

УДК: 544.478-03

СИНТЕЗ ВЫСШИХ СПИРТОВ ИЗ СИНТЕЗ-ГАЗА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПРОМОТИРОВАННОГО Fe-СОДЕРЖАЩЕГО КОМПОЗИТНОГО КАТАЛИЗАТОРА

© 2025 г. И. В. Блинецов*, М. И. Иванцов, М. В. Куликова

Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева РАН, Москва, 119991 Россия
E-mail: bliznetsov2004@ips.ac.ru

Получена 21.10.2025 г.
После доработки 05.11.2025 г.
Принята 11.11.2025 г.

В настоящей работе исследован композитный катализатор на основе железополимерной системы для синтеза высших спиртов из синтез-газа. Изучены каталитические и физико-химические свойства промотированного Fe-содержащего катализатора (20Fe/2Al–2Mn–2K–2V/ПВС), синтезированного методом органических матриц на основе поливинилового спирта (ПВС). Физико-химические исследования катализатора методами РФА и ИК-Фурье-спектроскопии показали, что в процессе термической обработки формируются активные каталитические фазы (Fe_3O_4 , $\gamma\text{-Fe}_5\text{C}_2$, Fe_7C_3), стабилизированные в углеродной матрице, с развитой системой полисопряженных связей. Показано, что полученный композит катализатора проявляет высокую каталитическую активность в процессе гидрирования СО после стадии предварительного восстановления водородом. Установлено, что в присутствии восстановленного катализатора конверсия СО достигает 82% при температуре 320°C, а массовая доля высших спиртов в углеводородной фазе составляет до 27% с преобладанием тяжелой фракции (отношение спиртов $\text{C}_{8+}/\text{C}_4\text{--}\text{C}_7 \approx 2.1$).

Ключевые слова: гидрирование монооксида углерода; композитные катализаторы; высшие спирты

DOI: 10.56304/S2414215825020108; EDN: YERYWF

В последнее время растет потребность в совершенствовании технологий уменьшения выбросов углерода. Один из широко применяемых методов — каталитический синтез, в ходе которого целевые соединения получают из оксидов углерода и водорода [1–3]. Изменяя условия синтеза и каталитические системы, можно добиться увеличения выхода одного или другого продукта. Такими продуктами могут являться углеводороды и кислородсодержащие соединения, например, спирты [4].

Высшие спирты — органические продукты с широкой областью применения [5]. Традиционно высшие жирные спирты (ВЖС) определяют как одноатомные насыщенные спирты, содержащие от 6 до 20 (22) атомов углерода в цепи. Данные соединения можно использовать в качестве компонентов топлив для повышения октанового или цетанового чисел, а также в качестве сырья для получения продуктов с высокой добавочной стоимостью (масла, поверхностно-активные вещества, косметические и фармацевтические препараты). Для синтеза высших спиртов из синтез-газа можно использовать

различные каталитические системы. В зависимости от условий процесса и используемого катализатора механизм реакции различается, а в качестве продуктов образуются спирты как с нормальной, так и с разветвленной углеродной цепью. Тем не менее, ни одна из известных на сегодняшний день каталитических систем не показала достаточно хороших результатов, чтобы оправдать их промышленное внедрение [6–7].

В литературе описаны различные катализаторы для синтеза спиртов из синтез-газа. К их числу относятся катализаторы процесса Фишера–Тропша [8], а также системы на основе родия [9], железа (Fe/C) [10], рутения, молибдена [6] и оксида цинка (ZnO) [11]. Несмотря на высокую селективность некоторых катализаторов, продукция большинства из них ограничена низкомолекулярными спиртами ($\text{C}_2\text{--}\text{C}_4$).

Практический интерес в синтезе спиртов находят железо- и кобальтсодержащие каталитические системы, по составу близкие к катализаторам процесса Фишера–Тропша. Ключевой фактор, определяющий их селективность в сторону образования высших

спиртов, — возможность осуществления реакции полимеризации, в результате которой происходит образование C–C-связей и, как следствие, образование кислородсодержащих продуктов с числом углеродных атомов C_{4+} и функциональной группой жирных спиртов –ОН [11]. Как известно, полимеризационная активность катализаторов процесса Фишера–Тропша и маршруты обрыва цепи с вариациями конечных продуктов могут изменяться в соответствии с введением в состав промотирующих добавок, а также с использованием специфических методов приготовления и активации катализаторов [11–13].

