

УДК 544.43:544.47

ОДНОСТАДИЙНЫЙ ТАНДЕМНЫЙ СИНТЕЗ ВЫСШИХ АМИНОВ ИЗ CO₂ В МОДИФИЦИРОВАННОМ СИНТЕЗЕ ФИШЕРА–ТРОПША

© 2025 г. О. С. Дементьева^{1,*}, А. В. Борисов^{1,2}, М. Е. Зименс¹, К. И. Дементьев¹,
С. Д. Баженов¹, А. Л. Максимов¹

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

² НИУ Российский государственный университет нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина, Москва, 119991, Россия

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

Поступила в редакцию 09.04.2025

После доработки 20.05.2025

Принята к публикации 21.05.2025

В работе изучена возможность получения аминов из смеси диоксида углерода, водорода и аммиака в сларри-реакторе в присутствии бифункциональных каталитических суспензий 1%Fe–1%Co–0,5%Al₂O₃–0.02%BaO. Показано, что в присутствии предложенных контактов образуются первичные амины с количеством атомов углерода в цепи до C₁₆ при конверсии исходного сырья 52–60% и выходом указанных продуктов, достигающим 2.4 г на 1 м³ исходного синтез-газа. Установлено влияние условий активации катализатора на его активность в тандемном синтезе высших аминов и длину цепи образующихся алифатических аминов: при увеличении времени предобработки водородом от 2 до 4 ч достигаемая степень превращения сырья смещается в область более низкой температуры на 40°C с одновременным значительным увеличением содержания монометиламинов C₁₃–C₁₆ в составе продуктов реакции.

Ключевые слова: переработка диоксида углерода; бифункциональные катализаторы; монометиламины; сларри-системы

DOI: 10.56304/S2414215825010022; EDN: FBSOPU

Первичные алифатические амины с длиной цепи свыше 12 атомов углерода, а также их соли, находят широкое применение в качестве флотационных агентов, противослеживающих и водоотталкивающих агентов, ключевых компонентов для производства ингибиторов коррозии, присадок для масел, бактерицидов или добавок к топливам [1, 2]. Высшие амины производят путем гидрирования нитрилов, в свою очередь получаемых путем аминирования триглицеридов, жирных кислот или их эфиров при температуре 150–450°C в присутствии дегидратирующего катализатора (силикагеля, оксида алюминия или катализаторов на основе железа и т.д.) [3, 4]. Недостатком существующего промышленного способа производства является многостадийность, а также зависимость номенклатуры получаемых аминов от состава исходного жирнокислотного сырья.

В литературе имеются сведения об образовании аминов в синтезе Фишера–Тропша при введении аммиака в состав синтез-газа [5, 6]. Такой способ синтеза аминов представляет большой интерес, т.к. позволяет получать амины в две стадии из любого

традиционного углеродсодержащего сырья (природный газ, уголь, биомасса). Кроме того, за счет возможности сопряжения синтеза Фишера–Тропша с реакцией водяного газа, потенциально возможен синтез аминов из техногенного диоксида углерода, что открывает новые возможности по его утилизации в ценные продукты.

Работы по получению катализаторов синтеза аминов из CO₂ немногочисленны; все они посвящены получению метиламинов. В качестве основного компонента катализатора, активирующего CO₂, чаще всего рассматриваются благородные металлы. В [7] наблюдали образование метиламинов в реакторе автоклавного типа с использованием гидрокарбоната и карбоната аммония в качестве источника аммиака в присутствии платиновых катализаторов на основе оксидов молибдена, титана и циркония, кремния, алюминия и др. В ходе скрининга активности каталитических систем было подтверждено, что присутствие Pt в составе контактов является необходимым для протекания реакции с образованием триметилamina (ТМА). Наибольший выход

указанного продукта (65%) был получен в присутствии системы Pt–MoO₃/TiO₂, тогда как исключение оксида титана из состава катализатора приводило к уменьшению значения данного показателя до 43%, а в присутствии системы Pt/TiO₂ выход ТМА составил всего 9%.

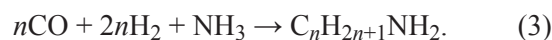
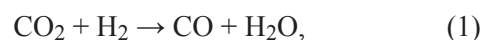
В [8] изучена активность палладиевых систем на основе оксида алюминия в реакции получения аминов из смесей диоксида углерода, водорода и аммиака. В относительно мягких условиях реакции (240°C, 6 бар) наблюдали образование метиламина с относительной селективностью 80–88%, что значительно превышает равновесное распределение (45%), рассчитанное термодинамически. Общая эффективность изученных в работе систем, однако, крайне мала: представленные авторами данные позволяют приблизительно оценить степень превращения CO₂ на уровне 1–2%, при этом в качестве побочных продуктов наблюдали образование метана и оксида углерода.

Сообщается [9] о синтезе ТМА с выходом 53% из аммиака, диоксида углерода и водорода с использованием гомогенного рутениевого катализатора в достаточно мягких условиях (120–180°C) при давлении 80 бар. Авторы предполагают два возможных пути протекания реакции: метилирование аммиака реализуется либо через образование промежуточных формамидных интермедиатов, гидрирование которых к получению аминов, либо через первичное превращение CO₂ и H₂ в метанол с последующей реализацией механизма аминирования спиртов.

Среди благородных металлов в качестве активного компонента катализаторов синтеза аммиака из CO₂ наибольший интерес исследователей вызывает медь. Изучение активности медных катализаторов на основе оксида алюминия в процессе получения метиламинов проведено в работе [10]. В диапазоне температур 200–290°C скорость образования монометиламина (ММА) преобладала над скоростью образования монооксида углерода, производительность медьсодержащих систем по целевому продукту примерно на 40% превышала значение данного показателя, зарегистрированного для Pd-катализаторов в [8], а полученное распределение монометиламин : диметиламин : триметиламин в целевых продуктах реакции составило 1 : 0.23 : 0.07 [10]. Для медьсодержащих систем также показано [11], что наибольший выход метиламина (0.72 мол.%) наблюдается при использовании Cr₂O₃ и кислотных оксидов (ZrO₂, Al₂O₃) в качестве носителя, в то время как нейтральные носители и носители основного типа (ZnO, MgO) обладают наименьшей активностью. Гидроталькитоподобные структуры состава Cu–Mg–Al также проявляют активность в синтезе

метиламинов [12]: преимущественным продуктом в диапазоне температур 200–300°C был метиламин, выход которого достигал 0.8 моль.% при 300°C, выходы диметил- и триметиламина составили при этом 0.115 и 0.026 мол.% соответственно. Работы, посвященные разработке катализаторов синтеза высших аминов из CO₂, насколько известно авторам, в литературе отсутствуют.

По всей видимости, для синтеза жирных аминов из CO₂ критичным является обеспечение tandemного протекания двух реакций — образования монооксида углерода по обратной реакции водяного газа и его восстановительной олигомеризации с аминированием. В общем случае химизм процесса представлен уравнениями (1) – (3).



Катализатор синтеза в рамках данной концепции должен содержать активные центры: а) катализирующие реакцию водяного газа, б) активирующие молекулу аммиака, и в) обеспечивающие достаточную скорость роста углеродной цепи. Ранее в работах авторов [13–15] было показано, что нанодисперсные катализаторы синтеза Фишера–Тропша на основе кобальта позволяют получать углеводороды с длиной цепи 5–35 атомов углерода с общим выходом продуктов C₅₊ 50 г/м³ синтез-газа и производительностью каталитической системы 270–290 г/(кгCo·ч), а катализаторы на основе магнетита обладают высокой активностью в реакции водяного газа даже при низкой температуре.

