

РЕАКЦИЯ ГИДРИРОВАНИЯ CO₂ НА КАТАЛИЗАТОРАХ НА ОСНОВЕ БИОУГЛЯ

© 2023 г. С. А. Свидерский^{1,*}, О. С. Дементьева¹, М. И. Иванцов¹,
А. А. Грабчак¹, М. В. Куликова¹, А. Л. Максимов¹

¹ Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, 119991 Россия

*E-mail: SviderskySA@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 14 ноября 2022 г.

После доработки 10 марта 2023 г.

Принята к публикации 12 мая 2023 г.

Изучено протекание реакции гидрирования CO₂ на моно- и биметаллических катализаторах на основе биоугля. Показано, что биметаллические железно-кобальтовые катализаторы в процессе гидрирования CO₂ превосходят по эффективности монометаллические железный и кобальтовый; при этом наилучшее сочетание показателей процесса достигается при соотношении железо : кобальт = 3:1. Определен состав активной фазы биметаллического железно-кобальтового катализатора, генезис ее формирования и предполагаемый механизм протекания процесса гидрирования CO₂ на катализаторе с преобладанием железа в его составе. Показано, что применение биоугля в качестве носителя способствует формированию состава активной фазы, благоприятного для процесса гидрирования CO₂.

Ключевые слова: биоуголь, гидрирование CO₂, биметаллический катализатор, углеводороды C₅₊, оксигенаты

DOI: 10.31857/S0028242123020089, **EDN:** HKMOTU

В настоящее время актуальны процессы, направленные на ограничение влияния на климат выбросов парниковых газов, в том числе – диоксида углерода.

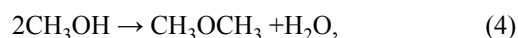
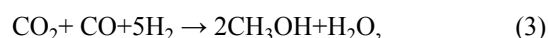
Исследования в области получения углеводородов (УВ) из CO₂ были начаты еще в 1970-х гг., однако эффективность данного процесса с точки зрения затрат была низкой и интерес к нему оставался невысоким до середины 2000-х гг., когда одним из актуальных направлений исследований стала разработка технологий химической утилизации углекислого газа путем превращения его в ценные продукты [1–3]. В частности, значительное внимание исследователей уделяется конверсии CO₂ (гидрированию) в синтетические жидкие углеводороды (СЖУ).

В данный момент большая часть исследований, выполненных в этой области, посвящена одностадийному синтезу СЖУ с использованием бифунк-

циональных катализаторов. Авторами исследований рассматриваются два основных механизма протекания процесса гидрирования CO₂ [4–6]. Первый механизм включает реакцию превращения диоксида углерода в его монооксид в присутствии водорода (так называемая обратная реакция водяного газа) с последующим гидрированием CO до углеводородов:



Второй возможный механизм подразумевает образование метанола из CO₂ с последующим превращением в УВ, в первую очередь, в алкены:



Авторами работы [4] было показано, что на биметаллических катализаторах преобладающим является первый механизм, в то время как конверсия CO_2 в УВ через стадию образования метанола становится предпочтительной для катализаторов, нанесенных на цеолиты.

Авторами [5] для Co–Mn-катализаторов гидрирования CO_2 было выявлено отсутствие CO в продуктах реакции и методами меченных атомов и ИК-спектроскопии *in situ* установлено, что в присутствии данных катализаторов протекает прямое гидрирование CO_2 до УВ без промежуточной стадии образования CO. Согласно предложенному механизму, CO_2 , адсорбированный на поверхности катализатора, постепенно восстанавливался до фрагментов CH_2/CH_3 через промежуточные стадии образования интермедиатов $\text{CO}_2^{\delta-}$, HCOO- , $\text{-CH}_2\text{OH}$ и/или $\text{CH}_3\text{O-}$.

В качестве модификаторов в состав как кобальтовых, так и железных катализаторов могут вводиться Cu, Mn, щелочные и/или благородные металлы; так, например, добавление Cu и K к железному катализатору усиливает образование металлической и/или карбидной фазы, на которой происходит рост цепи [7].

Применение железных и кобальтовых катализаторов – два основных направления использования процессов каталитического гидрирования оксидов углерода, так как на их поверхности формируются различные типы активных центров. Идея совмещения активных центров, формируемых Fe и Co, в составе железно-кобальтового катализатора, реализована в работе [8]. Данные биметаллические катализаторы были сформированы методами соосаждения или пропитки. Синергия Fe и Co способствовала повышению селективности гидрирования CO_2 (до 87% для продуктов C_{2+}). Авторы полагали, что введение металлического Co увеличивает сорбцию CO_2 и способствует формированию активных карбидов железа, что, в свою очередь, способствует образованию связей C–C, протекающему на фазе карбида железа. Функцию носителя и структурирующего промотора в составе традиционных катализаторов процессов гидрирования оксидов углерода выполняют оксиды алюминия, церия или кремния, а также цеолиты [7].

Одно из современных тенденций развития катализаторов этого типа – применение в качестве

носителя углеродных материалов, в том числе биоугля. Большую часть катализаторов на основе биоугля получают нанесением металлической фазы на активированный углеродный материал, осуществляемое пропиткой солями соответствующих металлов; при этом происходит связывание ионов металлов с поверхностью носителя. Формирование активной фазы – оксидов и карбидов металлов – происходит в процессе термической обработки предшественника катализатора [9–10].

Применение Co- и Fe-катализаторов на основе биоугля, в частности, эффективно в схожей по химизму реакции гидрировании CO. Автором работы [11] были изучены наноразмерные железные катализаторы, активной фазой которых, как и в процессе гидрирования CO_2 , являются карбиды железа. Исследованные катализаторы показали высокую активность и селективность по реакциям синтеза УВ C_{5+} .

