

СИНТЕЗ КЁЛЬБЕЛЯ–ЭНГЕЛЬГАРДТА НА БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРАХ НА ОСНОВЕ БИОУГЛЯ

©2025 г. С. А. Свидерский*, Я. В. Морозова, А. А. Грабчак,
М. В. Куликова, А. Л. Максимов

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

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

Поступила в редакцию 02 апреля 2025 г.

После доработки 07 мая 2025 г.

Принята к публикации 02 июля 2025 г.

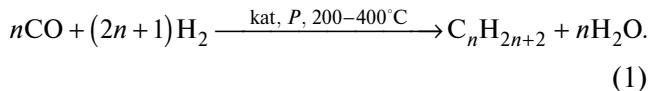
Изучено протекание реакции безводородного гидрирования CO водяным паром (синтез Кёльбеля–Энгельгардта) на биметаллических катализаторах на основе биоугля в сравнении с образцом на оксидном носителе. Показано, что биметаллические железокобальтовые катализаторы на основе биоугля в процессе безводородного гидрирования CO превосходят по эффективности аналогичный катализатор на оксидном носителе – наибольшая величина конверсии CO составляет 88 и 38% соответственно. Методом рентгенофазового анализа определен состав активной фазы биметаллического железокобальтового катализатора на оксидном и углеродном носителе и генезис ее формирования.

Ключевые слова: синтез Кёльбеля–Энгельгардта, безводородное гидрирование CO, биоуголь, биметаллический катализатор, углеводороды C₅₊, синтез Фишера–Тропша

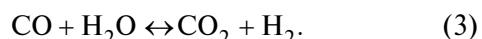
DOI: 10.31857/S0028242125030044, EDN: LDBMXJ

Оксиды углерода – важная составляющая так называемого углеродного следа, оказывающее существенное влияние на наблюдающиеся в настоящее время тенденции изменения климата. Вовлечение оксидов углерода в химические процессы, позволяющие получать ценные продукты – рациональный путь сокращения их выбросов в атмосферу. Наиболее изученным из таких процессов является каталитическое гидрирование CO, в частности синтез Фишера–Тропша.

Каталитический процесс прямого синтеза углеводородов из оксида углерода и водорода (синтеза Фишера–Тропша) (1) был открыт в Германии в 1924 г.:

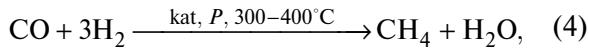


Данный процесс активно исследовался в первой половине 20 в. и был успешно реализован в промышленности. В ходе изучения механизма синтеза Фишера–Тропша на железных катализаторах Г. Кёльбелем и Ф. Энгельгардтом в 1951 г. был открыт синтез углеводородов из оксида углерода и водяного пара [1, 2]. Общее уравнение синтеза Кёльбеля–Энгельгардта (2) можно представить как сумму уравнений реакции конверсии водяного газа (3) и реакции Фишера–Тропша (1):



Взаимодействие оксида углерода с водяным паром протекает в присутствии практически всех известных катализаторов синтеза Фишера–Тропша; существует также сходство между

продуктами обоих синтезов. Однако для синтеза Кёльбеля–Энгельгардта характерны более высокие выходы олефинов и низкие – метана [3]. Повышение температуры до 300°C и более приводит к усиленному образованию метана (4) и углерода (5)



В связи с относительно невысоким интересом к данному процессу механизм синтеза Кёльбеля–Энгельгардта изучен недостаточно. В настоящее время преобладающим является представление, что механизмы реакций, протекающих в синтезе Кёльбеля–Энгельгардта, принципиально не отличаются от механизма реакции конверсии водяного газа и Фишера–Тропша.

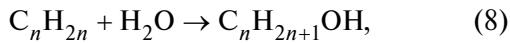
Наиболее интенсивно исследования синтеза Кёльбеля–Энгельгардта в нашей стране проводились в 60–70-е гг. 20 в. Так, С.И. Смольянинов и В.М. Миронов в 1965 г. представили механизм гидрирования оксида углерода водяным паром в две стадии [4]. На первой стадии происходит образование метиленового радикала и его полимеризация на активной поверхности катализатора:



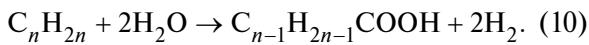
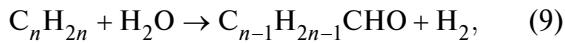
Вторая стадия сопровождается конверсией углеводородов водяным паром, при которой из олефинов образуются парафиновые углеводороды:



При этом параллельно происходит образование спиртов



альдегидов, кетонов и карбоновых кислот (9, 10);



Большую часть исследований механизма синтеза проводили для железных катализаторов [5, 6], и для них было сделано предположение о двух видах активных центров, способствующих протеканию синтеза [7]:

1) в качестве окислительного центра, ответственного за протекание реакции конверсии, выступает шпинель Fe_3O_4 ;

2) в качестве восстановительного центра, ответственного за реакцию гидрирования, – комплексный ион Fe^{2+} .

Однако конкретный механизм стадий конверсии и гидрирования будет зависеть от активного металла катализатора, наличия промоторов в его составе, а также от условий синтеза и формирования активной фазы.

В связи с отсутствием у синтеза Кёльбеля–Энгельгардта конкурентных преимуществ относительно синтеза Фишера–Тропша, исследования данного процесса в 80–90-е гг. 20 в. были практически прекращены, и в настоящее время работы по изучению механизма синтеза Кёльбеля–Энгельгардта и катализаторов для осуществления этого процесса практически не проводятся. Однако, в связи с актуальностью изучения процессов, направленных на сокращение углеродного следа, рассмотрение синтеза Кёльбеля–Энгельгардта в качестве возможной альтернативы синтезу Фишера–Тропша вновь становится актуальным, т.к. в отличие от синтеза Фишера–Тропша синтез Кёльбеля–Энгельгардта не требует гидрирования водородом.