Таким образом, в настоящей работе исследована принципиальная возможность одностадийного получения первичных высших аминов из диоксида углерода на бифункциональных кобальт-железных катализаторах в сларри-реакторе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве каталитических систем для осуществления реакции применяли каталитические Fe–Co-суспензии, модифицированные добавками BaO и Al₂O₃. Состав добавок был выбран исходя из их промотирующей активности в отношении железных катализаторов синтеза аммиака. Образцы получали путем капельного термолиза водных растворов солей прекурсоров в дисперсионной среде (смеси тяжелых парафинов фракции C₁₉–C₃₂) при температуре 280°C в токе инертного газа (Ar) по методике, описанной в [14]. Полученные катализаторы

содержали (в расчете на мас.%) 1Fe–1Co–0.5Al₂O₃–0.02BaO. Перед синтезом образцы катализатора восстанавливали водородом в реакторе при 360°C под давлением 2 МПа в течение 2–4 ч.

Размер частиц синтезированных образцов определяли методом динамического светорассеяния на приборе Malvern Zetasizer Nano ZS (производитель — Malvern Instruments Ltd., Великобритания). Пробоподготовку осуществляли растворением 0,01 г образца суспензии в 10 мл *n*-гексана с добавлением 5 мас.% ПАВ (натрия диоктилсульфосукцината).

Фазовый состав образцов исследовали методом рентгеновской дифракции на дифрактометре Rigaku Rotaflex D/Max-RC (производитель — Rigaku, Япония) с вращающимся медным анодом и вторичным графитовым монохроматором (длина волны CuK α -излучения 0.1542 нм) в геометрии Брэгга–Брентано в режиме непрерывного θ – 2θ сканирования в угловом диапазоне $2\theta = 10$ – 90° , скорость сканирования $2^\circ/\text{мин}$, шаг сканирования — $0,04^\circ$. Обработка экспериментальных дифрактограмм велась в программе MDI Jade 6.5, фазовый состав был идентифицирован с использованием базы дифракционных данных ICDD PDF-2.

Исследование поверхности образцов катализаторов проводилось методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии на рентгеновском фотоэлектронном спектрометре (Prevac, Rogow, Польша). В качестве источника ионизирующего излучения использовалась рентгеновская трубка с излучением AlK α (1486.6 эВ). Перед загрузкой в спектрометр образцы измельчали в агатовой ступке и наносили на проводящую углеродную ленту. Для нейтрализации заряда образца во время экспериментов использовалась система электронно-ионной компенсации заряда. Все пики калибровались по пику C1s при 284.8 эВ. Тип фона определялся по Ширли, и при деконволюции предполагалось, что общий пик представляет собой сумму гауссовых кривых.

Температурно-программируемое восстановление образцов катализаторов проводили в кварцевом реакторе, диаметр которого составлял 4 мм. В качестве газа носителя использовали смесь H₂/Ar с содержанием водорода 5 об.%; скорость потока сохранялась постоянной и составляла 50 мл/мин, подъем температуры осуществлялся со скоростью $7.5^\circ\text{C}/\text{мин}$ в диапазоне от 50 до 870°C . Изменение концентрации газов в выходящем газовом потоке анализировалось с использованием хроматографа «Кристаллюкс-4000М» и детектора по теплопроводности.

Температурно-программируемая десорбция диоксида углерода проводилась на той же установке.

Предварительно образец суспензии импульсно насыщали диоксидом углерода при 100°C с последующей отдувкой в токе аргона при 115°C в течение 1 ч. После этого образец нагревали со скоростью $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ до 360°C и выдерживали в течение 60 мин при указанной температуре с регистрацией спектра десорбции CO₂. Предельная температура десорбции CO₂ была определена максимальной температурой эксплуатации суспензий, при которых они находятся в жидком состоянии в условиях каталитических испытаний. В качестве газа насыщения использовалась смесь CO₂/Ar с 5%-ным содержанием CO₂ (по объему), в качестве газа-десорбера — чистый аргон.

Лабораторная установка синтеза высших аминов (рис. 1) включает в себя систему для подачи аммиака в реактор, состоящую из емкости со сжиженным аммиаком и регулятора расхода инертного газа, позволяющего осуществлять барботаж азота через слой сжиженного аммиака для его насыщения газообразным NH₃; узел подачи смеси диоксида углерода и водорода; обогреваемый электрической печью сларри-реактор (Р) и два последовательно соединенных холодильника-сепаратора, один из которых охлаждается водой. Установка оборудована датчиками давления, регуляторами температуры и регулятором давления «до себя», перед которым находится адсорбер с катионнообменной смолой КУ-2-8 для поглощения непрореагировавшего аммиака с целью предотвращения образования карбоната аммония.

Газообразное исходное сырье (активирующий агент или реакционная смесь) со скоростью 10 л/ч подается из баллона на регулятор давления РД1, фильтр (Ф) и высокоточный регулятор расхода газа (РРГ1) непосредственно в реактор с суспендированным катализатором, где проходит через слой катализатора. По параллельной линии через РРГ2 подается азот со скоростью 1.5 л/ч, что обеспечивает его насыщение аммиаком в емкости Е до целевого соотношения. Полученная аммиаксодержащая смесь также поступает в реактор. Из реактора продукты поступают в два последовательно соединенных холодильника-сепаратора (С-1,2), в которых происходит разделение жидкой и газообразной фаз. Холодильники оборудованы вентилями для отбора жидких продуктов синтеза на анализ. Газообразная фаза поступает в адсорбер и затем на регулятор давления «до себя» (РД3), где происходит сброс давления до атмосферного.

Синтез углеводородов и высших аминов осуществляли при температуре 280°C и давлении 2 МПа. Состав исходного сырья: CO₂ : H₂ : N₂ : NH₄ = 1.9 : 5.8 : 1.2 : 1, объемная скорость подачи сырья: 128 ч^{–1}.

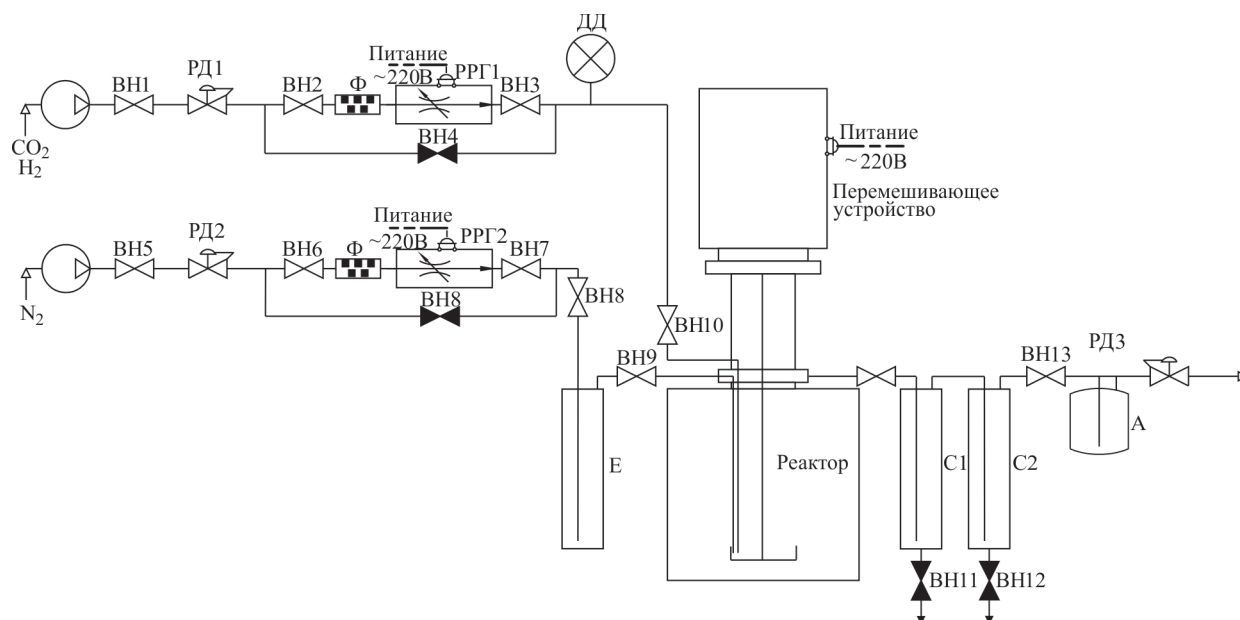


Рис. 1. Схема установки для конверсии смеси диоксида углерода, водорода и аммиака в углеводороды и алкил-амины.