Цель работы – исследование в процессе гидрирования CO_2 биметаллических Fe–Co-катализаторов, нанесенных на биоуголь. В качестве образцов сравнения использованы аналогичные монометаллические железный и кобальтовый катализаторы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление катализаторов

Носитель катализаторов – биоуголь, получаемый гидротермальной карбонизацией целлюлозы, которую проводили в стальном реакторе автоклавного типа объемом 0.5 л, снабженном механической мешалкой, при температуре 190°C в изотермическом режиме в течение 24 ч. Карбонизат отделяли фильтрацией и сушили при 105°C в течение 24 ч. Материал, полученный после сушки, прокачивали в течение 1 ч при 400°C в муфельной печи. Активные компоненты наносили из водно-спиртового раствора их прекурсоров с последующей термической обработкой в инертной атмосфере (400°C, 1 ч). Общее количество активных компонентов во всех случаях составляло 20 мас. % в пересчете на металл.

Каталитические испытания

Каталитические испытания проводили в точной каталитической установке со стационар-

ным слоем катализатора. Для обеспечения эффективного распределения сырьевого потока, тепло- и массообмена использовали засыпку входной и выходной зон реактора кварцевым бисером. Синтез проводили в непрерывном режиме при давлении 2.0 МПа и объемной скорости исходной смеси газов CO₂ : H₂ = 500 ч⁻¹ (мольное соотношение CO₂ : H₂ = 1:3) в диапазоне температур от 240–(320–340)°С. Повышение температуры осуществляли ступенчато (на 20°С каждые 12 ч), предварительно производя отбор проб газообразных и жидких продуктов на анализ.

Перед каталитическими испытаниями проводили активацию образцов при температуре 450°С, давлении 2.0 МПа и объемной скорости H₂ 1000 ч⁻¹ в течение 3 ч.

Анализ реагентов и продуктов реакции

Исходный СО и газообразные продукты синтеза анализировали на хроматографе «Кристаллюкс-4000 М» («Мета-Хром», Россия) с детектором по теплопроводности и двумя колонками; газ-носитель – гелий. Колонку, заполненную молекулярным ситом СаА (3мм×3м), применяли для разделения СО, СН₄ и N₂ (внутренний стандарт); температурный режим – изотермический, 80°С.

Для разделения CO₂ и УВ C₂–C₄ применяли насадочную колонку Naue Sep R (3 м×3 мм). Температурный режим – программируемый, 50–200°С, 8°С/мин.

Жидкие УВ определяли методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ) на хроматографе «Кристаллюкс-4000 М», оснащенном пламенно-ионизационным детектором. Использовали капиллярную колонку 50 м×0.32 мм, заполненную фазой OV-351. Температурно-программный режим: 50°С (2 мин); 50–260°С, 6°С/мин; 260–270°С, 5°С/мин; 270°С (10 мин). По результатам ГЖХ-исследования определяли относительное массовое содержание компонентов (*n*-парафины, *изо*-парафины, олефины) и фракционный состав (бензин, дизельное топливо, парафины).

Оксигенаты в водной фазе также анализировали методом ГЖХ на хроматографе «Кристаллюкс-4000 М», снабженном пламенно-ионизационным детектором. Использовали капиллярную колонку 50 м×0.32 мм, заполненную HP-FFAP (нитротереф-

талевый модифицированный полиэтиленгликоль). Температурно-программный режим: 70°С (8 мин); 70–110°С, 10°С/мин; 110–220°С, 15°С/мин; 220°С (10 мин). В качестве внутреннего стандарта использовали изобутиловый спирт.

Активность катализатора оценивали по следующим показателям: конверсия CO₂, выход продукта (количество продукта, полученного при пропускании через катализатор 1 м³ газовой смеси, приведенного к нормальным условиям, г), селективность (процент CO₂, израсходованного на образование каждого из продуктов реакции, к общему количеству CO₂, вступившего в реакцию). Оценку погрешности экспериментальных данных получали путем оценки погрешности в каждом члене расчета по правилам расчета косвенных погрешностей.

Физико-химические исследования катализаторов

Физико-химические исследования катализаторов проводили методом рентгеновской дифракция (XRD) с применением дифрактомера «Rigaku Rotaflex D/MAX-RC» фирмы «Rigaku». В качестве источника рентгеновского излучения использовался вращающийся медный анод и вторичный графитовый монохроматор (длина волны CuK_α-излучения 0.1542 нм) в режиме непрерывного θ – 2θ сканирования в угловом диапазоне $2\theta = 10^\circ$ – 90° , скорость сканирования 2°/мин, шаг сканирования – 0.04°. Обработку экспериментальных дифрактограмм вели в программе MDI Jade 6.5; фазовый состав исследуемых образцов катализатора был идентифицирован с использованием базы дифракционных данных ICDD PDF-2.

Фокусировку рентгеновского пучка осуществляли по методу Брега–Бретано с двумя щелями Солера. Для расчета межплоскостного расстояния использовали формулу Вульфа–Брегга:

$$2d \sin \theta = n\lambda,$$

где d – межплоскостное расстояние, нм; θ – угол дифракции; n – порядок отражения; λ – длина волны рентгеновских лучей, нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На первом этапе исследования было проведено сравнение каталитической активности монометал-

Таблица 1. Зависимость выхода продуктов гидрирования CO_2 K от температуры для катализаторов с различным составом активных компонентов

