

МЕТОД ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ГОРЕНИЯ КАК СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРИРОВАНИЯ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА

© С. В. Клоков^{1,2}, С. И. Росляков², А. Л. Кустов^{1,2}, Д. О. Московских², С. В. Савилов¹

¹ Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, химический факультет,
119991, ГСП-1, г. Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3

² Национальный исследовательский технологический университет МИСИС,
119049, г. Москва, Ленинский пр., д. 4, стр. 1
E-mail: servadklokov@gmail.com

Поступила в Редакцию 17 октября 2024 г.

После доработки 18 декабря 2024 г.

Принята к публикации 18 декабря 2024 г.

Методом золь-гель горения получены железосодержащие катализаторы из смеси раствора нитрата железа и гексаметилентетрамина без и с добавлением сополимера акрилата натрия и акриламида. В синтезированных катализаторах присутствуют наночастицы размером 10–20 нм различного состава (железо, его оксиды, карбиды и нитрид). В катализаторе, полученном с добавлением сополимера, степень покрытия железосодержащих частиц углеродом выше, чем в катализаторе, полученном без добавления сополимера, что связано с расположением частиц в углеродной матрице катализатора и более плотной углеродной оболочкой вокруг железосодержащих частиц. Показано, что катализаторы проявляют активность в гидрировании CO₂ при 30 атм при температуре 280–360°C.

Ключевые слова: метод золь-гель горения; метод сжигания геля; железосодержащий катализатор; сополимер акрилата натрия и акриламида; гидрирование; углекислый газ; CO₂

DOI: 10.31857/S0044461824070089; EDN: SUWXWI

Ежегодный рост выбросов CO₂ является одной из причин серьезных экологических проблем, результатом которых в том числе является глобальное потепление. Это делает поиск эффективных способов утилизации CO₂ достаточно актуальным, выходящим за рамки исключительно технологических задач. Одним из путей уменьшения выделяемого количества свободного CO₂ может быть использование этого газа в качестве сырья для производства продуктов с высокой добавленной стоимостью, таких как углеводороды, метанол, оксигенаты и т. д. [1, 2]. Железосодержащие катализаторы часто используют в гидрировании CO₂ [3], поскольку на их поверхности содержатся активные центры (в том числе Fe₅C₂ и Fe₂C), являющиеся активными фазами в процессе гидрирования CO₂ [4, 5].

Процессы горения реакционных растворов или гелей успешно применяют для получения порошков оксидов, чистых металлов, сплавов [6, 7], состоящих из

частиц нанометрового размера, которые могут быть эффективны в катализе [8, 9]. Процесс горения может быть осуществлен в режиме объемного горения или самораспространяющегося горения. В режиме объемного горения объем реакционной смеси нагревают равномерно до температуры инициации экзотермической реакции, при которой температура реакционной смеси резко возрастает до максимального значения, затем смесь резко охлаждают до температуры окружающей среды. Режим самораспространяющегося горения характеризуется локальным нагревом минимального объема реакционной смеси, необходимым для начала реакции, который затем распространяется вдоль всего объема в форме волны горения. В таком режиме могут образовываться метастабильные фазы, которые могут изменяться при протекании каталитических реакций [10]. При проведении процесса в этом режиме в реакционную смесь можно вводить добавки, которые позволяют получать каталитиче-

ские системы, в том числе с частицами со структурой ядро-оболочка.

Цель работы — оценка возможности использования железосодержащих катализаторов, полученных методом золь-гель горения, в процессе гидрирования CO_2 .

Экспериментальная часть

Синтез сшитого сополимера акрилата натрия и акриламида (SAP) проводили следующим методом. На водяной бане со льдом в колбу с акриловой кислотой (99.8%, ООО «Акрил Салават») приливали 20%-ный раствор NaOH (ч.д.а., АО «ЭКОС-1») до pH 6.0–6.5, при этом температура раствора при добавлении NaOH составляла не выше 35°C . Затем к полученной смеси добавляли акриламид (98%, Shandong Ruihai Mishan Chemical Co. Ltd) в массовом соотношении 1:1 и N,N'-метиленисакриламид (99%, ООО «Акрипол») в качестве сшивки (0.1% от массы мономеров). Реакционную массу тщательно перемешивали и вводили твердый $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (99%, Xiamen Sinchem Imp. & Exp. Co.) в количестве 0.05% от массы мономеров в качестве термоинициатора. Затем смесь нагревали до $\sim 70^\circ\text{C}$, после чего начиналась реакция полимеризации и происходил разогрев до $\sim 100^\circ\text{C}$. Полученную желеобразную смесь оставляли на воздухе в течение 12 ч, после чего размельчали и сушили при 100°C до постоянной массы.

Катализаторы Fe-OCN и Fe-OCN/SAP готовили следующим образом. К 0.3 М раствору $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ [$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 98%, ООО ТД «ХИММЕД»] добавляли гексаметиленetetрамин (99%, ООО ТД «ХИММЕД») в качестве топлива-восстановителя до образования геля в мольном соотношении 1:2.5 и 1:5 соответственно для приготовления Fe-OCN и Fe-OCN/SAP . В процессе смешивания образуется комплекс, в процессе нагревания и разложения которого происходит восстановление до металлического железа [11]. Для синтеза Fe-OCN/SAP полученный гель смешивали с сополимером акрилата натрия и акриламида до образования однородной желеобразной массы. Количество добавляемого сополимера соответствовало получению катализатора с концентрацией железа, равной 50 мас%. Полученные прекурсоры для синтеза Fe-OCN и Fe-OCN/SAP далее сушили на воздухе при 100°C до образования ксерогеля [11]. Ксерогель помещали в кварцевую трубку и направляли в заранее нагретую до температуры 600°C трубчатую печь, где между компонентами ксерогеля протекала экзотермическая реакция в атмосфере аргона (99.998%, ООО «Новые Технологии»). После окончания бурной стадии реакции (прекращение выделения

газовых продуктов) и последующей изотермической выдержки продуктов при температуре 600°C в течение 30 мин полученные катализаторы помещали в эксикатор, где их охлаждали под вакуумом.

