования оксидов углерода CO и CO₂. Реакцию проводили при 300 °С и 20 атм. Полученные результаты при соотношении реагентов H₂:CO₂ и H₂:CO = 1:1 представлены в таблице 18.⁷

Таблица 18 – Гидрирование моно- и диоксида углерода на катализаторе FeK/C (H₂: CO_x = 1:1, 20 атм)

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

* A – активность катализатора, моль CO₂/(ч·моль Fe) или моль CO/(ч·моль Fe)

** данные после 40 ч работы (псевдостационарный режим)

Конверсия CO на FeK/C была максимальна в начале испытаний и составляла около 95 %. Затем активность катализатора снижалась и стала стабильной только через 30 часов, конверсия CO при этом составила 36 – 38 %. При гидрировании CO₂ катализатор стабильно работал в пределах того же периода времени.

Конверсия CO₂ в тех же реакционных условиях составляет всего 11 %. Стоит отметить, что при 300 °С в случае диоксида углерода наблюдаемая доля углеводородов в продуктах гораздо ниже. Более высокое значение селективности по углеводородам при гидрировании CO₂ было получено при температурах 350-400 °С.

От состава реакционной смеси значительно зависит и распределение продуктов. Фактор роста цепи α выше для синтез-газа – 0,78 против 0,66 для CO₂. Основными продуктами в гидрировании монооксида углерода являются углеводороды фракции C₅₊, из которых на долю олефинов приходится 17 %. По сравнению с гидрированием

⁷ Автор выражает глубокую благодарность д.х.н. О.Л. Елисееву (ИОХ РАН) за проведение экспериментов по гидрированию CO на катализаторе FeK/C

монооксида углерода, гидрирование диоксида углерода приводит к образованию большего количества метана и фракции легких углеводородов C₂-C₄.

Подобное различие в активности железосодержащих катализаторов в гидрировании CO и CO₂ наблюдали авторы работ [80], [83]. Катализаторы Fe-Zn-Cu-K [80] и Fe-Al-Cu-K [83] проявляли меньшую активность в гидрировании CO₂, а также и в распределении продуктов синтеза наблюдались значительные отличия. Гидрирование CO₂ приводило к образованию более легких и насыщенных продуктов с высокой долей метана, тогда как гидрирование CO характеризовалось получением парафинов с большой долей олефинов в смеси. Данные различия могут быть связаны с различной силой адсорбции оксидов углерода на железных центрах. CO адсорбируется на активном центре сильнее, что благоприятствует дальнейшему росту цепи и преобладанию более тяжелых углеводородов в продуктах. Более слабая адсорбция CO₂ приводит к усилению процессов гидрирования в системе, увеличивается доля метана и легких насыщенных углеводородов. Десорбция продуктов происходит легче, наблюдаемый фактор роста цепи при гидрировании диоксида углерода ниже, чем при работе с синтез-газом.

Результаты магнитометрии в смесях CO/H₂ и CO₂/H₂

В процессе работы железосодержащих катализаторов в гидрировании CO (синтезе Фишера-Тропша) и гидрировании CO₂ происходит образование карбидов железа. Так как карбид Хегга (χ -Fe₅C₂) считается ключевым активным центром для образования и роста углеводородной цепи, особый интерес представляет возможность обнаружения его на поверхности катализатора. Так как χ -Fe₅C₂ обладает магнитными свойствами, возможность его образования можно оценить с помощью метода магнитометрии. Для определения возможности образования карбидов в среде CO/H₂ и CO₂/H₂ были проведены магнитометрические исследования катализаторов 20%Fe1%K/C и 20%Fe1%Cd/C. Для этого катализатор обрабатывали в токе смеси CO/H₂ или CO₂/H₂ и получали термомагнитную кривую. После катализатор охлаждали в токе аргона с целью сохранить образовавшуюся фазу и определяли точку Кюри.

На рисунке 59 представлена термомагнитная кривая (а) и кривая изменения намагниченности при нагревании в аргоне (б) для катализатора FeK/C в токе CO/H₂;

термомагнитная кривая (в) и кривая изменения намагниченности при нагревании в аргоне (г) для катализатора FeCd/C в токе CO/H₂.

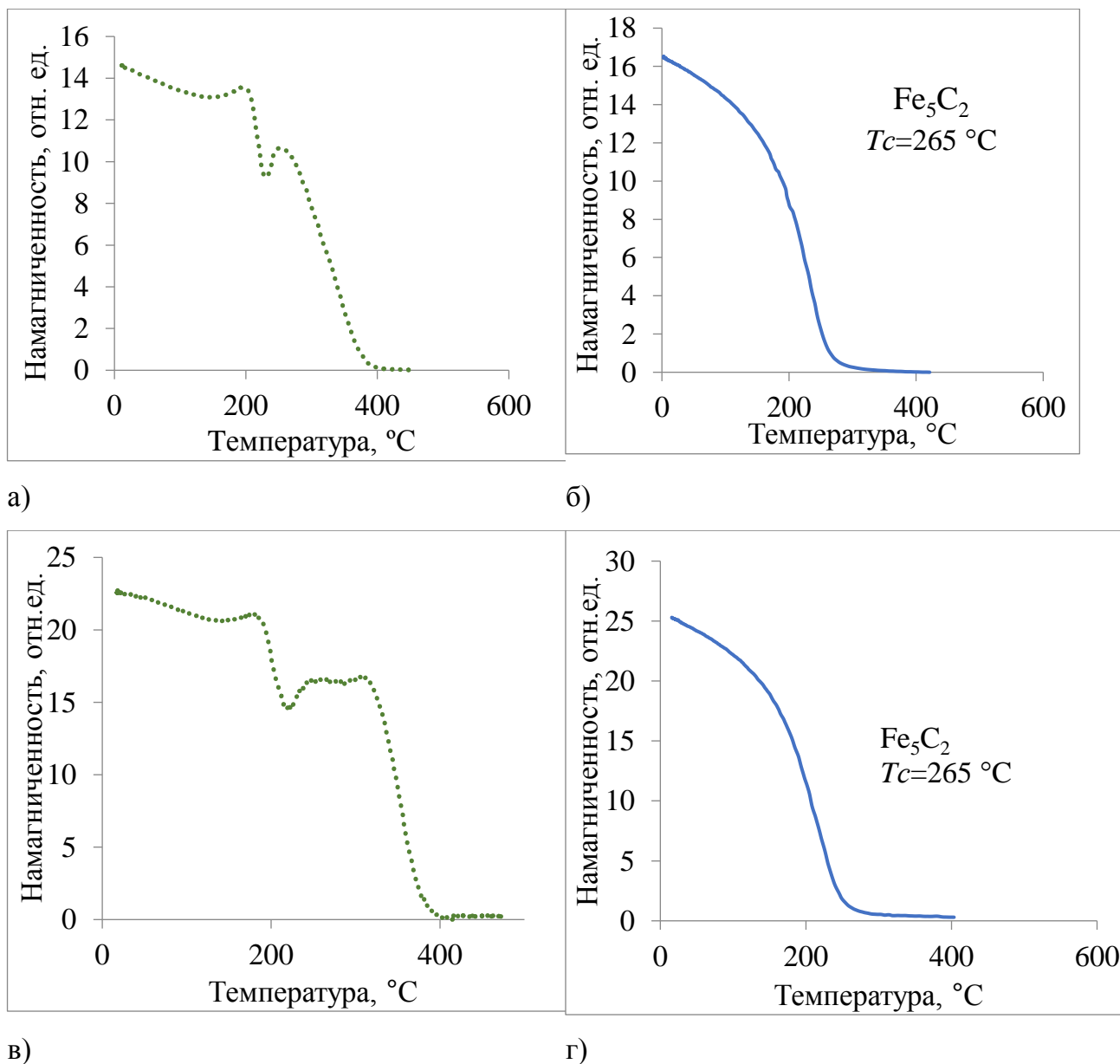


Рисунок 59 – Кривые изменения намагниченности в токе CO/H₂ для катализатора FeK/C (а) и FeCd/C (в) и термомагнитные кривые, полученные при охлаждении в аргоне для FeK/C (б) и FeCd/C (г)