Изучение состава смеси продуктов проводили на газохромато-масс-спектрометре Thermo Focus DSQ II, производитель «Thermo Fisher Scientific», США (капиллярная колонка Varian VF-5ms, длина 15 м, внутренний диаметр 0.25 мм, толщина фазы 0.25 мкм, газ-носитель — гелий, режим работы: температура инжектора 270°C, начальная температура колонок 40°C, затем нагрев со скоростью 15°C/мин до 300°C, изотермический режим в течение 10 мин; режим работы масс-спектрометра: энергия ионизации 70 эВ, температура источника 230°C, сканирование в диапазоне 10–800 Да со скоростью 2 скан/с, разрешение единичное по всему диапазону масс).

Исходный сырьевой газ и газообразные продукты синтеза анализировали методом газо-адсорбционной хроматографии на хроматографе «Хромос GX-1000» (производитель — ХРОМОС Инжиниринг, Россия). Детектор — катарометр, газ-носитель — гелий. Использовали две хроматографические колонки. Для разделения CO и N₂ применяли колонку, заполненную молекулярными ситами CaA (3 м × 3 мм), в изотермическом режиме 80°C. Для разделения CO₂ и углеводородов C₁–C₄ использовали колонку, заполненную HayeSep R (3 м × 3 мм); режим программируемого повышения температуры, 80–200°C, 8°C/мин. Жидкие углеводороды анализировали на хроматографе «Кристаллюкс-4000М», детектор — пламенно-ионизационный. Скорость подачи газов: азот — 30 мл/мин, водород — 25 мл/мин, воздух — 250 мл/мин. Для анализа использовали капиллярную колонку Agilent DB-5 (30 м × 0,25 мм), температур-

ный режим: 50°C (2 мин) — 50–260°C, 6°C/мин — 260–270°C, 5°C/мин — 270°C, 10 мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Методом рентгенофазового анализа образцов показано, что металлсодержащая фаза образцов содержит оксид железа (магнетит) и сплав железо-кобальт (рис. 2). На дифрактограмме образца, восстановленного в течение 2 ч, также регистрировали рефлексы, характерные для фазы оксида кобальта, что, вероятно, связано с более короткой процедурой предварительной активации образца водородом и, как следствие, меньшей степенью восстановления оксида кобальта до металлического состояния и образованием сплава Fe–Co.

Сформированные суспензии характеризуются бимодальным распределением частиц по размеру: при анализе систем зарегистрированы пики в области 2–3 нм и более крупная фаза, размер частиц которой составлял 290 нм (рис. 3, а, табл. 1). При этом для отработанных катализаторов наблюдали уменьшение размера частиц крупной фазы с одновременным значительным снижением ее содержания в общем распределении — от 72 до 33% для образца, предварительно активированного водородом в течение 2 ч, и до 21% для системы с четырехчасовой предобработкой H₂ (рис. 3, б). По-видимому, окончательное формирование частиц суспензии происходит на стадии ее активации водородом [16].

Как правило, восстановление железосодержащей фазы образцов протекает в два этапа: при тем-

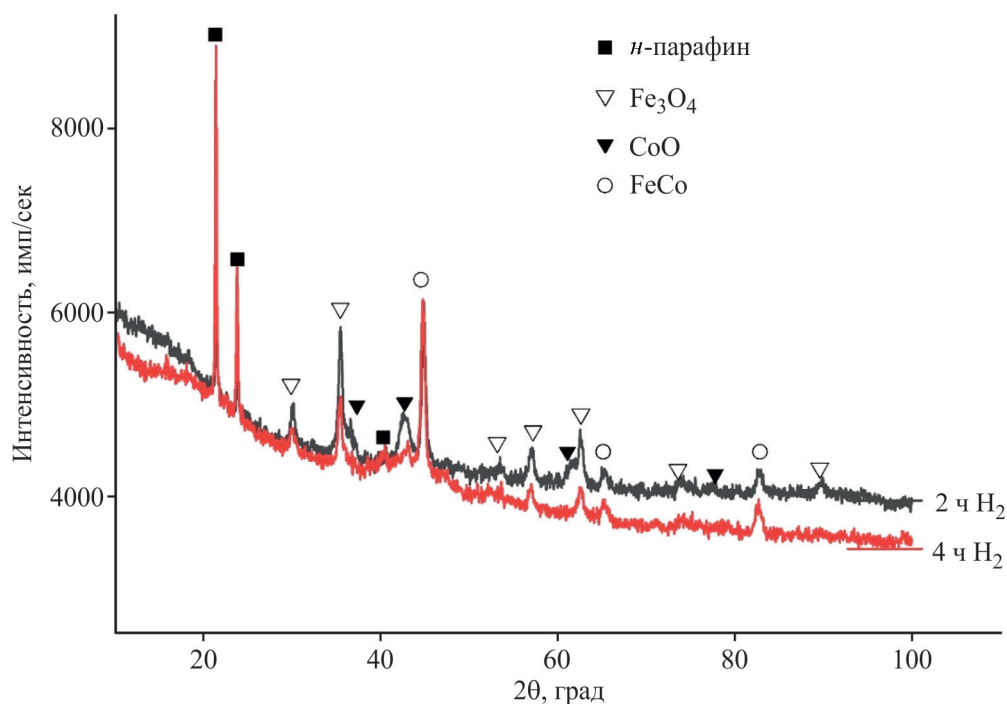


Рис. 2. РФА образцов после осуществления каталитических испытаний в их присутствии.

пературе 350–400°C происходит преобразование Fe₂O₃ в смешанный оксид Fe₃O₄ с последующим восстановлением его до FeO и/или металлического железа при $T \approx 600^\circ\text{C}$ [17, 18]. При этом введение промотирующих добавок может как облегчать восстановление оксида металла, так и ингибировать его [17]. Спектры ТПВ кобальтовых катализаторов также характеризуются двумя основными областями поглощения водорода, соответствующими восстановлению Co₃O₄ до CoO и затем до Co⁰, однако температура этих реакций в значительной степени зависит от типа носителя катализатора и может варьироваться в широком диапазоне — от 200 до 400°C и от 300 до 550°C [19–22]. Введение железа в

состав кобальтового катализатора обычно приводит к снижению температуры восстановления Co₃O₄ до CoO, однако сигнал, характеризующий образование металла в нольвалентном состоянии, смещается в более высокотемпературную область [23, 24].