Фазовый состав порошков изучали с помощью рентгеновской дифракции (РФА). РФА проводили при комнатной температуре с использованием дифрактометра Дифрей-401к (ЗАО «Научные приборы»), работающего при 25 кВ и 40 мА, источник излучения CrK_α с геометрией фокусировки Брэгга-Брентано.

Морфологию образцов изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе JEOL JSM 7600F (JEOL Ltd), оснащенный приставкой для локального элементного анализа методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС). Электронные микрофотографии катализаторов получали методом просвечивающей электронной микроскопии при ускоряющем напряжении 200 кВ на приборе JEM 2100 (JEOL Ltd), оснащенный приставкой для локального элементного анализа методом ЭДС.

Спектры рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) регистрировали на спектрометре Axis Ultra DLD (Kratos Analytical) с использованием источника монохроматического излучения $\text{AlK}^*(h^* = 1486.6 \text{ эВ}, 150 \text{ Вт})$. Энергия пропускания анализатора составляла 160 эВ в случае обзорных спектров и 40 эВ в случае получения спектров высокого разрешения. Спектры калибровали по энергии связи низкоэнергетической компоненты спектра C1s -электронов, которую принимали равной 284.5 эВ. Спектры высокого разрешения были разложены на компоненты с использованием программного обеспечения CasaXPS.

Исследование намагниченности проводили на вибрационном магнитометре.* Образец помещали в проточный микрореактор и нагревали до 600°C в потоке смеси 5% H_2 + 95% Ar (техническая газовая смесь, ООО «ПГС-сервис») со скоростью $10 \text{ град} \cdot \text{мин}^{-1}$, при этом непрерывно с частотой 1 Гц регистрировали изменение намагниченности в поле 3 кЭ.

Температурно-программированное восстановление водородом (ТПВ- H_2) проводили на приборе УСГА-101 (ООО «Унисит»), пропуская через кварцевый реактор с образцом смесь 5% H_2 + 95% Ar со скоростью $30 \text{ мл} \cdot \text{мин}^{-1}$ (техническая газовая смесь,

* Чернавский П. А., Панкина Г. В., Лунин В. В. Методические разработки к практическим работам по спецкурсу «Методы магнитометрии в гетерогенном катализе». М.: Химический факультет МГУ им. М. В. Ломоносова, 2017. С. 4–5.

ООО «ПГС-сервис»). Перед анализом образец предварительно выдерживали при 300°C в течение 60 мин в атмосфере Ar (99.99%, ООО «ПГС-сервис»), затем охлаждали до 30°C. Анализ проводили при нагревании от 30 до 600°C со скоростью 10 град·мин⁻¹. Изменение состава газовой смеси во время анализа фиксировали с помощью детектора по теплопроводности (температура 60°C).

ИК-спектры диффузного отражения регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре Equinox 55/S (Bruker). В качестве молекулы-зонда использовали CO₂. Предварительно образец подвергали термовакuumной обработке при 400°C на воздухе в течение 20 мин, а затем в вакууме не выше 5·10⁻⁵ Торр в течение 3 ч. Адсорбцию CO₂ осуществляли в вакуумно-адсорбционной установке при комнатной температуре. Равновесное давление CO₂ над поверхностью образцов контролировали с точностью ±3 Торр. Интенсивность полосы поглощения обсчитывали с применением теории Кубелки–Мунка.

Катализаторы тестировали в реакции гидрирования CO₂ при давлении 30 атм в диапазоне температур 280–360°C в установке, оснащенной реактором из нержавеющей стали диаметром 4 мм с неподвижным слоем катализатора. Загрузка катализатора составляла 500 мг. Катализатор смешивали с кварцем, полученным дроблением кварцевых трубок (ООО «Доминик»), фракции 0.25–0.5 мм в массовом соотношении 1:3. Перед проведением каталитических испытаний образцы активировали в токе H₂ 30 мл·мин⁻¹ (99.99%, АО «Московский газоперерабатывающий завод») при скорости нагрева 10 град·мин⁻¹ до температуры 400°C и выдерживали 8 ч при этой температуре. Соотношение H₂:CO₂ составляло 3:1. Расход CO₂ (99.99%, АО «Московский газоперерабатывающий завод») составлял 8 мл·мин⁻¹, расход H₂ — 24 мл·мин⁻¹. Продукты реакции анализировали в режиме онлайн-отбора проб на хроматографе Кристалл 5000 (ЗАО СКБ «Хроматэк»), оснащенный тремя детекторами по теплопроводности для определения газов и пламенно-ионизационным детектором для определения углеводородов, колонками М NaX 80/100 2 м, 2 мм, HayeSep R 80/100 1 м, 2 мм, HayeSep Q 80/100 1 м, 2 мм (все три — ЗАО СКБ «Хроматэк») и MXT-Alumina BOND/MAPD 30 м, 0.53 мм (Restek).