С учетом сходства механизма синтезов Фишера–Тропша и Кёльбеля–Энгельгардта, целесообразной становится оценка применимости в последнем синтезе современных катализаторов, разрабатываемых для синтеза Фишера–Тропша.

Ранее для протекания этих двух реакций, применяли кобальтовые либо железные катализаторы на оксидных носителях, фазовый состав которых изучен в значительном количестве работ и подробно описан в литературе [5, 6, 8]. Как правило, свежеприготовленный образец после термообработки содержит оксиды металлов активной фазы и смешанные оксиды металла с оксидной фазой носителя. После активации значительная часть оксидной фазы переходит в металлическую. Реакции, приводящие к образованию продуктов синтеза Фишера–Тропша, протекают как на металлической, так и на оксидной фазе. Недостаток оксидного носителя – формирование трудновосстанавливаемых смешанных оксидов, снижающих долю активной фазы.

Одно из современных направлений развития катализаторов синтеза Фишера–Тропша – применение в качестве носителя различных углеродных материалов, в том числе биоугля [9]. Биоуголь представляет собой углерод-обогащенный материал, получаемый путем термохимической конверсии биомассы. Основные методы его синтеза – пиролиз и гидротермальная карбонизация, причем последний метод обладает рядом существенных преимуществ. Гидротермальный синтез проводится в более мягких температурных условиях (180–250°C) и позволяет эффективно перерабатывать даже сырью биомассу, обеспечивая при этом глубокую модификацию ее структуры. Биоугли, получаемые таким способом, отличаются высокой плотностью поверхностных функциональных групп и развитой пористой структурой, что обуславливает их выраженные сорбционные свойства [10].

Большую часть катализаторов на основе биоугля получают нанесением металлической фазы на активированный углеродный материал. Нанесение осуществляют пропиткой солями соответствующих металлов; при этом происходит связывание ионов металлов с поверхностью. В процессе термической обработки предшественника катализатора происходит формирование активной фазы – оксидов и карбидов металлов [11, 12]. Так, авторами [13] изучены наноразмерные железные катализаторы в процессе синтеза Фишера–Тропша, активной фазой которых являются карбиды железа. Исследованные катализаторы показали высокую активность и селективность по углеводородам C_{5+} . Данные по синтезу Кёльбеля–Энгельгардта в присутствии катализаторов на основе биоуглей в литературе отсутствуют.

Применение кобальтовых и железных катализаторов, в частности на основе биоугля, эффективно и в процессе гидрирования CO_2 . Так, в работе [14] изучен генезис данных катализаторов и доказано преимущество биметаллических катализаторов относительно монометаллических.

Важной особенностью биоугля в качестве носителя катализатора является принципиально иной, относительно оксидных носителей, характер взаимодействия с металлами. Согласно предположениям, высказанным в работах [13, 14], важную роль во взаимодействии металл/носитель играют полисопряженные связи в углерод-

ном носителе, формирующие области повышенной электронной плотности.

Исходя из вышеизложенного, цель данной работы – исследование синтеза Кёльбеля–Энгельгардта в присутствии биметаллических железно-кобальтовых катализаторов, нанесенных на биоуголь. В качестве образцов сравнения использованы катализаторы на основе оксидного носителя (SiO_2).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление катализаторов

В качестве носителя катализаторов использовали биоуголь, получаемый гидротермальной карбонизацией целлюлозы (МКЦ-102, CAS9004-34-6, «РусХим», Россия). Процесс гидротермальной карбонизации проводили в стальном реакторе автоклавного типа объемом 0,5 л, снабженном механической мешалкой, при температуре 190°C в изотермическом режиме, давлении 1,5 МПа, в инертной атмосфере в течение 24 ч. Навеску целлюлозы (30 г) смешивали с водой в весовом соотношении 1/4 по сухому сырью и помещали в реактор. Карбонизат отделяли фильтрацией с последующей сушкой при 105°C в течение 24 ч. После сушки полученный материал прокаливали в течение 1 ч при 400°C в муфельной печи, т.к. исходный карбонизат целлюлозы термически не стабилен (начало разложения 250°C). Были проведены исследования по повышению стабильности систем путем прокаливания карбонизата в окислительной и нейтральной средах при температурах 400°C. ИК-исследования, представленные на рис. 1, показали, что при 400°C происходит дегидратация целлюлозы, т.к. полностью исчезают полосы от $-OH$ групп, но при этом все еще сохраняются сопряженные связи $C=C-C=C$ (1609 и 1508 cm^{-1}) и $O=C-C=C$ (1701 cm^{-1}).

Прокаливание карбонизата в муфельной печи осуществляли в фарфоровом тигле (объем 150 мл) с крышкой; нагрев до 400°C происходит в течение 1 ч с выдержкой при 400°C в течение 1 ч. После этого прокаленный карбонизат оставляли остывать в муфеле до комнатной температуры.