Для каталитических суспензий состава 1Fe–1Co–0.5Al₂O₃–0.02BaO, изученных в настоящей работе, спектр ТПВ был представлен пиками при температурах 153, 266, 303, 440 и 700°C (рис. 4). Наличие широкого пика в области температур 90–210°C может быть связано с разложением остаточных нитратов (прекурсоров металлов), из растворов которых проводили формирование суспензии при 285°C [19]. Сдвоенный пик с максимумами при 266 и 303°C,

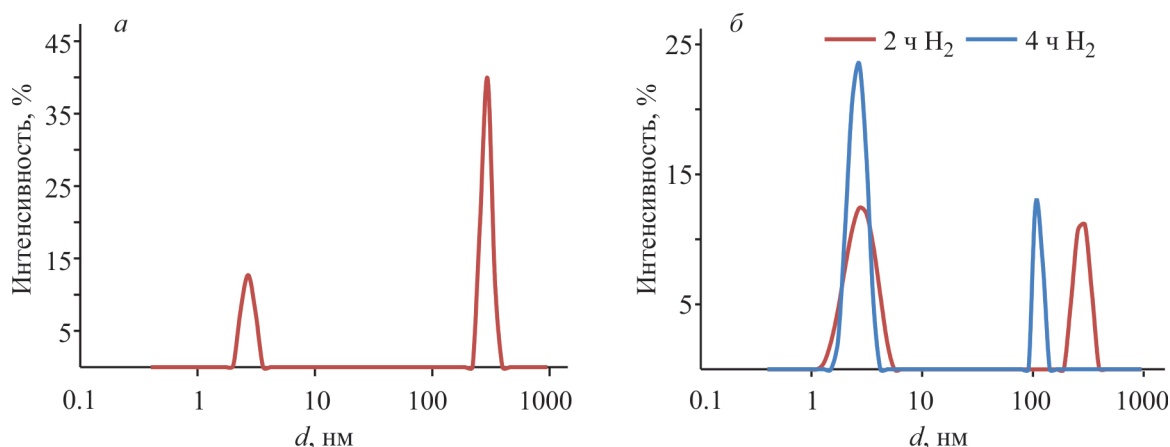


Рис. 3. Размер частиц дисперсной фазы катализатора: а — после синтеза; б — после реакции.

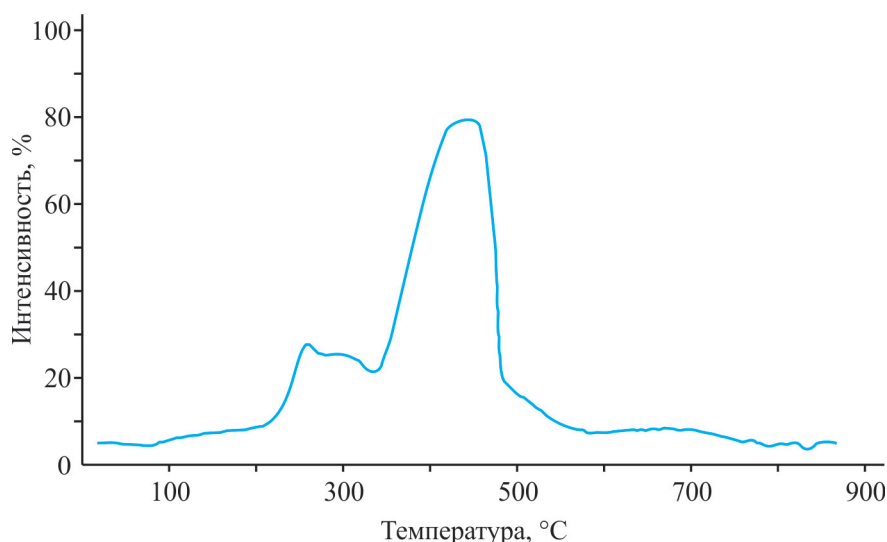
Таблица 1. Размер частиц каталитических суспензий

Тип катализатора	Размер частиц, нм	Интенсивность светорассеяния, %
Свежий	2.7	28
	292	72
Отработанный (2 ч активации H ₂)	2.8	67
	278	33
Отработанный (4 ч активации H ₂)	2.6	79
	112	21

по-видимому, относится к восстановлению Fe₂O₃ и Co₃O₄ до Fe₃O₄ и CoO соответственно. Образование металлического кобальта и железа, а также сплава Fe–Co, наличие которого подтверждается результатами рентгенофазового анализа (рис. 2), протекало при 440°C, тогда как пик малой интенсивности в диапазоне 600–800°C может быть связан с восстановлением кобальтовых шпинелей (алюминатов кобальта), образующихся в результате взаимодействия нитратов кобальта и алюминия на стадии их термического разложения при формировании суспензии [23]. Анализ склонности образцов к восстановлению водородом показал возможность активации образцов суспензий при температуре 360°C с получением активной фазы катализатора — металлов в нольвалентном состоянии, катализирующих образование углеводородов из оксида углерода и водорода, а также оксида железа, в присутствии которого протекает обратная реакция водяного газа с образованием CO из CO₂.

Методом термопрограммированной десорбции диоксида углерода показано, что различная дли-

тельность предварительной активации катализатора водородом оказывает влияние на относительное содержание центров адсорбции различной силы. Так, до 200°C с поверхности катализатора десорбируется слабосвязанный CO₂, диапазон 200–400°C считается областью центров средней силы, на которых осуществляется рост углеводородной цепи, тогда как при температуре выше 500°C десорбируется сильносвязанный диоксид углерода, не участвующий в реакции [18, 20, 23]. Вне зависимости от времени восстановления образца, в спектрах присутствует слабовыраженный пик при температуре около 170°C, характеризующего центры слабой адсорбции, на которых протекает реакция образования метана (рис. 5). Пик десорбции с наибольшей интенсивностью наблюдается при температуре 240°C, причем увеличение времени предобработки катализатора водородом способствует его сдвигу в более высокотемпературную область — от 240 до 270°C. Кроме того, появляется неразрешенный пик с максимумом при 350°C, который, как правило, соответствует активным центрам, отвечающим за

Рис. 4. Спектр ТПВ каталитической суспензии состава 1Fe–1Co–0.5Al₂O₃–0.02BaO.

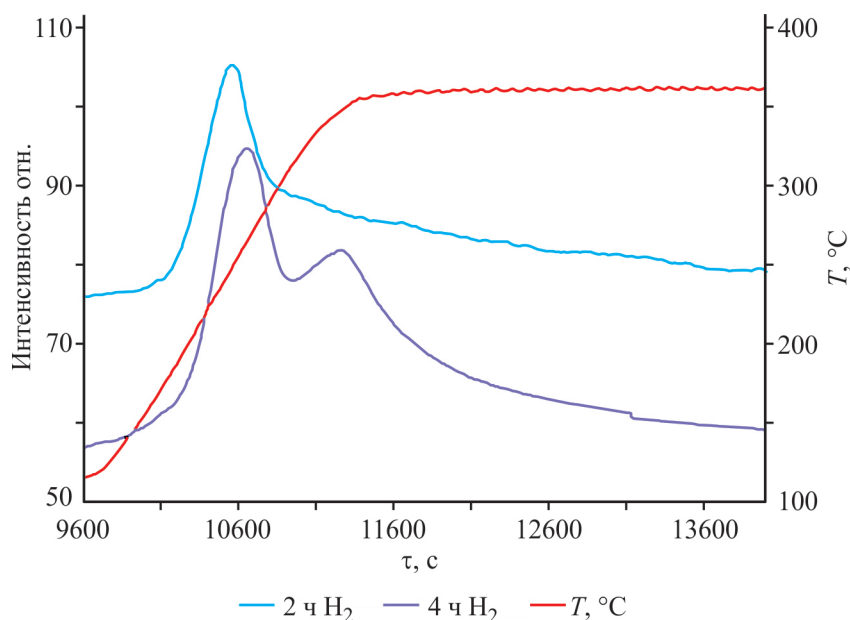


Рис. 5. Спектры ТПД CO₂ каталитических суспензий состава 1Fe–1Co–0.5Al₂O₃–0.02BaO при разной длительности предварительной активации водородом.