Конверсию CO₂ и селективность образования продуктов, без учета образующейся воды, рассчитывали по формулам (1), (2) соответственно.

$$K_{\text{CO}_2} = 100\% \frac{(G_{\text{нач}} X_{\text{CO}_2}^0 - G_{\text{кон}} X_{\text{CO}_2})}{G_{\text{нач}} X_{\text{CO}_2}^0}, \quad (1)$$

$$S_i = \frac{Y_i}{\sum Y_i}, \quad (2)$$

где $G_{\text{нач}}$ — поток смеси (л·ч⁻¹) до входа в реактор, $G_{\text{кон}}$ — поток смеси (л·ч⁻¹) после реактора, $X_{\text{CO}_2}^0$ — доля CO₂ в потоке до проведения процесса, X_{CO_2} — доля CO₂ в потоке после проведения процесса, Y_i — доля i -того продукта реакции в конечном потоке после проведения процесса.

Обсуждение результатов

В настоящей работе предложено в процессе синтеза катализатора Fe–OCN/SAP методом золь-гель горения добавить полимер. Добавка полимера может позволить получить железосодержащие наночастицы, частично инкапсулированные в углеродную матрицу, при этом он служит дополнительным источником углерода и азота для получения карбидов и нитрида железа. Предположительно, введение полимера может приводить к образованию носителя с нанесенными частицами активного компонента, т. е. получению нанесенного катализатора в одну стадию. В качестве полимера выбран сополимер акрилата натрия и акриламида, отличающийся высокой степенью водопоглощения и солепоглощения по сравнению с полимером, полученным из акрилата натрия, что позволяет получить гель и ксерогель с оптимальным распределением железосодержащих частиц по объему. Кроме того, в составе полимера присутствует натрий, который в конечном составе катализатора играет роль промотора активной фазы [12].

На дифрактограмме катализатора Fe–OCN присутствуют рефлексы, соответствующие фазам Fe, цемента Fe₃C и оксидов железа FeO и Fe₃O₄ (рис. 1). По расчетам, выполненным методом Ритвельда, определен количественный состав железосодержащих фаз катализатора Fe–OCN: 41.8% Fe, 32.2% Fe₃C, 6.9% Fe₃O₄ и 19.0% FeO. В составе Fe–OCN/SAP присутствуют фазы метастабильного нитрида Fe₃N, оксидов Fe₃O₄ и FeO, χ -карбида Fe₅C₂, ϵ -карбида Fe₂C и цемента Fe₃C. Ввиду существенной погрешности из-за большого количества пересекающихся рефлексов, относящихся к фазам карбидов железа и характеризующихся схожими структурными параметрами, количественный фазовый расчет для Fe–OCN/SAP не представлен. Одной из особенностей фазообразования, протекающего в таких условиях синтеза, является наличие не окисленного в процессе синтеза углерода, который во время изотермической выдержки участвует в процессах восстановления и частичной карбидизации железа. В результате процесса образу-

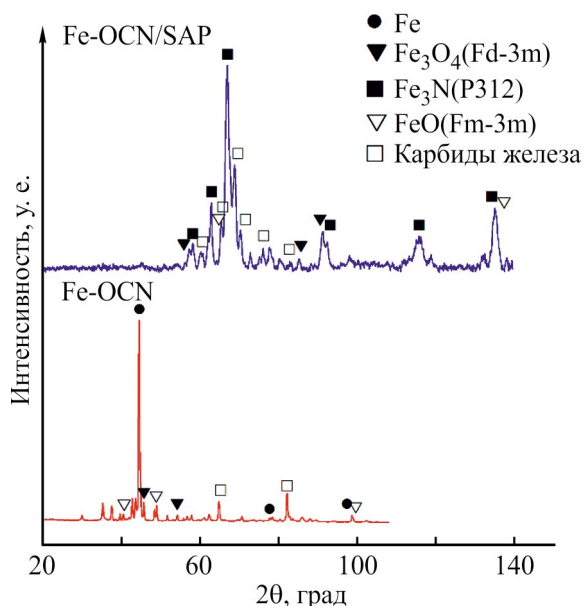


Рис. 1. Дифрактограммы катализаторов Fe-OCN и Fe-OCN/SAP; SAP — сополимер акрилата натрия и акриламида.

ются Fe_5C_2 и Fe_2C , являющиеся активными фазами в реакции гидрирования CO_2 в длинноцепочечные олефины [4, 5].

Структура частиц полученных катализаторов (рис. 2, а–в) напоминает пористый каркас, похожий на губки, что характерно для материалов, полученных методом золь-гель горения [11]. В образце Fe-OCN/SAP железосодержащие наночастицы покрыты углеродной оболочкой из нескольких графеновых слоев (рис. 2, д–е) и распределены равномерно по углеродной матрице (рис. 2, з).

Согласно результатам анализов, проведенных методами СЭМ–ЭДС и РФЭС, в катализаторе Fe-OCN железа на поверхности больше, чем в Fe-OCN/SAP, а углерода меньше (табл. 1). По-видимому, в катализаторе Fe-OCN/SAP железосодержащие частицы закрыты углеродом или могут находиться в объеме углеродной матрицы катализатора. Различия в значениях содержания железа, рассчитанных с использованием методов РФЭС и СЭМ–ЭДС, можно объяснить меньшей глубиной анализа (толщиной слоя) материала, подвергнутого анализу методом РФЭС (до 5 нм), по сравнению глубиной анализа методом СЭМ–ЭДС (до 5 мкм), а также присутствием плотной