Активные компоненты наносили из водно-спиртового раствора их прекурсоров с последующей термической обработкой в инертной

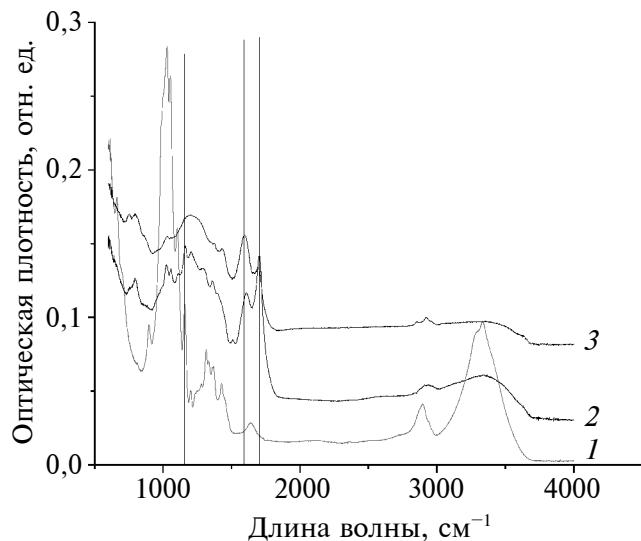


Рис. 1. ИК-спектры: 1 — исходной целлюлозы, 2 — карбонизата целлюлозы, 3 — карбонизата целлюлозы, прокаленного в муфельной печи.

Таблица 1. Состав и удельная поверхность исходной целлюлозы и полученного карбонизата

Образец	$S_{уд.}$, м ² /г	C, мас.%	H, мас.%	O, мас.%	N, мас.%
Целлюлоза	0,9	42,3	6,3	51,4	—
Биоуголь	60,6	63,3	4,5	32,2	—

атмосфере при 400°C в течение 1 ч. Общее количество металлов в расчете на металлическую форму во всех случаях составляло 10 мас.%.

Образцы сравнения готовили пропиткой носителя (SiO_2 марки КСК, фракция 0,1–0,2 мм) водным раствором солей прекурсоров с последующей термической обработкой в инертной атмосфере при 400°C в течение 1 ч. Общее количество металлов в расчете на металлическую форму во всех случаях составляло 10 мас.%.

Каталитические испытания

Каталитические испытания проводили в проточной каталитической установке со стационарным слоем катализатора. Для обеспечения эффективного распределения сырьевого потока, тепло- и массообмена использовали засыпку входной и выходной зон реактора кварцевым бисером. В качестве исходного сырья применяли смесь CO и H_2O с мольным соотношением CO : $\text{H}_2\text{O} = 3 : 1$. Синтез проводили в непрерывном режиме при давлении 3,0 МПа и объем-

ной скорости подачи исходной сырьевой смеси 500 ч⁻¹ в диапазоне температур от 220 до 320–340°C. Повышение температуры осуществляли ступенчато (на 20°C каждые 12 ч), предварительно производя отбор проб газообразных и жидким продуктов на анализ. Подачу воды осуществляли путем вытеснения давлением газа в испаритель из сырьевой емкости через отверстие регулируемого сечения.

Перед каталитическими испытаниями проводили активацию образцов при температуре 450°C, давлении 3,0 МПа и объемной скорости подачи H_2 1000 ч⁻¹ в течение 3 ч.

Анализ реагентов и продуктов реакции

Исходный синтез-газ и газообразные продукты синтеза анализировали на хроматографе «Кристаллюкс-4000 М» («Мета-Хром», Россия) с двумя хроматографическими колонками. В качестве газа-носителя применялся гелий, а в качестве детектора использовали ТПД (детектор тепловой проводимости). Колонку, заполненную молекулярным ситом СаА (3 мм × 3 м), применяли для разделения CO, CH_4 и N_2 (внутренний стандарт). Температурный режим — изотермический, 80°C. Насадочную колонку Haye Sep R (3 м × 3 мм) применяли для разделения CO_2 и углеводородов C_2 – C_4 . Температурный режим — программируемый, 50–200°C, 8°C/мин.

Жидкие углеводороды анализировали методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ) на хроматографе «Кристаллюкс-4000 М», оснащенном пламенно-ионизационным детектором. Использовали капиллярную колонку 50 м × 0,32 мм, фаза — OV-351; температурно-программный режим: 50°C, 2 мин; 50–260°C, 6°C/мин; 260–270°C, 5°C/мин; 270°C, 10 мин. По результатам хроматографического исследования определяли относительное массовое содержание компонентов (*n*-парафины, изопарафины, олефины) и фракционный состав (бензиновая, дизельная фракции и углеводороды C_{19+}).

Оценку активности катализаторов проводили по следующим показателям:

конверсия CO, K_{CO} (%) — процентное отношение массы прореагированного CO к массе CO, входящего в реакционную зону:

$$K_{\text{CO}} = \frac{m(\text{CO})_{\text{вх}} - m(\text{CO})_{\text{вых}}}{m(\text{CO})_{\text{вх}}} \times 100\%; \quad (11)$$

селективность по продуктам, $S_{\text{пр}i}$ (мас.%) – процентное отношение углерода, пошедшего на образование продукта, к общему количеству прореагировавшего углерода:

$$S_{\text{пр}i} = \frac{m(\text{C})_{\text{пр}i}}{m(\text{C в CO})_{\text{вх}} - m(\text{C в CO})_{\text{вых}}} \times 100\%. \quad (12)$$

Оценку погрешности экспериментальных данных получали путем оценки погрешности в каждом члене расчета по правилам расчета косвенных погрешностей.

Физико-химические исследования катализаторов

Рентгенофазовый анализ (РФА) выполнен на дифрактометре Rigaku Rotaflex D/MAX-RC (Rigaku, Япония, 1989) с медным анодом ($\text{Cu}K_{\alpha}$, $\lambda = 0,1542$ нм) и графитовым монохроматором. Сканирование в режиме $\theta - 2\theta$ ($2\theta = 10 - 90^\circ$) со скоростью $2^\circ/\text{мин}$ и шагом $0,04^\circ$. Фокусировка по методу Брэгга–Брентано со щелями Солера. Данные обработаны в MDI Jade 6.5, фазовый состав определен по базе ICDD PDF-2. Межплоскостные расстояния рассчитаны по уравнению Вульфа–Брэгга: $2d \sin\theta = n\lambda$.

