

УДК 544.478; 66.097; 62.664

DOI: 10.15372/KhUR2023497

EDN: LOOKAB

Каталитическое гидрирование СО в присутствии катализаторов на основе лигнина, полученных гидротермальным синтезом

М. И. ИВАНЦОВ, С. А. СВИДЕРСКИЙ, К. О. КРЫСАНОВА, А. Е. СОТНИКОВА, М. В. КУЛИКОВА

*Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН,
Москва (Россия)**E-mail: ivantsov@ips.ac.ru*

Аннотация

Работа посвящена разработке нового типа железосодержащего катализатора (Кт) на основе лигнина для процесса гидрирования монооксида углерода. Каталитические системы получали методом гидротермального синтеза и изучали комплексом физико-химических методов (ИК-Фурье спектроскопия, спектроскопия комбинационного рассеяния, низкотемпературная адсорбция азота, элементный анализ, атомно-абсорбционный анализ, рентгенофазовый анализ, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, просвечивающая электронная микроскопия). Показано, что сформированные катализаторы представляют собой мелкозернистый непирофорный негигроскопичный порошок черного цвета. Установлено, что каталитические системы проявляют высокую активность в процессе гидрирования монооксида углерода: конверсия близка к 100 %, производительность по углеводородам C₅₊ достигает 131.6 г/(кг Кт · ч).

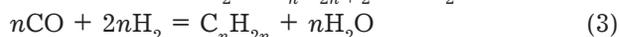
Ключевые слова: лигнин, гидротермальный синтез, гидрирование монооксида углерода, наногетерогенный катализ

ВВЕДЕНИЕ

Поиск новых каталитических систем и разработка новых способов формирования катализаторов является одним из основных направлений развития современной науки [1]. Получение более активных и эффективных катализаторов позволит усовершенствовать процессы, направленные на улучшение экологической обстановки. Одним из таких процессов можно считать реакцию каталитического гидрирования монооксида углерода (СО) [2]. Наряду с СО₂, СО представляет один из основных углеродсодержащих газов, выбрасываемых промышленностью в атмосферу, что отрицательно влияет на окружающую среду [3]. Переработка СО в ценные химические продукты позволит использо-

вать “парниковые выбросы” как сырье для получения таких продуктов [4, 5].

Одними из возможных способов превращения монооксида углерода в ценные химические продукты служат процессы каталитического гидрирования [6]. Данные процессы протекают по реакциям [7, 8]:



Реакции катализируются металлами VIII группы – Со, Fe, Ni. Катализатор представляет ядро процесса и влияет на его основные характеристики. Применение Со-содержащих катализаторов предполагает использование относитель-

но низких температур (180–210 °С), давлений (от атмосферного до 20 атм), соотношения реагентов $\text{CO}/\text{H}_2 = 1 : 2$ и получение преимущественно длинноцепочечных углеводородов неразветвленного строения (реакция (2)) [9]. Проведение синтеза в присутствии Fe-содержащих катализаторов осуществляется при более высоких температурах (260–320 °С), давлениях 20–30 атм и соотношении реагентов $\text{CO}/\text{H}_2 = 1 : 1$. В процессе образуются преимущественно олефины и спирты (реакции (3) и (4)) [10]. В присутствии Ni-содержащих катализаторов используются температуры от 260 °С, атмосферное давление и соотношение реагентов $\text{CO}/\text{H}_2 = 1 : 3$. В этом случае образуется в основном метан (реакция (1)) [11, 12].

Классические катализаторы гидрирования СО зачастую представляют систему “носитель – активная фаза”, получаемую пропиткой или осаждением прекурсора активной фазы на носитель [11]. Носители являются оксидными или углеродными системами, характеризующимися развитой поверхностью [13]. Оксидные системы обладают рядом неоспоримых преимуществ: термостойкостью, химической инертностью в процессах гидрирования, способностью к стабилизации на поверхности наночастиц активного металла. С другой стороны, в процессе приготовления катализатора возможно образование трудновосстанавливаемых смешанных оксидов; системы “наночастицы – оксидный носитель” могут характеризоваться сильным взаимодействием активная фаза–носитель, что может негативно влиять на протекающие в процессе гидрирования реакции [14]. Катализаторы на основе углеродных носителей лишены вышеперечисленных недостатков, а использование различных отходов биомассы для синтеза носителей способствует решению экологической проблемы их утилизации [15, 16].

Традиционные углеродные носители, такие как активированный уголь, углеродные нанотрубки и другие, синтезируют различными достаточно трудоемкими способами. Активированный уголь, например, получают карбонизацией древесины, с последующей обработкой окислительными агентами при высоких температурах для осуществления функционализации поверхности носителя. На насыщенную активными группами поверхность впоследствии производится иммобилизация прекурсора активной фазы катализатора [17–20].

Альтернативным способом, с одной стороны, приготовления катализатора, а с другой – фор-

мирования углеродной матрицы является метод гидротермального синтеза (ГТС), представляющий обработку углеродного материала раствором соли металла в субкритической воде [21, 22]. В процессе ГТС происходит формирование углеродсодержащего материала с последующей иммобилизацией соли на поверхностно активных группах материала, а так как в синтезе участвует некарбонизованный материал, то в процессе могут участвовать функциональные группы исходного материала, что способствует “нанесению” ионов металла на углеродный носитель [23–25]. Для синтеза углеродного материала может использоваться различное сырье, в частности лигнин, представляющий собой сложный высокогетерогенный трехмерный полимер, состоящий из трех строительных блоков (*n*-гидроксифенил, гваяцил, сиригил), соединенных семью различными межзвенными связями С–С или С–О. Степень полимеризации каждого строительного блока и типы связей зависят от типа растения, условий выращивания и метода экстракции лигнина. Структура лигнина обогащена кислородсодержащими группами, способными взаимодействовать с ионами металлов [26].

Ранее нами была показана возможность получения катализаторов пропиткой углеродных носителей, синтезированных гидротермальной карбонизацией – обработкой углеродных материалов субкритической водой [27, 28], проявляющих активность в процессе гидрирования оксидов углерода. Целью данной работы является синтез гидротермальным методом железосодержащего углеродного материала на основе лигнина, определение влияния условий синтеза материала на его физико-химические и каталитические свойства в реакции гидрирования СО.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

В качестве сырья для получения катализатора на основе лигнина был использован гидролизный лигнин (ТУ 64-11-05-87, ООО “Промышленная группа”, Россия).