Изменение намагниченности образцов, обработанных в CO/H₂, сначала протекает по тому же механизму, что и в смеси H₂/Ar: происходит восстановление гематита в магнетит. Однако при повышении температуры выше 400 °C намагниченность падает (рис. 59, а), в)). В атмосфере CO на поверхности катализатора вероятно образование ряда карбидов железа [74], а также углеродной пленки. После обработки в токе H₂/CO катализаторы охладили в токе аргона. Как на катализаторе

FeK/C, так и на FeCd/C значение точки Кюри составило 265 °С, что соответствует карбиду Хегга – χ -Fe₅C₂. Таким образом, в среде H₂/CO при нагревании до 450°С на поверхности исследуемых железосодержащих катализаторов происходит образование карбида Хегга.

Исследование Fe-содержащих катализаторов магнитометрическими методами также провели в смеси CO₂/H₂. Термомагнитные кривые обработки в CO₂/H₂ и в аргоне приведены на рисунке 60.

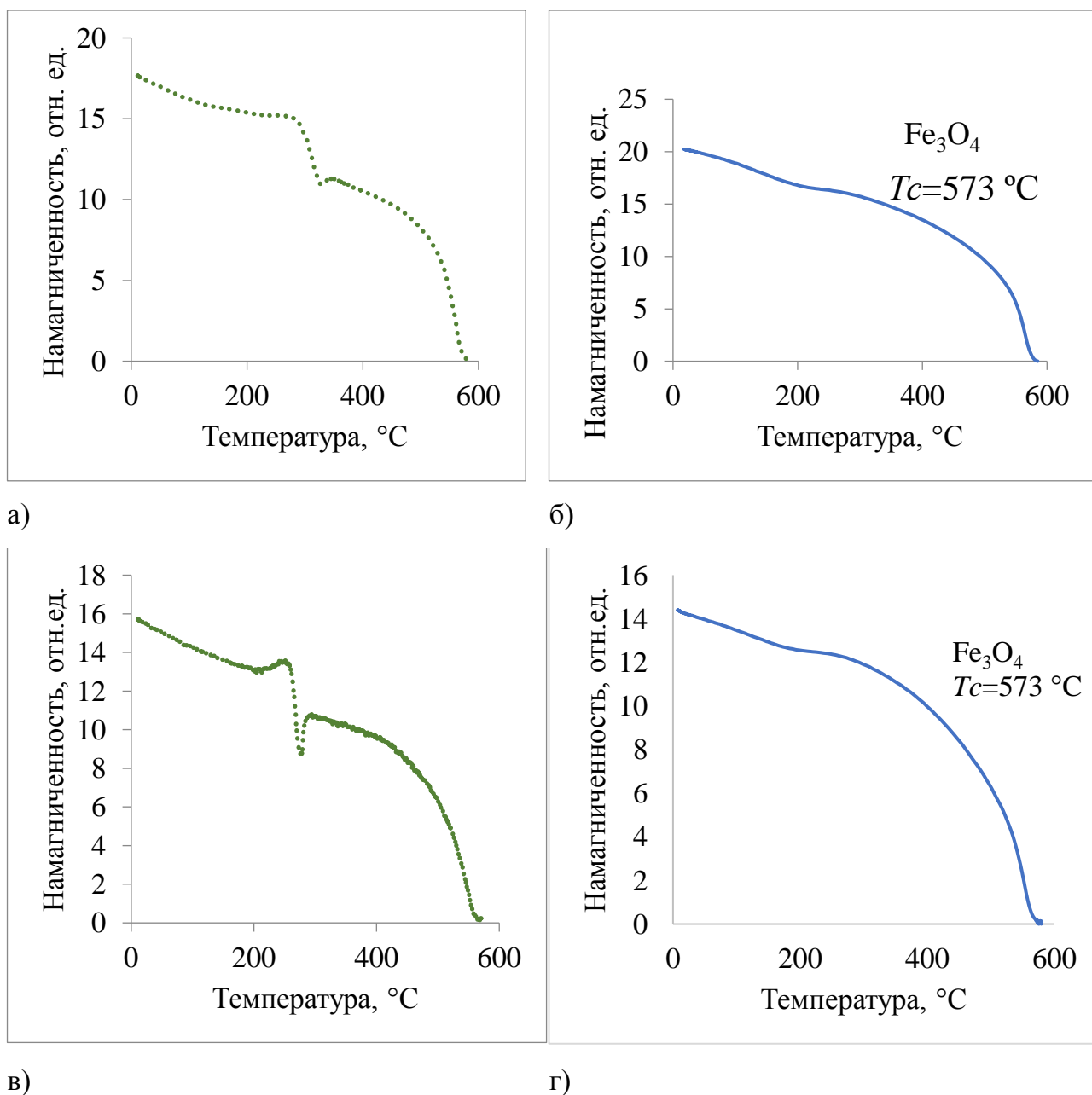


Рисунок 60 – Кривые изменения намагниченности в токе CO₂/H₂ для катализатора FeK/C (а) и FeCd/C (в) и термомагнитные кривые, полученные при охлаждении в аргоне для FeK/C (б) и FeCd/C (г)

В смеси CO_2/H_2 характер термомагнитных кривых таков же, как и в смеси CO/H_2 (рисунок 60, а), в)). На кривых присутствует локальный минимум, который может относиться к образованию FeO . В конце нагрева намагниченность образца падает. Точки Кюри для исследуемых образцов были получены в аргоне, было получено значение $573\text{ }^\circ\text{C}$, соответствующее образованию фазы Fe_3O_4 .

Разница в образовании фаз на поверхности железосодержащих катализаторов при обработке их в смеси CO_2/H_2 и CO/H_2 может объясняться разной скоростью образования карбидов на поверхности. Обработка в смеси CO_2/H_2 не приводит к получению карбидов, что, скорее всего, связано с отсутствием или недостаточным количеством CO в смеси. На FeK/C при давлении 1 атм протекает реакция водяного газа с образованием монооксида углерода с практически 100 % селективностью. Однако в условиях магнитометрии количества CO в ячейке может оказаться недостаточно для образования карбидов на поверхности катализатора.