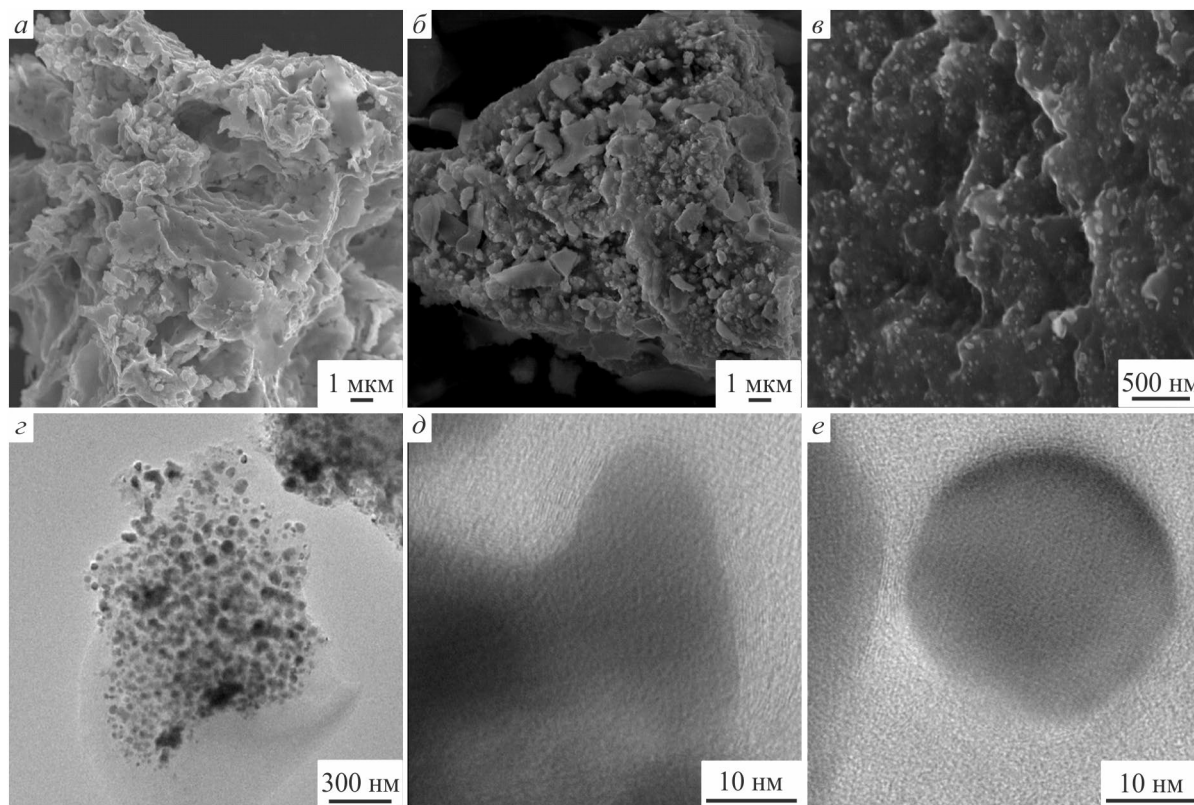


Рис. 2. Изображения катализаторов, полученные методами: сканирующей электронной микроскопии Fe-OCN (а), Fe-OCN/SAP (б, в); просвечивающей электронной микроскопии Fe-OCN/SAP (г–е); SAP — сополимер акрилата натрия и акриламида.

Таблица 1
Состав железосодержащих катализаторов

Катализатор	Метод исследования	Содержание элементов, ат%				
		C	N	O	Fe	Na
Fe–OCN	Сканирующая электронная микроскопия–энергодисперсионная спектроскопия	37.5	Не обнаружено	8.7	53.8	Не обнаружено
	Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия	30.7	44.1	2.3	22.9	Не обнаружено
Fe–OCN/SAP	Сканирующая электронная микроскопия–энергодисперсионная спектроскопия	57.6	17.8	10.2	10.0	4.4
	Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия	64.3	18.1	10.4	1.0	6.2

Примечание. SAP — сополимер акрилата натрия и акриламида.

углеродной оболочки (до 5 нм) вокруг железосодержащих частиц в составе катализатора Fe–OCN/SAP и нахождением их в объеме углеродной матрицы. Оценка содержания с использованием метода РФЭС показывает поверхностный состав катализаторов, а с использованием метода СЭМ–ЭДС — объемный состав. По-видимому, азот в образце Fe–OCN присутствует только на поверхности, что согласуется с отсутствием Fe_3N среди железосодержащих фаз по результатам РФА. Кроме того, в составе Fe–OCN/SAP присутствует натрий, который может быть промотором.

В спектрах $\text{Fe}2p$ -электронов катализаторов Fe–OCN и Fe–OCN/SAP (рис. 3) регистрируется дублет линий с максимумами при 711.0 и 724.5 эВ, что соот-

ветствует Fe_3O_4 . В спектре Fe–OCN/SAP присутствует небольшое плечо в области 707.5 эВ. В литературе есть упоминания, что линии с максимумами при 707.5–709.6 эВ могут соответствовать Fe_3N [13–15]. Таким образом, по данным РФА и РФЭС можно заключить, что в составе катализатора Fe–OCN/SAP присутствует Fe_3N . Железо в обоих катализаторах присутствует преимущественно в степени окисления +3, что подтверждает разложение спектров $\text{Fe}2p$ -электронов, выполненное в соответствии с методикой [16], на синтетические компоненты, соответствующие атомам железа в степенях окисления 0, +2 и +3.

