

УДК 66.095.92

ГИДРИРОВАНИЕ ОКСИДОВ УГЛЕРОДА В СЛАРРИ-РЕАКТОРЕ В ПРИСУТСТВИИ НАНОРАЗМЕРНЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ДИСПЕРСИЙ

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

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, 119991, Россия
E-mail: MorozovaYV@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 04.02.2024

После доработки 13.03.2025

Принята к публикации 18.03.2025

В работе впервые проведено исследование влияния состава каталитической дисперсии на показатели процесса трехфазного гидрирования смеси $\text{CO} + \text{CO}_2$ без предварительного разделения в сларри-реакторе емкостного типа с мешалкой. Установлено, что природа металла наноразмерных дисперсий позволяет регулировать селективность по продуктам, получаемым в процессе трехфазного гидрирования смеси $\text{CO} + \text{CO}_2$. В присутствии Co и Fe -содержащей дисперсии основным продуктом были углеводороды C_{2+} , а в присутствии никелевого образца — метан.

Ключевые слова: наноразмерные дисперсии; гидрирование оксидов углерода; сларри-реактор

DOI: 10.56304/S2414215825010058; EDN: TQTL5W

Значительные объемы выбросов углерода становятся насущной проблемой, обусловленной деятельностью человека, в частности, сжиганием ископаемого топлива для получения энергии. Связанное с этим повышение уровня оксидов углерода в атмосфере вносит значительный вклад в изменение климата, приводя к неблагоприятным последствиям для окружающей среды, таким как повышение температуры, изменение уровня моря и экстремальные погодные явления. В связи с этим необходима разработка углеродно-нейтральных технологий в области окружающей среды и утилизации отходов, а также поиск возобновляемых энергетических и сырьевых ресурсов, которые могли бы составить достойную конкуренцию нефти и природному газу, мировые запасы которых уменьшаются, а цены непрерывно растут [1–6].

В настоящее время большое внимание уделяется утилизации отходов различных производств. Так, при переработке лесных ресурсов, а также при производстве резинотехнических изделий (РТИ) образуется большое количество отходов [7–9]. Основной способ их утилизации на сегодняшний день — прямое сжигание с получением тепловой энергии. Перспективным и более эффективным методом служит

процесс газификации с получением генераторного газа, в состав которого входят CO и CO_2 . Генераторный газ может использоваться как для получения тепловой энергии, так и для производства продуктов химической промышленности [7, 10–11].

Весьма актуальна проблема утилизации сбросных газов различных производств, особенно нефтеперерабатывающих заводов [12]. В настоящее время нет эффективных технологий переработки сбросных газов, основными компонентами которых являются CO и CO_2 . Концепция улавливания и конвертации CO и CO_2 , базирующаяся на реакции каталитического гидрирования, дает возможность сократить газообразные выбросы производств, а также получить ценные с точки зрения энергетики и газохимии продукты в процессе гидрирования оксидов углерода [13–14]. В зависимости от применяемых катализаторов и условий проведения процесса, целевыми продуктами гидрирования оксидов углерода могут являться метан [15], формальдегид [16], углеводороды C_{2+} [17–18], метанол [19–20] и муравьиная кислота [21–22].

В качестве активных компонентов катализаторов гидрирования оксидов углерода наибольшее распространение получили железо, кобальт и никель [23–

26]. Значительно реже рассматривается применение в качестве активных компонентов родия, рутения и палладия [27–28]. В качестве носителей катализаторов гидрирования оксидов углерода находят наиболее широкое применение оксиды кремния и алюминия, цеолиты, а также углеродные материалы [26, 29–31].

В последние десятилетия одним из важных современных направлений в каталитической химии превращений CO и H₂ является использование катализаторов с типичными размерами частиц 10^{–8}–10^{–9} м в форме суспензий-коллоидов в трехфазном барботажном процессе, где традиционно использовались частицы 10–50 мкм [32]. Все больше применяются в качестве катализаторов наноразмерные оксиды железа и кобальта (прекурсоры катализатора, нуждающиеся в активации) либо наночастицы самих этих металлов [33–37].

В связи с вышеизложенным, значительный интерес представляет исследование процесса трехфазного гидрирования смесей оксидов углерода без предварительного разделения в присутствии наноразмерных дисперсий.

Цель работы — исследование влияния состава каталитической дисперсии на показатели процесса трехфазного гидрирования смеси CO + CO₂ в сларри-реакторе емкостного типа с мешалкой.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление катализаторов. Наноразмерные Fe, Co и Ni-содержащие дисперсии для гидрирования смеси оксидов углерода синтезировали термическим разложением раствора прекурсора металла и промотора при перемешивании в токе инертного газа при температуре 280°C в дисперсионной среде, в качестве которой использовали расплавленный нефтяной парафин П-2 — смесь твердых парафинов фракции C₁₉–C₃₂ (производства ПАО «Славнефть-ЯНОС», Россия, ГОСТ 23683-89). В качестве промотора использовали оксид калия.

Расчет навески прекурсоров производили на металлическую форму компонента, при этом содержание активного компонента в составе дисперсии во всех случаях составляло 1 мас.%, а количество модифицирующего агента составляло 0.02 мас.%.

Физико-химические исследования катализаторов. Размер частиц наноразмерных дисперсий определяли методом динамического светорассеяния на приборе Malvern Zetasizer Nano ZS. Пробоподготовку осуществляли растворением 0.01 г образца суспензии в 10 мл *n*-гексана с добавлением 5 мас.% ПАВ (натрия диоктилсульфосукцината).

Фазовый состав предварительно сконцентрированных наноразмерных дисперсий исследовали методом рентгеновской дифракции (РФА) на универсальном дифрактометре Tongda TD-3700 (режим работы рентгеновской трубки с медным анодом — 40 кВ и 30 мА, длина волны характеристического CuK_α-излучения 0.1542 нм) в режиме непрерывного θ – θ сканирования в геометрии Брэгга–Брентано в угловом диапазоне $2\theta = 30^\circ$ – 60° с шагом 0.02° и временем накопления сигнала линейным полупроводниковым детектором 2 с в точке. Обработка экспериментальных дифрактограмм велась в программе MDI Jade 6.5, фазовый состав был идентифицирован с использованием базы дифракционных данных ICDD PDF-2.