Каталитические данные, полученные при разных давлениях при гидрировании диоксида углерода на железосодержащих катализаторах позволяют предположить зависимость скорости образования карбида Хегга на поверхности катализатора от давления. Селективность по углеводородам растет с увеличением давления, а при атмосферном давлении практически равна нулю. Давление может оказывать положительное влияние на образование карбидов на поверхности катализатора, так как по принципу Ле-Шателье равновесие реакции диспропорционирования CO смещается в сторону образования CO_2 и C при увеличении давления в системе. Наличие смеси карбидов железа, фазы Fe_3O_4 и Fe^0 на поверхности отработанного катализатора также было показано методом магнитометрии (рис. 35).

Таким образом, на поверхности Fe -содержащего катализатора в среде CO происходит образование карбида Хегга $\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$, который является необходимой фазой для получения углеводородов из CO_2 и H_2 .

Основные результаты и выводы

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

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

3. Впервые показано, что фазовый состав (плотность) реакционной смеси определяет направление реакции каталитического восстановления CO_2 . В газовых условиях при температуре 350 °С и атмосферном давлении (плотность среды $0,45 \cdot 10^{-3}$ г/см³) на Fe-содержащих катализаторах протекает реакция водяного газа с образованием СО. Повышение давления до 20 атм (плотность - $9 \cdot 10^{-3}$ г/см³) приводит к образованию углеводородов C_1-C_{12} . Дальнейшее увеличение давления до 85 атм (плотность - $38 \cdot 10^{-3}$ г/см³) способствует увеличению селективности по углеводородам, а также повышению содержания олефинов в углеводородной смеси.

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

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

Список литературы

- 1 Wang W. Recent advances in catalytic hydrogenation of carbon dioxide / W. Wang, S. Wang, X. Ma // *Chem. Soc. Rev.*, – **2011**. – V. 40. – P. 3703-3723.
- 2 Su X. Designing of highly selective and high-temperature durable RWGS heterogeneous catalysts: recent advances and the future directions / X. Su, X. Yang, B. Zhao, Ya. Huang // *Journal of Energy Chemistry*, – **2017**. – V. 26. – P. 854–867.
- 3 Liu Y. Study of bimetallic Cu-Ni/ γ -Al₂O₃ catalysts for carbon dioxide hydrogenation / Y. Liu, D. Z. Liu // *Int. J. Hydrogen Energy*, – **1999**. – V. 24. – P. 351–354.
- 4 Stone F.S. Cu–ZnO and Cu–ZnO/Al₂O₃ 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 / F.S. Stone, D. Waller // *Topics in Catalysis*, – **2003**. – V. 22. – P. 305.
- 5 Chen C. S. Study of reverse water gas shift reaction by TPD, TPR and CO₂ hydrogenation over potassium-promoted Cu/SiO₂ catalyst / C. S. Chen, W. H. Cheng, S. S. Lin // *Appl. Catal., A*, – **2003**. – V. 238. – P. 55–67.
- 6 Chen C. S. Study of iron-promoted Cu/SiO₂ catalyst on high temperature reverse water gas shift reaction / C. S. Chen, W. H. Cheng, S. S. Lin // *Appl. Catal., A*, – **2004**. – V. 257. – P. 97–106.
- 7 Loiland J. A. Fe/ γ -Al₂O₃ and Fe–K/ γ -Al₂O₃ as reverse water-gas shift catalysts / J. A. Loiland, M. J. Wulfers, N. S. Marinkovic, R. F. Lobo // *Catal. Sci. Technol.*, – **2016**. – V. 6. – P. 5267–5279.
- 8 Sengupta S. Catalytic performance of Co and Ni doped Fe-based catalysts for the hydrogenation of CO₂ to CO via reverse water-gas shift reaction / S. Sengupta, A. Jha, P. Shende, R. Maskara, A. K. Das // *Journal of Environmental Chemical Engineering*, – **2019**. – V. 7. – № 1. – P. 102911.
- 9 Pastor-Pérez L. CO₂ valorisation via Reverse Water-Gas Shift reaction using advanced Cs doped Fe-Cu/Al₂O₃ catalysts / L. Pastor-Pérez, F. Baibars, E. L. Sache, H. Arellano-García, S. Gu, T. R. Reina // *Journal of CO₂ Utilization*, – **2017**. – V. 21. – P. 423–428.
- 10 Kim D. H. Reverse water gas shift reaction catalyzed by Fe nanoparticles with high catalytic activity and stability / D. H. Kim, S. W. Han, H. S. Yoon, Y. D. Kim // *J. Ind. Eng. Chem.* – **2015**. – V. 23. – P. 67–71.

- 11 Park S. W. ZnO/Cr₂O₃ catalyst for reverse-water-gas-shift reaction of CAMERE process / S.W. Park , O. S. Joo , K. D. Jung , H. Kim, S. H. Han // Korean J. Chem. Eng., – **2000**. – V. 17. – P. 719–722.
- 12 Dai B. CO₂ reverse water-gas shift reaction on mesoporous M-CeO₂ catalysts / B. Dai , G. Zhou , S. Ge , H. Xie , Z. Jiao , G. Zhang , K. Xiong // Can. J. Chem. Eng., – **2017**. – V. 95. – P. 634–642.
- 13 Trovarelli A. Catalytic Properties of Ceria and CeO₂-Containing Materials / A. Trovarelli // Catal. Rev., – **1996**. – V. 38. – P. 439–520.
- 14 Wang L. H. Reverse water gas shift reaction over Co-precipitated Ni-CeO₂ catalysts / L. H. Wang, S. X. Zhang, Y. A. Liu // J. Rare Earths, – **2008**. – V. 26. – P. 66–70.
- 15 Goguet A. Study of the origin of the deactivation of a Pt/CeO₂ catalyst during reverse water gas shift (RWGS) reaction / A. Goguet, F. Meunier, J. P. Breen, R. Burch, M. I. Petch, A. F. Ghenciu // J. Catal., – **2004**. – V. 226. – P. 382–392.
- 16 Joo O.-Sh., Carbon Dioxide Hydrogenation To Form Methanol via a Reverse-Water-Gas-Shift Reaction (the CAMERE Process) / O.-Sh. Joo, K.-D. Jung, I. Moon, A. Ya. Rozovskii, G. I. Lin, S.-H. Han, S.-J. Uhm // Ind. Eng. Chem. Res. – **1999**. – V. 38. – № 5. – P. 1808-1812
- 17 Park S. W. Development of ZnO/Al₂O₃ catalyst for reverse-water-gas-shift reaction of CAMERE (carbon dioxide hydrogenation to form methanol via a reverse-water-gas-shift reaction) process / S. W. Park, O. S. Joo, K. D. Jung, H. Kim, S. H. Han // Appl. Catal. A – **2001**. – V. 211 – P. 81–90.
- 18 Wang W. Reverse water gas shift over In₂O₃–CeO₂ catalysts / W. Wang, Y. Zhang, Z. Wang, J. M. Yan, Q. Ge, C. J. Liu // Catal. Today, – **2016**. – V. 259. – P. 402–408.
- 19 Silva-Calpa L.D.R. The Zn_xZr_{1-x}O_{2-y} solid solution on *m*-ZrO₂: Creating O vacancies and improving the *m*-ZrO₂ redox properties / L.D.R. Silva-Calpa, P.C. Zonetti, C.P. Rodrigues, O.C. Alves, L.G. Appel, R.R. de Avillez // J. Mol. Catal. A: Chem., – **2016**. – V. 425. – P. 166–173.
- 20 Zonetti P.C. The Ni_xCe_{0,75}Zr_{0,25-x}O₂ solid solution and the RWGS / P.C. Zonetti , S. Letichevsky, A.B. Gaspar, E.F. Sousa-Aguiar, L.G. Appel // Appl. Catal. A, – **2014**. – V. 475 – P. 48–54.