Исследования катализаторов для синтеза ВЖС в основном сосредоточены на монометаллических Co- и биметаллических CoCu-, а также CuFe-катализаторах. В частности, наилучшие выходы, достигнутые на сегодняшний день, были получены для Co-катализатора на углеродных нанотрубках, показавшего 28%-ную селективность по спиртам C_{5+} при 57%-ной конверсии CO [14], за которыми следуют системы CuCo и CuFe, достигшие 12–30%-ной селективности по высшим спиртам при 39–53%-ной конверсии CO. Было обнаружено, что доля короткоцепочечных спиртов в диапазоне C_2 – C_4 составляет не менее 40%, а кобальтсодержащие системы дают значительный выход *изо*-спиртов. Кроме того, температура и давление реакции являются жесткими, поэтому на этих катализаторах образовывается заметное количество CO_2 (до 40%), что значительно снижает эффективность и экономическую целесообразность процесса.

Железо, благодаря своей активности в реакции обратного водяного газа и возможности использования в широком спектре составов синтез-газа, является перспективным активным металлом для синтеза высших спиртов. Кроме того, Fe характеризуется доступностью, низкой стоимостью и возможностью регулирования селективности посредством промотирования и условий проведения синтеза; существует большой, но пока слабо реализованный потенциал Fe-катализаторов [15].

Большинство железных катализаторов, описываемых в литературе, представляют собой биметаллические системы с высоким содержанием меди до 67 мас. % (в пересчете на чистый металл); такие системы традиционно промотируют калием [16]. Группой ученых Хiao с соавт. [17] было высказано предположение, что карбид железа Fe_5C_2 и Cu^0 являются активными каталитическими центрами синтеза высших спиртов. Наилучшие результаты для монометаллической Fe-содержащей системы были достигнуты в работе [18]: 22% селективности по спиртам C_2 – C_4 и 10% по спиртам C_{5+} при

конверсии CO 42% с использованием катализатора, промотированного K, Mo и Cu.

Фазовый состав железных катализаторов сложен, однако он и определяет активность катализатора. На данный момент известно, что карбиды железа активны в синтезе Фишера–Тропша; так высокое содержание ϵ - Fe_2C способствует росту цепи и образованию CO_2 , тогда как конверсия CO дополнительно увеличивается за счет высокого содержания χ - Fe_5C_2 [19]. Добавление калия к монометаллическим железным катализаторам увеличивает электронную плотность на активных центрах, облегчает адсорбцию CO, подавляет адсорбцию H_2 , что приводит и к подавлению реакции метанирования; однако избыток калия может привести к уменьшению активной площади поверхности и снижению конверсии [20]. Отмечено, что структурные промотеры (Mn, Zn) улучшают дисперсию активных фаз, тогда как Na, Mo и Al не оказывают значительного влияния на выход спиртов [18].

Перспективным направлением в развитии процессов гидрирования оксидов углерода является разработка металлоуглеродных композитных катализаторов на основе полимерных материалов [21]. В отличие от традиционных систем на оксидных носителях, такие композиты демонстрируют повышенную активность [22], минимальное взаимодействие металлическая фаза–носитель [23], а также возможность использования без предварительной стадии их активации. Термическое воздействие на органические полимеры — основной метод получения углеродных материалов. Ключевая особенность синтеза катализаторов — термическое разложение полимерного прекурсора, сопровождающееся выделением различных низкомолекулярных продуктов разложения, включая водород и монооксид углерода, непосредственно восстанавливающие металлы до активных каталитических фаз [24]. В частности, в работе [25] показано эффективное гидрирование монооксида углерода на композитах, полученных термообработкой нитрата никеля, иммобилизованного на поливинилом спирте (ПВС), гидроксильные группы которого обеспечивают образование координационных соединений с ионами металлов, а их равномерное распределение в макромолекуле полимера улучшает распределение металлических наночастиц. Такие системы продемонстрировали высокую активность в синтезе Фишера–Тропша даже без стадии предварительной активации.

Цель работы — изучение каталитической активности промотированного железосодержащего катализатора, синтезированного методом органических матриц, в реакции синтеза высших спиртов из CO и H_2 .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление катализатора. Композитный катализатор 20Fe/2Al–2Mn–2K–2V/ПВС был синтезирован методом органических матриц. К водному раствору ПВС добавляли водорастворимые соединения металлов в виде раствора [Fe(NO₃)₃·9H₂O, Al(NO₃)₃·9H₂O, Mn(NO₃)₂·4H₂O, KNO₃] с расчетом, что масса металлического железа равна 20% от массы ПВС, остальное металлы — 2% каждого металла от массы металлического железа. После полного растворения и выдерживания в течение суток, полученный раствор высушивали до постоянной массы, а образовавшуюся пленку механически измельчали. Затем к полученному порошку механически был добавлен ванадий в виде V₂O₅ (2% от массы чистого металла). Термическую обработку проводили в токе инертного газа (Ar) в три этапа 60°C — 1 ч, 100°C — 1 ч и при температуре 350°C в течение 3 ч.