Активные компоненты образца	$T, ^\circ\text{C}$	$K_{\text{CO}_2}, \%$	Выход, г/м ³					
			C_1	$\text{C}_2\text{--C}_4$	C_{5+}	оксигенаты	CO	H_2O
Fe:Co = 1:1	240	27.1	4.3	3.1	23.8	1.1	18.5	91.7
	260	34.5	9.7	8.1	25.7	4.0	14.0	121.9
	280	48.2	13.4	13.3	32.7	16.5	8.9	173.1
	300	55.5	18.7	19.4	37.9	10.2	7.1	204.8
	320	58.0	27.5	23.5	36.6	6.4	8.4	214.8
Co	240	39.7	40.1	3.0	20.1	1.1	0.0	148.4
	260	54.4	64.3	4.6	23.1	0.4	0.0	202.7
	280	63.3	66.7	5.2	28.8	0.1	0.0	235.6
	300	64.9	80.4	5.3	24.2	0.1	0.0	241.7
	320	60.6	72.9	5.1	20.1	0.5	0.0	224.4
Fe	240	27.9	11.5	7.8	17.8	2.8	6.8	97.6
	260	32.0	10.7	9.4	23.3	3.4	5.3	113.5
	280	39.1	17.4	14.4	22.1	2.2	8.2	138.5
	300	42.3	30.4	17.2	23.0	2.4	13.4	70.9
	320	48.5	23.9	21.2	24.0	3.2	10.6	165.0

Таблица 2. Зависимость селективности образования продуктов гидрирования CO_2 от температуры для катализаторов с различным составом активных компонентов

Активные компоненты образца	$T, ^\circ\text{C}$	$K_{\text{CO}_2}, \%$	Селективность, %				
			C_1	$\text{C}_2\text{--C}_4$	C_{5+}	оксигенаты	CO
Fe:Co = 1:1	240	27.1	9.2	7.6	58.8	1.5	22.9
	260	34.5	16.5	15.4	49.8	4.7	13.6
	280	48.2	16.3	18.1	45.5	13.9	6.2
	300	55.5	19.7	23.0	45.8	7.2	4.3
	320	58.0	27.8	20.7	42.3	4.4	4.9
Co	240	39.7	60.4	5.0	34.2	0.4	0.0
	260	54.4	70.9	5.3	23.5	0.3	0.0
	280	63.3	64.0	5.4	31.5	0.1	0.0
	300	64.9	74.2	5.4	20.3	0.1	0.0
	320	60.6	73.2	5.5	21	0.3	0.0
Fe	240	27.9	25.0	18.5	44.4	3.6	8.5
	260	32.0	20.3	19.4	50.6	3.9	5.8
	280	39.1	27.1	24.3	39.2	2.1	7.3
	300	42.3	85.1	62.8	37.6	4.4	21.4
	320	48.5	31.1	22.8	35.7	2.5	7.9

лических железного и кобальтового и биметаллического железно-кобальтового (Fe:Co = 1:1) катализаторов. Полученные результаты представлены в табл. 1–2.

Зависимости конверсии CO_2 от температуры для монометаллических и биметаллического катализаторов представлены на рис. 1. Наибольшая степень превращения CO_2 во всем изученном

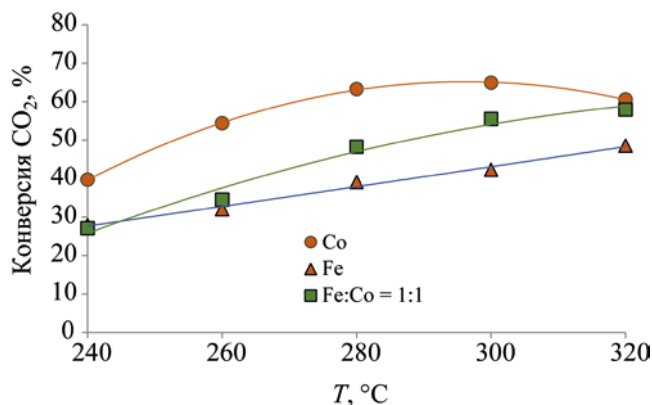


Рис. 1. Зависимость величины конверсии CO₂ от температуры процесса для катализаторов различной природы.

диапазоне температур была достигнута для кобальтового катализатора, для железного образца, напротив, величина данного показателя в рассматриваемой температурной области была ниже. Конверсия CO₂ в присутствии биметаллического равновесного катализатора в нижней части исследованного температурного диапазона была близка к соответствующему показателю для железного катализатора; однако рост степени превращения CO₂ в присутствии биметаллического катализатора с повышением температуры процесса происходил быстрее, и при 320°C его конверсия для биметаллического катализатора была близка к значению,

достигнутому для Co-образца (58.0% против 60.6% соответственно). Следует отметить, что зависимость конверсии CO₂ от температуры в изученном диапазоне для Co-катализатора проходила через максимум (64.9% при 300°C), в то время как для железного и биметаллического катализаторов данный показатель возрастал во всем исследованном интервале температур.

Выход целевых продуктов на катализаторах различной природы существенно зависит от температуры (рис. 2). Показано, что биметаллический катализатор во всем изученном диапазоне температур обладает существенным преимуществом перед монометаллическими образцами. Выход УВ C₅₊ в присутствии биметаллического катализатора возрастает во всем изученном диапазоне с повышением температуры, достигая 36.6 г/м³ при 320°C (рис. 2а), однако суммарный выход УВ C₅₊ и оксигенатов достигал максимума 49.3 г/м³ при 280°C, а при дальнейшем повышении температуры снижался (рис. 2б). В случае монометаллического кобальтового катализатора образования оксигенатов не наблюдали, а выход УВ C₅₊ не превышал 28.8 г/м³ при 280°C и снижался с увеличением температуры. Монометаллический железный катализатор проявляет в целом невысокую активность; в его присутствии выход как УВ C₅₊, так и суммарный C₅₊ и оксигенатов изменяется незначительно в широком интервале температур 260–320°C.