- 21 Kim S.S. A study of the selectivity of the reverse water–gas-shift reaction over Pt/TiO₂ catalysts / S.S. Kim, K.H. Park, S.C. Hong // *Fuel Process. Technol.*, – **2013**. – V. 108 – P. 47–54.
- 22 Porosoff M.D. Trends in the catalytic reduction of CO₂ by hydrogen over supported monometallic and bimetallic catalysts / M.D. Porosoff, J.G. Chen // *J. Catal.*, – **2013**. – V. 301. – P. 30–37.
- 23 Zhang P. Silica encapsulated heterostructure catalyst of Pt nanoclusters on hematite nanocubes: synthesis and reactivity / P. Zhang, M. Chi, S. Sharma, E. McFarland // *J. Mater. Chem.*, – **2010**. – V. 20 – P. 2013–2017.
- 24 Ro I. Measurement of intrinsic catalytic activity of Pt monometallic and Pt-MoO_x interfacial sites over visible light enhanced PtMoO_x/SiO₂ catalyst in reverse water gas shift reaction / I. Ro, C. Sener, T.M. Stadelman, M.R. Ball, J.M. Venegas, S.P. Burt, I. Hermans, J.C. Dumesic, G.W. Huber // *J. Catal.* – **2016**. – V. 344. – P. 784–794.
- 25 Fujita S. Mechanism of the reverse water gas shift reaction over Cu/ZnO catalyst / S. Fujita, M. Usui, N. Takezawa // *J. Catal.*, – **1992**. – V. 134. – P. 220–225.
- 26 Ginés M.J.L. Kinetic study of the reverse water-gas shift reaction over CuO/ZnO/Al₂O₃ catalysts / M.J.L. Ginés, A.J. Marchi, C.R. Apesteguia // *Appl. Catal. A*, – **1997**. – V. 154. – P. 155–171.
- 27 Ferri D. Probing boundary sites on a Pt/Al₂O₃ model catalyst by CO₂ hydrogenation and in situ ATR-IR spectroscopy of catalytic solid–liquid interfaces / D. Ferri, T. Bürgi, A. Baiker // *Phys. Chem. Chem. Phys.*, – **2002**. – V. 4. – P. 2667–2672.
- 28 Bailera M. Power to Gas projects review: Lab, pilot and demo plants for storing renewable energy and CO₂ / M. Baileraa, P. Lisbon, L. M. Romeo, S. Espatolero // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, – **2017**. – V. 69. – P. 292–312.
- 29 Gao J. A thermodynamic analysis of methanation reactions of carbon oxides for the production of synthetic natural gas / J. Gao, Y. Wang, Y. Ping, D. Hu, G. Xu, F. Gu, F. Su // *RSC Adv.*, – **2012**. – V. 2. – P. 2358-2368.
- 30 Koschany F. On the kinetics of the methanation of carbon dioxide on coprecipitated NiAl(O)_x / F. Koschany, D. Schlereth, O. Hinrichsen // *Applied Catalysis B: Environmental*, – **2016**. – V. 181. – P. 504-516.
- 31 Wang W. Methanation of carbon dioxide: an overview / W. Wang, J. Gong // *Front. Chem. Sci. Eng.*, – **2011**. – V. 5(1). – P. 2–10.

- 32 Chang F. W. Hydrogenation of CO₂ over nickel catalysts supported on rice husk ash prepared by ion exchange / F. W. Chang, M. T. Tsay, S. P. Liang // *Appl. Catal., A*, – **2001**. – V. 209. – P. 217–227.
- 33 Chang F. W. Effect of thermal treatment on catalyst reducibility and activity in nickel supported on RHA–Al₂O₃ systems / F. W. Chang, M. T. Tsay, M. S. Kuo // *Thermochim. Acta*, – **2002**. – V. 386. – P. 161–172.
- 34 Du G. A. Methanation of carbon dioxide on Ni-incorporated MCM-41 catalysts: The influence of catalyst pretreatment and study of steady-state reaction / G. A. Du, S. Lim, Y. H. Yang, C. Wang, L. Pfefferle, G. L. Haller // *J. Catal.*, – **2007**. – V. 249. – P. 370–379.
- 35 Yamasaki M. Effect of tetragonal ZrO₂ on the catalytic activity of Ni/ZrO₂ catalyst prepared from amorphous Ni–Zr alloys / M. Yamasaki, H. Habazaki, K. Asami, K. Izumiya, K. Hashimoto // *Catal. Commun.*, – **2006**. – V. 7. – P. 24–28.
- 36 Ocampo F. Methanation of carbon dioxide over nickel-based Ce_{0.72}Zr_{0.28}O₂ mixed oxide catalysts prepared by sol–gel method / F. Ocampo, B. Louis, A. C. Roger // *Appl. Catal., A*, – **2009**. – V. 369. – P. 90–96.
- 37 Zhou G. Methanation of carbon dioxide over Ni/CeO₂ catalysts: Effects of support CeO₂ structure / G. Zhou, H. Liu, K. Cui, H. Xie, Z. Jiao, G. Zhang, K. Xiong, X. Zheng // *Int. J. Hydrogen Energy*, – **2017**. – V. 42. – P. 16108–16117.
- 38 Martin N. M. Catalytic hydrogenation of CO₂ to methane over supported Pd, Rh and Ni catalysts / N. M. Martin, P. Velin, M. Skoglundh, M. Bauer, P. A. Carlsson // *Catal. Sci. Technol.*, – **2017**. – V. 7. – P. 1086–1094.
- 39 Abe T. CO₂ Methanation Property of Ru Nanoparticle-loaded TiO₂ Prepared by a Polygonal Barrel-Sputtering Method / T. Abe, M. Tanizawa, K. Watanabe, A. Taguchi, *Energy Environ. Sci.*, – **2009**. – V. 2. – P. 315–321.
- 40 Wu H. C. Methanation of CO₂ and reverse water gas shift reactions on Ni/SiO₂ catalysts: the influence of particle size on selectivity and reaction pathway / H. C. Wu, Y. C. Chang, J. H. Wu, J. H. Lin, I. K. Lin, C. S. Chen // *Catal. Sci. Technol.*, – **2015**. – V. 5. – P. 4154–4163.
- 41 Kwak J. H. CO₂ Reduction on Supported Ru/Al₂O₃ Catalysts: Cluster Size Dependence of Product Selectivity / J. H. Kwak, L. Kovarik, J. Szanyi // *ACS Catal.*, – **2013**. – V. 3. – P. 2449–2455.