В качестве прекурсора активной фазы катализатора применяли нонагидрат нитрата железа(III) – $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (классификация “о. ч.”, Scharlau Chemie S.A., Испания).

В качестве сырья для производства катализатора на основе активированного угля использовали активированный уголь БАУ-А (ГОСТ 6217-74,

ООО «Пермский завод сорбентов “УралХим-Сорб”», Россия).

Синтез катализатора на основе лигнина

Гидротермальный синтез лигнина проводили в стальном реакторе автоклавного типа объемом 0,5 л, снабженном механической мешалкой, термомпарой, манометром, трубчатой печью и изотермическим регулятором, при температурах 190, 210, 230 и 250 °С. Сырье (лигнин) массой 30 г смешивали с раствором нитрата железа (20 мас. % Fe от навески лигнина) в воде в массовом соотношении 1 : 4 на сухое сырье и помещали в реактор. Реактор нагревали до необходимой температуры и выдерживали в изотермическом режиме в течение 24 ч. Затем реактор охлаждали до комнатной температуры. Полученную суспензию разделяли на фильтре на твердый остаток и жидкость (размер пор фильтровальной бумаги 3–5 мкм). Фильтрацию проводили естественным образом, без дополнительных воздействий. Сушку твердого остатка осуществляли при 105 °С в течение 24 ч. Для каталитических систем, полученных ГТС *in situ* при температурах 190–250 °С, использовались следующие наименования: ГТС-190, ГТС-210, ГТС-230, ГТС-250, где цифры обозначали температуру проведения синтеза.

Синтез катализатора на основе активированного угля

Для сравнения каталитических показателей исследуемых каталитических систем на основе лигнина синтезировали методом нанесения по влагоемкости образец железосодержащего катализатора на основе березового активированного угля (БАУ, марка угля БАУ-А) – FeБАУ. Нанесение железосодержащего прекурсора производили из водного раствора нитрата железа(III). Содержание железа в образце составляло 20 мас. %.

Каталитические испытания

Гидрирование СО осуществляли в проточной каталитической системе со стационарным слоем катализатора. Размер гранул катализатора составлял 0,5–1 мм. Для снижения сопротивления каталитического слоя газовому потоку и предотвращения спекания катализатор разбавляли кварцем в объемном соотношении 5 : 3 соответственно. Реакцию проводили в непрерывном режиме при давлении 20 бар и объемной скорости

исходного синтез-газа 1000 ч⁻¹ (молярное соотношение СО/Н₂ = 1 : 1) в диапазоне температур от 260 до 340 °С. Повышение температуры осуществляли ступенчато (на 20 °С каждые 12 ч). В конце каждого изотермического режима выполняли отбор проб газа и жидких продуктов. Перед каталитическими испытаниями образцы предварительно активировали монооксидом углерода при температуре 400 °С, давлении 20 бар и объемной скорости СО 1000 ч⁻¹.

Анализ реагентов и продуктов реакции

Исходный синтез-газ и газообразные продукты синтеза анализировали на хроматографе “Кристаллюкс-4000М” (Россия) с двумя хроматографическими колонками. В качестве газоносителя применялся гелий, а в качестве детектора – катарометр. Для разделения газовых смесей использовали колонку, заполненную молекулярным ситом СаА (3 мм × 3 м) и колонку NaueSep R (3 м × 3 мм). Анализ проводили в следующем режиме: изотермическая выдержка при 50 °С (5 мин), термопрограммируемый нагрев 50–200 °С (8 °С/мин).

Жидкие углеводороды анализировали методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ) на хроматографе “Кристаллюкс-4000М”, детектор – пламенно-ионизационный, газ носитель – гелий. Для разделения смеси углеводородов использовали капиллярную колонку 50 м × 0,32 мм, заполненную OV-351 (полигликоль нитротерефталат). Режим программирования температуры: 50 °С (2 мин), 50–260 °С (6 °С/мин), 260–270 °С (5 °С/мин), 270 °С (10 мин).

Кислородсодержащие соединения в водной фазе анализировали методом ГЖХ на хроматографе “Кристаллюкс-4000М”, детектор – пламенно-ионизационный. Для разделения смеси оксигенатов использовали капиллярную колонку 50 м × 0,32 мм, заполненную HP-FFAP (полиэтиленгликоль, модифицированный нитротерефталевой кислотой). Режим программирования температуры: 70 °С (8 мин), 70–110 °С (10 °С/мин), 110–220 °С (15 °С/мин), 220 °С (10 мин). В качестве внутреннего стандарта применяли изобутиловый спирт.

Активность катализатора оценивали по следующим показателям:

- конверсия СО (X_{CO} , %) – процентное соотношение массы прореагировавшего СО к массе СО, поступившего в зону реакции;
- выход продукта – количество граммов продукта, полученного при пропускании через катализатор 1 м³ синтез-газа;

– удельная активность катализатора (A , моль СО/(г Ме · с) или моль СО/(г Кт · с)) – количество прореагировавших молей СО на грамм Fe (металла, Ме) или катализатора (Кт) в секунду;

– производительность катализатора (P , г/(кг Ме · ч) или г/(кг Кт · ч)) – количество образующегося продукта с килограмма металла (Ме) или килограмма катализатора (Кт) в час.

Рентгенофазовый анализ

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре Rigaku Rotaflex D/MAX-RC (Япония) с использованием CuK_α -излучения (длина волны 0.154 нм). Исследования выполняли при следующих параметрах съемки – сила тока 100 мА, напряжение 50 кВ. Средний размер областей когерентного рассеяния (ОКР) рассчитывали методом Дебая–Шеррера.

ИК-Фурье спектроскопия

ИК-спектры регистрировали методом отражения с помощью ИК-микроскопа Bruker Hyperion-2000, сопряженном с ИК-Фурье-спектрометром Bruker IFS 66v/s (диапазон 600–4000 см^{-1}) (Германия).

Элементный анализ

Элементный анализ углеродных материалов проводили с помощью элементного CHNS-анализатора Thermo Flash 2000 (Великобритания). Одновременно осуществляли определение в твердых веществах концентрации углерода, водорода, азота и серы.

Определение удельной поверхности и среднего размера пор

Удельная поверхность и средний размер пор образцов были получены из изотерм адсорбции-десорбции N_2 , измеренных при -196°C в автоматической системе Micromeritics ASAP 2020 (США). Удельная поверхность была рассчитана с помощью модели Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ). Средний размер пор рассчитывали методом Баррета–Джойнер–Халенда (БДХ).