Каталитические испытания. Каталитические свойства полученного образца 20Fe/2Al–2Mn–2K–2V/ПВС изучали в проточном реакторе с фиксированным слоем катализатора в диапазоне температур 260–340°C с шагом 20°C и выдержкой в изотермическом режиме в течение 12 ч, давлении 10.0 МПа, объемной скорости подачи сырья 2000 ч⁻¹, мольном отношении CO : H₂ = 1 : 6; в конце каждого изотермического режима для определения каталитических параметров синтеза осуществляли отбор проб газа и жидкости на анализ хроматографическим методом. Восстановление катализатора проводили при следующих условиях: H₂, 450°C, 19000 ч⁻¹, время восстановления составило 1 ч.

Анализ продуктов синтеза. Анализ исходной газовой смеси CO : H₂ = 1 : 6 и газообразных продуктов синтеза проводили методом газоадсорбционной хроматографии на приборе «Кристаллюкс-4000М», совмещенным с персональным компьютером; детектор — катарометр. Для разделения CO и N₂ применяли колонку, заполненную молекулярными ситами СаА (3 м × 3 мм). Температурный режим: изотермический, 80°C; газ-носитель — гелий, 20 мл/мин. Для разделения CO₂ и C₁–C₄ применяли колонку, заполненную HayeSep (3 м × 3 мм). Температурный режим: программированный, 80–200°C, 8°C/мин; газ-носитель — гелий, 20 мл/мин.

Для определения состава смеси жидких продуктов применяли метод газожидкостной хроматографии. Продукты анализировали на хроматографе «Кристаллюкс-4000М». Контроль и управление прибором осуществляли посредством специальной программы NetChromWin2.1. Детектор — пламенно-ионизационный; скорость подачи газов: азота — 30 мл/мин, водорода — 25 мл/мин, воздуха —

250 мл/мин. Для анализа использовали капиллярную колонку OV-351 (50 м × 0.32 мм). Объем пробы — 0.3 мкл. Температурный режим: 50°C (2 мин) — 50–260°C, 6°C/мин — 260–270°C, 5°C/мин — 270°C, 10 мин.

Активность каталитических систем 20Fe/2Al–2Mn–2K–2V/ПВС и 20Fe/2Al–2Mn–2K–2V/ПВС-act (после каталитических испытаний) оценивали по величине конверсии CO (X_{CO}) (уравнение 1). Селективность образования продуктов синтеза S рассчитывали, как отношение количества углерода, израсходованного на образование компонента, к общему количеству углерода в прореагировавшем CO (уравнение 2). Выход продуктов B — количество граммов продукта, полученного при пропускании через катализатор 1 м³ реакционной смеси CO : H₂ = 1 : 6, приведенной к нормальным условиям (уравнение 3).

$$X_{CO} = \frac{M_{CO}^{прореаг.}}{M_{CO}^{вх}} \cdot 100\%, \quad (1)$$

$$S = \frac{M_{продуктов}}{M_{CO}^{прореаг.}} \cdot 100\%, \quad (2)$$

$$B = \frac{M_{продуктов}}{V_{CO+H_2 \text{ проп.}}}, \text{ г/м}^3. \quad (3)$$

Исследования композитных катализаторов физико-химическими методами. Инфракрасные спектры (ИК-спектры) образцов катализатора 20Fe/2Al–2Mn–2K–2V/ПВС и поливинилового спирта регистрировали с помощью ИК-спектрометра HYPERION-2000 (Германия), подключенного к ИК-Фурье-преобразователю IFS-66v/s Bruker (600–4000 см⁻¹).

Образцы катализаторов 20Fe/2Al–2Mn–2K–2V/ПВС (до испытаний) и 20Fe/2Al–2Mn–2K–2V/ПВС-act (после каталитических испытаний) были исследованы также методом рентгенофазового анализа (РФА). Экспериментальные дифрактограммы образцов катализаторов были получены с помощью рентгеновского дифрактометра TD-3700 (КНР) в геометрии параллельного пучка в режиме θ - θ -сканирования в угловом диапазоне 10°–105° (по шкале 2θ) с шагом 0.02 градуса и временем накопления сигнала 0.6 с на точку.

Температурно-программируемое восстановление (ТПВ) позволило определить температуру, при которой возможно восстановление катализатора 20Fe/2Al–2Mn–2K–2V/ПВС. В кварцевый реактор загружали 25–30 мг пробы, включали нагрев в режиме линейного возрастания температуры до 850°C. Восстановление происходило смесью газа водород–

аргон с расходом 50 мл/мин. Содержание водорода в выходящем потоке газа определяли на детекторе по теплопроводности с помощью хроматографа «Кристаллюкс-4000М».