- 42 Yan Y. A novel W-doped Ni-Mg mixed oxide catalyst for CO₂ methanation / Y. Yan, Y. Dai, H. He, Y. Yu, Y. Yang // *Appl. Catal., B*, – **2016**. – V. 196. – P. 108–116.
- 43 Li W. A short review of recent advances in CO₂ hydrogenation to hydrocarbons over heterogeneous catalysts / W. Li, H. Wang, X. Jiang, J. Zhu, Zh. Liu, X. Guo Ch. Song // *RSC Adv.*, – **2018**. – V. 8. – P. 7651-7669.
- 44 Zhen W. Enhancing catalytic activity and stability for CO₂ methanation on Ni@MOF-5 via control of active species dispersion / W. Zhen, B. Li, G. Lu, J. Ma // *Chem. Commun.*, – **2015**. – V. 51. – P. 1728–1731.
- 45 Low Temperature CO₂ Methanation: ZIF-67-Derived Co-Based Porous Carbon Catalysts with Controlled Crystal Morphology and Size / W. Li, A. Zhang, X. Jiang, C. Chen, Z. Liu, C. Song, X. Guo // *ACS Sustainable Chem. Eng.*, – **2017**. – V. 5. – P. 7824–7831.
- 46 Zheng Q. Adsorption and Methanation of Flue Gas CO₂ with Dual Functional Catalytic Materials: A Parametric Study / Q. Zheng, R. Farrauto, A. Ch. Nguyen // *Ind. Eng. Chem. Res.*, – **2016**. – V. 55. – P. 6768-6776.
- 47 Wang F. Active Site Dependent Reaction Mechanism over Ru/CeO₂ Catalyst toward CO₂ Methanation / F. Wang, S. He, H. Chen, B. Wang, L. Zheng, M. Wei, D. G. Evans, X. Duan // *J. Am. Chem. Soc.*, – **2016**. – V. 138. – P. 6298–6305.
- 48 Sharma S. Mechanistic Insights into CO₂ Methanation over Ru-Substituted CeO₂ / S. Sharma, K. B. Sravan Kumar, Y. M. Chandnani, V. S. Phani Kumar, B. P. Gangwar, A. Singhal, P. A. Deshpande // *J. Phys. Chem. C*, – **2016**. – V. 120. – P. 14101–14112.
- 49 Ren J. Insights into the mechanisms of CO₂ methanation on Ni(111) surfaces by density functional theory / J. Ren, H. Guo, J. Yang, Z. Qin, J. Lin, Z. Li // *Appl. Surf. Sci.*, – **2015**. – V. 351. – P. 504–516.
- 50 Heine C. Recycling of CO₂: Probing the Chemical State of the Ni (111) Surface during the Methanation Reaction with Ambient-Pressure X-Ray Photoelectron Spectroscopy / C. Heine, B. A. Lechner, H. Bluhm, M. Salmeron // *J. Am. Chem. Soc.*, – **2016**. – V. 138. – P. 13246–13252.
- 51 Solis-Garcia A. Participation of Surface Bicarbonate, Formate and Methoxy Species in the Carbon Dioxide Methanation Catalyzed by ZrO₂-Supported Ni / A. Solis-Garcia, J. F. Louvier-Hernandez, A. Almendarez-Camarillo, J. C. Fierro-Gonzalez // *Appl. Catal., B*, – **2017**. – V. 218. – P. 611–620.

- 52 Li W. ZrO₂ support imparts superior activity and stability of Co catalysts for CO₂ methanation / W. Li, X. Nie, X. Jiang, A. Zhang, F. Ding, M. Liu, Z. Liu, X. Guo, C. Song // *Appl. Catal., B*, – **2018**. – V. 220. – P. 397–408.
- 53 Fiato R.A. Iron Catalyzed CO₂ Hydrogenation to Liquid Hydrocarbons / R.A. Fiato, E. Iglesia, G.W. Rice // *Stud. Surf. Sci. Catal.*, – **1998**. – V. 114. – P. 339–344.
- 54 Weatherbee G. D. Hydrogenation of CO₂ on group VIII metals: IV. Specific activities and selectivities of silica-supported Co, Fe, and Ru / G. D. Weatherbee, C. H. Bartholomew // *J. Catal.*, – **1984**. – V. 87. – P. 352–362.
- 55 Yang H. A review of the catalytic hydrogenation of carbon dioxide into value-added hydrocarbons / H. Yang, Ch. Zhang, P. Gao, H. Wang, X. Li, L. Zhong, W. Weiab, Y. Sun // *Catal. Sci. Technol.*, – **2017**. – V. 7. – P. 4580–4598.
- 56 Dorner R. W. Heterogeneous catalytic CO₂ conversion to value-added hydrocarbons / R. W. Dorner, D. R. Hardy, F. W. Williams, B. H. Davis, H. D. Willauer // *Energy Environ. Sci.*, – **2010**. – V. 3. – P. 884–890.
- 57 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., Lee K. W. // *Catal. Lett.*, – **1996**. – V. 40(1–2). – P. 115–118.
- 58 Xu L. The promotions of MnO and K₂O to Fe/silicalite-2 catalyst for the production of light alkenes from CO₂ hydrogenation / L. Xu, Q. Wang, D. Liang, X. Wang, L. Lin, W. Cui, Y. Xu // *Appl. Catal., A*, – **1998**. – V. 173. – P. 19–25.
- 59 Ning W. Researching Fe Catalyst Suitable for CO₂-Containing Syngas for Fischer–Tropsch Synthesis Energy Fuels / W. Ning, N. Koizumi, M. Yamada // – **2009**. – V. 23. – P. 4696–4700.
- 60 Willauer H.D. Modeling and kinetic analysis of CO₂ hydrogenation using a Mn and K-promoted Fe catalyst in a fixed-bed reactor / H.D. Willauer, R. Ananth, M. Olsen, D. Drab, D.R. Hardy, F.W. Williams // *J. CO₂ Util.*, – **2013**. – V. 3. – P. 56–64.
- 61 Chernavskii P. A. Influence of copper and potassium on the structure and carbidisation of supported iron catalysts for Fischer–Tropsch synthesis / P. A. Chernavskii, V. O. Kazak, G. V. Pankina, Y. D. Perfiliev, T. Li, M. Virginie, A. Y. Khodakov // *Catal. Sci. Technol.*, – **2017**. – V. 7. – P. 2325–2334.