Так как железо и его соединения проявляют свойства ферромагнетиков, то качественную и ко-

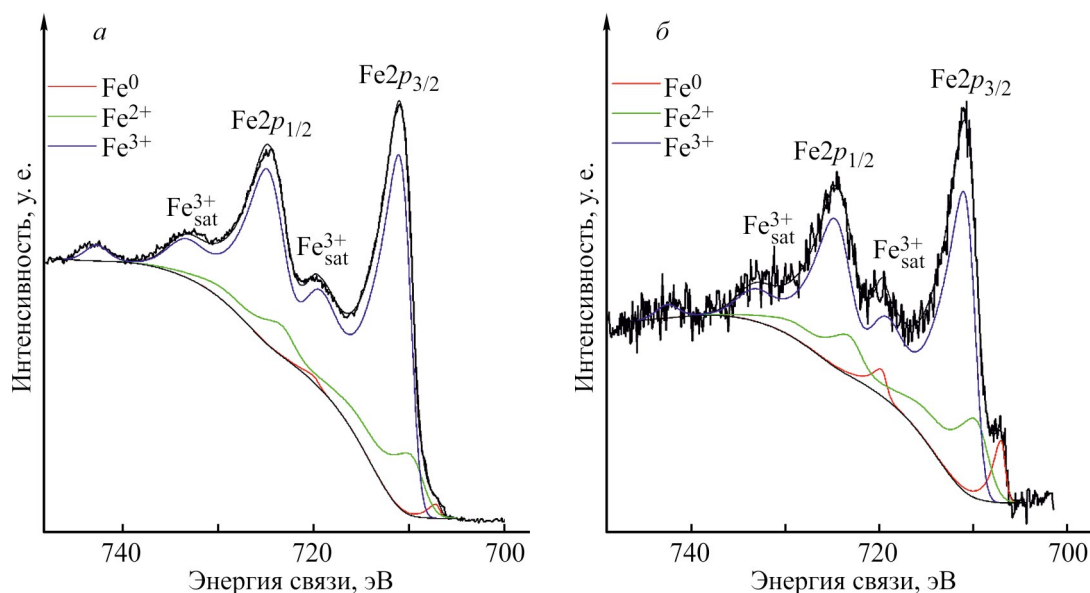


Рис. 3. Спектры $\text{Fe}2p$ -электронов катализаторов: а — Fe–OCN, б — Fe–OCN/SAP; SAP — сополимер акрилата натрия и акриламида.

личественную характеристику железосодержащих фаз можно выполнить методом магнитометрии. Температура Кюри для соединений железа составляет ($^{\circ}\text{C}$): 210 для цементита Fe_3C , 250 для χ -карбида Fe_5C_2 , 300 для нитрида Fe_3N , 380 для ε -карбида Fe_2C , 570 для оксида Fe_3O_4 и 770 для Fe [17].* Отметим, что намагниченность насыщения при 25°C падает в ряду Fe ($218 \text{ эмс} \cdot \text{г}^{-1}$) > Fe_2C ($160 \text{ эмс} \cdot \text{г}^{-1}$) > Fe_3C ($147 \text{ эмс} \cdot \text{г}^{-1}$) > Fe_5C_2 ($142 \text{ эмс} \cdot \text{г}^{-1}$) > Fe_3N ($135 \text{ эмс} \cdot \text{г}^{-1}$) > Fe_3O_4 ($90 \text{ эмс} \cdot \text{г}^{-1}$). Таким образом, перегибы на кривой намагниченности образца Fe-OCN/SAP кроме естественного снижения намагниченности при повышении температуры могут быть связаны с переходом ферромагнетик $\rightarrow$ парамагнетик при температуре Кюри или восстановлением/разложением Fe_3N до Fe .

Перегибы кривой зависимости намагниченности от температуры наблюдаются при температурах 180, 230 и 390°C в процессе нагревания (рис. 4). Температуры 230 и 380°C соответствуют температурам Кюри карбидов железа (210°C для цементита Fe_3C , 250°C для χ -карбида Fe_5C_2 и 380°C для ε -карбида Fe_2C). При этом перегиб, соответствующий температуре Кюри Fe_3N при 300°C , отсутствует или незаметен на фоне других изменений в многокомпонентной системе. Перегиб при 180°C на кривой зависимости намагниченности при нагревании и охлаждении не может быть объяснен разложением или восстановлением Fe_3N , так как намагниченность, во-первых, увеличилась бы в некотором температурном диапазоне, пока происходит процесс разложения или восстановления Fe_3N , а, во-вторых, этот перегиб бы не фиксировали в процессе охлаждения. Остаточная намагниченность обусловлена присутствием Fe или Fe_3O_4 в образце Fe-OCN/SAP .

Для изучения способности к восстановлению железосодержащих частиц в составе Fe-OCN/SAP проведены эксперименты по ТПВ- H_2 . В процессе ТПВ- H_2 происходят реакции восстановления оксидов железа в виде цепочки $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$, что может соответствовать трем пикам восстановления, регистрируемым на профиле ТПВ- H_2 .

На профиле ТПВ- H_2 образца Fe-OCN/SAP (рис. 5) присутствуют два пика восстановления с максимумами при 445 и 530°C , что может соответствовать переходам $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO}$ и $\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$ соответственно.