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтезированный катализатор 20Fe/2Al–2Mn–2K–2V/ПВС был охарактеризован комплексом физико-химических методов (см. рубрику эксп. части). ИК-Фурье-спектроскопия образца показала, что термическая обработка прекурсора при 400°C в токе аргона в течение часа приводит к глубоким структурным превращениям в полимерной матрице (рис. 1). Эти изменения связаны с формированием углеродного каркаса, которое сопровождается выделением газообразных продуктов термолиты и обогащением твердого остатка углеродом [24].

В ИК-спектре исходного ПВС наблюдаются интенсивные полосы, характерные для валентных колебаний О–Н-связей (широкая полоса в области 3000–3700 см⁻¹) и С–Н-связей в СН₂-группах (3000–2900 см⁻¹). После термообработки интенсивность пиков, соответствующих С–Н-связям, значительно уменьшилась, а полоса гидроксильных групп практически исчезла, что свидетельствует о деструкции исходной полимерной цепи.

Как отмечается в работе [26], данные изменения согласуются с образованием на начальной стадии синтеза координационных комплексов между ионами металлов и гидроксильными группами ПВС.

Данное взаимодействие приводит к ослаблению С–О-связи в полимере, что в ходе последующей термообработки облегчает отщепление гидроксильных групп. Образование участков с сопряженными двойными связями подтверждается появлением новых полос поглощения в области 1580–1590 см⁻¹, соответствующих линейному сопряжению, и 1480–1490 см⁻¹, характерных для ароматических фрагментов. Согласно гипотезе, выдвинутой в работе [27], именно система полисопряженных связей участвует в формировании каталитически активных участков на поверхности, ответственных за сорбцию СО.

Фазовый состав и фазовые переходы на приготовленном Fe-содержащем катализаторе на основе ПВС исследовали с помощью рентгенофазового анализа (РФА) и методом термопрограммируемого восстановления водородом (ТПВ-Н₂).

На поверхности Fe-содержащего катализатора в восстановительной среде могут протекать следующие фазовые превращения:



Наблюдаемый на спектре ТПВ интенсивный пик с максимумом при 337°C соответствует восстановлению Fe₂O₃ (гематит) до Fe₃O₄ (магнетит) (рис. 2). Эти данные согласуются с литературными [28]. Следует отметить, что пик находится в области более низких температур, что, вероятно, обусловлено электронодонорным действием щелочного промотора (калия), способствующего восстановлению при

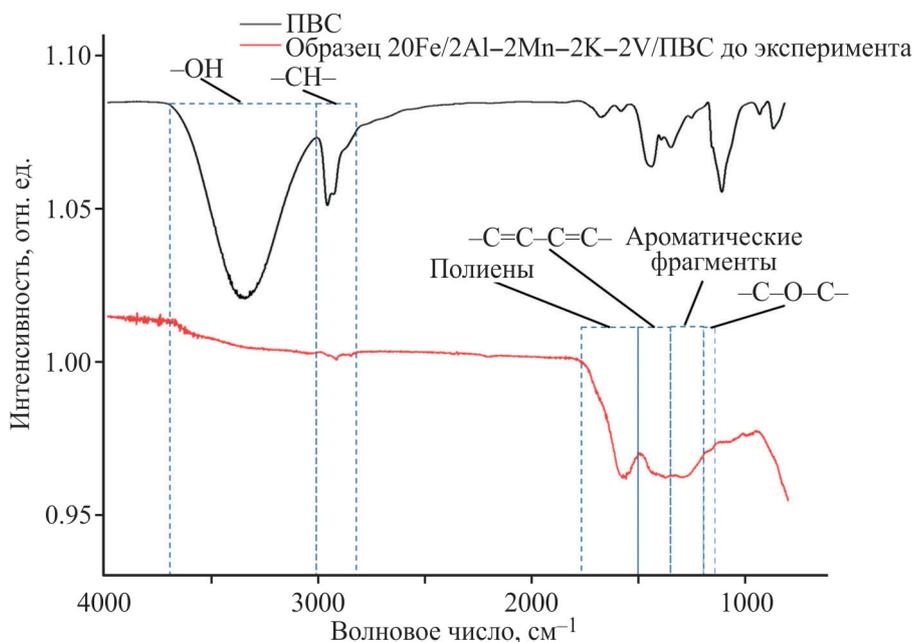


Рис. 1. ИК-спектры поливинилового спирта и образца катализатора 20Fe/2Al–2Mn–2K–2V/ПВС до эксперимента.