- 62 Shafer W.D. Increased CO₂ hydrogenation to liquid products using promoted iron catalysts / W. D. Shafer, U. M. Graham, H. H. Hamdeh, B. H. Davis // *Journal of Catalysis*, – **2019**. – V. 369. – P. 239–248.
- 63 Boreriboon N. Higher Hydrocarbons Synthesis from CO₂ Hydrogenation Over K and La-Promoted Fe–Cu/TiO₂ Catalysts / N. Boreriboon, X. Jiang, Ch. Song, P. Prasassarakich // *Topics in Catalysis*, – **2018**. – V. 61. – P. 1551–1562.
- 64 Wang J. Synthesis of lower olefins by hydrogenation of carbon dioxide over supported iron catalysts / J. Wang, Zh. You, Q. Zhang, W. Deng, Ye Wang // *Catal. Today*, – **2013**. – V. 215. – P. 186–193.
- 65 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.
- 66 Ribeiro M.C. Fischer–Tropsch Synthesis: An In-Situ TPR-EXAFS/XANES Investigation of the Influence of Group I Alkali Promoters on the Local Atomic and Electronic Structure of Carburized Iron/Silica Catalysts / M.C. Ribeiro, G. Jacobs, B.H. Davis, D.C. Cronauer, A.J. Kropf, C.L. Marshall // *J. of Phys. Chem.*, – **2010**. – V. 114. – P. 7895–7903.
- 67 Lohitharn N. Effect of K promotion of Fe and FeMn Fischer–Tropsch synthesis catalysts: Analysis at the site level using SSITKA / N. Lohitharn, J. G. Goodwin Jr. // *Journal of Catalysis*, – **2008**. – V. 260. – P. 7–16.
- 68 Wei J. New insights into the effect of sodium on Fe₃O₄ based nanocatalysts for CO₂ hydrogenation to light olefins / J. Wei, J. Sun, Z. Wen, C. Fang, Q. Ge, H. Xu // *Catal. Sci. Technol.*, – **2016**. – V. 6. – P. 4786–4793.
- 69 J. Wei. Directly converting CO₂ into a gasoline fuel / J. Wei, Q. Ge, R. Yao, Z. Wen, C. Fang, L. Guo, H. Xu, J. Sun // *Nat. Commun.*, – **2017**. – V. 8. – P. 15174.
- 70 Choi Y. H. Carbon dioxide Fischer-Tropsch synthesis: A new path to carbon-neutral fuels / Y. H. Choi, Y. J. Jang, H. Park, W. Y. Kim, Y. H. Lee, S. H. Choi, J. S. Lee // *Appl. Catal., B*, – **2017**. – V. 202. – P. 605–610.
- 71 Herranz T. Hydrogenation of carbon oxides over promoted Fe-Mn catalysts prepared by the microemulsion methodology / T. Herranz, S. Rojas, F.J. Pérez-Alonso, M. Ojeda, P. Terreros, J.L.G. Fierro // *Applied Catalysis A: General*, – V. 311. – P. 66–75.

- 72 Jin Y. Phase Transformations in Iron Fischer–Tropsch Catalysts during Temperature-Programmed Reduction / Y. Jin, A. K. Datye // *Journal of Catalysis*, – **2000**. – V. 196. – P. 8-17.
- 73 Kazak V. O. Dynamics of carbide formation in iron-supported catalysts of the Fischer–Tropsch process promoted by copper and potassium / V. O. Kazak, G. V. Pankina, P. A. Chernavskii, V. V. Lunin // *Russ. J Phys. Chem.*, – **2017**. – V. 91 – P. 822.
- 74 Pankina G. V. Effect of the Nature of a Carbon Material on the Kinetics of Carbide Formation in Fe-Containing Catalyst Modified with Copper in CO and Syngas / G. V. Pankina, P. A. Chernavskii, V. O. Kazak, N. E. Strokova, V. V. Lunin // *Russ. J Phys. Chem. A*, – **2018**. – V. 92. – P. 1682-1688.
- 75 Kangvansura P. Effects of Potassium and Manganese Promoters on Nitrogen-Doped Carbon Nanotube-Supported Iron Catalysts for CO₂ Hydrogenation / P. Kangvansura, L. M. Chew, Ch. Kongmark, P. Santawaja, H. Ruland, W. Xia, H. Schulz, A. Worayingyong, M. Muhler // *Engineering*, – **2017**. – V. 3. – P. 385–392.
- 76 Dorner R. W. C₂-C₅₊ olefin production from CO₂ 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.
- 77 L. Torrente-Murciano, R. S. L. Chapman, A. Narvaez-Dinamarca, D. Mattia and M. D. Jones, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, – **2016**. – V. 18. – P. 15496–15500.
- 78 Lee M.-D. Effects of addition of chromium, manganese, or molybdenum to iron catalysts for carbon dioxide hydrogenation / M.-D. Lee, J.-F. Lee, Ch.-Sh. Chang, T.-Y. Dong // *Applied Catalysis*, – **1991**. – V. 72. – P. 267-281.
- 79 Rongxian B. Study on the carbon dioxide hydrogenation to iso-alkanes over Fe–Zn–M/zeolite composite catalysts / B. Rongxian, T. Yisheng and H. Yizhuo // *Fuel Process. Technol.*, – **2004**. – V. 86. – P. 293–301.
- 80 Visconti C. G. CO₂ hydrogenation to hydrocarbons over Co and Fe-based Fischer–Tropsch catalysts / C. G. Visconti, M. Martinelli, L. Falbo, L. Fratolocchi, L. Lietti // *Catalysis Today*, – **2016**. – V. 277. – P. 161-170.
- 81 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, E. Iglesia // *Catal. Lett.*, – **2001**. – V. 77. – P. 197–205

- 82 Ando H. A comparative study on hydrogenation of carbon dioxide and carbon monoxide over iron catalyst / H. Ando, Ya. Matsumura, Yo. Souma // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, – **2000**. – V. 154. – P. 23–29.
- 83 Riedel Th. Fischer–Tropsch on iron with H₂/CO and H₂/CO₂ as synthesis gases: the episodes of formation of the Fischer–Tropsch regime and construction of the catalyst / Th. Riedel, H. Schulz, G. Schaub, K.-W. Jun, J.-S. Hwang, K.-W. Lee // *Topics in Catalysis*, – **2003**. – V. 26. – P. 41–54.
- 84 de Smit E. Stability and Reactivity of ϵ - χ - θ Iron Carbide Catalyst Phases in Fischer–Tropsch Synthesis: Controlling μ_C / E. de Smit, F. Cinquini, A. M. Beale, O. V. Safonova, W. van Beek, Ph. Sautet, B. M. Weckhuysen // *J. Am. Chem. Soc.*, – **2010**. – V. 132. – P. 14941
- 85 Ribeiro M. C. Fischer-Tropsch Synthesis: An In-Situ TPR-EXAFS/XANES Investigation of the Influence of Group I Alkali Promoters on the Local Atomic and Electronic Structure of Carburized Iron/Silica Catalysts / M. C. Ribeiro, G. Jacobs, B. H. Davis, D. C. Cronauer, A. J. Kropf, Ch. L. Marshall // *J. Phys. Chem. C*, – **2010**. – V. 114. – P. 7895–7903.
- 86 Li S. Structure and Site Evolution of Iron Oxide Catalyst Precursors during the Fischer–Tropsch Synthesis / S. Li, G. D. Meitzner, E. Iglesia // *J. Phys. Chem. B.*, – **2001**. – V. 105. – P. 5743.
- 87 Pankina G. V. Effect of the Nature of a Carbon Material on the Kinetics of Carbide Formation in Fe-Containing Catalyst Modified with Copper in CO and Syngas / G. V. Pankina, P. A. Chernavskii, V. O. Kazak, N. E. Strokova, V. V. Lunin // *Russian Journal of Physical Chemistry A*, – **2018**. – V. 92 – № 9. – P. 1682-1688.
- 88 Saeidi S. Hydrogenation of CO₂ to value-added products – A review and potential future developments / S. Saeidi, N. A. S. Amin, M. R. Rahimpour // *J. CO₂ Util.*, – **2014**. – V. 5. – P. 66–81.
- 89 Pham T. H. CO Activation Pathways of Fischer–Tropsch Synthesis on χ -Fe₅C₂ (510): Direct versus Hydrogen-Assisted CO Dissociation / T. H. Pham, X. Duan, G. Qian, X. Zhou, D. Chen // *J. Phys. Chem. C*, – **2014**. – V. 118. – P. 10170–10176.
- 90 Nie X. Mechanistic Insight into C–C Coupling over Fe–Cu Bimetallic Catalysts in CO₂ Hydrogenation / X. Nie, H. Wang, M. J. Janik, Y. Chen, X. Guo, C. Song // *J. Phys. Chem. C*, – **2017**. – V. 121. – P. 13164–13174.