рост углеводородной цепи, увеличение активности катализатора и общего выхода жидких углеводородов и их производных [17, 25].

Каталитические тесты активности сформированных систем проводили при различной длительности их предварительной активации водородом (табл. 2). Показано, что повышение степени восстановления образца приводит к сдвигу активности катализатора в область более низких температур. Так, конверсия диоксида углерода порядка 30% для образца, восстановленного в течение 2 ч, достигалась при 280°C, тогда как двукратное увеличение длительности ак-

тивации позволило осуществить процесс с той же степенью превращения сырья уже при 240°C. При этом установлено, что малая степень восстановления оксида кобальта обеспечивает более высокую селективность по CO, которая близка к 50% при температурах 240–260°C. Снижение этого показателя с увеличением температуры осуществления реакции не обеспечивало повышения эффективности конверсии диоксида углерода в жидкие углеводороды, поскольку в значительной степени ускоряется образование метана: при 30–40% конверсии исходного сырья выход метана составлял 10–21 г/м³ против

Таблица 2. Каталитическая активность систем при различной длительности предварительной активации водородом

Длительность активации водородом, ч	T, °C	X _{CO₂} , %	Выход, г/м ³						Селективность, %				
			C ₁	C _{2–C₄}	C ₅₊	NH ₂ C _n	CO	H ₂ O	C ₁	C _{2–C₄}	C ₅₊	NH ₂ C _n	CO
2	240	14.5	0.9	0.5	9.6	0.2	19.5	41.1	3.8	2.3	46.0	1.2	46.8
	260	21.6	2.8	1.7	12.2	0.3	28.9	61.4	8.0	5.2	39.3	1.0	46.4
	280	30.7	10.0	5.5	20.1	0.5	19.0	101.5	19.8	12.2	45.4	1.2	21.4
	300	42.3	20.8	16.0	22.4	0.6	8.4	151.1	29.8	25.5	36.8	0.9	6.9
	320	51.6	32.8	22.0	21.7	0.6	4.2	188.3	38.6	28.7	29.1	0.7	2.8
4	240	30.3	6.9	6.4	25.8	1.3	15.1	110.8	12.9	13.0	55.2	2.7	16.1
	260	40.2	10.8	12.1	36.7	1.8	10.0	151.0	15.2	18.6	55.4	2.7	8.1
	280	49.1	15.7	16.0	43.0	2.1	7.5	183.9	18.1	20.2	54.0	2.7	5.0
	300	54.7	19.8	18.9	49.2	2.4	8.0	202.5	21.0	22.1	49.6	2.4	4.9
	320	59.9	26.2	18.8	49.4	2.4	9.1	213.9	26.0	20.6	46.0	2.3	5.2

7–11 г/м³, зарегистрированных на образце, активированном в течение 4 ч.

Фракционный состав образующихся углеводородов при варьировании времени предварительной активации катализаторов изменялся незначительно: доля бензиновой, дизельной фракции и продуктов C₁₉₊ составляла 64–65, 30 и 5–6% соответственно (табл. 3). Содержание линейных парафинов, полученных в присутствии каталитической суспензии, возрастало при увеличении времени ее восстановления при одновременном снижении количества *изо*-алканов. Относительное содержание аминов в углеводородной фракции жидких продуктов при увеличении времени предварительной обработки каталитических систем водородом возрастало от 2.5 до 4.9%. Интересно отметить, что в составе продуктов C₅₊ отсутствовали непредельные углеводороды, что может быть объяснено как избытком водорода в составе реагирующего газа, так и предполагаемым механизмом образования аминов из α -олефинов [5].

В составе продуктов обнаружены амины нормального строения широкого фракционного состава, вплоть до 1-аминогексадекана, при этом в небольшом количестве фиксировали наличие также 2-аминоалканов. Максимум молекулярно-массового распределения (ММР) аминов приходится на C₁₁; с повышением времени предварительной активации ММР образующихся аминов становится более широким с сохранением положения максимума и соотношения 1- и 2-аминоалканов в продуктах реакции (рис. 6). Интересно отметить, что характер распределения аминов соответствует наблюдаемому для 1- и 2-алкенов при синтезе в отсутствии аммиака в сырьевом газе. Такой результат может свидетельствовать об участии алкенов в реакции синтеза аминов в качестве промежуточных соединений.

На рис. 8 приведены детальные спектры Co2p и Fe2p для катализаторов после синтеза. Для кобальта наблюдаются пики с энергией связи 780.0 эВ (Co 2p_{3/2}) и 795.6 эВ (Co2p_{1/2}), характерные

Таблица 3. Фракционный и групповой состав жидких продуктов реакции, полученных в условиях осуществления реакции при 300°C

Длительность предварительной активации H ₂ , ч	Групповой состав			Фракционный состав			α
	<i>n</i> -парафины	<i>изо</i> -парафины	амины	C ₅ –C ₁₀	C ₁₁ –C ₁₈	C ₁₉₊	
2	78.9	18.6	2.5	65.4	29.5	5.0	0.74
4	82.9	12.2	4.9	63.7	30.6	5.8	0.75

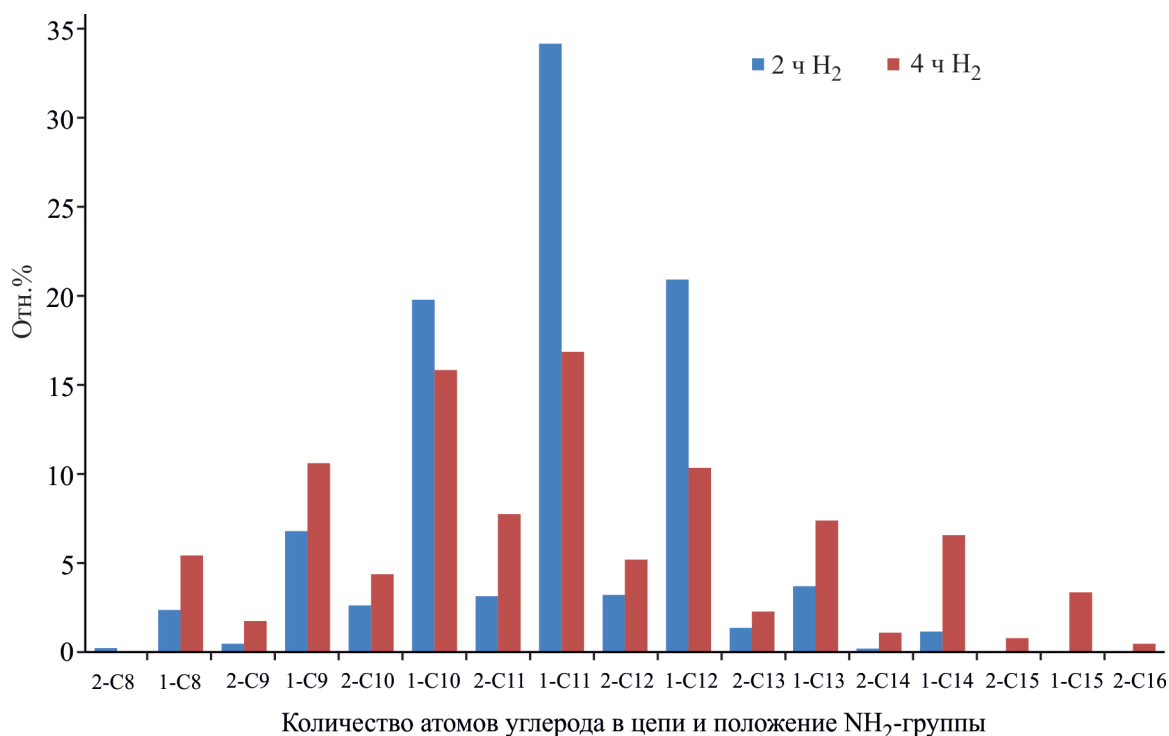


Рис. 6. Относительное содержание аминов с различной длиной углеводородной цепи.