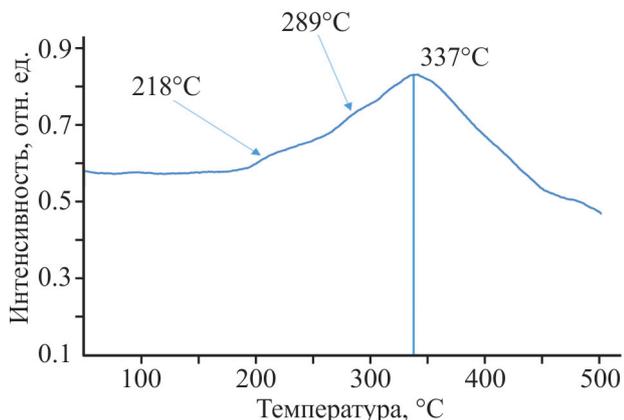


Рис. 2. ТПВ-спектр образца 20Fe/2Al–2Mn–2K–2V/ПВС до эксперимента.

пониженных температурах. Низкотемпературные «плечи» слабой интенсивности, наблюдаемые при 218°C и 289°C, указывают на присутствие высокодисперсных частиц оксида железа(III) и, возможно, на параллельное восстановление оксидов марганца (MnO_x).

Рентгенофазовый анализ (РФА) полученного образца катализатора 20Fe/2Al–2Mn–2K–2V/ПВС показал, что в результате термической обработки происходит формирование активной в реакции обратного водяного газа восстановленной каталитиче-

ской фазы Fe₃O₄ — магнетита. На дифрактограмме восстановленного образца 20Fe/2Al–2Mn–2K–2V/ПВС–акт после эксперимента зафиксированы интенсивные рефлексы, соответствующие карбидным фазам. Были идентифицированы карбид Хегга (χ-Fe₅C₂), который, согласно литературным данным [29, 30], проявляет высокую каталитическую активность в конверсии СО и способствует росту углеводородной цепи, и карбид Fe₇C₃, влияние которого на селективность процесса подробно рассмотрено в работе [31] (рис. 3).

При проведении синтеза без предварительной активации водородом, катализатор 20Fe/2Al–2Mn–2K–2V/ПВС не показал высокую каталитическую активность в условиях гидрирования СО на всем температурном интервале (260–340°C). Максимальная степень превращения СО составила примерно 6%, а жидкие продукты и вовсе не были получены.

Вследствие этого, на следующем этапе исследований каталитическая система была предварительно восстановлена водородом (450°C, 1 ч, 19000 ч⁻¹). Показано, что после стадии восстановления активность катализатора 20Fe/2Al–2Mn–2K–2V/ПВС–акт по конверсии СО резко возросла (рис. 4).

Конверсия СО составила 16.3% уже при 260°C и достигла максимума (~82%) при 320°C (рис. 4). Рост конверсии связан с проведением активации