- 91 Prasad P. S. Fischer–Tropsch Synthesis by Carbon Dioxide Hydrogenation on Fe-Based Catalysts / P. S. Prasad, J. Bae, K.-W. Jun, K.-W. Lee // *Catal. Surv. Asia*, – **2008**. – V. 12. – P. 170–183.
- 92 Lee S.-C. 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.
- 93 Visconti C. G. Fischer–Tropsch synthesis on a Co/Al₂O₃ catalyst with CO₂ containing syngas / C. G. Visconti, L. Lietti, E. Tronconi, P. Forzatti, R. Zennaro, E. Finocchio // *Appl. Catal., A*, – **2009**. – V. 355. – P. 61–68.
- 94 Akin A. N. CO₂ fixation by hydrogenation over coprecipitated Co/Al₂O₃ / A. N. Akin, M. Ataman, A. E. Aksoylu, Z. I. Önsan // *React. Kinet. Catal. Lett.*, – **2002**. – V. 76. – P. 265–270.
- 95 Dorner R. W. Influence of Gas Feed Composition and Pressure on the Catalytic Conversion of CO₂ to Hydrocarbons Using a Traditional Cobalt-Based Fischer–Tropsch Catalyst / R. W. Dorner, D. R. Hardy, F. W. Williams, B. H. Davis, H. D. Willauer // *Energy Fuels*, – **2009**. – V. 23, – P. 4190–4195.
- 96 Gnanamani M. K. Fischer–Tropsch synthesis: Effect of CO₂ containing syngas over Pt promoted Co/ γ -Al₂O₃ and K-promoted Fe catalysts / M. K. Gnanamani, W. D. Shafer, D. E. Sparks, B. H. Davis // *Catal. Commun.*, – **2011**. – V. 12. – P. 936–939.
- 97 Owen R. E. Cobalt catalysts for the conversion of CO₂ to light hydrocarbons at atmospheric pressure / R. E. Owen, J. P. O'Byrne, D. Mattia, P. Plucinski, S. I. Pascu, M. D. Jones // *Chem. Commun.*, – **2013**. – V. 49. – P. 11683–11685.
- 98 Gnanamani M. K. Fischer-Tropsch synthesis: Effect of pretreatment conditions of cobalt on activity and selectivity for hydrogenation of carbon dioxide / M. K. Gnanamani, G. Jacobs, R. A. Keogh, W. D. Shafer, D. E. Sparks, S. D. Hopps, G. A. Thomas, B. H. Davis // *Appl. Catal., A*, – **2015**. – V. 499. – P. 39–46.
- 99 Zhong L. Cobalt carbide nanoprisms for direct production of lower olefins from syngas / L. Zhong, F. Yu, Y. An, Y. Zhao, Y. Sun, Z. Li, T. Lin, Y. Lin, X. Qi, Y. Dai, L. Gu, J. Hu, S. Jin, Q. Shen, H. Wang // *Nature*, – **2016**. – V. 538. – P. 84–87.
- 100 Owen R. E. Effect of support of Co-Na-Mo catalysts on the direct conversion of CO₂ to hydrocarbons / R. E. Owen, P. Plucinski, D. Mattia, L. Torrente-Murciano, V. P. Ting, M. D. Jones // *Journal of CO₂ utilization*, – **2016**. – V. 16 – P. 97-103.

- 101 Díez-Ramírez J. Effect of support nature on the cobalt-catalyzed CO₂ hydrogenation / J. Díez-Ramírez, P. Sánchez, V. Kyriakou, S. Zafeiratos, G. E. Marnellos, M. Konsolakis, F. Dorado // *Journal of CO₂ Utilization*, – **2017**. – V. 21 – P. 562–571.
- 102 Tarasov A. L. Conversion of CO₂ into liquid hydrocarbons in the presence of a Co-containing catalyst based on the microporous metal-organic framework MIL-53(Al) / A. L. Tarasov, V. I. Isaeva, O. P. Tkachenko, V. V. Chernyshev, L. M. Kustov // *Fuel Processing Technology*, – **2018**. – V. 176 – P. 101–106.
- 103 Tursunov O. Hydrogenation of CO₂ over Co supported on carbon nanotube, carbon nanotube-Nb₂O₅, carbon nanofiber, low-layered graphite fragments and Nb₂O₅ / O. Tursunov, Z. Tilyabaev // *Journal of the Energy Institute* – **2019**. – V. 92. – P. 18-26.
- 104 Xie C. Tandem Catalysis for CO₂ Hydrogenation to C₂-C₄ Hydrocarbons / C. Xie, C. Chen, Y. Yu, J. Su, Y. Li, G. A. Somorjai, P. Yang // *Nano Lett.*, – **2017**. – V. 17. – P. 3798–3802
- 105 Sathawong R. Bimetallic Fe–Co catalysts for CO₂ hydrogenation to higher hydrocarbons / R. Sathawong, N. Koizumi, Ch. Song, P. Prasassarakich // *Journal of CO₂ Utilization*, – **2013**. – V. 3-4. – P. 102–106.
- 106 Sathawong R. Light olefin synthesis from CO₂ hydrogenation over K-promoted Fe–Co bimetallic catalysts / R. Sathawong, N. Koizumi, Ch. Song, P. Prasassarakich // *Catalysis Today*, – **2015**. – V. 251. – P. 34-40.
- 107 Gnanamani M. K. Hydrogenation of Carbon Dioxide over Co–Fe Bimetallic Catalysts / M. K. Gnanamani, G. Jacobs, H. H. Hamdeh, W. D. Shafer, F. Liu, Sh. D. Hopps, G. A. Thomas, B. H. Davis // *ACS Catal.*, – **2016**. – V. 62 – P. 913-927.
- 108 Boreriboon N. Fe-based bimetallic catalysts supported on TiO₂ for selective CO₂ hydrogenation to hydrocarbons / N. Boreriboon, X. Jiang, Ch. Song, P. Prasassarakich // *Journal of CO₂ Utilization*, – **2018**. – V. 25. – P. 330-337.
- 109 Ding J. CO₂ hydrogenation to light olefins with high-performance Fe_{0.30}Co_{0.15}Zr_{0.45}K_{0.10}O_{1.63} / J. Ding, L. Huang, W. Gong, M. Fan, Q. Zhong, A. G. Russell, H. Gu, H. Zhang, Y. Zhang, R. Ye // *Journal of Catalysis*, – **2019**. – V. 377. – P. 224-232.