Метод атомно-абсорбционной спектроскопии

Фактическое содержание железа в полученных катализаторах определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) с использованием пламенного атомно-абсорбционного

спектрометра Perkin Elmer AAnalyst 400 (США) с набором ламп для всех определяемых элементов.

Метод просвечивающей электронной микроскопии

Микроструктуру образцов изучали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на электронном микроскопе Hitachi HT7700 (Япония). Съемку изображений вели в режиме регистрации прошедших электронов (режим светлого поля) при ускоряющем напряжении 100 кВ.

Метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии

Исследование поверхности образцов композитных материалов проводили методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на рентгеновском фотоэлектронном спектрометре Prevac (Польша). В качестве источника ионизирующего излучения использовалась рентгеновская трубка с AlK_α -излучением (1486.6 эВ). Все пики были откалиброваны относительно пика C1s при 284.8 эВ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Физико-химические свойства

В процессе ГТС происходит захват ионов железа и распределение их по полимерной матрице лигнина. Исследование состава полученных материалов показало, что каталитические системы, полученные ГТС, эффективно иммобилизуют ионы Fe^{3+} на поверхности лигнина кислородсодержащими группами (табл. 1).

Процесс расщепления биополимера происходит уже при температурах порядка 190°C , тогда как более глубокая деградация углеродного скелета – при $210\text{--}250^\circ\text{C}$. В процессе преобразований в материале протекает захват ионов железа с образованием железосодержащих наночастиц и проходят процессы окисления, гидролиза, деметилирования, деалкилирования и деоксигенации полимерной молекулы [29, 30]. Рост содержания кислорода с понижением содержания углерода в углеродсодержащем носителе может свидетельствовать о том, что с повышением температуры происходит преобладание процессов деметилирования, деалкилирования и окисления оставшейся углеродной матрицы.

Величины удельной поверхности полученных материалов сопоставимы с характеристиками веществ, получаемых при гидротермаль-

ТАБЛИЦА 1

Элементный состав и текстурные свойства каталитических систем на основе лигнина

Каталитическая система	N, %	C, %	H, %	O, %	Удельная поверхность по БЭТ, м ² /г	Размер пор, Å	Fe, %
Лигнин	1	59	6	34	9	12	–
ГТС-190	3	34	3	40	44	99	20
ГТС-210	4	40	3	25	57	121	28
ГТС-230	4	39	3	27	55	153	27
ГТС-250	4	36	2	28	51	144	28

ной карбонизации в присутствии солей металлов [31]. Уменьшение удельной поверхности образцов коррелирует с уменьшением содержания углерода, что может быть связано с окислением углеродной матрицы и одновременным отщеплением различных групп (см. табл. 1). Кроме того, наблюдается тенденция снижения среднего размера пор с уменьшением содержания углерода в катализаторах. Уменьшение удельной поверхности и среднего размера пор, возможно, связано со схлопыванием пор и конденсацией ароматических структур [32].

Более детально структурные изменения можно оценить на основе результатов ИК-Фурье спектроскопии (рис. 1).

ИК-спектры исследованных образцов характеризуются широкими полосами поглощения,

характерными для поглощения углеродных материалов. Широкий пик поглощения при 1300–1000 см⁻¹ соответствует колебаниям углерода в эфирных группах C–O (C_{sp³}–O и C_{sp²}–O) лигнина и биоугля (гидрочара), который является основой материала, и указывает на наличие кислородсодержащих функциональных групп. Поэтому лигнин и гидрочар обладают адсорбционными свойствами. Валентные колебания в области 3500–3000 см⁻¹ указывают, что большинство функциональных групп на поверхности носителя соответствуют гидроксильным группам. Интенсивность поглощения гидроксильными группами уменьшается с ростом температуры, что может быть связано с интенсификацией процесса дегидрирования [33]. При 3100–2800 см⁻¹ наблюдается пик, соответствующий валентным

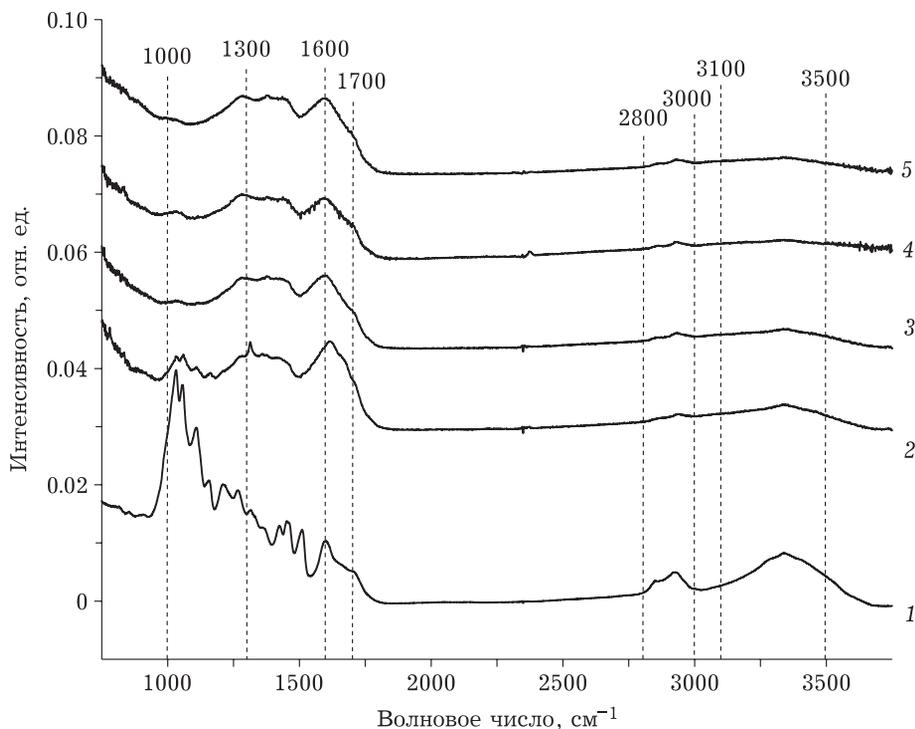


Рис. 1. ИК-Фурье спектры образцов катализаторов: 1 – лигнин; 2 – ГТС-190; 3 – ГТС-210; 4 – ГТС-230; 5 – ГТС-250.