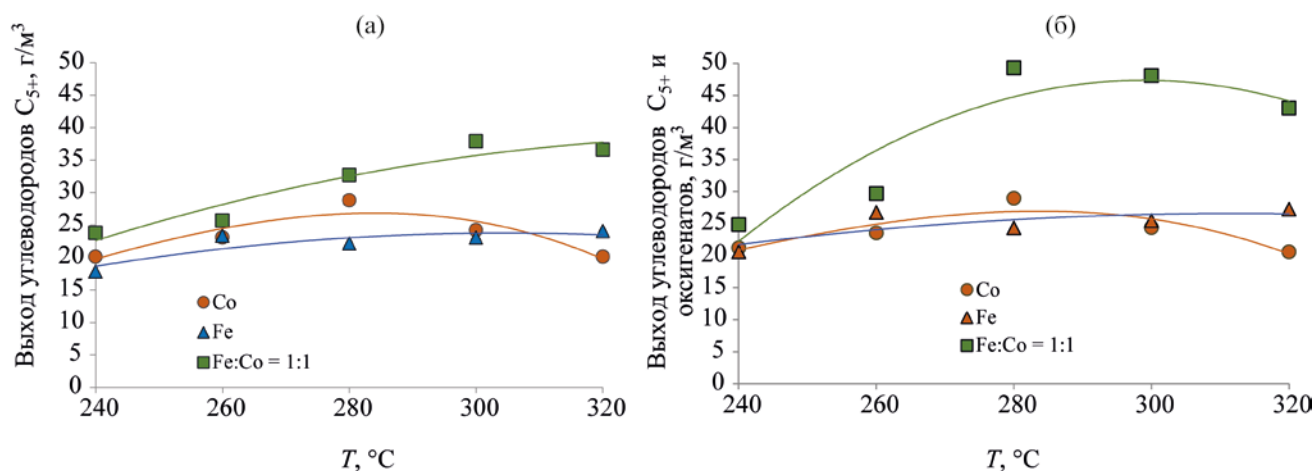


Рис. 2. Зависимость выхода УВ C₅₊ (а), суммарного выхода УВ C₅₊ и оксигенатов (б) от температуры для катализаторов различной природы.

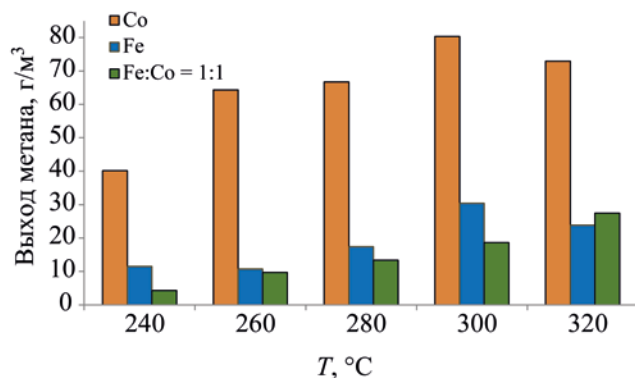


Рис. 3. Зависимость выхода метана от температуры для катализаторов различной природы.

Выход метана также существенно менялся в зависимости от природы катализатора (рис. 3). Наиболее значительное метанообразование наблюдали в присутствии Co-катализатора; для Fe-катализатора данный показатель был ниже в среднем втрое при одних и тех же значениях температуры процесса. Биметаллический катализатор характеризуется наименьшим выходом метана в интервале температур 240–300°C.

Еще один существенный показатель, характеризующий механизм работы катализатора в процессе гидрирования CO_2 , – содержание в продуктах реакции CO (табл. 1). В случае Co-катализатора присутствие CO в продуктах реакции не обнаружено вследствие эффективного протекания его гидрирования в метан. Для монометаллического железного и биметаллического железно-кобальтового катализатора зависимости выхода CO от температуры имели противоположный характер: в первом случае данный показатель с повышением температуры возрастал, во втором – снижался.

Таким образом было показано, что биметаллический железно-кобальтовый катализатор превосходит по эффективности монометаллические железный и кобальтовый. Следующим этапом исследования стало определение вклада железа и кобальта как активных компонентов в каталитическую активность в процессе гидрирования диоксида углерода. Были испытаны образцы с молярным соотношением железа и кобальта в составе 1:3, 1:1

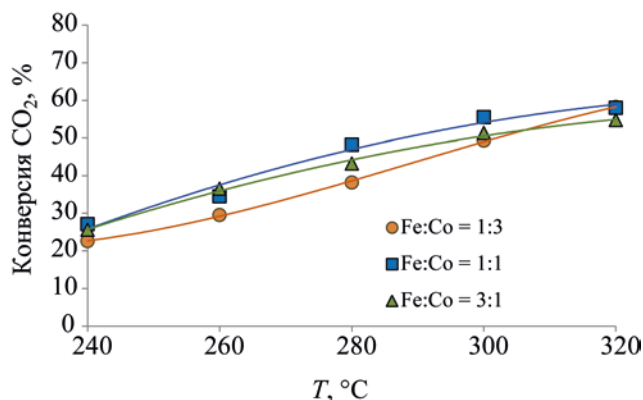


Рис. 4. Зависимость конверсии CO_2 от температуры для катализаторов с различным соотношением активных компонентов.

(равновесный) и 3:1. Полученные результаты представлены в табл. 3–4.

Полученные данные показали, что изменение соотношения активных компонентов в составе биметаллического катализатора не оказало существенного влияния на зависимость степени превращения CO_2 от температуры: для всех исследованных образцов данный показатель возрастал от 23–26% при 240°C до 55–58% при 320°C (рис. 4).