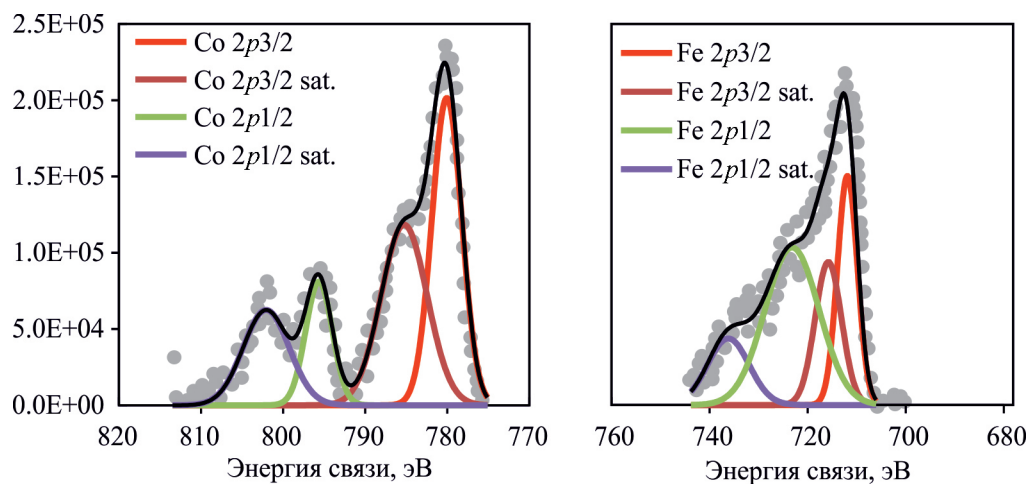


Рис. 7. Детальные спектры Fe2p и Co2p.

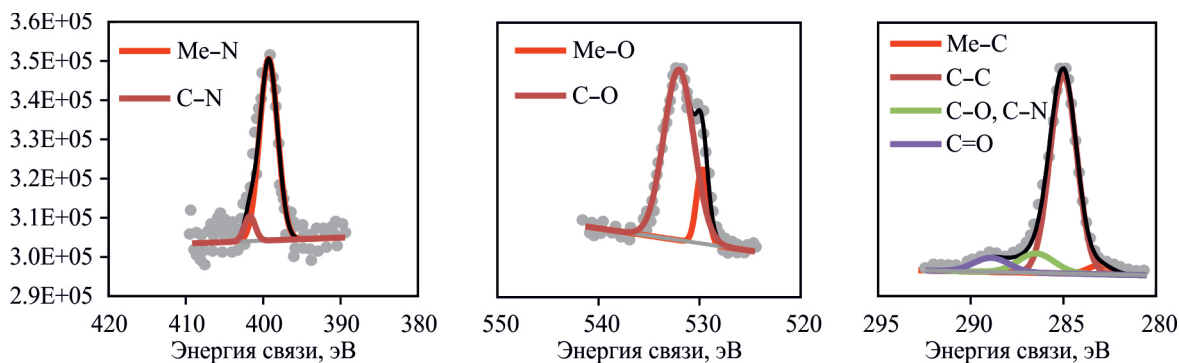


Рис. 8. Детальные спектры N1s, O1s, C1s.

для Co(II) [26, 27]. В спектре Fe2p фиксируются характерные для Fe (III) пики 711.9 эВ (Fe 2p_{3/2}) и 723.2 эВ (Fe 2p_{1/2}) [28]. Металлы присутствуют прежде всего в окисленной форме (наличие пика 529,8 эВ в детальном спектре O1s), вероятно также присутствие железа в карбидной форме, о чем свидетельствует пик с энергией связи 283 эВ в детальном спектре C1s.

На рис. 8 приведены детальны спектры N1s, O1s, C1s. В спектре N1s образцов присутствует основной пик 399,3 эВ, отвечающий, по всей видимости, одинарной связи N–Fe или N–Co [29], либо связи C–N в аминах, амидах или имидах [29–31], аминогруппа при этом также может быть связана с атомом железа. Пик 401.7 в спектре отвечает, вероятно, частично окисленному азоту в составе N–O [29]. Таким образом, участие аммиака в синтезе аминов может происходить через взаимодействие с поверхностным кислородом, связанным с металлом. Наличие большого количества поверхностных кислородсодержащих соединений также подтверждается детальным спектром O1s, в котором присутствует пик 532.1 отвечающий связи C–O.

Полученные в работе данные позволяют сделать предположения о механизме образования аминов в синтезе Фишера–Тропша в присутствии аммиака (рис. 9). Хемосорбция аммиака на поверхности катализатора может происходить на поверхности металлического железа [32] либо на границе раздела фаз Fe⁰–Fe₂O₃ [33]. В обоих случаях происходит диссоциация связи N–H с образованием NH₂-группы, связанной с атомом железа, причем при наличии рядом поверхностного кислорода этот процесс существенно облегчается [33], вероятно, за счет связывания кислородом образующегося водорода с образованием гидроксильной группы. В свою очередь, NH₂-группа может участвовать в терминировании роста углеводородной цепи с образованием аминов, как это происходит при образовании оксигенатов в синтезе Фишера–Тропша.

Другой путь хемосорбции аммиака — взаимодействие с поверхностными гидроксильными группами [34]. Подобные группы на поверхности катализаторов могут образовываться в результате диссоциативной хемосорбции воды, образующейся в синтезе, либо при восстановительной диссоциативной

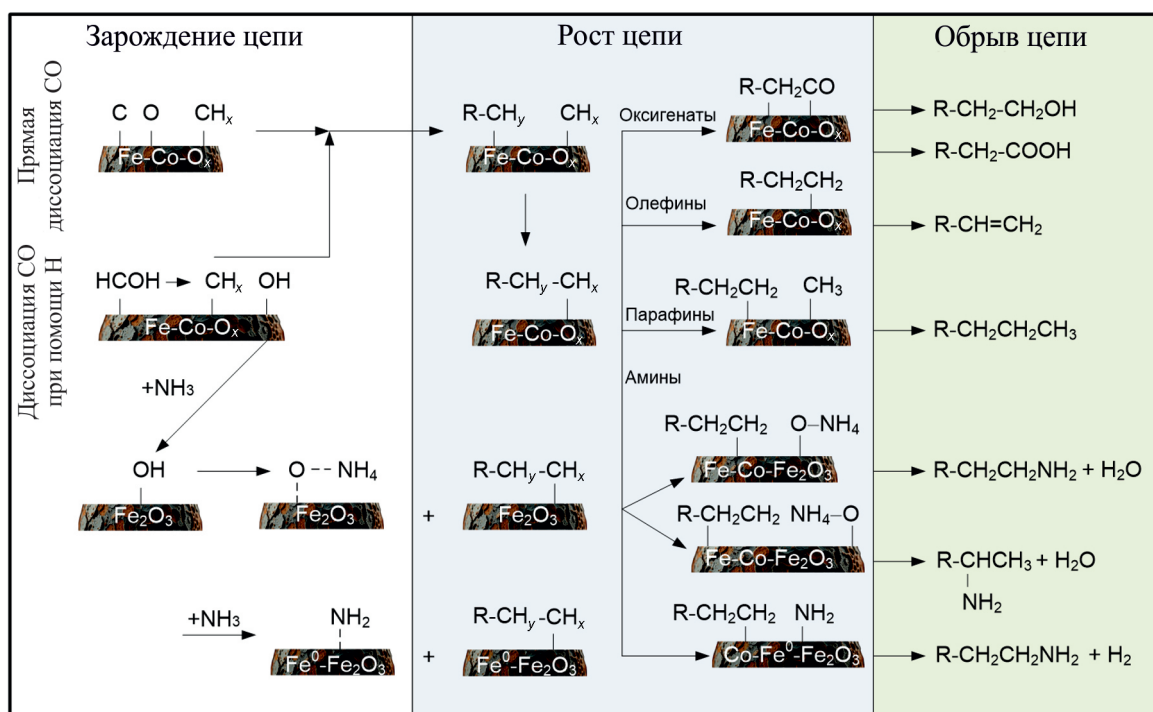


Рис. 9. Предполагаемая схема формирования аминов.