Сканирующие электронно-микроскопические исследования проводили на двухлучевом электронном микроскопе Phenom XL G2 производства Thermo Fisher Scientific (Нидерланды, 2020) при ускоряющем напряжении от 5–15 кВ и увеличении $\times 200\,000$.

Определение общей удельной площади поверхности проводили методом Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) с помощью удельной площади поверхности и распределения пор по размерам Microtrac Belsorp miniX (MicrotracBEL Corp., Япония, 2021). Температура адсорбции составляла $-196,15^\circ\text{C}$, с N_2 в качестве адсорбента. Диапазон измерения диаметра пор составлял от 0,35 до 500 нм. Удельную площадь поверхности рассчитывали с помощью метода БЭТ, а диаметр и объем пор определяли с помощью метода Барретта–Джойнера–Халенды (БДХ).

Регистрацию спектров проводили методом отражения на ИК-микроскопе HYPERION-2000, сопряженным с ИК Фурье-спектрометром IFS-66 v/s Bruker (Bruker, Германия, 2006), кристалл ZnSe, сканов 150, разрешение 2 см^{-1} , диапазон $600 - 4000\text{ см}^{-1}$.

На конфокальном КР-микроскопе Senterra II (Bruker, Германия, 2020) были получены спектры комбинационного рассеяния света. Возбуждение осуществлялось лазером с длиной волны 532 нм и мощностью 0,25 мВт. Параметры измерений: время накопления – 1 с, число повторений – 200, объектив $50\times$, дифракционная решетка 400 линий/мм, разрешение 4 см^{-1} , апертура 50×1000 мкм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Определение катализической активности биметаллических катализаторов в синтезе Кёльбеля–Энгельгардта показало, что образец на основе биоугля позволяет достичь существенно более высокой конверсии CO, чем образец сравнения на основе SiO_2 (рис. 2). Для обоих образцов отмечается сходный характер зависимости конверсии CO от температуры – в области низких температур повышение конверсии CO происходит медленно, по достижении температуры 280°C для катализатора на основе биоугля и при 300°C для образца сравнения наблюдается резкое повышение данного показателя. Максимальное значение конверсии CO для образца на основе биоугля достигается при 340°C и составляет 88%, для катализатора на SiO_2 – 37% при 340°C .

Катализатор на основе силикагеля и в области низких температур процесса характеризовался невысокими значениями селективности по углеводородам C_{5+} – данный показатель

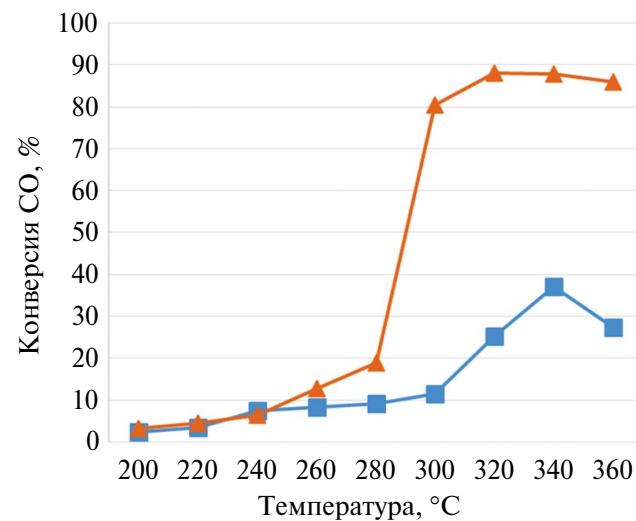


Рис. 2. Зависимость конверсии CO от температуры для катализаторов: ■ – FeCo/SiO₂; ▲ – FeCo/биоуголь.

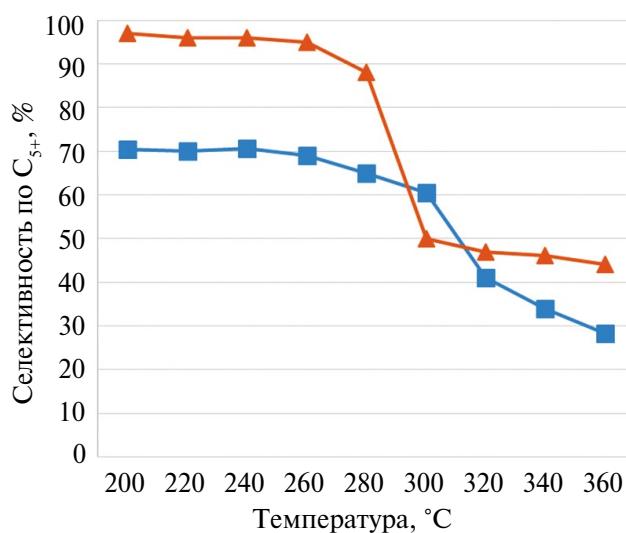


Рис. 3. Зависимость селективности C_{5+} от температуры для катализаторов: ■ — FeCo/SiO₂; ▲ — FeCo/биоуголь.

составлял около 70% и резко снижался до 42% при достижении температуры 320°C (рис. 3). Для катализаторов на основе биоугля селективность по углеводородам C_{5+} в области низких температур была значительно выше и составляла более 90%.