Зависимость же выходов УВ C_{5+} и оксигенатов от соотношения активных компонентов катализатора, напротив, было значительным. Наибольший выход как УВ C_{5+} , так и суммарный выход УВ и оксигенатов был достигнут в присутствии железно-кобальтового образца с соотношением металлов 3:1 (рис. 5). Наибольший выход УВ C_{5+} для данного катализатора составлял 50,4 г/м³ и был получен при температуре 320°C (рис. 5а). Следует отметить значительный рост данного показателя (на 11,2 г/м³) при повышении температуры от 300 до 320°C, не наблюдавшийся для образцов с более низким соотношением Fe к Co. Наибольший же суммарный выход УВ C_{5+} и оксигенатов в присутствии образца Fe : Co = 3:1, равный 53 г/м³ – был получен в интервале температур 280–300°C; при дальнейшем повышении температуры до 320°C данный показатель снижался (рис. 5б). Схожий характер зависимости суммарного выхода УВ C_{5+} и оксигенатов от температуры был отмечен для равновесного железно-кобальтового образца. В случае

Таблица 3. Зависимость выхода продуктов гидрирования CO₂ от температуры для катализаторов с различным соотношением активных компонентов

Соотношение Fe:Co (мол)	T, °C	K _{CO₂} , %	Выход, г/м ³					
			C ₁	C ₂ –C ₄	C ₅₊	оксигенаты	CO	H ₂ O
1:3	240	22.6	0.9	1.7	20.9	0.0	23.5	75.1
	260	29.5	3.0	1.4	25.1	0.0	33.5	96.4
	280	38.2	10.5	6.3	26.2	10.2	23.4	133.7
	300	49.3	21.4	12.5	32.2	12.5	12.0	184.5
	320	58.2	33.8	16.8	30.4	17.3	7.6	221.7
1:1	240	27.1	4.3	3.1	23.8	1.1	18.5	91.7
	260	34.5	9.7	8.1	25.7	4.0	14.0	121.9
	280	48.2	13.4	13.3	32.7	16.5	8.9	173.1
	300	55.5	18.7	19.4	37.9	10.2	7.1	204.8
	320	58.0	27.5	23.5	36.6	6.4	8.4	214.8
3:1	240	25.6	2.2	2.1	25.0	0.0	21.6	88.5
	260	36.5	5.9	6.2	32.3	12.8	10.9	134.1
	280	43.2	8.9	9.5	27.9	25.1	14.2	154.1
	300	51.3	12.9	15.4	39.2	14.2	11.3	192.4
	320	54.7	16.2	15.0	50.4	0.0	11.7	211.1

Таблица 4. Зависимость селективности образования продуктов гидрирования CO₂ от температуры для катализаторов с различным соотношением активных компонентов

Соотношение Fe:Co (мол)	T, °C	K _{CO₂} , %	Селективность, %				
			C ₁	C ₂ –C ₄	C ₅₊	оксигенаты	CO
1:3	240	22.6	2.2	4.7	59.6	0.0	33.5
	260	29.5	5.6	3.0	54.8	0.0	36.6
	280	38.2	15.5	10.3	44.0	10.4	19.7
	300	49.3	24.4	15.8	42.1	10.0	7.8
	320	58.2	32.7	17.9	33.6	11.6	4.2
1:1	240	27.1	9.2	7.6	58.8	1.5	22.9
	260	34.5	16.5	15.4	49.8	4.7	13.6
	280	48.2	16.3	18.1	45.5	13.9	6.2
	300	55.5	19.7	23.0	45.8	7.2	4.3
	320	58.0	27.8	20.7	42.3	4.4	4.9
3:1	240	25.6	4.9	5.1	62.9	0.0	27.1
	260	36.5	9.1	10.6	56.9	13.7	9.6
	280	43.2	11.6	13.7	41.5	22.6	10.6
	300	51.3	14.2	18.8	49.2	10.7	7.1
	320	54.7	16.7	17.1	59.3	0.0	6.9

же катализатора с преобладанием в составе кобальта – отношение Fe : Co = 1:3 – тот же показатель в изученном диапазоне температур возрастал, достигая наибольшего значения 47.7 г/м³ при 320°C.

Состав активных компонентов катализатора оказывал существенное влияние на выход метана (рис. 6). В диапазоне низких температур (240–260°C) наименьший выход метана был получен для

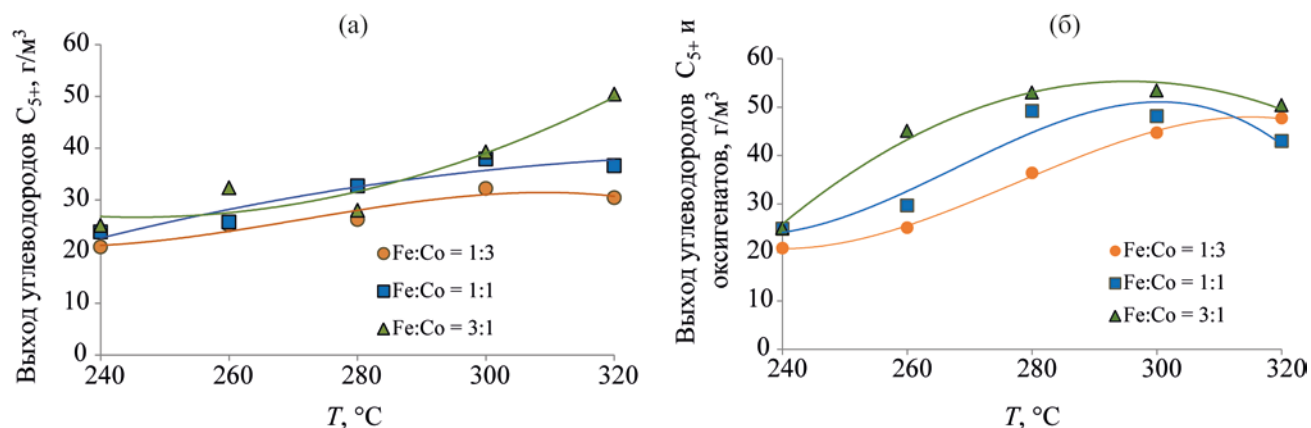


Рис. 5. Зависимость выхода углеводородов C_{5+} (а) и суммарного выхода УВ C_{5+} и оксигенатов (б) от температуры для катализаторов с различным соотношением активных компонентов.