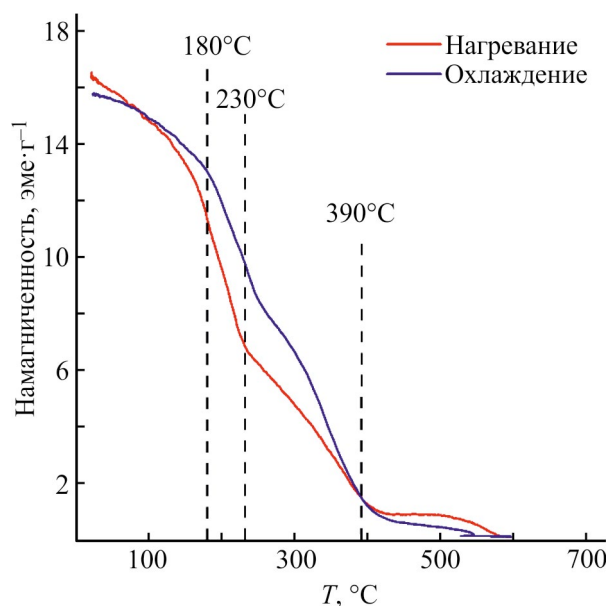


Рис. 4. Зависимость намагниченности катализатора Fe-OCN/SAP от температуры; SAP — сополимер акрилата натрия и акриламида.

Кроме того, в составе Fe-OCN/SAP присутствует Fe_3N , который, вероятно, тоже может восстанавливаться при температурах, меньших его температуры разложения 450°C . Пик, относящийся к процессу восстановления Fe_3N , на профиле ТПВ- H_2 образца Fe-OCN/SAP не заметен или входит в состав широкого пика с максимумом при 445°C . Предположительно, с карбидами железа в восстановительных условиях

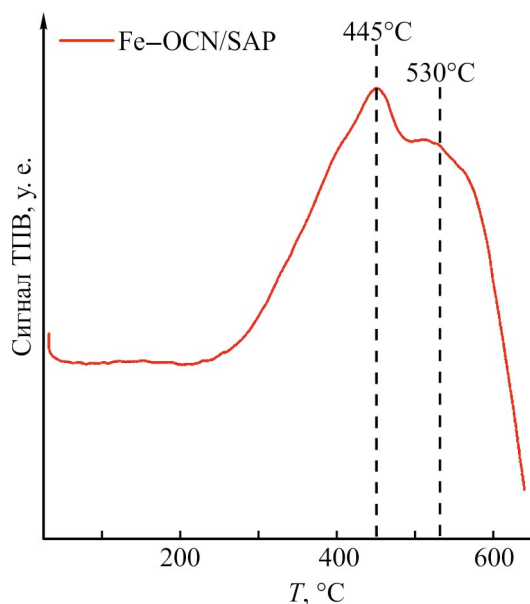


Рис. 5. Профиль температурно-программированного восстановления водородом катализатора Fe-OCN/SAP ; SAP — сополимер акрилата натрия и акриламида.

* Чернавский П. А., Панкина Г. В., Лукин В. В. Методические разработки к практическим работам по спецкурсу «Методы магнитометрии в гетерогенном катализе». М.: Химический факультет МГУ им. М. В. Ломоносова, 2017. С. 5.

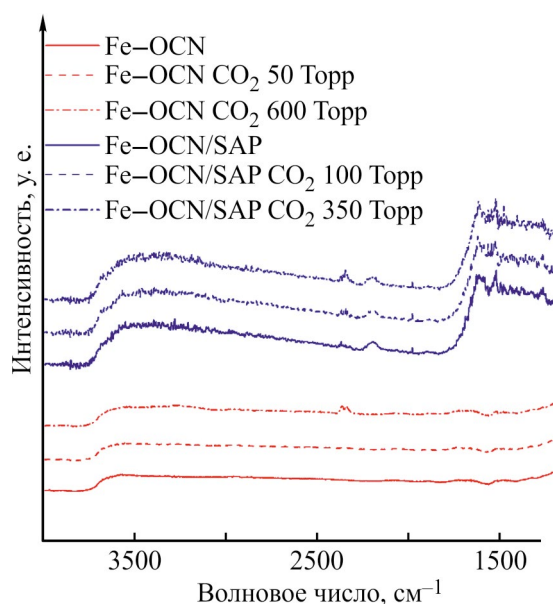


Рис. 6. ИК-спектры катализаторов Fe-OCN и Fe-OCN/SAP; SAP — сополимер акрилата натрия и акриламида; CO₂ *N* Torr — давление CO₂ над поверхностью катализаторов, где *N* — значение давления (если давление не указано, то вакуум).

ничего не происходит, поэтому дополнительных пиков на профиле ТПВ-H₂ не наблюдается.

На всех кривых (рис. 6) зарегистрированы полосы поглощения в областях 3500–2500 см⁻¹, характерные для колебаний связей —COOH, —OH или карбонатов. В спектрах катализатора Fe-OCN/SAP выявлены полосы в области 2200 см⁻¹, которые относятся к связям C≡C или C≡N, полоса в области 2000 см⁻¹ и полосы в области 1600–1000 см⁻¹, соответствующие колебаниям различных связей C—C. При увеличении давления CO₂ над поверхностью катализато-

ров увеличивается интенсивность и площадь пика при 2350 см⁻¹, что может свидетельствовать о присутствии в катализаторах Fe-OCN и Fe-OCN/SAP активных частиц, способных адсорбировать CO₂ и участвовать в его гидрировании [18].