адсорбции монооксида углерода в рамках карбидного механизма. Образующаяся поверхностная O-NH_4 -группа при этом не имеет ионного характера из-за низкой кислотности гидроксильных групп, связанных с железом. O-NH_4 -группа, по всей видимости, также может взаимодействовать с растущей углеродной цепью на соседнем активном центре с образованием амина и молекулы воды.

Образование 2-аминоалканов в синтезе таким образом происходит в результате аминирования реадсорбированных первично образовавшихся 1-алкенов, чем в классическом синтезе Фишера–Тропша объясняется образование 2-алкенов и 2-алканолов.

Для дальнейшего изучения механизма адсорбции аммиака на каталитической поверхности и образования аминов необходимо проведение исследований в присутствии катализаторов, не содержащих в составе активной фазы металлического железа, а также осуществление реакции при соподаче олефинов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе исследования влияния длительности активации каталитических суспензий состава $1\%\text{Fe}-1\%\text{Co}-0.5\%\text{Al}_2\text{O}_3-0.02\%\text{BaO}$ на их активность в синтезе монометиламинов было установлено, что увеличение времени восстановления образцов водородом от 2 до 4 ч приводит к повышению актив-

ности контактов: степень превращения исходного сырья в диапазоне температур $240\text{--}320^\circ\text{C}$ возрастает со сдвигом в более низкотемпературную область с одновременным двукратным увеличением выхода жидких углеводородов в качестве продуктов синтеза от 22 до 49 г/м^3 синтез-газа. Количество образующихся аминов при этом возрастало от 1 до 3%, а максимально достижимая длина углеродной цепи увеличивалась от 14 до 16 атомов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена за счет средств гранта РНФ 24-23-00596.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

А.Л. Максимов является главным редактором журнала «Наногетерогенный катализ», К.И. Дементьев является главным редактором журнала «Petroleum Chemistry», остальные авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Дементьева Оксана Сергеевна, с.н.с., к.х.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6801-0158>
Борисов Антон Витальевич, ст. лаборант
ORCID: <https://orcid.org/0009-0009-5217-5527>

Зименс Марина Евгеньевна, м.н.с.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3589-7199>

Дементьев Константин Игоревич, зав. сект.,
к.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8102-8624>

Баженов Степан Дмитриевич, зав. лаб., к.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2010-5294>

Максимов Антон Львович, д.х.н., акад. РАН

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9297-4950>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Feairheller S.H., Bistline R.G., Bilyk A., Dudley R.L., Kozempel M.F., Haas M.J.* A novel technique for the preparation of secondary fatty amides. III. Alkanolamides, diamides and aralkylamides // *J. Am. Oil Chem. Soc.* 1994. V. 71. N 8. P. 863–866.
<https://doi.org/10.1007/BF02540463>
2. *Kopylov L.I., Shekhter Y.N., Gureev A.A., Bakaleinikov M.B.* Physicochemical and functional properties of mixtures of AKOR-1 inhibitor and alkanolamides // *Chem. Technol. Fuels Oils.* 1980. V. 16. N 1. P. 62–64.
<https://doi.org/10.1007/BF00726591>
3. *Corma A., Iborra S., Velty A.* Chemical routes for the transformation of biomass into chemicals // *Chem. Rev.* 2007. V. 107. N 6. P. 2411–2502.
<https://doi.org/10.1021/cr050989d>
4. *Biswas A., Sharma B.K., Willett J.L., Erhan S.Z., Cheng H.N.* Soybean oil as a renewable feedstock for nitrogen-containing derivatives // *Energy Environ. Sci.* 2008. V. 1. N 6. P. 639–644.
<https://doi.org/10.1039/B809215J>
5. *Rausch A.K., Schubert L., Henkel R., van Steen E., Claeys M., Roessner F.* Enhanced olefin production in Fischer–Tropsch synthesis using ammonia containing synthesis gas feeds // *Catal. Today.* 2016. V. 275. P. 94–99.
<https://doi.org/10.1016/J.CATTOD.2016.02.002>
6. *Sango T., Fischer N., Henkel R., Roessner F., Steen E. Van, Claeys M.* Formation of nitrogen containing compounds from ammonia co-fed to the Fischer–Tropsch synthesis // *Appl. Catal. A: Gen.* 2015. V. 502. P. 150–156.
<https://doi.org/10.1016/J.APCATA.2015.06.006>
7. *Toyao T., Siddiki S.M.A.H., Ishihara K., Kon K., Onodera W., Shimizu K.I.* Heterogeneous platinum catalysts for direct synthesis of trimethylamine by N-methylation of ammonia and its surrogates with CO₂/H₂ // *Chem. Lett.* 2017. V. 46. N 1. P. 68–70.
<https://doi.org/10.1246/CL.160875>
8. *Gredig S.V., Koeppel R.A., Baiker A.* Palladium catalyzed synthesis of methylamines from carbon dioxide, hydrogen and ammonia // *Catal. Letters.* 1997. V. 46. N 1–2. P. 49–55.
<https://doi.org/10.1023/A:1019085511301>
9. *Beydoun K., Thenert K., Streng E.S., Brosinski S., Leitner W., Klankermayer J.* Selective synthesis of trimethylamine by catalytic N-methylation of ammonia and ammonium chloride by utilizing carbon dioxide and molecular hydrogen // *ChemCatChem.* 2016. V. 8. N 1. P. 135–138.
<https://doi.org/10.1002/CCTC.201501116>
10. *Gredig S.V., Koeppel R.A., Baiker A.* Comparative study of synthesis of methylamines from carbon oxides and ammonia over Cu/Al₂O₃ // *Catal. Today.* 1996. V. 29. N 1–4. P. 339–342.
[https://doi.org/10.1016/0920-5861\(95\)00301-0](https://doi.org/10.1016/0920-5861(95)00301-0)
11. *Gredig S.V., Maurer R., Koeppel R.A., Baiker A.* Copper-catalyzed synthesis of methylamines from CO₂, H₂ and NH₃. Influence of support // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 1997. V. 127. N 1–3. P. 133–142.
[https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(97\)00117-9](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(97)00117-9)
12. *Auer S.M., Gredig S.V., Köppel R.A., Baiker A.* Synthesis of methylamines from CO₂, H₂ and NH₃ over Cu–Mg–Al mixed oxides // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 1999. V. 141. N 1–3. P. 193–203.
[https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(98\)00263-5](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(98)00263-5)
13. *Maximov A.L., Kulikova M.V., Dementyeva O.S., Ponomareva A.K.* Cobalt-containing dispersion catalysts for three-phase Fischer–Tropsch synthesis // *Front. Chem.* 2020. V. 8. ID 567848.
<https://doi.org/10.3389/FCHEM.2020.567848>
14. *Kulikova M.V., Dement'eva O.S., Norko S.I.* Effect of promoters of ultrafine catalysts on the formation of carbon dioxide under conditions of Fischer–Tropsch synthesis in a three-phase system // *Petrol. Chemistry.* 2020. V. 60. N 1. P. 75–80.
<https://doi.org/10.1134/S0965544120010090>
15. *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. Chemistry.* 2023. V. 63. N 4. P. 443–452. <https://doi.org/10.1134/S0965544123030234>
16. *Kulikova M.V., Dement'eva O.S., Gorshkova M.Y.* Features of the Fischer–Tropsch synthesis of hydrocarbons in the presence of dispersed iron-containing systems with varying slurry phase particle diameter // *Petrol. Chemistry.* 2018. V. 58. N 10. P. 855–862.
<https://doi.org/10.1134/S0965544118100092>
17. *Wei J., Sun J., Wen Z., Fang C., Ge Q., Xu H.* New insights into the effect of sodium on Fe₃O₄-based nanocatalysts for CO₂ hydrogenation to light olefins // *Catal. Sci. Technol.* 2016. V. 6. N 13. P. 4786–4793.
<https://doi.org/10.1039/C6CY00160B>
18. *Yang Q., Skrypnik A., Matvienko A., Lund H., Holena M., Kondratenko E.V.* Revealing property-performance relationships for efficient CO₂ hydrogenation to higher hydrocarbons over Fe-based catalysts: Statistical analysis of literature data and its experimental validation // *Appl. Catal. B: Environ.* 2021. V. 282. ID 119554.
<https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2020.119554>
19. *Mu S.F., Shang R.J., Chen J.G., Zhang J.L.* Pretreating Co/SiO₂ to generate highly active Fischer–Tropsch synthesis catalyst with low CH₄ selectivity // *J. Fuel Chem. Technol.* 2021. V. 49. N 11. P. 1592–1597.
[https://doi.org/10.1016/S1872-5813\(21\)60163-9](https://doi.org/10.1016/S1872-5813(21)60163-9)