Каталитические испытания. Для оценки каталитической активности наноразмерных дисперсий проводили их испытания в трехфазном реакторе емкостного типа с мешалкой.

Реактор емкостного типа имел общий объем 500 мл, диаметр 62 мм, ввод газа осуществлялся из концевое отверстие трубки внутренним диаметром 3 мм на высоте 15 мм над дном аппарата. Обогрев стенок и дна реактора осуществлялся съемной печью, температуру контролировали термопарой, расположенной внутри реактора в центре слоя дисперсии. Реактор был оборудован 4-лопастной турбинной мешалкой диаметром 45 мм, высотой 5 мм с частотой вращения 450 об./мин.

Fe-дисперсии активировали под давлением монооксида углерода (2.0 МПа) в течение 12 ч при температуре 360°C, объемная скорость подачи сырьевой смеси 100 ч^{–1}.

Co- и Ni-дисперсии активировали под давлением водорода (2.0 МПа) в течение 6 ч при температуре 360°C, объемная скорость подачи сырьевой смеси 100 ч^{–1}.

Гидрирование смеси оксидов углерода осуществляли с расходом газа 10 л/ч, мольным отношением CO/CO₂/H₂ = 1/1/3 под давлением 2.0 МПа в интервале температур 260–320°C с подъемом температуры на 20°C каждые 12 ч. Отбор проб газа на анализ осуществляли для каждого температурного режима через 10 ч после подъема температуры.

Анализ реагентов и продуктов реакции. Исходный сырьевой газ и газообразные продукты синтеза анализировали методом газо-адсорбционной хроматографии на хроматографе «Кристаллюкс-4000» (Россия). Детектор — катарометр, газ-носитель — гелий. Использовали две хроматографические колонки. Для разделения CO и N₂ применяли колонку, заполненную молекулярными ситами СаА (3 м × 3 мм), в изотермическом режиме 80°C. Для разделения CO₂ и углеводородов C₁–C₄ использова-

ли колонку, заполненную Haye Sep R (3 м × 3 мм); температурный режим — программируемый, 80–200°C, 8°C/мин.

Обработка результатов. Оценку активности наноразмерной дисперсии проводили по следующим показателям:

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

$$K_{CO} = \frac{m(CO)_{\text{вх}} - m(CO)_{\text{вых}}}{m(CO)_{\text{вх}}} \cdot 100\%; \quad (1)$$

конверсия CO₂, K_{CO_2} (%) — процентное отношение массы прореагировавшего CO₂ к массе CO₂, входящего в реакционную зону:

$$K_{CO_2} = \frac{m(CO_2)_{\text{вх}} - m(CO_2)_{\text{вых}}}{m(CO_2)_{\text{вх}}} \cdot 100\%; \quad (2)$$

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

$$K_{\text{пр}i} = \frac{m(C)_{\text{пр}i}}{m(C \text{ в } CO)_{\text{вх}} - m(C \text{ в } CO)_{\text{вых}}} \cdot 100\%; \quad (3)$$

выход продуктов, $B_{\text{пр}i}$ (г/м³) — количество граммов продукта, полученного при пропускании через катализатор 1 м³ синтез-газа, приведенного к н.у.:

$$B_{\text{пр}i} = \frac{m_{\text{пр}i}}{V(\text{синтез газа при н.у.})_{\text{вх}}}. \quad (4)$$

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

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Наноразмерные катализаторы представляют собой дисперсию, в которой наноразмерные металлсодержащие активные частицы (Fe, Co, Ni) взвешены в дисперсионной углеводородной среде сларри-реактора. Три каталитические дисперсии, содержащие 1 мас.% от массы катализатора в качестве активного компонента Fe, Co, Ni, были проанализированы методом динамического светорассеяния непосредственно после формирования методом капельного термоллиза.

Показано, что размер частиц железосодержащей дисперсной фазы составлял 2.0–4.0 нм с максимумом распределения 2.7 нм: 36% от количества всех частиц (рис. 1).

Диаметр частиц Co- и Ni-содержащей дисперсной фазы составлял 1.7–4.2 нм с максимумом распределения 2.3 нм: 32% от количества всех частиц (рис. 1).

Таким образом, все исследуемые наноразмерные катализаторы характеризуются мономодальным распределением с максимумом в области 2–3 нм.

Было проведено исследование зависимости показателей процесса трехфазного гидрирования смеси CO + CO₂ от состава каталитической дисперсии.

Полученные результаты представлены в табл. 1.

Все испытанные образцы проявили активность в процессе трехфазного гидрирования смеси CO + CO₂; при этом конверсия CO возрастала во всем изученном диапазоне температур (табл. 1). Наибольшие значения конверсии CO достигнуты на кобальт- и железосодержащих дисперсиях: при температуре 320°C данный показатель составлял 11.5% и 10.5% соответственно; на никелевом катализаторе конверсия CO была ниже во всем исследуемом температурном диапазоне и при температуре 320°C достигала всего 6.6%.

Состав каталитической дисперсии также оказывал значительное воздействие и на конверсию CO₂ (табл. 1). Так, для никель- и железосодержащих суспензий конверсия CO₂ снижалась с ростом температуры процесса до 320°C: от 5.5% до 3.7% и от 3.9% до 2.3% соответственно. Противоположный характер зависимости наблюдался для кобальтсодержащей дисперсии: с ростом температуры данный показатель возрастал, причем во всем исследуемом диапазоне температур конверсия CO₂ характеризовалась отрицательными значениями, что указывает на превращение CO в CO₂ и, как следствие, прирост CO₂.

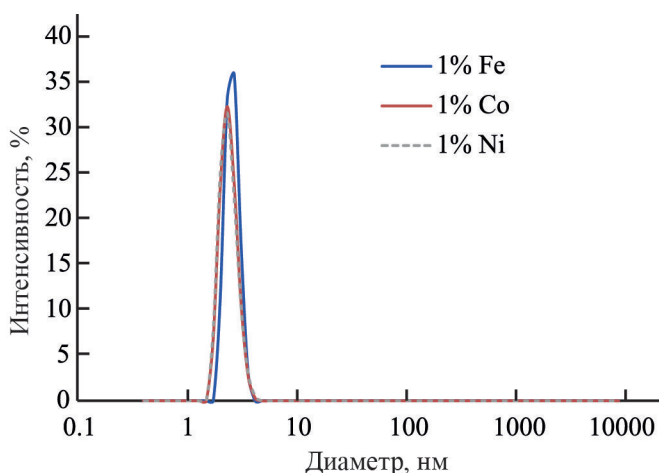


Рис. 1. Распределение частиц дисперсной фазы по размерам.