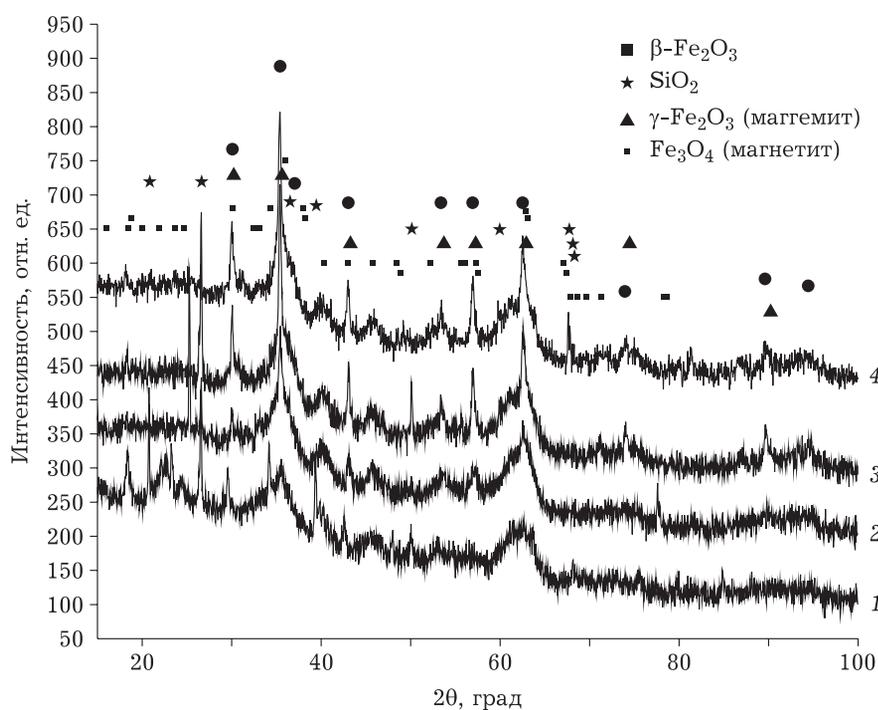


Рис. 2. Дифрактограммы образцов катализаторов на основе лигнина: 1 – ГТС-190; 2 – ГТС-210; 3 – ГТС-230; 4 – ГТС-250.

колебаниям алифатической группы ($-\text{CH}_2$). С ростом температуры обработки материала наблюдается незначительное увеличение интенсивности сигнала, что указывает на обогащение материала углеводородами.

Пик при 1700 см^{-1} ($\text{C}=\text{O}$) частично перекрывается с пиками от колебаний сопряженных углеродных структур, однако можно заметить увеличение интенсивности пика с ростом температуры синтеза. Это свидетельствует о протекании реакции декарбоксилирования образцов и образовании связи $\text{C}=\text{O}$ в результате дегидратации гидроксильных групп, которые могут приводить к образованию новых карбонильных и карбоксильных групп. С повышением температуры синтеза интенсивность пика уменьшается, указывая на увеличение глубины протекания реакции по мере превращения моноароматических соединений в полиароматические. Пик при 1600 см^{-1} , соответствующий валентным колебаниям связи $\text{C}=\text{C}$, указывает на присутствие ароматических колец в образце и ароматизацию в ходе гидротермального процесса. Увеличение времени гидротермальной обработки материала приводит к увеличению его ароматизации, что подтверждается ростом интенсивности пика 1600 см^{-1} [34]. Можно сделать вывод, что лигнин как фенольный полимер в процессе деградации подвергается реакциям расщепления и конден-

сации, при которых расщепляется $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ -связь и образуются олигомерные остатки [35]. Затем промежуточные соединения гидролизуются с образованием кислородсодержащих углеводородов с 2–6 атомами углерода и замещенных фенолов, которые накапливаются в реакционной среде и приводят к образованию ароматических $\text{C}-\text{C}$ и $-\text{C}=\text{C}$ фрагментов с большим количеством гидроксильных радикалов. Структурные изменения лигнина при гидротермальной карбонизации показывают, что ароматизация является ключевым механизмом данного процесса [36].

Структурные изменения железосодержащей фазы исследовали методом РФА (рис. 2).

Установлено, что фазовый состав железосодержащих частиц всех каталитических систем представлен смесью оксидов железа (Fe_3O_4 , Fe_2O_3). На рентгенограммах проявляются пики кварца ($2\theta = 20.86; 26.64; 36.54; 39.46; 50.14; 59.96; 67.74; 68.14; 68.32^\circ$, [PDF#46-1045]), которые свидетельствуют о наличии SiO_2 в образце и подтверждают “природное” происхождение лигнина. Можно отметить, что наряду с фазой маггемита ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) ($2\theta = 30.24; 35.63; 43.28; 53.73; 57.27; 62.93; 74.47; 90.23^\circ$, [PDF#39-1346]), присутствует переходная фаза $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($2\theta = 18.41; 18.83; 20.04; 21.90; 23.65; 24.69; 30.14; 32.42; 33.16; 34.36; 35.99; 37.99; 38.19; 40.32; 42.94; 45.81; 48.40;$

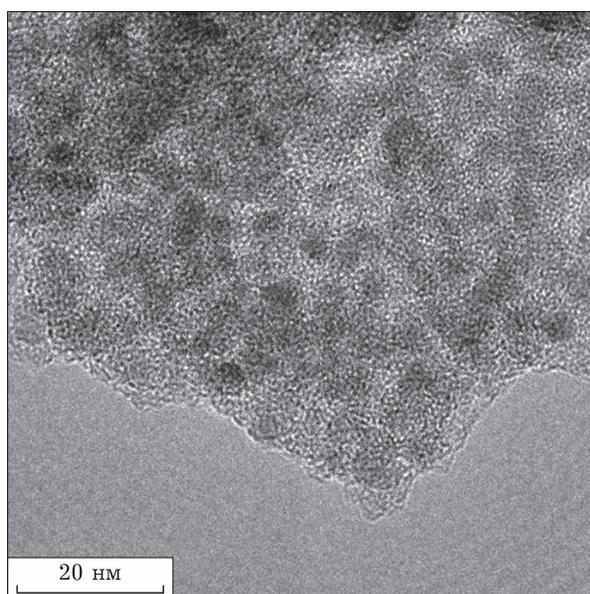


Рис. 3. ПЭМ-изображения каталитической системы ГТС-250.