Природа носителя в составе биметаллического железокобальтового катализатора оказывала существенное влияние на состав получаемых углеводородов C_{5+} (табл. 2). В присутствии образца на основе биоугля был получен более легкий продукт — по сравнению с образцом на силикагеле, доля углеводородов C_{19+} снижалась от 20 до 13 мас.%, содержание углеводородов C_5-C_{10} , напротив, возрастало от 40 до 45 мас.%, фактор роста углеводородной цепи α , определяемый по распределению Андерсона—Шульца—Флори, снижался от 0,84 до 0,80. Существенным изменениям подвергался также групповой состав полученных углеводородов — для образца на основе биоугля, по сравнению с аналогом на силикагеле,

наблюдали значительное повышение доли *n*-алканов — от 30 до 48% — за счет снижения содержания изоалканов и алkenов — от 53 до 40 и от 16 до 12 мас.% соответственно.

Для определения причин наблюдаемых закономерностей было проведено исследование катализаторов различными физико-химическими методами.

Исследование катализаторов методом РФА показало существенное различие в фазовом составе образцов на основе силикагеля и биоугля (рис. 4, 5).

Для свежеприготовленного катализатора, полученного на основе силикагеля, наблюдали присутствие фаз оксида кобальта в промежуточной степени окисления CoCo_2O_4 и оксида железа Fe_3O_4 (рис. 4). Для образца после активации отмечено присутствие в небольшом количестве железокобальтового сплава. После каталитических испытаний наблюдаются фазы карбидов железа (Fe_2C) и кобальта (Co_2C).

Генезис активной фазы образца на основе биоугля существенно отличается от аналога на оксидном носителе. Для активированного образца единственной выявленной фазой является железокобальтовый сплав (рис. 4). В процессе синтеза металлы из состава сплава переходят в оксиды и карбиды, активные в процессе гидрирования CO в углеводороды. Формирование активной фазы из железокобальтового сплава, согласно данным [12], способствует синергии кобальтовой и железной активных фаз, что согласуется с данными каталитических испытаний — образец на основе биоугля существенно превосходит по активности аналог на основе оксида кремния.

С помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) были изучены морфология поверхности и микроструктура образцов катализаторов (рис. 6).

Таблица 2. Состав углеводородов C_{5+} , полученных в присутствии образцов катализаторов FeCo/SiO₂ и FeCo/биоуголь при температуре 300°C

Наименование катализатора	Групповой состав, мас.%			Фракционный состав, мас.%			α
	<i>n</i> -алканы	изо-алканы	алкены	C_5-C_{10}	$C_{11}-C_{18}$	C_{19+}	
5Fe—5Co/SiO ₂	30	53	16	40	40	20	0,84
5Fe—5Co/биоуголь	48	40	12	45	42	13	0,80

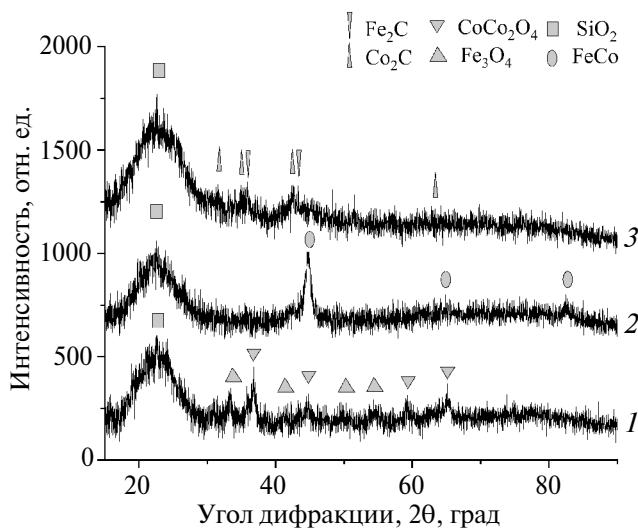


Рис. 4. Дифрактограмма образцов FeCo/SiO_2 : 1 — свежеприготовленный; 2 — активированный; 3 — отработанный.

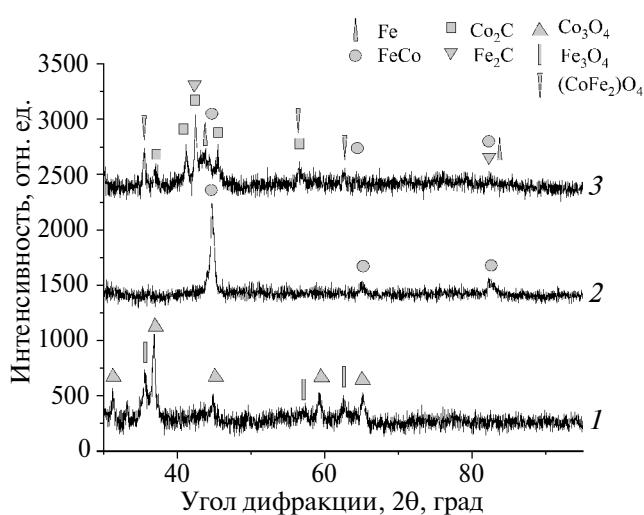


Рис. 5. Дифрактограмма образцов катализатора FeCo /биоуголь: 1 — свежеприготовленный; 2 — активированный; 3 — отработанный.