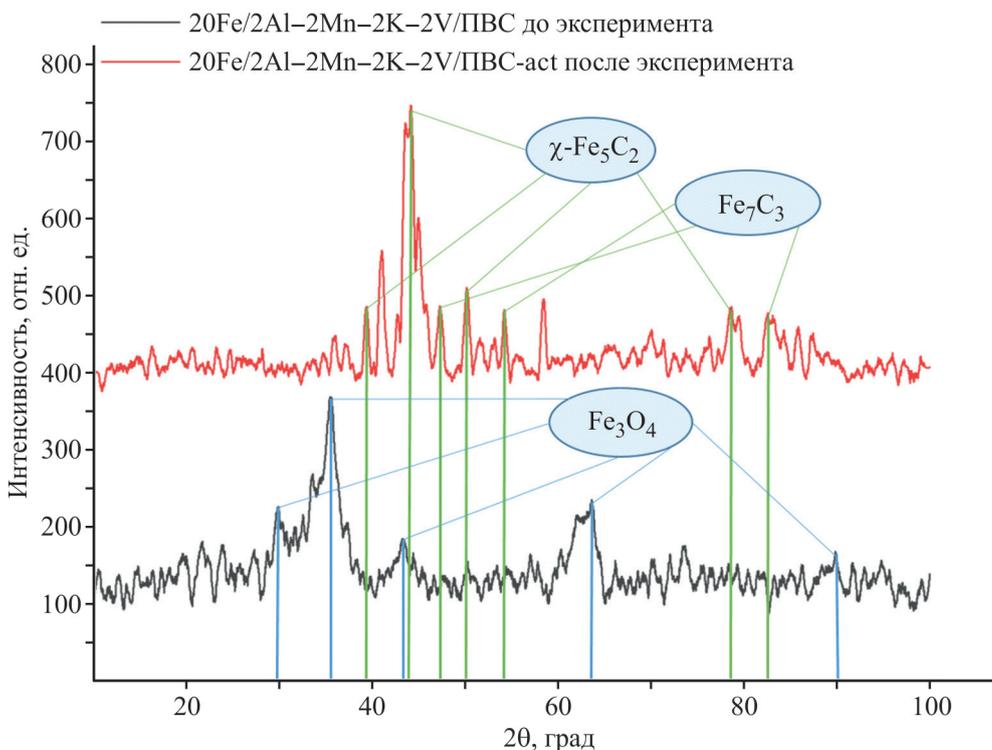


Рис. 3. Дифрактограмма образца 20Fe/2Al–2Mn–2K–2V/ПВС до эксперимента и восстановленного образца 20Fe/2Al–2Mn–2K–2V/ПВС–акт после эксперимента.

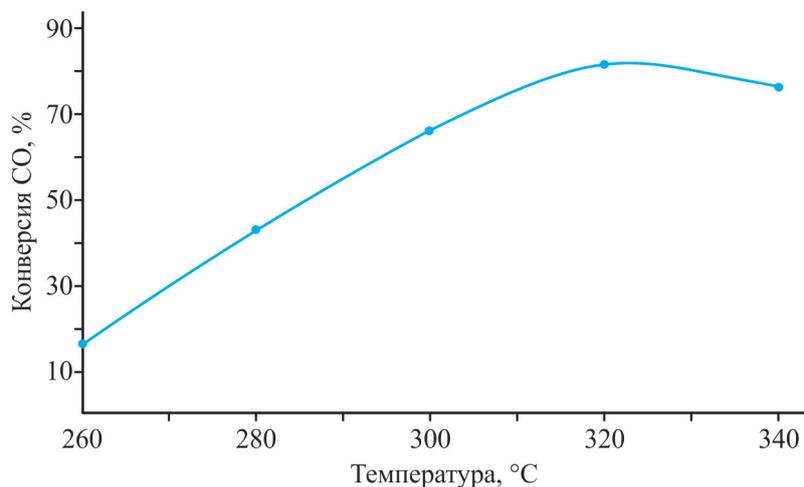


Рис. 4. Зависимость конверсии CO от температуры в синтезе высших спиртов на восстановленном катализаторе $20\text{Fe}/2\text{Al}-2\text{Mn}-2\text{K}-2\text{V}/\text{ПВС-act}$.

катализатора, которая способствовала образованию большего числа активных центров, ответственных за синтез спиртов. Это подтверждается данными РФА: на дифрактограмме были идентифицированы оксидные и карбидные фазы железа, на которых и происходит образование целевых продуктов.

Также существенно изменилась ситуация с образованием жидких углеводородов и спиртов. В присутствии предварительно восстановленного катализатора были получены значительные количества спиртов в водной и углеводородной фазах. Авторами был отмечен высокий выход оксигенатов (20.6 г/м^3) по отношению к углеводородам C_{5+} на всем температурном интервале синтеза (рис. 5). Согласно литературным данным [17, 18, 20], в синтезе спиртов участвуют металлические фазы различной

природы. Принято считать, что наиболее эффективные системы включают фазы карбидов железа (преимущественно $\epsilon\text{-Fe}_2\text{C}$, $\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$ и Fe_7C_3), которые ответственны за адсорбцию CO и рост углеводородной цепи. Одновременно наличие магнетита (Fe_3O_4) в фазовом составе катализатора способствует протеканию реакции водяного газа и, по мнению ряда авторов [14–16], участвует во внедрении молекулы CO в растущую углеводородную цепь. Последующее ступенчатое гидрирование интермедиата приводит к образованию спиртов [14]. Использование синтез-газа с высоким содержанием водорода ($\text{CO} : \text{H}_2 = 1 : 6$) способствует постоянному поддержанию железосодержащих фаз в восстановленной форме, что, по-видимому, и объясняет повышенный выход оксигенатов.