48.89; 52.19; 55.66°, [PDF#76-1821]). Как описано в [37], $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ является переходной фазой между гематитом ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) и маггемитом ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Структура материала и взаимодействие органической и неорганической составляющей способствуют стабилизации переходной формы. Наличие рефлексов магнетита (Fe_3O_4) ($2\theta = 30.09$; 35.42; 37.05; 43.05; 53.39; 56.94; 62.52; 73.95°, [PDF#19-0629]) может свидетельствовать о частичном восстановлении железа(III) в железо(II).

Размер кристаллитов фазы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в исследованных каталитических системах, оцененный по методу Дебая–Шеррера, соответствовал величинам: ГТС-190 – 10 нм; ГТС-210 – 15 нм; ГТС-230 – 20 нм; ГТС-250 – 22 нм.

Исследование катализаторов методом ПЭМ подтверждает, что использование метода ГТС *in situ* для формирования каталитических систем позволяет осуществить равномерное распределение активной железосодержащей фазы по поверхности каталитической системы, а в процессе синтеза образуются наночастицы размером 3–15 нм (рис. 3).

Результаты исследования поверхности катализатора ГТС-250 методом РФЭС представлены

ТАБЛИЦА 2

Состав поверхности катализатора ГТС-250, определенный методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии

Содержание	Fe	C	O	N
ат. %	2	76	18	4
мас. %	8	67	21	4

в табл. 2. Согласно полученным данным, поверхность образца ГТС-250 преимущественно состоит из углерода и кислорода. Наличие на поверхности такого же количества азота, как и в объеме железосодержащего материала, может указывать на равномерное распределение азота по объему материала. Содержание железа на поверхности значительно меньше содержания в объеме (примерно в 3.5 раза). Это свидетельствует о том, что в процессе формирования материала происходит захват ионов железа молекулой лигнина с формированием частично капсулированной композитной структуры. Наночастица оксида железа обволакивается фрагментами полимерной молекулы или продуктами ее распада, осуществляется координация углеродных фрагментов с образованием новой структуры. Поверхность насыщена углеродными атомами, тогда как кислорода в поверхностном слое меньше в 1.4–1.5 раз, что может свидетельствовать о координации наночастицы с углеродсодержащими фрагментами посредством взаимодействия с кислородными атомами.

Каталитические свойства

Результаты определения каталитической активности синтезированных образцов в процессе гидрирования СО представлены в табл. 3. Показано, что полученные катализаторы проявляют высокую активность в процессе гидрирования СО: при температуре 320–340 °С конверсия СО, как правило, превышала 90 %. Ключевыми показателями, по которым оценивают эффективность протекания процесса гидрирования СО, помимо X_{CO} , являются активность A и производительность катализатора по целевым продуктам – углеводородам C_{5+} ($P_{\text{C}_{5+}}$) и оксигенатам (P_{oxy}).

Повышение температуры процесса для всех изученных катализаторов способствовало увеличению активности. Для всех образцов отмечен быстрый рост активности в интервале температур 260–320 °С – от <10 до 38–56 моль СО/(г Ме · с), при дальнейшем повышении температуры увеличение активности было невелико. Наибольшая величина данного показателя была достигнута для образца ГТС-190 (56.4 моль СО/(г Ме · с)).

Основными продуктами процесса являлись углеводороды C_{5+} . Оксигенаты присутствовали во всех продуктах, полученных при температурах выше 260 °С, но производительность по ним не превышала 20 г/(кг Кт · с). Наиболее благо-

ТАБЛИЦА 3

Основные каталитические параметры процесса гидрирования СО в присутствии катализаторов на основе лигнина

Каталитическая система	Т, °С	X _{СО} , %	A · 10 ⁶	Молярная конверсия		R _{С₃₊}		R _{о_{xy}}		R _{сумм}		Селективность	
				СО/(г Ме · с)	Моляр СО/(г Кг · с)	г/(кг Ме · ч)	г/(кг Кг · ч)	г/(кг Ме · ч)	г/(кг Кг · ч)	г/(кг Ме · ч)	г/(кг Кг · ч)	СН ₄ , %	СО ₂ , %
ГТС-190	260	0.0	0.5	0.1	2.6	0.5	0.0	0.0	0.0	2.6	0.5	28	33
	280	14.1	8.2	1.7	90.7	18.5	50.2	10.2	140.9	28.7	19	22	
	300	35.1	20.3	4.1	251.6	51.2	73.3	14.9	324.8	66.1	14	32	
	320	97.0	56.0	11.4	433.9	88.3	31.7	6.5	465.7	94.8	16	47	
	340	97.6	56.4	11.5	350.1	71.2	11.1	2.3	361.2	73.5	18	46	
ГТС-210	260	6.4	3.8	1.0	88.0	24.2	0.0	0.0	88.0	24.2	17	13	
	280	18.3	10.7	2.9	221.6	58.9	0.0	0.0	221.6	58.9	17	21	
	300	38.0	22.3	6.1	291.3	76.2	49.6	11.4	354.9	97.6	16	34	
	320	66.0	38.7	10.6	330.3	99.8	72.7	18.5	426.0	118.3	16	44	
	340	84.5	49.5	13.6	324.0	93.8	22.0	6.1	343.0	99.9	19	47	
ГТС-230	260	8.3	4.4	1.2	111.4	30.0	0.0	0.0	111.4	30.0	16	10	
	280	23.0	12.1	3.3	203.1	54.7	51.7	13.9	254.8	68.6	16	23	
	300	40.7	21.4	5.8	291.7	78.6	66.8	18.0	358.5	96.5	15	34	
	320	73.0	38.4	10.3	419.1	112.9	58.0	15.6	477.1	128.5	17	43	
	340	84.6	44.5	12.0	373.8	100.7	29.7	8.0	403.5	108.7	19	47	
ГТС-250	260	10.7	5.7	1.6	136.9	38.1	0.0	0.0	136.9	38.1	16	8	
	280	27.7	14.6	4.1	246.6	68.6	71.3	19.8	317.9	88.5	14	21	
	300	46.7	24.7	6.9	330.0	91.9	62.9	17.5	392.9	109.4	14	33	
	320	93.1	49.2	13.7	472.7	131.6	72.0	20.0	544.7	151.6	18	42	
	340	95.0	49.4	11.2	371.6	103.4	47.4	13.2	419.0	116.6	17	41	
FeBAU ^a	260	15.3	10.0	2.0	198.8	39.8	79.9	16.0	278.8	55.8	10	20	
	280	48.6	31.2	6.2	440.8	88.2	196.8	39.4	637.7	127.5	7	37	
	300	85.0	54.5	10.9	673.0	134.6	371.1	74.2	1044.1	208.8	7	44	
	320	98.5	62.5	12.5	607.7	121.5	325.0	65.0	932.6	186.5	10	45	
	340	98.7	62.6	12.5	656.2	131.2	100.2	20.0	756.4	151.3	11	43	

Примечание. Т – температура процесса гидрирования; X_{СО} – конверсия монооксида углерода; А – активность катализатора; Ме – металл; Кг – катализатор; R_{С₃₊} и R_{о_{xy}} – производительность катализатора по углеводородам C₃₊ и оксигенатам соответственно; R_{сумм} – суммарная производительность по целевым продуктам.