Данные, полученные с помощью СЭМ, согласуются с результатами исследования структурных свойств методом БЭТ (рис. 6 и табл. 3). Образец на основе силикагеля на всех стадиях — свежеприготовленный, активированный и отработанный, характеризуется близкими значениями удельной поверхности и объема пор, катализатор на основе биоугля, напротив, претерпевает существенные изменения (табл. 3). Для активированного образца на основе биоугля наблюдается снижение удельной поверхности

и объема пор на порядок, что объясняется образованием сплава железо–кобальт. Некоторое снижение указанных показателей наблюдали и для образца на силикагеле, но оно было гораздо менее существенным, что согласуется с данными РФА — если для образца на биоугле после активации фаза железокобальтового сплава является преобладающей, для аналога на основе силикагеля она присутствует в незначительном количестве. Данное различие обусловлено принципиальным отличием в характере взаимодействия металлов/носителя:

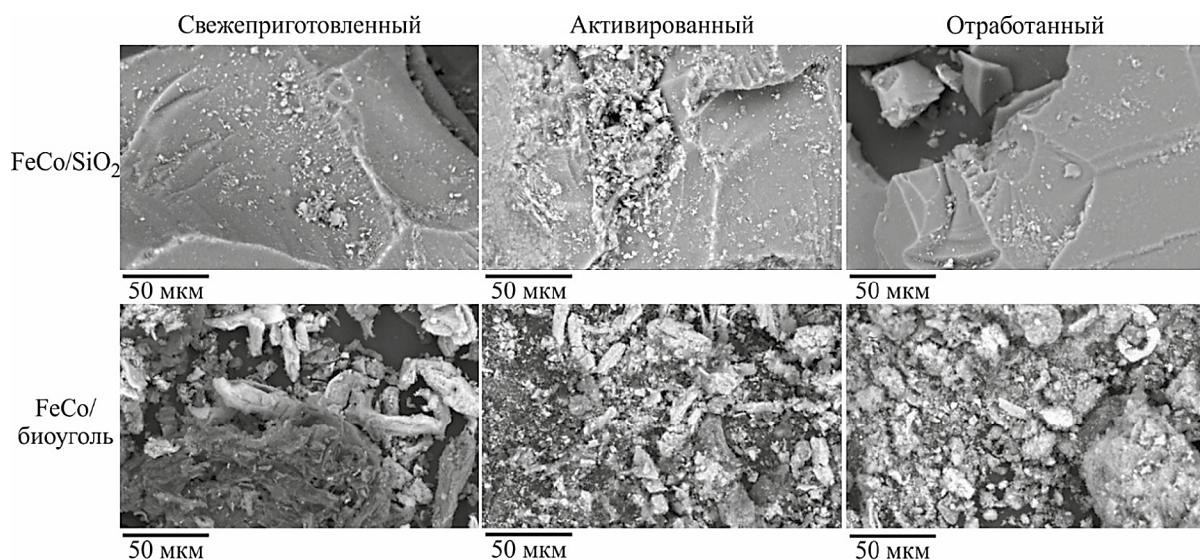


Рис. 6. Микрофотографии образцов катализаторов FeCo/SiO_2 и FeCo /биоуголь.

Таблица 3. Структурные свойства образцов катализаторов FeCo/SiO₂ и FeCo/биоуголь

Наименование образца		Удельная поверхность, м ² /г	Объем пор, см ³ /г	Диаметр, нм
FeCo/SiO ₂	Свежеприготовленный	297,7	0,81	10,9
	Активированный	231,7	0,65	11,1
	Отработанный	252,9	0,65	10,4
FeCo/биоуголь	Свежеприготовленный	216,2	0,53	9,9
	Активированный	27,2	0,06	9,1
	Отработанный	117,8	0,31	10,6

в случае оксидного носителя сильное взаимодействие металл/носитель препятствует образованию сплава, в случае углеродного носителя взаимодействие металл/носитель протекает по области повышенной электронной плотности, генерируемой полисопряженными связями, что обеспечивает сохранение подвижности атомов металла и благоприятствует образованию железокобальтового сплава при активации.

Для отработанных образцов, по сравнению с активированными, в обоих случаях наблюдается увеличение удельной поверхности, что связано с переходом железокобальтового сплава в катализически активные карбидные и оксидные фазы.

Исследование образцов методом ИК-спектроскопии показало принципиальное различие в спектрах образца на основе силикагеля и аналога на основе биоугля (рис. 7, 8).

Две полосы в области 1000–1100 и <600–900 см⁻¹ свидетельствуют о валентных колебаниях в области связи Si—O, уменьшение интенсивности полосы 1000–1100 см⁻¹ может свидетельствовать о науглероживании поверхности. Широкая полоса около 3400 см⁻¹ может указывать на наличие гидроксильных групп (O—H), что характерно для воды или спиртов.

В области 1500–2000 см⁻¹ обычно наблюдаются полосы, связанные с двойными связями, такими как C=O (карбонильные группы) и C=C (арomaticеские кольца). Полоса около 1700 см⁻¹ указывает на наличие карбонильных групп.

В спектре свежеприготовленного и активированного образцов наблюдаются полосы, соответствующие деформационным (400–600 см⁻¹)

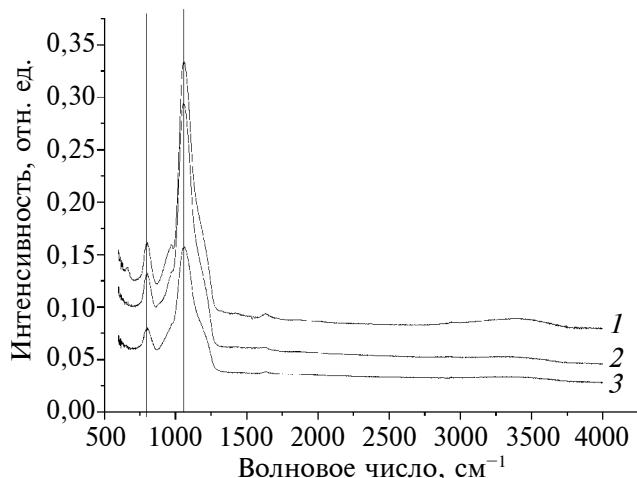


Рис. 7. ИК-спектры образцов катализатора FeCo/SiO₂: 1 — свежеприготовленный; 2 — активированный; 3 — отработанный.