- 110 Numpilai Th. Structure–activity relationships of Fe-Co/K-Al₂O₃ catalysts calcined at different temperatures for CO₂ hydrogenation to light olefins / Th. Numpilai, Th. Witoon, N. Chanlek, W. Limphirat, G. Bonura, M. Chareonpanic, J. Limtrakul // – **2017**. – V. 547. – P. 219-229.
- 111 Guo L. Selective formation of linear-alpha olefins (LAOs) by CO₂ hydrogenation over bimetallic Fe/Co-Y catalyst / L. Guo, Y. Cui, H. Li, Y. Fang, R. Prasert, J. Wu, G. Yang, Y. Yoneyama, N. Tsubaki // *Catalysis Communications*, – **2019**. – V. 130. – P. 105759
- 112 Jeon J. Selective synthesis of C₃–C₄ hydrocarbons through carbon dioxide hydrogenation on hybrid catalysts composed of a methanol synthesis catalyst and SAPO / J. K. Jeon, K. E. Jeong, Y. K. Park, S. K. Ihm // *Appl. Catal., A*, – **1995**. – V. 124. – P. 91–106.
- 113 Li C. Direct synthesis of LPG from carbon dioxide over hybrid catalysts comprising modified methanol synthesis catalyst and β-type zeolite / C. Li, X. Yuan, K. Fujimoto // *Applied Catalysis A: General*, – **2014**. – V. 475. – P. 155-160.
- 114 Park Y. K. Hydrocarbon synthesis through CO₂ hydrogenation over CuZnOZrO₂/zeolite hybrid catalysts / Y. K. Park, K. C. Park, S. K. Ihm // *Catal. Today*, – **1998**. – V. 44. – P. 165–173.
- 115 Gao P. Direct conversion of CO₂ into liquid fuels with high selectivity over a bifunctional catalyst / P. Gao, S. Li, X. Bu, S. Dang, Z. Liu, H. Wang, L. Zhong, M. Qiu, Ch. Yang, J. Cai, W. Wei, Y. Sun // *Nature Chemistry*, – **2017**. – V. 9(10). – P. 1019–1024.
- 116 Fujiwara M. Development of composite catalysts made of Cu-Zn-Cr oxide/zeolite for the hydrogenation of carbon dioxide / M. Fujiwara, R. Kieffer, H. Ando, Y. Souma // *Appl. Catal., A*, – **1995**. – V. 121. – P. 113–124.
- 117 Inui T. Hydrogenation of carbon dioxide to C₁-C₇ hydrocarbons via methanol on composite catalysts / T. Inui, K. Kitagawa, T. Takeguchi, T. Hagiwara and Y. Makino // *Appl. Catal., A*, – **1993**. – V. 94. – P. 31–44.
- 118 Ereña J. Study of the preparation and composition of the metallic function for the selective hydrogenation of CO₂ to gasoline over bifunctional catalysts / J. Ereña, J. M. Arandes, R. Garoña, A. G. Gayubo, J. Bilbao // *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, – **2003**. – V. 78. – P. 161–166.

- 119 Ni X. Synthesis of isoalkanes over Fe–Zn–Zr/HY composite catalyst through carbon dioxide hydrogenation / X. Ni, Y. Tan, Y. Han, N. Tsubaki // *Catal. Commun.*, – **2007**. – V. 8. – P. 1711–1714.
- 120 Bai R. X. Study on the carbon dioxide hydrogenation to iso-alkanes over Fe–Zn–M/zeolite composite catalysts / R. X. Bai, Y. S. Tan, Y. Z. Han // *Fuel Process. Technol.*, – **2004**. – V. 86. – P. 293–301.
- 121 Wang X. Synthesis of isoalkanes over core (Fe-Zn-Zr)-shell (zeolite) catalyst from CO₂ hydrogenation / X. Wang, G. Yang, J. Zhang, S. Chen, Y. Wu, Q. Zhang, J. Wang, Y. Han, Y. Tan, *Chem. Commun.*, – **2016**. – V. 52. – P. 7352–7355.
- 122 Tan L. Direct CO₂ hydrogenation to light olefins by suppressing CO by-product formation / L. Tan, P. Zhang, Y. Cui, Yu. Suzuki, H. Li, L. Guo, G. Yang, N. Tsubaki, *Fuel Processing Technology*, – **2019**. – V. 19. – P. 106174
- 123 Chen J. Hydrogenation of CO₂ to light olefins on CuZnZr@(Zn-)SAPO-34 catalysts: Strategy for product distribution / Chen, J., Wang, X., Wu, D., Zhang, J., Ma, Q., Gao, X., X. Lai, H. Xia, S. Fan, T.-S. Zhao // *Fuel*, – **2019**. – V. 239. – P. 44–52.
- 124 Zhang X. Utilization of CO₂ for aromatics production over ZnO/ZrO₂-ZSM-5 tandem catalyst / X. Zhang, A. Zhang, X. Jiang, J. Zhu, J. Liu, J. Li, G. Zhang, Ch. Song, X. Guo // *Journal of CO₂ Utilization*, – **2019**. – V. 29. – P. 140-145.
- 125 Torrente-Murciano L. Formation of hydrocarbons via CO₂ hydrogenation – A thermodynamic study / L. Torrente-Murciano, D. Mattia, M. D. Jones, P. K. Plucinski // *J. CO₂ Util.*, – **2014**. – V. 6. – P. 34.
- 126 Фенелонов В.Б., Пористый углерод, Новосибирск: Институт катализа СО РАН, 1995, 518 стр.
- 127 Качала В. В. Комплексное исследование структуры и механизмов получения и превращений газообразных, жидких и твердых химических систем методами масс-спектрометрии, спектроскопии ЯМР и электронной микроскопии / В. В. Качала, Л. Л. Хемчян, А. С. Кашин, Н. В. Орлов, А. А. Грачев, С. С. Залесский, В. П. Анаников // *Успехи химии*, – **2013**. – Т. 82. – С. 648 – 685.
- 128 Keturakis Ch. J. Dynamics of CrO₃–Fe₂O₃ Catalysts during the High-Temperature Water-Gas Shift Reaction: Molecular Structures and Reactivity / Ch. J.

- Keturakis, M. Zhu, E. K. Gibson, M. Daturi, F. Tao, A. I. Frenkel, I. E. Wachs // *ACS Catal.*, – 2016. – V. 6, 7. – P. 4786-4798.
- 129 Chernavskii P. A. Magnetometric methods of investigation of supported catalysts / P. A. Chernavskii, G. V. Pankina, V. V. Lunin // *Russ. Chem. Rev.*, – **2011**. – V. 80 (6). – P. 579–604.
- 130 Schoder M. Heterogeneously Catalyzed Hydrogenation of Carbon Dioxide to Methane at Increased Reaction Pressures / M. Schoder, U. Armbruster, A. Martin // *Chem. Eng. Tech.*, – **2013**. – V. 85. – P. 344–352.
- 131 Shafer W. D. Increased CO₂ hydrogenation to liquid products using promoted iron catalysts / W. D. Shafer, G. Jacobs, U. M. Graham, H. H. Hamdeh, B. H. Davis // *Journal of Catalysis*, – **2019**. – V. 369. – P. 239-248.