20. *Khangale P.R., Meijboom R., Jalama K.* CO₂ hydrogenation to liquid hydrocarbons via modified Fischer–Tropsch over alumina-supported cobalt catalysts: Effect of operating temperature, pressure and potassium loading // *J. CO₂ Util.* 2020. V. 41. ID 101268. <https://doi.org/10.1016/J.JCOU.2020.101268>.
21. *Mehrbod M., Martinelli M., Martino A.G., Cronauer D.C., Jeremy Kropf A., Marshall C.L., Jacobs G.* Fischer–Tropsch synthesis: Direct cobalt nitrate reduction of promoted Co/TiO₂ catalysts // *Fuel*. 2019. V. 245. P. 488–504. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2019.02.083>
22. *Xu R., Hou C., Xia G., Sun X., Li M., Nie H., Li D.* Effects of Ag promotion for Co/Al₂O₃ catalyst in Fischer–Tropsch synthesis // *Catal. Today*. 2020. V. 342. P. 111–114. <https://doi.org/10.1016/J.CATTOD.2019.04.004>
23. *Le Phuong D.H., Alsaiani M., Pham C.Q., Hieu N.H., Pham T.P.T., Rajamohan N., Pham D.D., Vo D.V.N., Trinh T.H., Setiabudi H.D., Nguyen D.L.T., Nguyen T.M.* Carbon dioxide reforming of methane over modified iron-cobalt alumina catalyst: Role of promoter // *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 2024. V. 155. ID 105253. <https://doi.org/10.1016/J.JTICE.2023.105253>
24. *Pereira A.L.C., dos Santos N.A., Ferreira M.L.O., Albornoz A., Rangel M.D.C.* Effect of cobalt on the activity of iron-based catalysts in water gas shift reaction // *Stud. Surf. Sci. Catal.* 2007. V. 167. P. 225–230. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(07\)80136-4](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(07)80136-4)
25. *Liu Y., Pan X.A., Qiu Z., Sun L., Zhang P., He R., Han Z., Chen J., Liu S., Wei H., Xu X., Qin S.* Mechanochemical synthesis of Na promoted Fe–Cu catalyst for CO₂ hydrogenation to multicarbon hydrocarbons // *Fuel*. 2025. V. 393. ID 135036. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2025.135036>
26. *Ehsan M.A., Hakeem A.S., Rehman A.* Hierarchical growth of CoO nanoflower thin films influencing the electrocatalytic oxygen evolution reaction // *Electrocatalysis*. 2020. V. 11. N 3. P. 282–291. <https://doi.org/10.1007/S12678-020-00585-Z>
27. *Kalasina S., Kongsawatvoragul K., Phattharasupakun N., Phattharaphuti P., Sawangphruk M.* Cobalt oxysulfide/hydroxide nanosheets with dual properties based on electrochromism and a charge storage mechanism // *RSC Adv.* 2020. V. 10. N 24. P. 14154–14160. <https://doi.org/10.1039/D0RA01714K>
28. *Yu Y., Xiao D., Ma J., Chen C., Li K., Ma J., Liao Y., Zheng L., Zuo X.* The self-template synthesis of highly efficient hollow structure Fe/N/C electrocatalysts with Fe–N coordination for the oxygen reduction reaction // *RSC Adv.* 2018. V. 8. N 43. P. 24509–24516. <https://doi.org/10.1039/C8RA03672A>
29. *Peng H., Mo Z., Liao S., Liang H., Yang L., Luo F., Song H., Zhong Y., Zhang B.* High performance Fe- and N-doped carbon catalyst with graphene structure for oxygen reduction // *Sci. Rep.* 2013. V. 3. ID 1765. <https://doi.org/10.1038/srep01765>
30. *Wu G., Johnston C.M., Mack N.H., Artyushkova K., Ferrandon M., Nelson M., Lezama-Pacheco J.S., Conradson S.D., More K.L., Myers D.J., Zelenay P.* Synthesis–structure–performance correlation for polyaniline–Me–C non-precious metal cathode catalysts for oxygen reduction in fuel cells // *J. Mater. Chem.* 2011. V. 21. N 30. P. 11392–11405. <https://doi.org/10.1039/C0JM03613G>
31. *Fraoua K., Aeiyaach S., Aubard J., Delamar M., Lacaze P.C., Ferreira C.A.* XPS and SERS evidence for iron nitride species responsible for the strong adhesion of polypyrrole to iron or steel treated with nitric acid // *J. Adhes. Sci. Technol.* 1999. V. 13. N 4. P. 517–522. <https://doi.org/10.1163/156856199X00073>
32. *Zhang X., Lu Z., Ma D., Yang Z.* Adsorption and dissociation of ammonia on small iron clusters // *Int. J. Hydrogen. Energy*. 2015. V. 40. N 1. P. 346–352. <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2014.11.003>
33. *Iyngaran P., Madden D.C., King D.A., Jenkins S.J.* Infrared spectroscopy of ammonia on iron: Adsorption, synthesis, and the influence of oxygen // *J. Phys. Chem. C*. 2017. V. 121. N 44. P. 24594–24602. <https://doi.org/10.1021/ACS.JPCC.7B07494>
34. *Han L., Cai S., Gao M., Hasegawa J.Y., Wang P., Zhang J., Shi L., Zhang D.* Selective catalytic reduction of NO_x with NH₃ by using novel catalysts: State of the art and future prospects // *Chem. Rev.* 2019. V. 119. N 19. P. 10916–10976. <https://doi.org/10.1021/ACS.CHEMREV.9B00202>