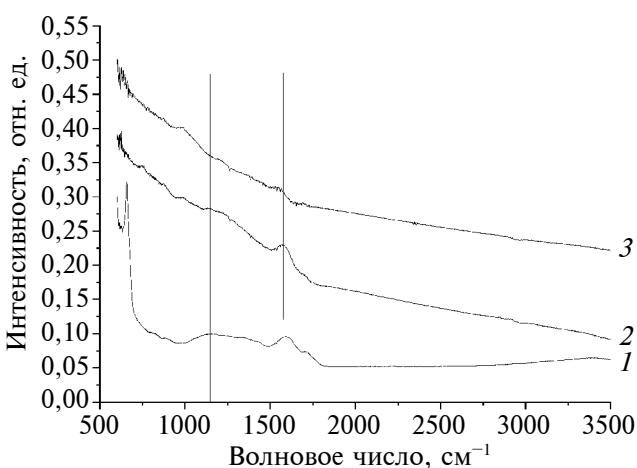


Рис. 8. ИК-спектр образцов катализатора FeCo/биоуголь: 1 — свежеприготовленный; 2 — активированный; 3 — отработанный.

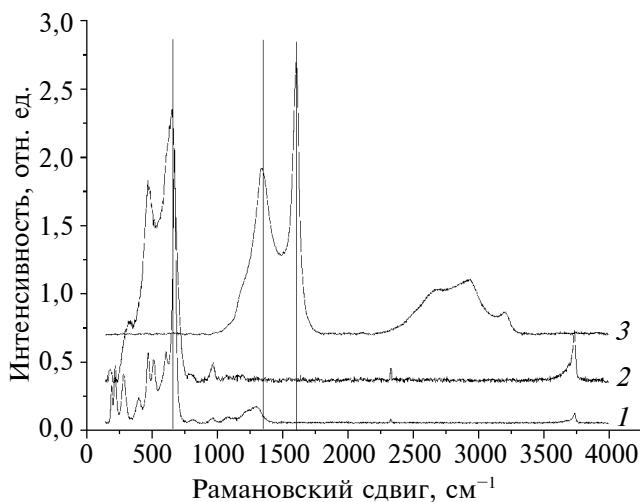


Рис. 9. КР-спектры образцов катализатора FeCo/SiO₂:
1 — свежеприготовленный; 2 — активированный;
3 — отработанный.

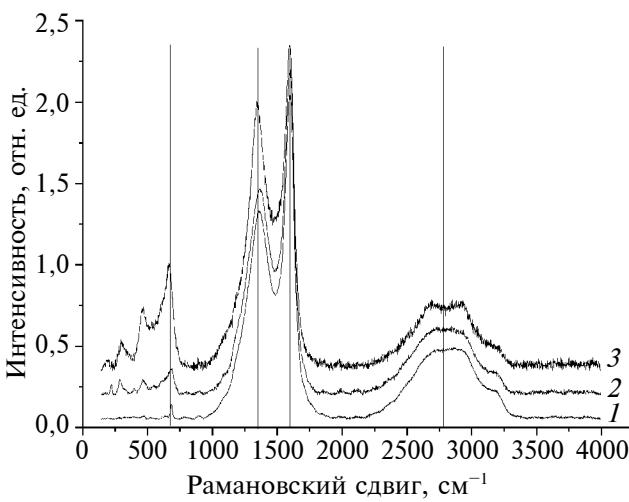


Рис. 10. КР-спектры катализатора FeCo/биоуголь:
1 — свежеприготовленный; 2 — активированный;
3 — отработанный.

и валентным (700–1200 см⁻¹) колебаниям оксида кремния (рис. 9). После активации водородом происходит уменьшение интенсивности полос оксидов. В спектре отработанного образца появляются новые полосы, связанные с образованием углеродных структур (например, графита или аморфного углерода): G-полоса около 1605 см⁻¹ и D-полоса около 1350 см⁻¹, что указывает на коксование катализатора.

В спектре (рис. 10) наблюдаются полосы, соответствующие колебаниям связей в углеродных структурах, таких как графитоподобные (G-полоса около 1580 см⁻¹) и дефектные (D-полоса около 1350 см⁻¹) структуры. В процессе активации наблюдаются изменения в спектре, связанные с увеличением степени графитизации, что приводит к увеличению G-полосы. Появляются новые полосы, связанные с образованием функциональных групп на поверхности биоугля, таких как гидроксильные (OH⁻) или карбонильные (C=O) группы. В спектре отработанного катализатора появляются новые полосы, связанные с образованием углеродных отложений (например, аморфного углерода), что указывает на коксование, а также образование карбидов.

Исследование железокобальтовых образцов катализатора на основе оксида кремния и биоугля физико-химическими методами показало, что природа носителя оказывает определяющее влияние на формирование активной фазы. На оксидном носителе формируется фаза оксида

кобальта, имеющая шпинелеподобную структуру. Железо окристаллизованных фаз не образует. При активации такого катализатора водородом оксиды кобальта частично восстанавливаются, на воздухе при разгрузке реактора металлическая фаза окисляется и не обнаруживается в отработанном образце. Таким образом, реакция гидрирования CO водяным паром протекает преимущественно на частично восстановленном кобальте, что, согласно представлениям об активных центрах катализатора синтеза Фишера–Тропша, способствует протеканию не только целевой реакции получения углеводородов, но и побочной реакции метанообразования. При повышении рабочей температуры до 300°C, вероятно, начинает протекать также высокотемпературный синтез Фишера–Тропша, катализируемый железом.