Таблица 1. Результаты испытаний каталитических дисперсий разного состава в процессе трехфазного гидрирования смеси CO + CO₂. Давление 2.0 МПа, состав исходного газа 1CO : 1CO₂ : 3H₂ (мол.)

Активный компонент	T, °C	KCO, %	KCO ₂ , %	Селективность, мас. %		
				CH ₄	C ₂₊	оксигенаты
1% Co	240	4.3	−4.4	8.0	92.0	0.0
	260	5.3	−4.3	8.9	91.1	0.0
	280	5.8	−3.6	9.1	90.9	0.0
	300	7.8	−2.9	13.9	86.1	0.0
	320	11.5	−1.1	14.6	85.4	0.0
1% Ni	240	3.1	5.5	6.2	93.8	0.0
	260	2.7	3.4	25.9	74.1	0.0
	280	3.9	3.5	37.3	62.6	0.1
	300	4.6	2.5	57.3	42.0	0.7
	320	6.6	3.7	53.9	44.8	1.3
1% Fe	240	0.8	3.9	5.3	94.7	0.0
	260	5.3	3.2	6.8	91.6	1.6
	280	7.4	2.6	7.4	90.2	2.4
	300	8.9	3.0	6.7	90.7	2.6
	320	10.5	2.3	9.0	87.9	3.1

Как видно, выход получаемых продуктов существенно зависел от состава каталитической дисперсии (см. рис. 2–3). Так, наибольшим выходом метана и селективностью по нему во всем исследуемом температурном интервале характеризовался Ni-содержащий образец — 7.1% (рис. 2), что, по-видимому, связано с высокой гидрирующей активностью данного металла. На данном образце была получена и наибольшая селективность по метану, составляющая 57% при 300°C (табл. 1). На остальных двух образцах выход метана не превышал 2 г/м³, а селективность по нему — не более 14.6%.

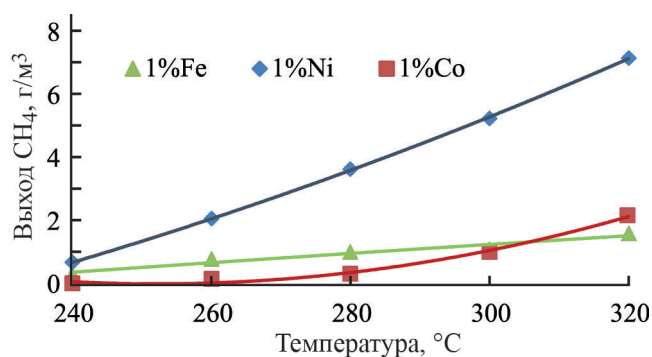


Рис. 2. Зависимость выхода метана от температуры в присутствии наноразмерных дисперсий разного состава.

Выход углеводородов C₂₊ на Fe- и Co-содержащих дисперсиях возрастает с ростом температуры гидрирования тройной смеси (рис. 3). Наибольшие значения этого показателя во всем исследуемом температурном интервале были получены на железном катализаторе и при температуре 320°C составляли 14.1 г/м³. Данный образец характеризовался и наибольшей селективностью по углеводородам C₂₊, составляющей 87.9–94.7% в изученном температурном диапазоне (табл. 1).

На никелевом образце наблюдали обратную зависимость: выход и селективность по углеводородам

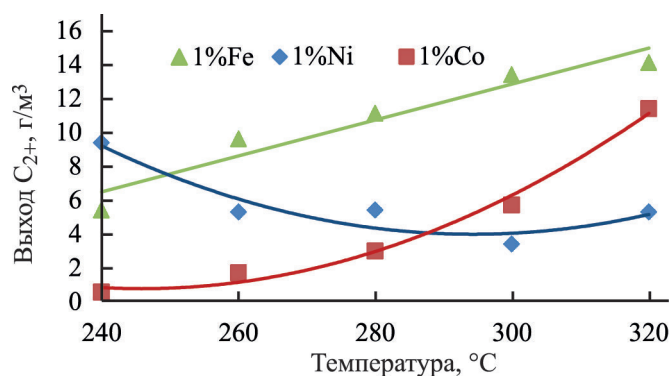


Рис. 3. Зависимость выхода углеводородов C₂₊ от температуры в присутствии наноразмерных дисперсий разного состава.

C_{2+} с ростом температуры процесса снижались (рис. 3, табл. 1) за счет преобладания протекания в данных условиях реакций метанирования. Следует отметить, что состав каталитической дисперсии оказывал существенное влияние на образование кислородсодержащих соединений. Так, на кобальтовом катализаторе оксигенаты не образовывались, на никелевом образце — в следовых количествах, а наибольшая селективность по ним достигалась на Fe-содержащем образце и составляла 3.1% (табл. 1).

Таким образом, состав каталитической дисперсии влиял на выход и состав получаемых продуктов в процессе трехфазного гидрирования смеси $CO + CO_2$ (рис. 4). Co- и Fe-содержащие дисперсии были селективны в отношении образования углеводородов C_{2+} , а никельсодержащий образец — в отношении образования метана.

Изучение зависимости группового и фракционного состава жидких углеводородов от состава каталитической системы показало, что природа активного компонента оказывает влияние на количество образующихся в синтезе насыщенных структур и молекулярно-массовое распределение продуктов реакции (табл. 2).

Так, наибольшее суммарное количество (95.6 мас.%) насыщенных углеводородов нормального и изостроения образовывалось в присутствии никельсодержащего образца. В присутствии Co-дисперсии данный показатель составлял 93.4 мас.%, а железосодержащая дисперсия характеризовалась образованием немного меньшим количеством насыщенных структур (81.8 мас.%) и наибольшим содержанием непредельных углеводородов (18.2 мас.%) (табл. 2).