образца с соотношением активных компонентов 1:3; однако при высоких температурах 300–320 °C для указанного образца данный показатель, напротив, был наибольшим. В интервале температур более 260 °C, обеспечивающих эффективное протекание процесса гидрирования CO_2 , наименьший выход метана был получен для образца с соотношением активных компонентов 3:1.

Таким образом было установлено, что наилучшее сочетание показателей степени превращения CO_2 и выходов целевых продуктов – УВ C_{5+} и оксигенатов – достигается в случае соотношения Fe:Co в составе биметаллического железно-кобальтового катализатора 3:1.

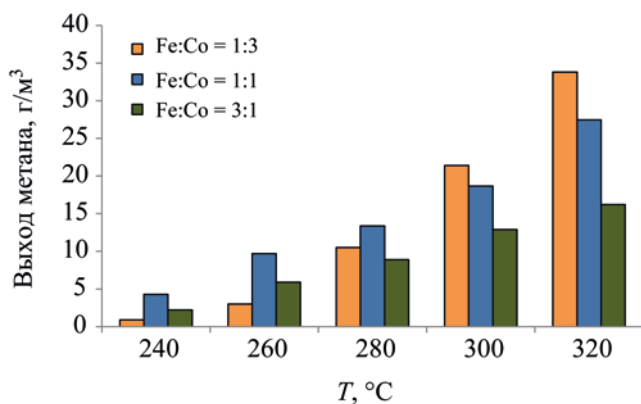


Рис. 6. Зависимость выхода метана при гидрировании CO_2 от температуры для катализаторов с различным соотношением активных компонентов.

Состав активной фазы катализаторов был исследован методом рентгеновской дифракции. Полученные результаты представлены на рис. 7–8.

На рис. 7 приведено сравнение фазового состава образцов с соотношением Fe:Co, равным 1:3 и 3:1 после проведения гидрирования CO_2 . Из представленных данных видно, что в составе образцов присутствуют фазы магнетита, карбидов железа и кобальта, а также железно-кобальтовый сплав. Преобладающие фазы полученных катализаторов определяются их составом: для образца с преобладанием железа (Fe : Co = 3:1) доля фаз карбида железа и магнетита существенно выше, а доля фазы карбида кобальта существенно ниже, чем для образца с преобладанием кобальта (Fe : Co = 1:3).

Генезис формирования активной фазы биметаллического катализатора определен последовательным изучением свежеприготовленного, активированного и испытанного в катализе образцов катализатора. Результаты такого исследования для равновесного железно-кобальтового образца (Fe : Co = 1:1) приведены на рис. 8.

Из представленных данных видно, что свежеприготовленный образец катализатора характеризуется низкой долей хорошо окристаллизованных фаз, отмечено присутствие магнетита и смешанного оксида железо-кобальт. В составе активированного образца доминирующей фазой является железкобальтовый сплав; при этом, судя по периоду решетки в сплаве, соотношение в нем данных ком-

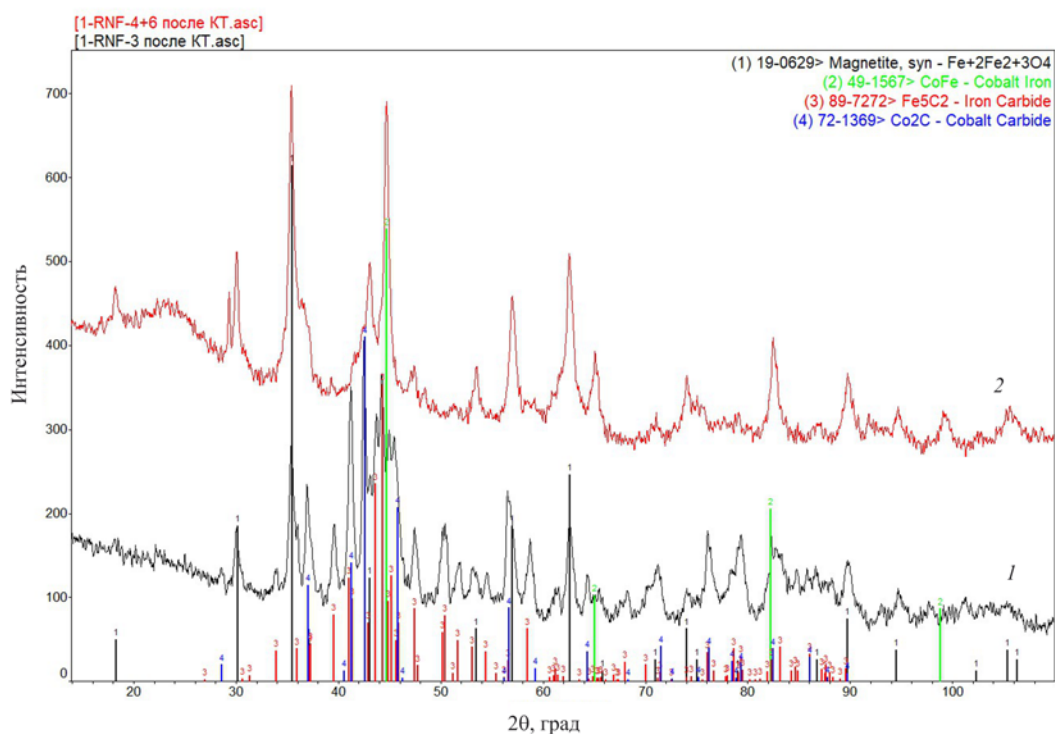


Рис. 7. Исследование образцов с отношением железо:кобальт = 1:3 (1) и 3:1 (2) методом рентгенофазового анализа.