Состав активной фазы, формирующейся на катализаторах на основе биоугля, является принципиально иным. Отсутствие оксидной фазы носителя создает принципиально иные условия формирования активной фазы; кобальт и железо не формируют массивных оксидов и в процессе активации образуют железокобальтовый сплав. На начальной стадии процесса гидрирования CO водяным паром происходит формирование карбидов железа и кобальта, которые являются активными в образовании углеводородов C₅₊, что способствует повышению активности катализатора и достижению высокой степени превращения при более низких рабочих температурах.

Однако повышение конверсии CO до 80% и более сопровождается снижением селективности процесса, преимущественно за счет увеличения образования CO₂.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что биметаллический железо-кобальтовый катализатор на основе биоугля проявляет в синтезе Кельбеля–Энгельгардта более высокую активность и селективность, чем образец с тем же количеством металлов на основе оксидного носителя, что объясняется особенностями формирования активной фазы.

В области конверсий CO до 40% селективность изученных катализаторов по углеводородам C₅₊ является высокой (более 80%), однако при росте конверсии CO до 80% и более селективность катализаторов снижается до 40–50%, но для образца на основе биоугля остается более высокой, чем для аналога на основе силикагеля.

Исходя из полученных данных, применение катализаторов на основе биоугля является перспективным в синтезе Кельбеля–Энгельгардта, но процесс и катализаторы для его осуществления требуют дальнейшего систематического изучения.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИНХС РАН.

БЛАГОДАРНОСТИ

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

Морозова Янина Владиславовна, к.х.н., с.н.с., ORCID: <https://orcid.org/0009-0006-0816-9910>

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

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

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kölbel H., Engelhardt F. Kohlenwasserstoffe aus Kohlenoxyd und Wasser // Angew. Chemie. 1952. V. 64, № 2. P. 54–58.
<https://doi.org/10.1002/ange.19520640205>
2. Qin X., Xu M., Guan J., Feng L., Xu Y., Zheng, L., Zheng L., Xie J., Yu Zh., Zhang R., Li X., Liu X., Liu J., Zheng J., Ma D. Direct conversion of CO and H₂O to hydrocarbons at atmospheric pressure using a TiO₂–xNi photothermal catalyst // Nat. Energy. 2024. V. 9. P. 154–162.
<https://doi.org/10.1038/s41560-023-01418-1>
3. Chaffee A.L., Loeh H.J. Aromatic hydrocarbons from the Kölbel–Engelhardt reaction // Appl. Catal., 1985. V. 19, № 2. P. 419–422.
[https://doi.org/10.1016/S0166-9834\(00\)81763-7](https://doi.org/10.1016/S0166-9834(00)81763-7)
4. Смольянинов С.И., Миронов В.М. О механизме синтеза из окиси углерода и водяного пара // Известия Томского ордена Трудового Красного Знамени политехнического института им. С.М. Кирова. 1965. Т. 136. С. 58–60.
5. Nefedov B.K., Eidus Y.T. The development of catalytic syntheses of organic compounds from carbon monoxide and hydrogen // Russ. Chem. Rev. 1965. V. 34, № 4. P. 272–284.
<https://doi.org/10.1070/RC1965v034n04ABEH001431>
6. Miyata Y., Akimoto M., Ooba N., Echigoya E. Kinetic and Mechanistic Studies on the Kölbel–Engelhardt Reaction over an Iron Oxide Catalyst // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1984. V. 57, № 3. P. 667–672.
<https://doi.org/10.1246/bcsj.57.667>
7. Смольянинов С.И., Кравцов А.В., Гончаров И.В., Пономарева Л.Л. О составе жидкого продукта синтеза из окиси углерода и водяного пара на железомедном катализаторе// Известия Томского ордена Трудового Красного Знамени политехнического института им. С.М. Кирова. 1976. Т. 253. С. 80–81.

8. Larkins F.P., Khan A.Z. Investigation of Kölbel–Engelhardt Synthesis over Iron-Based Catalysts // Appl. Catal. 1989. V. 47, № 2. P. 209–227.
[https://doi.org/10.1016/S0166-9834\(00\)83229-7](https://doi.org/10.1016/S0166-9834(00)83229-7)
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. ID 105036.
<https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2020.105036>
10. Kumar M., Xiong X., Sun Y., Yu I.K.M., Tsang D.C.W., 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, № 10. ID 1900149.
<https://doi.org/10.1002/adsu.201900149>
11. Kuz'min A.E., Pichugina D.A., Kulikova M.V., Dement'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. Catal. 2019. V. 380. P. 32–42.
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2019.09.033>
12. 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. Chemisrty. 2023. V. 63, № 4. P. 443–452.
[https://doi.org/10.1134/S0965544123030234\]](https://doi.org/10.1134/S0965544123030234)
13. Vasilev A.A., Ivantsov M.I., Dzidziguri E.L., Efimov M.N., Muratov D.G., Kulikova M.V., Zhilyayeva N.A. Karpacheva G.P. Size effect of the carbon-supported bimetallic Fe-Co nanoparticles on the catalytic activity in the Fischer–Tropsch synthesis // Fuel. 2022. V. 310. ID 122455.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.122455>
14. Svidersky S.A., Morozova Y.V., Ivantsov M.I., Grabchak A.A., Kulikova M.V., Maximov A.L. Study the effect of acid leaching treatment on the catalytic activity of chitosan-based iron catalyst in Fischer–Tropsch synthesis // Petrol. Chemisrty. 2024. V. 64, № 1. P. 109–121.
<https://doi.org/10.1134/S0965544124020130>