^a Катализатор получен пропиткой по влагоемкости активированного угля.

ТАБЛИЦА 4

Групповой и фракционный составы углеводородов, полученных в присутствии катализаторов на основе лигнина

Образец катализатора	Групповой состав, %			Фракционный состав, %			α
	<i>n</i> -Парафины	Изопарафины	Олефины	C_5-C_{10}	$C_{11}-C_{18}$	C_{19+}	
ГТС-190	41	44	15	59	29	12	0.77
ГТС-210	38	52	10	31	61	8	0.78
ГТС-230	47	39	13	51	41	8	0.75
ГТС-250	47	39	14	47	41	12	0.78
FeBAУ ^a	40	33	28	62	28	9	0.52

Примечания. 1. α – вероятность роста углеводородной цепи. 2. Состав углеводородов приведен для температуры реакции 320 °С.

^a Катализатор получен пропиткой по влагоемкости активированного угля.

приятный температурный интервал для образования оксигенатов составлял 280–320 °С, при повышении температуры до 340 °С производительность по оксигенатам значительно снижалась. Увеличение температуры ГТС способствовало повышению производительности получаемого образца по оксигенатам – наибольшая величина P_{oxy} отмечена для ГТС-250. Данный образец характеризовался сохранением относительно высокой производительности по оксигенатам – 13.2 г/(кг Кт·ч) при 340 °С, для остальных изученных образцов данный показатель составлял при этой температуре не более 8 г/(кг Кт·ч).

Для углеводородов C_{5+} , как и для оксигенатов, наблюдали увеличение производительности с повышением температуры ГТС образца. Характер зависимости данного показателя от температуры процесса для всех изученных образцов был аналогичным – величина $P_{C_{5+}}$ проходила через максимум при 320 °С. Наибольшее значение данного показателя (131.6 г/(кг Кт·ч)) было достигнуто для катализатора ГТС-250. Следует, однако, отметить, что при пересчете производительности на грамм металла в составе катализатора образец ГТС-190, сильно уступающий ГТС-250 по производительности г/кг катализатора, был близок к нему – 433.9 г/(кг Ме·ч) и 472.7 г/(кг Ме·ч) соответственно – и превосходил образцы ГТС-210 и ГТС-230. Существенно большая разность в производительности образцов была достигнута при оценке по суммарному показателю производительности по целевым продуктам ($P_{сумм}$) – углеводородам C_{5+} и оксигенатам. Наибольшая величина $P_{сумм}$ была достигнута при 320 °С для катализатора ГТС-250 и составила 151.6 г/(кг Кт·ч), что соответствует 544.7 г/(кг Ме·ч) при пересчете на активный металл.

Для оценки полученных данных по производительности катализаторов следует отметить, что, согласно литературным данным [38, 39], для стационарного слоя катализатора хорошим показателем является 125 г/(кг Кт·ч). Для катализатора ГТС-230 показатели производительности по C_{5+} и сумме целевых продуктов близки к указанной величине – 112.9 и 128.5 г/(кг Кт·ч) соответственно, а в случае катализатора ГТС-250 превосходят ее – 131.6 и 151.6 г/(кг Кт·ч) соответственно. Таким образом, производительность катализаторов, полученных ГТС при 230 и 250 °С соответствует уровню, определенному для традиционных катализаторов гидрирования СО на оксидном носителе.

Значения селективности образования побочных продуктов – метана и диоксида углерода – достигают высоких величин. Для всех образцов селективность образования метана преимущественно находилась в диапазоне 14–19 %, тогда как на образце, полученном пропиткой по влагоемкости активированного угля (20 % Fe от массы катализатора), селективность по метану была в диапазоне 7–11 %. Селективность образования CO_2 достигала как на исследуемых образцах, так и на образце FeBAУ – 45–47 %. Активность, наблюдаемая на образце FeBAУ, была сопоставима с результатами для образцов, полученных ГТС. Схожие значения достигались и для производительностей.

Жидкие продукты (табл. 4) характеризовались значительным содержанием изопарафинов – 39–52 %, тогда как в случае использования катализатора FeBAУ – 33 %. Отдельно стоит отметить, что в присутствии образцов, полученных ГТС, образовалось относительно малое количество олефинов – 10–15 %, тогда как для

ТАБЛИЦА 5

Состав оксигенатов, полученных в присутствии катализаторов на основе лигнина

Образец	Содержание, мас. %					
	Ацетон	Метанол	Этанол	Пропанол	Бутанол	Пентанол ^а
ГТС-190	2	42	38	13	3	2
ГТС-210	1	43	38	13	3	1
ГТС-230	2	37	40	15	4	2
ГТС-250	2	37	39	15	4	2
FeBAУ ^б	2	24	52	16	3	1

Примечание. Состав углеводородов приведен для температуры 320 °С.

^а Содержание гексанола и более высокомолекулярных гомологов менее 0.5 %.

^б Катализатор получен пропиткой по влагоемкости активированного угля.

FeBAУ – 28 %. Кроме того, в присутствии ГТС-образцов образуются более тяжелые продукты – вероятность роста углеводородной цепи (α) равна 0.75–0.78, а для FeBAУ – 0.52 (см. табл. 4).