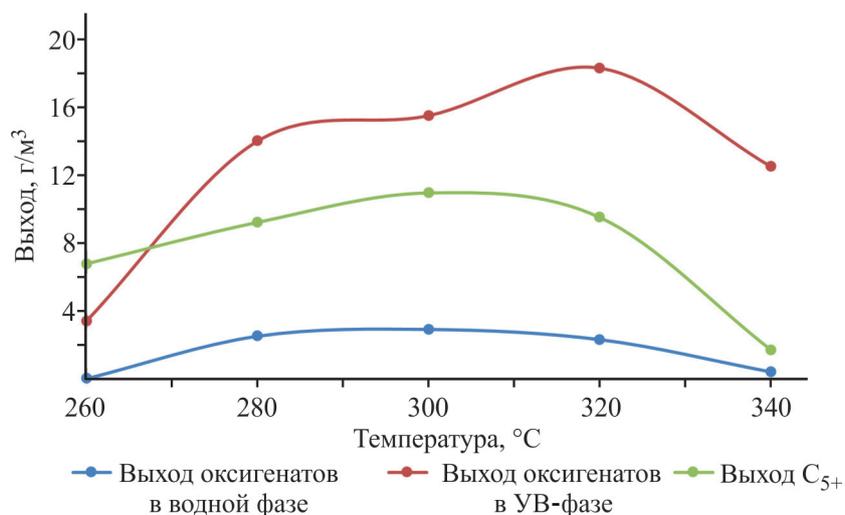


Рис. 5. Зависимость выхода оксигенатов и выхода C_{5+} от температуры на восстановленном катализаторе $20\text{Fe}/2\text{Al}-2\text{Mn}-2\text{K}-2\text{V}/\text{ПВС-act}$.

Анализ продуктов реакции показал существенное содержание спиртов в обеих фазах. В водной фазе преобладали низшие спирты (C_1 – C_3), доля которых достигала 25%. При этом в углеводородной фазе была зафиксирована значительная массовая доля высших спиртов — до 27%. Такой характер распределения, а также смещение в сторону тяжелых фракций в углеводородной фазе (отношение спиртов C_{8+}/C_4 – C_7 составило ~ 2.1), связаны с фазовым составом катализатора и свойствами углеродной матрицы. Данная зависимость показана на рис. 6, где W_n — массовая доля углеводородов, содержащих n атомов углерода. Сочетание карбидных и оксидных фаз железа, стабилизированных в углеродной матрице с развитой системой полисопряженных связей, обуславливает высокую селективность процесса.

Примечательно, что для образца 20Fe/2Al–2Mn–2K–2V/ПВС–act, подвергнутого предварительному восстановлению водородом, был отмечен высокий выход CO_2 (рис. 7). Как известно, гидрирование CO сопровождается рядом побочных превращений, среди которых наиболее существенны: прямое гидрирование CO углерода в метан, реакция конверсии водяного газа и диспропорционирование CO (реакция Белла–Будуара) [4]. Вода, необходимая для протекания реакции водяного газа, является одним из первичных продуктов синтеза Фишера–Тропша. Степень протекания этих побочных реакций существенно зависит как от природы катализатора, так и от температурных условий процесса.

Каталитические системы на основе железа известны своей высокой активностью в реакции кон-

версии водяного газа [14]. Что касается реакции Белла–Будуара, то она термодинамически благоприятна при повышенных температурах. Интересно, что значительный выход CO_2 наблюдается во всем исследуемом температурном интервале (260–340°C) предварительно активированного катализатора. Это особенно важно, поскольку его активацию проводили как раз при 450°C — температуре, оптимальной для диспропорционирования CO . Данный факт может указывать на сохранение в ходе синтеза каталитических фаз, ответственных за его образование.

При оценке вклада той или иной побочной реакции на выход CO_2 в рамках данного исследования следует отметить ключевой момент: реакция Белла–Будуара сопровождается образованием атомарного углерода и его отложением на поверхности в виде кокса, что негативно сказывается на стабильности и активности катализатора. В нашем случае, однако, признаки быстрой дезактивации не наблюдались: конверсия CO в эксперименте с активированным катализатором оставалась высокой во всем диапазоне температур, достигая максимума при 320°C (рис. 4). Учитывая отсутствие спада активности, можно предположить, что основной вклад в высокий выход CO_2 вносит не реакция Белла–Будуара, а реакция конверсии водяного газа, что подтверждается данными РФА: на дифрактограмме образца катализатора были идентифицированы рефлексы, соответствующие магнетиту (рис. 3). Таким образом, образование CO_2 в данной работе в значительной степени связано с сопутствующим протеканием реакции водяного газа в процессе синтеза.