В образцах жидких углеводородов, полученных в присутствии Co- и Fe-содержащих дисперсий, максимум в распределении приходится на твердые углеводороды (C_{19+}), что свидетельствует о высокой полимеризационной способности данных каталитических дисперсий. В присутствии никелевого образца получались более легкие углеводороды: возрасла доля фракций C_5-C_{10} и $C_{11}-C_{18}$ (табл. 2).

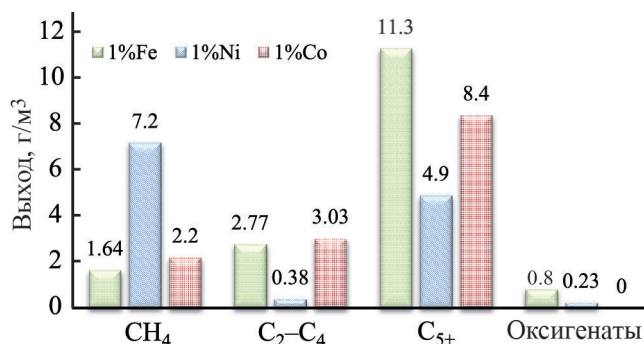


Рис. 4. Составы получаемых продуктов в присутствии наноразмерных дисперсий разного состава при температуре 320°C.

Состав активной фазы каталитических дисперсий после эксперимента был исследован методом рентгеновской дифракции. Полученные результаты представлены на рис. 5.

Из представленных на рис. 5 данных видно, что все образцы катализатора характеризуются низкой долей хорошо окристаллизованных фаз. Для Fe-катализатора отмечено преобладание магнетита и присутствие карбида железа Fe_7C_3 (рис. 5, а). В составе кобальтового образца преобладающей фазой является металлический кобальт, карбид Co_2C присутствует в значительно меньшем количестве (рис. 5, б). Для Ni-катализатора единственной окристаллизованной фазой является металлический никель (рис. 5, в). Полученные данные РФА согласуются с результатами каталитического эксперимента.

Для катализаторов гидрирования оксидов углерода на основе железа наибольшей активностью, согласно литературным данным [37, 38, 39], характеризуется карбид Хэгга Fe_5C_2 ; при этом Fe_7C_3 существенно уступает ему по этому показателю, хотя имеются и противоположные данные — в работе [40] для фазы Fe_7C_3 была отмечена более высокая активность, чем для Fe_5C_2 .

Отсутствие в составе активной фазы железного катализатора Fe_5C_2 и преобладание фазы магнетита обуславливает относительно невысокую активность катализатора. Согласно данным работы

Таблица 2. Составы углеводородов C_{5+} , полученные в процессе трехфазного гидрирования смеси $CO + CO_2$ на каталитических суспензиях разного состава. Давление 2.0 МПа, состав исходного газа $1CO : 1CO_2 : 3H_2$ (мол.)

Активный компонент	Групповой состав, мас.%			Фракционный состав, мас.%		
	<i>n</i> -парафины	<i>изо</i> -парафины	олефины	C_5-C_{10}	$C_{11}-C_{18}$	C_{19+}
1% Fe	62.9	18.9	18.2	2.0	48.9	49.1
1% Co	73.1	20.3	6.6	0.3	38.7	61.0
1% Ni	77.4	18.2	4.4	10.5	69.2	20.3

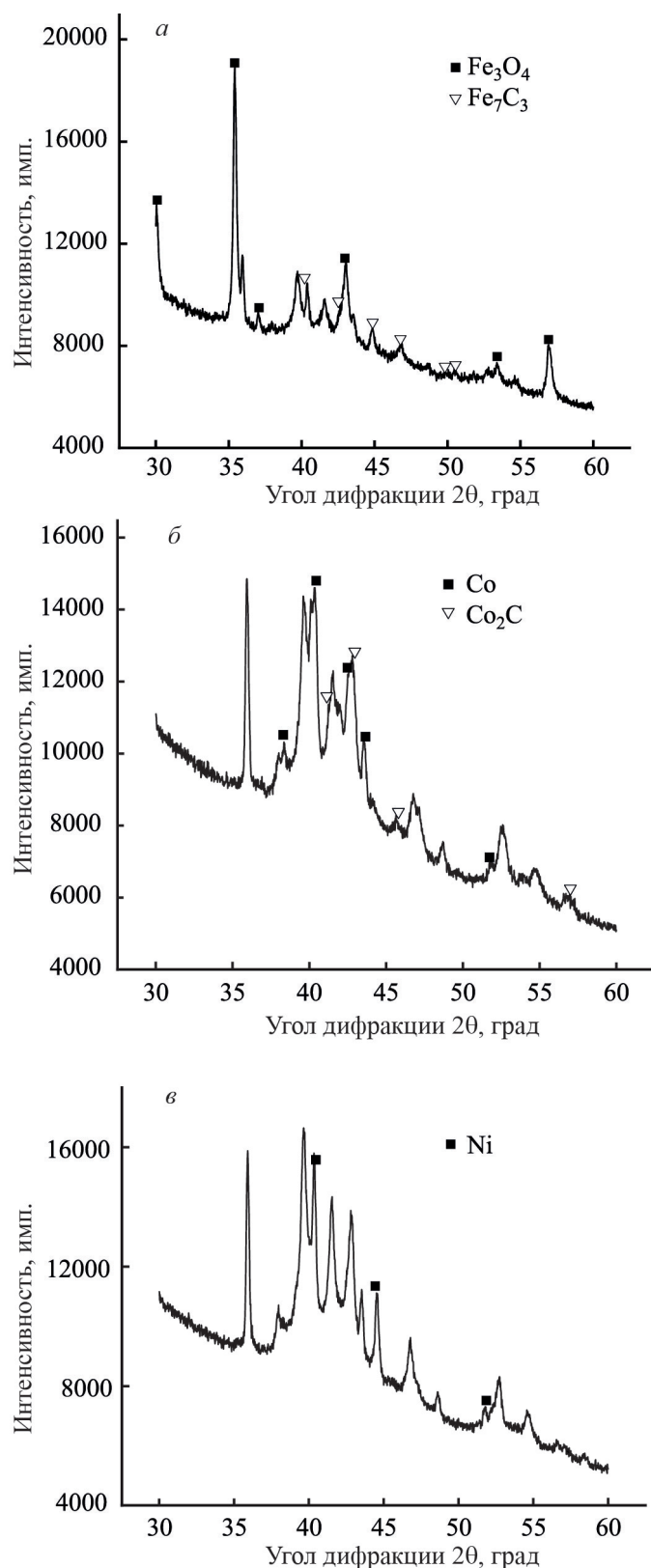


Рис. 5. Фазовый состав образцов: а — 1 мас.% Fe, б — 1 мас.% Co, в — 1 мас.% Ni.