В составе оксигенатов (табл. 5) преобладали метанол и этанол, содержание которых составляло 37–43 %. В присутствии образца FeBAУ преимущественно образуется этанол (52 %).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучение каталитического поведения образцов, получаемых ГТС на основе лигнина, показало, что условия проведения ГТС существенно влияют на активность катализаторов в процессе гидрирования СО. Повышение температуры ГТС от 190 до 250 °С позволяет повысить производительность катализатора по углеводородам C_{5+} более чем в 1.5 раза. Наблюдаемый эффект, предположительно, является следствием различий в морфологии образцов, синтезированных при разной температуре. В соответствии с представлениями о механизме работы железных катализаторов в процессе гидрирования СО, их активная фаза для преимущественного получения углеводородов C_{5+} должна быть представлена магнетитом (Fe_3O_4) и карбидом железа (Fe_5C_2). Методом РФА установлено, что повышение температуры процесса ГТС способствует увеличению доли магнетита в составе образца. Формирование Fe_5C_2 , согласно данным о генезисе железных катализаторов, происходит из магнетита на начальной стадии гидрирования СО, соответственно, повышение количества магнетита в составе предшественника катализатора способствует формированию большего количества активных центров. Определенный методом РФА размер кристаллитов железосо-

державшей активной фазы с повышением температуры ГТС имеет тенденцию к увеличению – от 10 (для ГТС-190) до 22 нм (для ГТС-250). Размер кристаллитов для ГТС-250 был подтвержден методом ПЭМ. Согласно литературным данным, такой размер кристаллитов железного катализатора благоприятствует формированию углеводородов C_{5+} . Однако, повышение температуры ГТС способствует увеличению глубины разрушения структуры лигнина, что в исследованном диапазоне температур подтверждено данными ИК-Фурье спектроскопии. Увеличение числа поверхностных активных фрагментов способствует не только эффективному захвату ионов железа из раствора, но и формированию вокруг кристаллита “углеродного кокона”. Так, исследование поверхности катализатора ГТС-250 методом РФЭС показало, что большая часть кристаллитов железа не является поверхностными и капсулированы углеродным материалом, что, вероятно, приводит к снижению доли атомов, доступных для активных компонентов при протекании процесса гидрирования.

Таким образом, было установлено, что метод ГТС *in situ* позволяет получить катализатор на основе лигнина, проявляющий активность в гидрировании СО. Применение данного способа синтеза позволяет достичь высокой производительности катализатора по углеводородам C_{5+} , что характеризует разрабатываемый способ получения катализаторов гидрирования СО как перспективный и требующий дальнейшего изучения.

Работа выполнена в рамках проекта РНФ № 22-23-00900.

Исследования проведены с использованием оборудования ЦКП “Аналитический центр проблем глубокой переработки нефти и нефтехимии” ИНХС РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Capocelli M. Research highlights in new catalytic technologies [Electronic resource]. URL: <https://www.oil-gasportal.com/research-highlights-in-new-catalytic-technologies/> (accessed 20.05.2023).
- Du C., Lu P., Tsubaki N. Efficient and new production methods of chemicals and liquid fuels by carbon monoxide hydrogenation // *ACS Omega*. 2020. Vol. 5, No. 1. P. 49–56.
- Бюллетень о текущих тенденциях российской экономики. Экономика и экология: тенденция к декарбонизации. Вып. 66. М.: Аналит. центр при Правительстве РФ, 2020. С. 7.
- Zhao Y., Waterhouse G. I., Chen G., Xiong X., Wu L. Z., Tung C. H., Zhang T. Two-dimensional-related catalytic materials for solar-driven conversion of CO₂ into valuable chemical feedstocks // *Chem. Soc. Rev.* 2019. Vol. 48, No. 7. P. 1972–2010.
- Дементьев К. И., Дементьева О. С., Иванцов М. И., Куликова М. В., Магомедова М. В., Максимов А. Л., Лядов А. С., Старожицкая А. В., Чудакова М. В. Перспективные направления переработки диоксида углерода с использованием гетерогенных катализаторов (обзор) // *Нефтехимия*. 2022. Т. 62, № 3. С. 289–327.
- Gogate M. R., Davis R. J. Comparative study of CO and CO₂ hydrogenation over supported Rh–Fe catalysts // *Catal. Commun.* 2010. Vol. 11, No. 10. P. 901–906.
- Mahmoudi H., Mahmoudi M., Doustdar O., Jahangiri H., Tsolakis A., Gu S., Lech Wyszynski M. A review of Fischer–Tropsch synthesis process, mechanism, surface chemistry and catalyst formulation // *Biofuels Engineering*. 2017. Vol. 2, No. 1. P. 11–31.
- Jones M. P., Krexner T., Bismarck A. Repurposing Fischer–Tropsch and natural gas as bridging technologies for the energy revolution // *Energy Convers. Manage.* 2022. Vol. 267. Art. 115882.
- Selvatico D., Lanzini A., Santarelli M. Low temperature Fischer–Tropsch fuels from syngas: Kinetic modeling and process simulation of different plant configurations // *Fuel*. 2016. Vol. 186. P. 544–560.
- Zhai P., Li Y., Wang M., Liu J., Cao Z., Zhang J., Xu Y., Liu X., Li Y. W., Zhu Q., Xiao D., Wen X. D., Ma D. Development of direct conversion of syngas to unsaturated hydrocarbons based on Fischer–Tropsch route // *Chem.* 2021. Vol. 7, No. 11. P. 3027–3051.
- Van de Loosdrecht J., Botes F. G., Ciobica I. M., Ferreira A. C., Gibson P., Moodley D. J., Saib A. M., Visagie J. L., Weststrate C. J., Niemantsverdriet J. W. Fischer–Tropsch synthesis: Catalysts and chemistry / *Comprehensive Inorganic Chemistry II* (2nd Ed.) J. Reedijk, K. Poeppelmeier (Eds.). Vol. 7. Elsevier, 2013. P. 525–557.
- Zhang W., Liu Y., Dong Y., Hao Y., Chen L., Li J., Zeng S., Wang H. Ceria engineering in nickel catalysts to improve CH₄ selectivity and yield for CO methanation // *Appl. Surf. Sci.* 2022. Vol. 598. Art. 153802.
- Zhai P., Sun G., Zhu Q., Ma D. Fischer–Tropsch synthesis nanostructured catalysts: Understanding structural characteristics and catalytic reaction // *Nanotechnol. Rev.* 2013. Vol. 2, No. 5. P. 547–576.
- Scarfiello C., Minh D. P., Soulantica K., Serp P. Oxide supported cobalt catalysts for CO₂ hydrogenation to hydrocarbons: Recent progress // *Adv. Mater. Interfaces*. 2023. Vol. 10, No. 15. Art. 2202516.
- Lopez Luna M., Timoshenko J., Kordus D., Rettenmaier C., Chee S. W., Hoffman A. S., Bare S. R., Shaikhutdinov S., Roldan Cuenya B. Role of the oxide support on the structural and chemical evolution of Fe catalysts during the hydrogenation of CO₂ // *ACS Catal.* 2021. Vol. 11, No. 10. P. 6175–6185.
- Valero-Romero M. J., Rodríguez-Cano M. Á., Palomo J., Rodríguez-Mirasol J., Cordero T. Carbon-based materials as catalyst supports for Fischer–Tropsch synthesis: A review // *Front. Mater.* 2021. Vol. 7. Art. 617432.
- Chen Y., Wei J., Duyar M. S., Ordonsky V. V., Khodakov A. Y., Liu J. Carbon-based catalysts for Fischer–Tropsch synthesis // *Chem. Soc. Rev.* 2021. Vol. 50, No. 4. P. 2337–2366.
- Ghogia A. C., Nzihou A., Serp P., Soulantica K., Minh D. P. Cobalt catalysts on carbon-based materials for Fischer–Tropsch synthesis: A review // *Appl. Catal., A*. 2021. Vol. 609. Art. 117906.
- Hlabathe T., Gorimbo J., Moyo M., Liu X. Carbon supported catalysts in Fischer–Tropsch synthesis: Structural properties of carbon supports // *Adv. Mater. Sci. Technol.* 2022. Vol. 4, No. 1. P. 1–30.
- Luo M., Li S., Di Z., Li H., Liu Q., Lü B., Wang A., Shi B., Khan I. Fischer–Tropsch synthesis: Study of different carbon materials as cobalt catalyst support // *Reactions*. 2021. Vol. 2, No. 1. P. 43–61.
- Supriya B. S., Nagaraja P., Byrappa K. Hydrothermal synthesis and characterization of carbon spheres using citric acid-catalyzed carbonization of starch // *e-Polymers*. 2015. Vol. 15, No. 3. P. 179–183.
- Dlamini M. W., Kumi D. O., Phaahlamohlaka T. N., Lyadov A. S., Billing D. G., Jewell L. L., Coville N. J. Carbon spheres prepared by hydrothermal synthesis – A support for bimetallic iron cobalt Fischer–Tropsch catalysts // *ChemCatChem*. 2015. Vol. 7, No. 18. P. 3000–3011.
- Liu D., Yang Y., Zhang J., Wang L., Ma Z., Ren L., Wang J., Xue B., Li F. Improved OER catalytic performance of NiFe-LDH with hydrothermal carbonization microspheres // *J. Alloys Compd.* 2023. Vol. 941. Art. 168994.
- Wang Y.-T., Li W.-J., Wey M.-Y. One-pot alkaline carbonization hydrothermal synthesis of halloysite nanotubes with amino groups over Pd@CeO₂/halloysite to enhance catalysis of three-way reactions // *Appl. Clay Sci.* 2022. Vol. 230. Art. 106701.
- Li F., Zimmerman A. R., Hu X., Yu Z., Huang J., Gao B. One-pot synthesis and characterization of engineered hydrochar by hydrothermal carbonization of biomass with ZnCl₂ // *Chemosphere*. 2020. Vol. 254. Art. 126866.
- Latham K. G., Matsakas L., Figueira J., Kozyatnyk I., Rova U., Christakopoulos P., Jansson S. Impact of temperature and residence time on the hydrothermal carbonization of organosolv lignin // *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 2022. Vol. 166. Art. 105623.
- Ivantsov M. I., Krysanova K. O., Grabchak A. A., Kulikova M. V. Hydrogenation of CO in the presence of Fe-containing materials based on carbon supports // *Eurasian Chem. J.* 2022. Vol. 24, No. 4. P. 303–311.
- Kulikova M. V., Chudakova M. V., Ivantsov M. I., Dementyva O. S., Maksimov A. L. Hydrocarbon synthesis from CO₂ and H₂ using the ultrafine iron-containing catalytic systems based on carbonized cellulose // *Eurasian Chem. J.* 2022. Vol. 24, No. 2. P. 149–156.
- Wikberg H., Ojra-aho T., Pileidis F., Titirici M. M. Structural and morphological changes in kraft lignin during hydrothermal carbonization // *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2015. Vol. 3, No. 11. P. 2737–2745.
- Curtze J. H., Bär F., Steffan J., Dörr T., Vogel H. Hydrothermal carbonization of lignin with vanillin as a model component // *Chem. Eng. Technol.* 2017. Vol. 40, No. 6. P. 1190–1195.
- Mulhaupt H., Bottke P., Wark M. Enhanced breaking of lignin and mesopore formation in zinc chloride assisted hydro-