В каталитических экспериментах в присутствии Fe-OCN и Fe-OCN/SAP образование метанола и других спиртов не обнаружено (табл. 2). Основным продуктом процесса гидрирования CO₂ является СО (50% в присутствии Fe-OCN и 40% в присутствии Fe-OCN/SAP при температуре 360°C). При повышении температуры от 280 до 360°C конверсия CO₂ возрастает от 5 до 14% в присутствии Fe-OCN и от 8 до 23% в присутствии Fe-OCN/SAP. Таким образом, катализатор Fe-OCN/SAP более активен по сравнению с Fe-OCN в процессе гидрирования CO₂. Однако в присутствии Fe-OCN доля метана среди углеводородов в диапазоне температур 280–360°C ниже по сравнению с Fe-OCN/SAP, при этом доля ключевых продуктов — алкенов выше. Таким образом, катализатор Fe-OCN оказался более селективным по отношению к алкенам по сравнению с Fe-OCN/SAP. Такое различие в селективности можно объяснить различием в составе активных компонентов в катализаторах. В катализаторе Fe-OCN/SAP частицы покрыты плотным слоем углерода и присутствует высокая доля Fe₃N. В катализаторе Fe-OCN степень покрытия частиц углеродом меньше, при этом фазовый состав представлен железом Fe и цементитом Fe₃C. По-видимому, на поверхности частиц, покрытых углеродом, достаточно активно протекает восстановление CO₂ до СО по механизму обратной реакции водяного газа, но при этом хуже протекает образование —CH₂— и дальнейший рост цепи по механизму процесса Фишера–Тропша.

Таблица 2

Каталитические характеристики гидрирования CO₂ в присутствии железосодержащих катализаторов

Катализатор	<i>T</i> , °C	Конверсия CO ₂ , %	Селективность, %		Распределение по углеводородам, %						Олефины/Парафины			
			CO	HC	C1	C2	C3	C4	C5	C6+	C2=/C2	C3=/C3	C4=/C4	C5=/C5
Fe-OCN	280	4.9	77.0	23.0	42.0	18.3	16.1	12.3	7.4	3.9	0.6	2.0	3.2	10.5
	320	11.2	48.2	51.8	34.6	18.9	19.0	13.1	10.5	3.9	2.4	6.4	6.8	13.0
	360	13.6	49.1	50.9	43.6	16.9	16.5	11.0	9.1	2.9	2.6	7.2	7.9	10.8
Fe-OCN/SAP	280	8.1	55.8	44.2	95.5	2.8	0.6	0.9	0.1	0.1	0.01	0.06	0.6	23.5
	320	14.9	60.1	39.9	79.8	12.9	2.4	3.7	0.8	0.4	0.1	0.3	0.9	9.8
	360	22.7	40.5	59.5	76.8	14.5	2.8	4.1	1.3	0.5	0.2	0.6	1.3	6.7

Примечание. SAP — сополимер акрилата натрия и акриламида.

Выводы

Метод золь-гель горения может быть применен для создания катализаторов Fe–OCN и Fe–OCN/SAP, при этом добавка сополимера приводит к преимущественному образованию фаз карбидов и нитрида железа помимо оксидов железа и металлического железа, получению новых активных центров и частиц структуры ядро–оболочка, которые могут быть активны в реакции гидрирования CO₂. Оптимизация условий синтеза подобных систем с целью получения нанесенных катализаторов, эффективных в гидрировании CO₂, в одну стадию является дальнейшим развитием темы этого исследования.

Благодарности

Работа выполнена с использованием оборудования, приобретенного по Программе развития МГУ. Авторы выражают благодарность сотрудникам химического факультета МГУ им. М. В. Ломоносова к.ф.-м.н. К. И. Маслакову, д.х.н. П. А. Чернавскому и к.х.н. А. Н. Харланову за помощь в проведении исследований методами РФЭС, магнитометрии и ИК-спектроскопии.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 20-79-10257.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация о вкладе авторов

С. В. Клоков провел анализ методом ТПВ-H₂; С. И. Росляков синтезировал катализаторы и провел анализ методом РФА; А. Л. Кустов провел каталитические эксперименты; Д. О. Московских и С. В. Савилов предложили концепцию исследования.

Информация об авторах

Клоков Сергей Вадимович, к.х.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9913-8496>

Росляков Сергей Игоревич, к.т.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2898-1117>

Кустов Александр Леонидович, к.х.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0869-8784>

Московских Дмитрий Олегович, к.т.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5168-4885>

Савилов Сергей Вячеславович, д.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5827-3912>