[41], в условиях реакции гидрирования CO карбид Fe_7C_3 переходит в более стабильную фазу Fe_5C_2 ,

однако на дифрактограммах РФА для исследованного Fe-образца присутствие карбида Fe_5C_2 не выявлено. Вероятно, причиной сохранения в составе образца фазы Fe_7C_3 и отсутствия Fe_5C_2 является недостаточная концентрация науглероживающего агента CO, обусловленная применением трехкомпонентного сырья с высоким содержанием CO_2 — согласно литературным данным [42], CO_2 препятствует науглероживанию катализатора на основе Fe. Магнетит, являющийся преобладающей фазой в составе Fe-содержащего катализатора, катализирует реакцию сдвига водяного газа [43]. Согласно данным [44, 45], образование магнетита происходит вследствие окисления карбидной фазы воздействием CO_2 или H_2O , что способствует дезактивации катализаторов и снижению их активности в реакции гидрирования CO. В связи с тем, что сырьем в исследуемом процессе является тройная смесь CO, CO_2 и H_2 , вероятно, преобладание магнетита в качестве активной фазы обусловлено содержанием CO_2 в сырьевом потоке — диоксид углерода не только препятствует образованию фазы Fe_5C_2 , но и способствует частичному переходу карбида в магнетит. Подтверждением высказанных предположений также могут являться результаты, полученные нами ранее в ходе исследования синтеза Фишера–Тропша на катализаторе аналогичного состава без применения CO_2 в составе сырьевого газа [36]. Исследование отработанного образца методом РФА показало присутствие в его составе не только магнетита и Fe_7C_3 , но и Fe_5C_2 ; при этом содержание Fe_5C_2 было выше, чем Fe_7C_3 . Исходя из полученных данных о фазовом составе Fe-катализатора, можно предположить, что при гидрировании тройной смеси CO, CO_2 и H_2 диоксид углерода препятствует формированию карбидной активной фазы, способствуя увеличению доли магнетита, тем самым ограничивая активность катализатора в гидрировании CO.

Для Co-катализатора основной активной фазой является металлический кобальт; при этом обнаружено присутствие карбида кобальта Co_2C (рис. 5, б). Согласно данным [46], CO молекулярно адсорбируется на Co_2C и на границе раздела фаз Co/ Co_2C возникают условия для образования спиртов, однако в продукте, полученном в присутствии исследованного катализатора, оксигенатов не обнаружено. Присутствие CO_2 в составе реакционной смеси не оказывает существенного влияния на фазовый состав поверхности катализатора — при проведении процесса на смеси $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ в составе кобальтовых катализаторов основной активной фазой является металлический кобальт [46]. Влияние CO_2 обусловлено снижением парциального давления CO, что является ключевым фактором, определя-

ющим активность катализатора [47, 48, 49]. При снижении парциального давления СО и увеличении парциального давления СО₂ в реакционной зоне содержание адсорбированного СО* на поверхности уменьшается, а селективность по метану повышается. Возможным объяснением увеличения выхода метана является рост отношения адсорбированного водорода Н* к адсорбированному СО* вследствие снижения содержания адсорбированного СО*. Поскольку кобальт легко восстанавливается, то это способствует повышению метанообразования, образование мономеров и рост цепи, напротив, замедляются [49, 50, 51]. Кобальтсодержащая дисперсия, изученная в данной работе, характеризуется более высокой селективностью по метану по сравнению с железным образцом.

На дифрактограмме Ni-содержащей дисперсии присутствует одна окристаллизованная фаза — металлический никель (рис. 5, в). Согласно литературным данным [52–53], металлический никель обладает большей гидрирующей способностью по сравнению с кобальтом и может рассматриваться, преимущественно, как катализатор метанирования при гидрировании оксидов углерода. В данной работе при проведении трехфазного гидрирования смеси СО + СО₂ в присутствии наноразмерной никельсодержащей дисперсии образовывалось больше метана и меньше углеводородов С₂₊ по сравнению с Со-содержащей дисперсией.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование влияния природы металла в составе наноразмерной каталитической дисперсии на показатели процесса трехфазного гидрирования смеси СО + СО₂ без предварительного разделения в сларри-реакторе емкостного типа с мешалкой показало, что:

— в присутствии Со- и Fe-содержащих дисперсий основным продуктом были углеводороды С₂₊, селективности по ним при температуре 320°C составляли 85.4% и 87.9% соответственно;

— в присутствии никелевого образца основным продуктом был метан с селективностью по нему 53.9 % при таких же условиях.

В составе углеводородов С₅₊, полученных в присутствии всех исследованных дисперсий, образовывались, в основном, насыщенные углеводороды С₅₊ нормального строения с содержанием более 82%. Наибольшее количество непредельных углеводородов (18.2 мас.%) было получено на железосодержащей дисперсии. Малые количества кислородсодержащих соединений образовывались в присутствии железного и никелевого катализатора, на кобальто-

вом образце кислородсодержащие соединения не образовывались.

Установлено, что при гидрировании тройной смеси СО + Н₂ + СО₂ на железосодержащей дисперсии диоксид углерода не только препятствовал образованию фазы Fe₅C₂, но и способствовал частичному переходу карбида в магнетит, что снижало активность катализатора в гидрировании СО. Для кобальтового и никелевого катализаторов присутствие СО₂ в исходной смеси не влияло на состав формирующейся активной фазы, и ограничение активности катализаторов обусловлено конкурентной адсорбцией СО и СО₂.