- rothermal carbonization of waste biomasses // *C – Journal of Carbon Research*. 2021. Vol. 7, No. 4. Art. 77.
- 32 Niinipuu M., Latham K. G., Boily J. F., Bergknut M., Jansson S. The impact of hydrothermal carbonization on the surface functionalities of wet waste materials for water treatment applications // *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2020. Vol. 27, No. 19. P. 24369–24379.
- 33 Latham K. G., Matsakas L., Figueira J., Rova U., Christakopoulos P., Jansson S. Examination of how variations in lignin properties from Kraft and organosolv extraction influence the physicochemical characteristics of hydrothermal carbon // *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 2021. Vol. 155. Art. 105095.
- 34 Krysanova K., Krylova A., Kulikova M., Kulikov A., Ruskova O. Biochar characteristics produced *via* hydrothermal carbonization and torrefaction of peat and sawdust // *Fuel*. 2022. Vol. 328. Art. 125220.
- 35 Harvey O. R., Herbert B. E., Kuo L. J., Louchouart P. Generalized two-dimensional perturbation correlation infrared spectroscopy reveals mechanisms for the development of surface charge and recalcitrance in plant-derived biochars // *Environ. Sci. Technol.* 2012. Vol. 46, No. 19. P. 10641–10650.
- 36 Sun W., Bai L., Chi M., Xu X., Chen Z., Yu K. Study on the evolution pattern of the aromatics of lignin during hydrothermal carbonization // *Energies*. 2023. Vol. 16, No. 3. Art. 1089.
- 37 Finch G. I., Sinha K. P. An electron-diffraction study of the transformation $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ to $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ // *Proc. R. Soc., Lond., Ser. A, Math. Phys. Sci.* 1957. Vol. 241, No. 1224. P. 1–8.
- 38 Хасин А. А. Обзор известных технологий получения синтетических жидких углеводородов по методу Фишера–Тропша // *Газохимия*. 2008. No. 2. P. 28–36.
- 39 Steynberg A., Dry M. *Fischer–Tropsch Technology. Studies in Surface Science and Catalysis*. Amsterdam: Elsevier, 2004. 700 p.