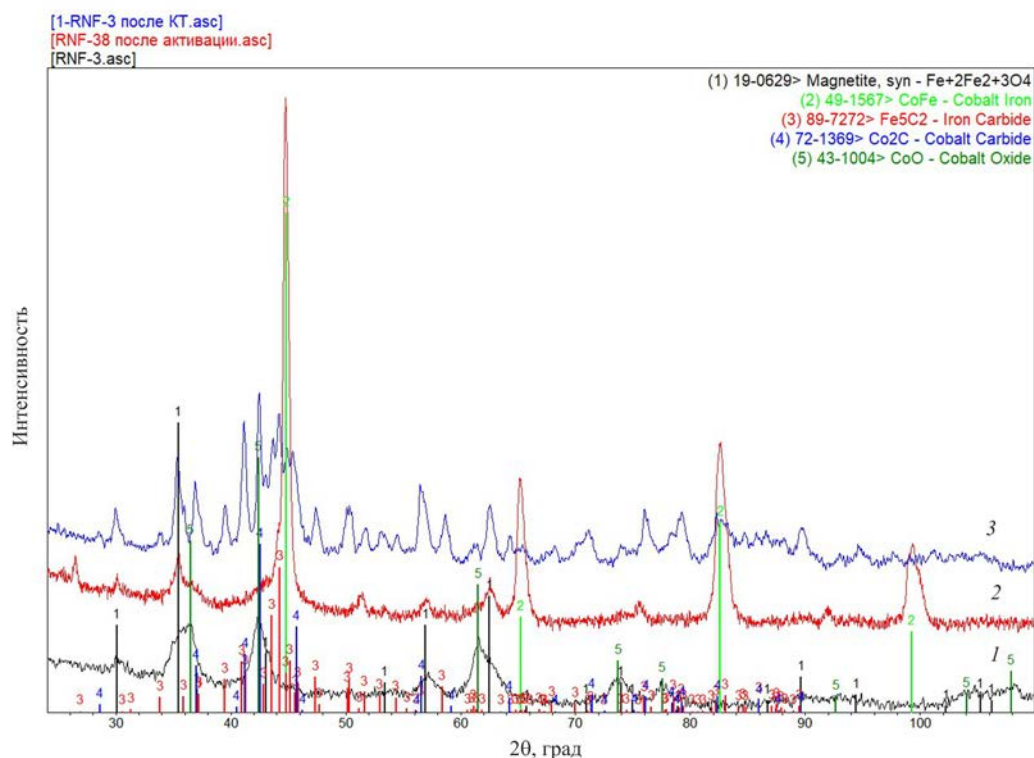


Рис. 8. Исследование образца с отношением железо:кобальт = 1:1 методом рентгенофазового анализа: 1 – свежеприготовленный образец; 2 – образец после активации; 3 – образец после проведения испытаний.

понентов составляет около 60–40 в пользу железа. Состав поверхности образца после катализа представлен фазами карбидов железа и кобальта, а также оксида железа. Средние размеры кристаллитов активной фазы: $\text{Fe}_3\text{O}_4 \sim 10$ нм, Fe_5C_2 и $\text{Co}_2\text{C} \sim 20$ нм.

Таким образом было установлено, что формирование активной фазы железокобальтового катализатора гидрирования CO_2 происходит непосредственно на начальной стадии протекания процесса. Судя по тому, что преобладающей фазой активированного образца является железокобальтовый сплав, а для отработанного образца наблюдается значительное сокращение данной фазы в пользу оксидной и карбидной, активных в каталитических реакциях гидрирования CO_2 , можно заключить, что образование активной фазы происходит из атомов металлов, входящих в состав указанного сплава. Тем самым, достигается синергия кобальтовой и железной активных фаз – кристаллиты железной и кобальтовой активных фаз не являются изолированными, а формируются из общих кластеров железокобальтового сплава. Соотношение активных фаз в составе катализатора зависит от доли каждого металла в биметаллической композиции и определяет особенности каталитической активности образца. Взаимодействие кобальтовой фазы с железной предотвращает формирования центров метанирования, характерных для монометаллического кобальтового катализатора. В то же время, кобальтовая фаза способствует облегчению гидрирования и смещает область активности катализатора в зону более низких температур.

Исходя из полученных данных, для биметаллического катализатора с преобладанием Fe относительно Co можно предложить следующий механизм гидрирования CO_2 .

В области низких температур (240–260°C) гидрирование CO_2 протекает преимущественно через стадию образования CO и далее по механизму синтеза Фишера–Тропша (реакции (1), (2)). В этих условиях в составе продуктов преобладают углеводороды, в газовой фазе наблюдается высокое содержание непрореагировавшего CO; оксигенаты образуются в незначительных количествах.

При повышении температуры процесса до 280–300°C значительно увеличивается вклад реакций

получения оксигенатов (реакции (3), (4)); доля оксигенатов в продуктах резко возрастает, а содержание CO в газовой фазе значительно снижается.