Исходя из вышеизложенного, является исследование дальнейших путей повышения активности наноразмерных каталитических дисперсий в гидрировании смеси СО + СО₂ варьированием как состава каталитической дисперсии, так и соотношения СО/СО₂ в реакционной смеси.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИНХС РАН с использованием оборудования ЦКП «Аналитический центр проблем глубокой переработки нефти и нефтехимии» ИНХС РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

А.Л. Максимов — главный редактор журнала «Наногетерогенный катализ». Остальные авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

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

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

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

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

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nedolivko V.V., Zasyalov G.O., Vutolkina A.V., Gushchin P.A., Vinokurov V.A., Kulikov L.A., Glotov A.P. Carbon Dioxide Reforming of Methane // Russ. J. of Applied Chemistry. 2020. V. 93. N 6. P. 765–787. <https://doi.org/10.1134/S1070427220060014>

2. *Mustakimova E.A., Baigildin I.G., Talanova M.Yu., Cherednichenko K.A., Maximov A.L., Karakhanov E.A., Vutolkina A.V.* Simultaneous hydrotransformation of aromatics and sulfur compounds over unsupported NiMoS catalysts under water gas shift reaction conditions // *Fuel*. 2025. V. 384. P. 134034. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2024.134034>.
3. *Baigildina I.G., Izergina E.A., Talanova M.Yu., Karakhanov E.A., Maximov A.L., Vutolkina A.V.* Hydrogen separation from gas mixtures by its chemical storage via hydrogenation of aromatic compounds over dispersed Ni–Mo-sulfide catalysts // *Petrol. Chemistry*. 2023. V. 63. N 6. P. 674–682. <https://doi.org/10.1134/S096554412303009X>
[Байгильдин И.Г., Изергина Е.А., Таланова М.Ю., Караханов Э.А., Максимов А.Л., Вутолкина А.В. Выделение водорода из газовых смесей путем его химического связывания при гидрировании ароматических соединений с использованием дисперсных Ni–Mo-сульфидных катализаторов // *НГК*. 2023. Т. 8. № 1. С. 46–55].
4. *Baigildina I.G., Karakhanov E.A., Maximov A.L., Vutolkina A.V.* Biphenyl Hydrogenation with Syngas for Hydrogen Purification and Transportation: Performance of Dispersed Catalytic Systems Based on Transition Metal Sulfides // *Petrol. Chemistry*. 2021. V. 61. N 10. P. 1131–1137. <https://doi.org/10.1134/S0965544121100078>
[Байгильдин И.Г., Караханов Э.А., Максимов А.Л., Вутолкина А.В. Гидрирование бифенила с помощью сингаза для очистки и транспортировки водорода: эффективность дисперсных каталитических систем на основе сульфидов переходных металлов // *Нефтехимия*. 2021. Т. 61. № 10. С. 1131–1137].
5. Аким Э.Л. В кн.: «Твердое биотопливо и низкоуглеродная энергетика: материалы конгресса «Биомасса: топливо и энергия». М., 2021.
6. *Boretti A.* Carbon dioxide hydrogenation for sustainable energy storage // *Int. J. of Hydrogen Energy*. 2024. V. 58. P. 1386–1395. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.01.199>
7. *Алешина А.С., Сергеев В.В.* Газификация твердого топлива. С.-Петербург: Изд-во Политехнич. ун-та, 2010. 202 с.
8. *Sienkiewicz M., Kucinska-Lipka J., Janik H., Balas A.* Progress in used tyres management in the european union: A Review // *Waste Management*. 2012. V. 22. N 10. P. 1742–1751. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2012.05.010>
9. *Иванов К.С., Сурикова Т.Б.* Утилизация изношенных автомобильных шин. <https://www.waste.ru/modules/section/item.php?itemid=302>
10. *Вилисов Н.Д., Макеева Т.С.* Разработка технологии переработки резинотехнических изделий с использованием совместно пиролиза и газификации // VI Всероссийская научно-практическая конференция «Энергетика и энергосбережение: теория и практика». 2021. С. 116–121.
11. *Макаревич Е.А., Папин А.В., Черкасова Е.В., Игнатова А.Ю.* Применение твердого углеродного остатка пиролиза автошин в качестве адсорбента для очистки вод от органических веществ // *Вестн. Кузбасского гос. технич. ун-та*. 2019. № 2. С. 96–1018. <https://doi.org/10.26730/1999-4125-2019-2-96-100>
12. *Широков В.А., Сурков В.В.* Совершенствование топливно-энергетического баланса нефтеперерабатывающих предприятий // *Деловой журнал Neftegaz.RU*. 2018. № 4. С. 40–43.
13. *Козюков Е., Крылова А.Ю.* Искусственные горючие газы и жидкие топлива. М.: Изд-во МАИ, 2008. 224 с.
14. *Frontera P., Macario A., Angela Malara, Antonucci V., Modafferi V., Luigi Antonucci P.* Simultaneous methanation of carbon oxides on nickel-iron catalysts supported on ceria-doped gadolinia // *Catal. Today*. 2020. V. 357. P. 565–572. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.05.065>
15. *Patra S., Bhunia S., Ghosh S., Dey A.* Outer-coordination-sphere interaction in a molecular Iron catalyst allows selective methane production from carbon monoxide // *ACS Catal*. 2024. V. 14. N 10. P. 7299–307. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acscatal.3c06112>
16. *Zhao S., Liang H.Q., Hu X.M., Li S., Daasbjerg K.* Challenges and prospects in the catalytic conversion of carbon dioxide to formaldehyde // *Angew. Chem. Int. Ed*. 2022. V. 61. N 46. ID 202204008. <https://doi.org/10.1002/anie.202204008>
17. *Cheng K., Li Y., Kang J., Zhang Q., Wang Y.* Selectivity control by relay catalysis in CO and CO₂ hydrogenation to multicarbon compounds // *Accounts Chem. Res*. 2024. V. 57. N 5. P. 714–25. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.3c00734>
18. *Krausser L., Yang Q., Kondratenko E.V.* CO₂ hydrogenation to hydrocarbons over Fe-based catalysts: status and recent developments // *Chem. Cat. Chem*. 2024. ID 202301716. <http://dx.doi.org/10.1002/cctc.202301716>
19. *Li J., Shang B., Gao Y., Cheon S., Rooney C.L., Wang H.* Mechanism-guided realization of selective carbon monoxide electroreduction to methanol // *Nat. Synth*. 2023. V. 2. N 12. P. 1194–201. <https://doi.org/10.1038/s44160-023-00384-6>
20. *Neitzel G., Razzaq R., Spannenberg A., Stier K., Checinski M.P., Jackstell R., et al.* An improved manganese pincer catalyst for low temperature hydrogenation of carbon monoxide to methanol // *Chem. Cat. Chem*. 2024. V. 16. N 4. ID 202301053. <https://doi.org/10.1002/cctc.202301053>
21. *Wang Z., Ren D., He Y., Hong M., Bai Y., Jia A., Li X., Tang C., Gong P., Huang W., Zhang Z.* Tailoring electronic properties and atom utilizations of the Pd species supported on anatase TiO₂ {101} for efficient