Список литературы

- [1] Свидерский С. А., Дементьева О. С., Иванцов М. И., Грабчак А. А., Куликова М. В., Максимов А. Л. Реакция гидрирования CO₂ на катализаторах на основе биоугля // Нефтехимия. 2023. Т. 63. № 2. С. 239–249. <https://doi.org/10.31857/S0028242123020089> [Svidersky S. A., Dement'eva O. S., Ivantsov M. I., Grabchak A. A., Kulikova M. V., Maximov A. L. Hydrogenation of CO₂ over biochar-supported catalysts // Petrol. Chem. 2023. V. 63. N 4. P. 443–452. <https://doi.org/10.1134/S0965544123030234>].
- [2] Макарян И. А., Седов И. В., Савченко В. И. Каталитическое гидрирование CO₂ как способ получения ценных химических продуктов // Катализ в пром-сти. 2023. Т. 23. № 4. С. 6–32. <https://doi.org/10.18412/1816-0387-2023-4-6-32> [Makaryan I. A., Sedov I. V., Savchenko V. I. Catalytic hydrogenation of carbon dioxide as a method to produce valuable chemicals // Catal. Ind. 2024. V. 16. P. 14–38. <https://doi.org/10.1134/S2070050424010045>].
- [3] Chen W., Jian-li Z., Xin-hua G., Tian-sheng Z. Research progress on iron-based catalysts for CO₂ hydrogenation to long-chain linear α -olefins // J. Fuel Chem. Technol. 2023. V. 51. P. 67–84. [https://doi.org/10.1016/S1872-5813\(22\)60058-6](https://doi.org/10.1016/S1872-5813(22)60058-6)
- [4] Hong S. Y., Chun D. H., Yang J.-H., Jung H., Lee H.-T., Hong S., Jang S., Lim J. T., Kim C. S., Park J. C. A new synthesis of carbon encapsulated Fe₅C₂ nanoparticles for high-temperature Fischer–Tropsch synthesis // Nanoscale. 2015. V. 7. P. 16616–16620. <https://doi.org/10.1039/C5NR04546K>
- [5] Liu Y., Liu X., Yang Z., Li H., Ding X., Xu M., Li X., Tu W.-F., Zhu M., Han Y.-F. Unravelling the metal-support interactions in χ -Fe₅C₂/MgO catalysts for olefin synthesis directly from syngas // Catal. Sci. Technol. 2022. V. 12. P. 762–772. <https://doi.org/10.1039/D1CY02022F>
- [6] Deganello F., Tyagi A. K. Solution combustion synthesis, energy and environment: Best parameters for better materials // Prog. Cryst. Growth Charact. Mater. 2018. V. 64 (2). P. 23–61. <https://doi.org/10.1016/j.pcrysgrow.2018.03.001>
- [7] Roslyakov S., Yermekova Z., Trusov G., Khort A., Evdokimenko N., Bindig D., Karpenkov D., Zhukovskiy M., Degtyarenko A., Mukasyan A. One-step solution combustion synthesis of nanostructured transition metal antiperovskite nitride and alloy // Nano-Struct. Nano-Objects. 2021. V. 28. ID 100796. <https://doi.org/10.1016/j.nanoso.2021.100796>

- [8] Shi L., Tao K., Yang R., Meng F., Xing C., Tsubaki N. Study on the preparation of Cu/ZnO catalyst by sol-gel auto-combustion method and its application for low-temperature methanol synthesis // *Appl. Catal., A*. 2011. V. 401. N 1–2. P. 46–55. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.04.043>
- [9] Mahmoud H. R., El-Molla S. A., Ibrahim M. M. Biodiesel production via stearic acid esterification over mesoporous ZrO₂/SiO₂ catalysts synthesized by surfactant-assisted sol-gel auto-combustion route // *Renew. Energy*. 2020. V. 41. N 6. P. 3870–3876. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.06.005>
- [10] Varma A., Mukasyan A. S., Rogachev A. S., Manukyan K. V. Solution combustion synthesis of nanoscale materials // *Chem. Rev.* 2016. V. 116. N 23. P. 14493–14586. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00279>
- [11] Mukasyan A. S., Roslyakov S., Pauls J. M., Gallington L. C., Orlova T., Liu X., Dobrowolska M., Furdyna J. K., Manukyan K. V. Nanoscale metastable ϵ -Fe₃N ferromagnetic materials by self-sustained reactions // *Inorg. Chem.* 2019. V. 58. N 9. P. 5583–5592. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b03553>
- [12] Wei C., Tu W., Jia L., Liu Y., Lian H., Wang P., Zhang Z. The evolutions of carbon and iron species modified by Na and their tuning effect on the hydrogenation of CO₂ to olefins // *Appl. Surf. Sci.* 2020. V. 525. ID 146622. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.146622>
- [13] Li T., Li M., Zhang M., Li X., Liu K., Zhang M., Liu X., Sun D., Xu L., Zhang Y., Tang Y. Immobilization of Fe₃N nanoparticles within N-doped carbon nanosheet frameworks as a high-efficiency electrocatalyst for oxygen reduction reaction in Zn-air batteries // *Carbon*. 2019. V. 153. P. 364–371. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.07.044>
- [14] Zhao Y., Liu D., Tian Y., Zhai Y., Tian C., Li S., Xing T., Li Z., Dai P. Fe₃N nanoparticle-encapsulated N-doped carbon nanotubes on biomass-derived carbon cloth as self-standing electrocatalyst for oxygen reduction reaction // *Nanomaterials*. 2023. V. 13. N 17. ID 2439. <https://doi.org/10.3390/nano13172439>
- [15] Zhao N., Lei X., Ye Z., Yang X., Shi Z., Yang H. Structure and magnetic properties of (Fe_{1-x}Nd_x)₃N nanoparticles // *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 2018. V. 29. P. 13852–13857. <https://doi.org/10.1007/s10854-018-9516-z>
- [16] Lokteva E. S., Shishova V. V., Maslakov K. I., Golubina E. V., Kharlanov A. N., Rodin I. A., Vokuev M. F., Filimonov D. S., Tolkachev N. N. Bimetallic PdFe catalysts in hydrodechlorination of diclofenac: Influence of support nature, metal deposition sequence and reduction condition // *Appl. Surf. Sci.* 2023. V. 613. ID 156022. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.156022>
- [17] Yu Z. Q., Zhang J. R., Du Y. W. Magnetic properties and preparation of Fe₃N compound // *J. Magn. Magn. Mater.* 1996. V. 159. P. L8–L10.
- [18] Evdokimenko N., Yermekova Z., Roslyakov S., Tkachenko O., Kapustin G., Bindig D., Kustov A., Mukasyan A. S. Sponge-like CoNi catalysts synthesized by combustion of reactive solutions: Stability and performance for CO₂ hydrogenation // *Materials*. 2022. V. 15. N 15. P. 5129–5144. <https://doi.org/10.3390/ma15155129>
-