При температуре 320° оксигенаты взаимодействуют с образованием УВ (реакция (5)). В продуктах доля оксигенатов резко снижается вплоть до полного их исчезновения, а выход УВ C_{5+} значительно возрастает.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучение генезиса биметаллических катализаторов процесса гидрирования CO_2 показало, что использование биоугля в качестве носителя способствует достижению синергии железных и кобальтовых активных центров. В отличие от оксидных носителей, при нанесении на него соединений железа и кобальта биоуголь не способствует формированию массивной фазы смешанных оксидов. Такая оксидная фаза, обычно имеющая шпинелеподобную структуру, характерна, в частности, для хорошо изученных катализаторов синтеза Фишера–Тропша. Этот тип активной фазы не способствует формированию карбидов железа и кобальта, активных в реакции гидрирования CO_2 , а, напротив, способствует активному протеканию метанирования уже при 220–240°C. Применение углеродного носителя при активации обеспечивает формирование принципиально иной активной фазы – железно-кобальтового сплава, который, в свою очередь, при запуске процесса гидрирования CO_2 переходит в каталитически активные карбиды железа и кобальта. Металлический кобальт, характеризующийся высокой активностью в метанообразовании, при этом не образуется. Более того, особенности биоугля – такие, как отсутствие развитой пористой структуры, и связывание атомов металла с поверхностью через гидроксильные группы, не способствуют характерной для оксидных носителей агломерации активных компонентов и, напротив, благоприятствуют формированию кристаллитов железно-кобальтового сплава размером ~10–20 нм, переходящих в соответствующего размера кластеры карбидов. Атомы железа и кобальта, вследствие формирования карбидов из сплава, находятся близко друг к другу, что обеспечивает синергию в их каталитической активности. Изменение соотношения активных компонентов, вводимых в состав катализатора, позволяет управлять каталитически-

ми свойствами получаемого катализатора с целью изменения выхода и состава получаемых продуктов. Данное направление является перспективным для дальнейших исследований с точки зрения оптимизации свойств как биоугля, используемого в качестве носителя, так и формируемой на его поверхности активной фазы.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 17-73-30046П). Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Аналитический центр проблем глубокой переработки нефти и нефтехимии» ИНХС РАН».

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

А.Л. Максимов – главный редактор журнала «Нефтехимия», М.В. Куликова – ответственный секретарь журнала «Нефтехимия». Остальные авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Свидерский Сергей Александрович, с.н.с., к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1905-1946>

Дементьева Оксана Сергеевна, с.н.с., к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6801-0158>

Иванцов Михаил Иванович, н.с., к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2528-3978>

Грабчак Алена Андреевна, м.н.с., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0504-5342>

Куликова Майя Валерьевна, в.н.с., д.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2235-8989>

Максимов Антон Львович, д.х.н., чл.-корр. РАН, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9297-4950>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Steinberg M. Synthetic carbonaceous fuels and feedstocks from oxides of carbon and nuclear power // *Fuel*. 1978. V. 57. № 8. P. 460–468. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(78\)90154-0](https://doi.org/10.1016/0016-2361(78)90154-0)
2. Zhan Z., Kobsiriphat W., Wilson J.R., Pillai M., Kim I., Barnett S.A. Syngas production by coelectrolysis of CO₂/H₂O: The basis for a renewable energy cycle // *Energy Fuel*. 2009. V. 23. № 6. P. 3089–3096. <https://doi.org/10.1021/EF900111F>
3. Graves C., Ebbesen S.D., Mogensen M., Lackner K.S. Sustainable hydrocarbon fuels by recycling CO₂ and H₂O with renewable or nuclear energy // *Renew. Sustain. Energy Rev*. 2011. V. 15. № 1. P. 1–23. <https://doi.org/10.1016/J.RSER.2010.07.014>
4. Yang H., Zhang C., Gao P., Wang H., Li X., Zhong L., Wei W., Sun Y. A review of the catalytic hydrogenation of carbon dioxide into value-added hydrocarbons // *Catal. Sci. Technol*. 2017. V. 7. № 20. P. 4580–4598. <https://doi.org/10.1039/C7CY01403A>
5. He Z., Cui M., Qian Q., Zhang J., Liu H., Han B. Synthesis of liquid fuel via direct hydrogenation of CO₂ // *Proceedings of the National Academy of Science*. 2019. V. 116. № 26. P. 12654–12659. <https://doi.org/10.1073/pnas.1821231116>
6. Wei J., Ge Q., Yao R., Wen Z., Fang C., Guo L., Xu H., Sun J. Theoretical models of nonlinear effects in two-component cooperative supramolecular copolymerizations // *Nature Commun*. 2017. V. 8. № 1. P. 1–9. <https://doi.org/10.1038/ncomms1517>
7. Hwang S.M., Han S.J., Min J.E., Park H.G., Jun K.W., Kim S.K. Mechanistic insights into Cu and K promoted Fe-catalyzed production of liquid hydrocarbons via CO₂ hydrogenation // *J. CO₂ Util*. 2019. V. 34. P. 522–532. <https://doi.org/10.1016/J.JCOU.2019.08.004>
8. Guo L., Cui Y., Zhang P., Peng X., Yoneyama Y., Yang G., Tsubaki N. Enhanced liquid fuel production from CO₂ hydrogenation: catalytic performance of bimetallic catalysts over a two-stage reactor system // *Chemistry-Select*. 2018. V. 3. № 48. P. 13705–13711. <https://doi.org/10.1002/SLCT.201803335>
9. Shan R., Han J., Gu J., Yuan H., Luo B., Chen Y. A review of recent developments in catalytic applications of biochar-based materials // *Resour. Conserv. Recycl*. 2020. V. 162. P. 105036. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2020.105036>
10. Kumar M., Xiong X., Sun Y., Yu I.K., Tsang D.C., Hou D., Gupta J., Bhaskar T., Pandey A. Critical review on biochar-supported catalysts for pollutant degradation and sustainable biorefinery // *Adv. Sustain. Syst*. 2020. V. 4. P. 1900149. <https://doi.org/10.1002/adsu.201900149>
11. Kuz'min A.E., Pichugina D.A., Kulikova M.V., Deмент'eva O.S., Nikitina N.A., Maksimov A.L. A possible role of paramagnetic states of iron carbides in the fischer–tropsch synthesis selectivity of nanosized slurry catalysts // *J. of Catalysis*. 2019. V. 380. P. 32–42. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2019.09.033>