- CO₂ hydrogenation to formic acid // *ACS Catal.* 2023. V. 13. N 15. P. 10056–10064.
<http://dx.doi.org/10.1021/acscatal.3c02428>
22. Niu K., Chen L., Rosen J., Bjork J. CO₂ hydrogenation with high selectivity by single Bi atoms on MXenes enabled by a concerted mechanism // *ACS Catal.* 2024. V. 14. N 3. P. 1824–1833.
<http://dx.doi.org/10.1021/acscatal.3c04480>
 23. Han X., Qing M., Wang H., Yu X., Suo H., Shen X., Yang Y., Li Y. Effect of Fe₃O₄ content on the CO₂ selectivity of iron-based catalyst for Fischer–Tropsch synthesis // *J. Fuel Chem. Technol.* 2023. V. 51. N 2. P. 155–164.
[http://dx.doi.org/10.1016/S1872-5813\(22\)60018-5](http://dx.doi.org/10.1016/S1872-5813(22)60018-5)
 24. Wang C., Zhang J., Gao X., Zhao T. Research progress on iron-based catalysts for CO₂ hydrogenation to long-chain linear α -olefins // *J. Fuel Chem. Technol.* 2023. V. 51. N 1. P. 67–84.
[https://doi.org/10.1016/S1872-5813\(22\)60058-6](https://doi.org/10.1016/S1872-5813(22)60058-6)
 25. Mansour H., Iglesia E. Mechanistic connections between CO₂ and CO hydrogenation on dispersed ruthenium nanoparticles // *J. Am. Chem. Soc.* 2021. V. 143. P. 11582–11594.
<https://doi.org/10.1021/jacs.1c04298>
 26. Villagra-Soza F., Godoy S., Karelovic A., Jimenez R. Scrutinizing the mechanism of CO₂ hydrogenation over Ni, Co and bimetallic NiCo surfaces: Isotopic measurements, operando-FTIR experiments and kinetics modelling // *J. Catal.* 2022. V. 414. P. 1–15.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcat.2022.08.018>
 27. Wang X., Shi H., Szanyi J. Controlling selectivities in CO₂ reduction through mechanistic understanding // *Nat. Commun.* 2017. P. 1–6.
<https://doi.org/10.1038/s41467-017-00558-9>
 28. Falbo L., Visconti C.G., Lietti L., Szanyi J. The effect of CO on CO₂ methanation over Ru/Al₂O₃ catalysts: a combined steady-state reactivity and transient DRIFT spectroscopy study // *Appl. Catal. B Environ.* 2019. V. 256. P. 117791.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.117791>
 29. Jin K., Wen C., Jiang Q., Zhuang X., Chen L., Ma L., Wang C., Zhang Q. Conversion of CO₂ to gasoline over tandem Fe/C and HZSM-5 catalysts // *Sustainable Energy Fuels*. 2023. V. 7. ID 1265.
<https://doi.org/10.1039/D2SE01567F>
 30. Chen C., Song Z., Liu D. Insight into the coke alleviation pattern over iron-based and boron-modified HZSM-5 bifunctional catalyst for direct CO₂ hydrogenation to aromatics // *Appl. Catal. A General*. 2025. V. 689. ID 120029.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2024.120029>
 31. 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. P. 443–452.
<https://doi.org/10.1134/S0965544123030234>
 [Свидерский С.А., Дементьева О.С., Иванцов М.И., Грабчак А.А., Куликова М.В., Максимов А.Л. Реакция гидрирования СО₂ на катализаторах на основе биоугля // *Нефтехимия*. 2023. Т. 63. № 2. С. 239–249.
<https://doi.org/10.31857/S0028242123020089>]
 32. Kulikova M.V. The new Fischer–Tropsch process over ultrafine catalysts // *Catal. Today*. 2019. V. 348. P. 89–96.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.09.036>
 33. Хаджиев С.Н., Крылова А.Ю. Синтез Фишера–Тропша в трехфазной системе в присутствии наноразмерных катализаторов (обзор) // *Нефтехимия*. 2011. Т. 51. № 2. С. 84–96 [Khadzhiev S.N., Krylova A.Y. Fischer–Tropsch synthesis in a three-phase system over nanocatalysts (review) // *Petrol. Chemistry*. 2011. V. 51. P. 74–85.
<https://doi.org/10.1134/S096554411102006X>]
 34. Куликова М.В., Хаджиев С.Н. Наноразмерные металлсодержащие дисперсии как катализаторы синтеза Фишера–Тропша в трехфазных сларри-реакторах // *Нефтехимия*. 2017. Т. 57. № 6. С. 796–799 [Kulikova M.V., Khadzhiev S.N. Nanoscale metal-containing dispersions as catalysts for Fischer–Tropsch synthesis in three-phase slurry reactors // *Petrol. Chemistry*. 2017. V. 57. N 12. P. 1173–1176.
<https://doi.org/10.7868/S0028242117060272>]
 35. Kuz'min A.E., Dementeva O.S., Kulikova M.V., Morozova Ya.V., Svidersky S.A., Maximov A.L. Behavior of nanocatalysts in Fischer–Tropsch synthesis in various types of three-phase slurry reactors // *Petrol. Chemistry*. 2024. V. 64. P. 450–457 [Кузьмин А.Е., Дементьева О.С., Куликова М.В., Морозова Я.В., Свидерский С.А., Максимов А.Л. Особенности поведения наноразмерного катализатора синтеза Фишера–Тропша в трехфазных сларри-реакторах различных типов // *НГК*. 2024. Т. 9. № 1. С. 32–40.
<https://doi.org/10.1134/S096554412403006X>]
 36. Kuzmin A.E., Dementieva O.S., Kulikova M.V., Morozova Ya.V., Svidersky S.A., Maksimov A.L. Features of the behavior of nanosized catalytic dispersions in Fischer–Tropsch synthesis in slurry reactors of the CSTR and SBCR types // *J. of the Taiwan Institute of Chem. Engineers*. 2025. V. 167. ID 105847.
<https://doi.org/10.1016/j.jtice.2024.105847>
 37. Herranz T., Rojas S., Pérez-Alonso F.J., Ojeda M., Terreros P., Fierro J.L.G. Genesis of Iron Carbides and their role in the synthesis of hydrocarbons from synthesis gas // *J. Catal.* 2006. V. 243. P. 199–211.
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2006.07.012>
 38. de Smit E., Cinquini F., Beale A.M., Safonova O.V., van Beek W., Sautet P., Weckhuysen B.M. Stability and reactivity of ϵ - χ - θ iron carbide catalyst phases in Fischer–Tropsch synthesis: controlling Mc // *J. Am. Chem. Soc.* 2010. V. 132. P. 14928–14941.
<https://doi.org/10.1021/ja105853q>
 39. Yang C., Zhao H., Hou Y., Ma D. Fe₅C₂ nanoparticles: a facile bromide-induced synthesis and as an active phase for Fischer–Tropsch synthesis // *J. Am. Chem. Soc.* 2012. V. 134. P. 15814–15821.
<https://doi.org/10.1021/ja305048p>
 40. Chang Q., Zhang C., Liu C., Wei Y., Cheruvathur A.V., Dugulan A.I., Niemantsverdriet J.W., Liu X., He Y,

- Qing M., Zheng L., Yun Y., Yan Y., Li Y. Relationship between iron carbide phases (ϵ -Fe₂C, Fe₇C₃, and χ -Fe₅C₂) and catalytic performances of Fe/SiO₂ Fischer–Tropsch catalysts // *ACS Catal.* 2018. V. 8. P. 3304–3316.
<https://doi.org/10.1021/acscatal.7b04085>
41. Zhao H., Liu J.-X., Yang C., Yao S., Su H.-Y., Gao Z., Dong M., Wang J., Rykov A.I., Wang J., Hou Y., Li W.-X. and Ma D. Synthesis of iron carbide nanoparticles: identification of the active phase and mechanism of Fe-based Fischer–Tropsch synthesis // *CCS Chem.* 2021. V. 3. P. 2712–2724.
<https://doi.org/10.31635/ccschem.020.202000555>
42. Schulz H., Schaub G., Claeys M., Riedel T. Transient initial kinetic regimes of Fischer–Tropsch synthesis // *Appl. Catal. A Gen.* 1999. 186. 215–227.
[https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(99\)00145-3](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(99)00145-3)
43. Newsome D.S. The water-gas shift reaction // *Catal. Rev. Sci. Eng.* 1980. V. 21. P. 275–318.
<https://doi.org/10.1021/i300023a007>
44. Satterfield C.N., Hanlon R.T., Tung S.E., Zou Z.M., Papaefthymiou G.C. Effect of water on the iron-catalyzed Fischer–Tropsch synthesis // *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 1986. V. 25. P. 407–414.
<https://doi.org/10.1021/i300023a007>
45. Claeys M., van Steen E., Botha T., Crous R., Ferreira A., Harilal A., Moodley D.J., Moodley P., du Plessis E., Visagie J.L. Oxidation of Hag $\ddot{g}$ carbide during high-temperature Fischer–Tropsch synthesis: size-dependent thermodynamics and in situ observations // *ACS Catal.* 2021. V. 11. P. 13866–13879.
<https://doi.org/10.1021/acscatal.1c03719>
46. Pei Y.-P., Liu J.-X., Zhao Y.-H., Ding Y.-J., Liu T., Dong W.-D., Zhu H.-J., Su H.-Y., Yan L., Li J.-L., Li W.-X. High alcohols synthesis via Fischer–Tropsch reaction at cobalt metal/carbide interface // *ACS Catal.* 2015. V. 5. P. 3620–3624.
<https://doi.org/10.1021/acscatal.5b00791>
47. Zhuo M., Borgna A., Saeys M. Effect of the CO coverage on the Fischer–Tropsch synthesis mechanism on cobalt catalysts // *J. Catal.* 2013. V. 297. P. 217–226.
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2012.10.008>
48. Hibbitts D., Dybeck E., Lawlor T., Neurock M., Iglesia E. Preferential Activation of CO near hydrocarbon chains during Fischer–Tropsch synthesis on Ru // *J. Catal.* 2016. V. 337. P. 91–101.
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2016.01.010>
49. Bredy P., Farrusseng D., Schuurman Y., Meunier F.C. On the link between co surface coverage and selectivity to CH₄ during CO₂ hydrogenation over supported cobalt catalysts // *J. Catal.* 2022. V. 411. P. 93–96.
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2022.05.001>
50. Riedel T., Claeys M., Schulz H., Schaub G., Nam S.-S., Jun K.-W., Choi M.-J., Kishan G., Lee K.-W. Comparative study of Fischer–Tropsch synthesis with H₂/CO and H₂/CO₂ syngas using Fe- and Co-based catalysts // *Appl. Catal. A Gen.* 1999. V. 186. P. 201–213.
[https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(99\)00173-8](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(99)00173-8)
51. Dorner R.W., Hardy D.R., Williams F.W., Davis B.H., Willauer H.D. Influence of gas feed composition and pressure on the catalytic conversion of CO₂ to hydrocarbons using a traditional cobalt-based Fischer–Tropsch catalyst // *Energy Fuels.* 2009. V. 23. P. 4190–4195.
<https://doi.org/10.1021/ef900275m>
52. Dement'ev K.I., Dementeva O.S., Ivantsov M.I., Kulikova M.V., Magomedova M.V., Maximov A.L., Lyadov A.S., Starozhitskaya A.V., Chudakova M.V. Promising approaches to carbon dioxide processing using heterogeneous catalysts (A Review) // *Petrol. Chemistry.* 2022. V. 62. P. 445–474.
<https://doi.org/10.1134/S0965544122050012>
53. Gao J., Liu Q., Gu F., Liu B., Zhong Z., Su F. Recent advances in methanation catalysts for the production of synthetic natural gas // *RSC Advances.* 2015. V. 5. N 29. P. 22759–22776.
<https://doi.org/10.1039/C4RA16114A>