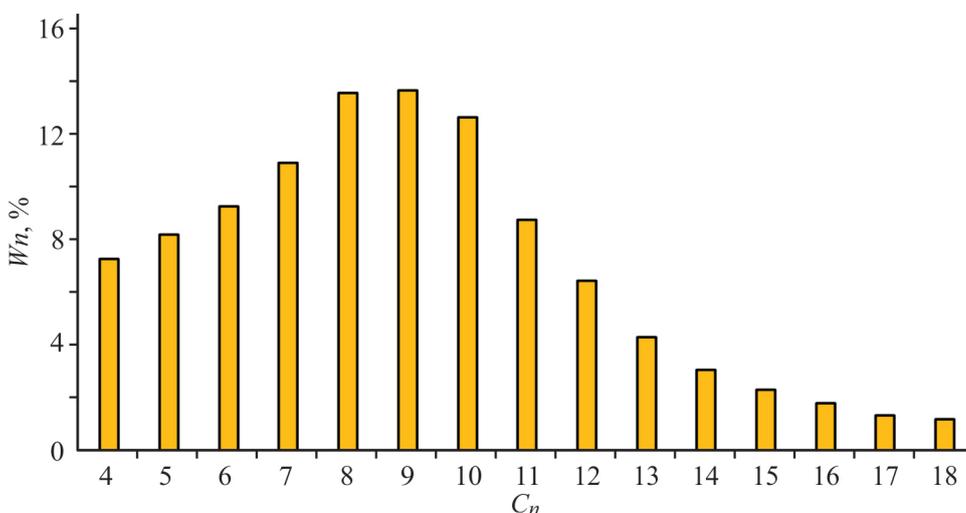


Рис. 6. Относительное содержание спиртов в углеводородной фазе W_n при 280°C на восстановленном катализаторе 20Fe/2Al–2Mn–2K–2V/ПВС–act.

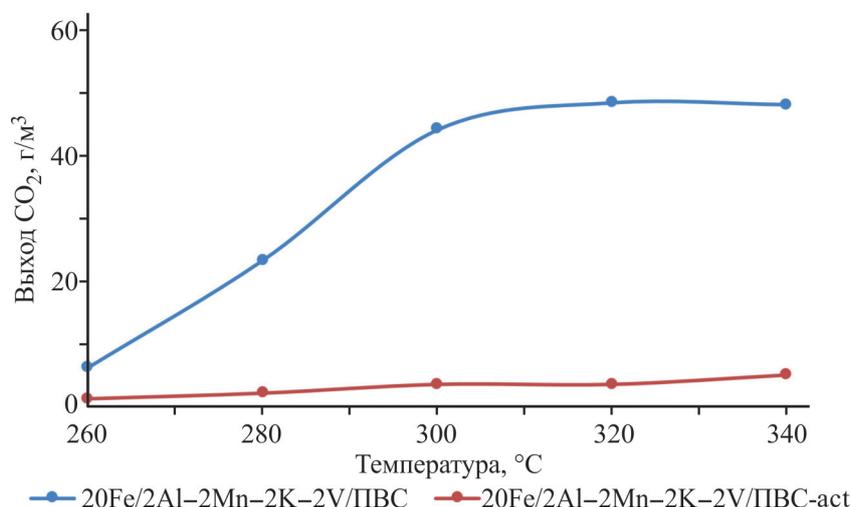


Рис. 7. Зависимость выхода CO₂ от температуры в процессе гидрирования CO на образце без стадии восстановления 20Fe/2Al-2Mn-2K-2V/PVC и на восстановленном 20Fe/2Al-2Mn-2K-2V/PVC-act.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей статье продемонстрирована эффективность разработки высокоактивного катализатора синтеза высших спиртов методом органических матриц на основе поливинилового спирта (ПВС). Промотированный железосодержащий композит (20Fe/2Al-2Mn-2K-2V/PVC), синтезированный данным способом, проявил исключительно высокую активность после стадии предварительного восстановления водородом.

Комплекс физико-химических исследований (ИК-Фурье-спектроскопия, РФА, ТПВ-Н₂) позволил установить ключевые особенности полученного катализатора. Показано, что термическая обработка приводит к деструкции полимерной матрицы с формированием углеродного каркаса, обогащенного системой полисопряженных связей, который обеспечивает стабилизацию и высокую дисперсность активных фаз. Рентгенофазовый анализ подтвердил, что каталитически активными фазами в ходе реакции являются магнетит (Fe₃O₄), ответственный за протекание реакции конверсии водяного газа, и карбиды железа χ -Fe₅C₂ и Fe₇C₃, которые обеспечивают адсорбцию CO, рост углеродной цепи и синтез целевых продуктов — высших спиртов.

Каталитические испытания выявили важность предварительной активации катализатора. Восстановление водородом привело к резкому увеличению конверсии CO с 6 до 82%. Наибольший практический интерес представляет высокая селективность разработанной системы в реакции образования высших спиртов. Массовая доля спиртов в углеводо-

родной фазе достигала 27%, при этом в их распределении наблюдалось выраженное доминирование спиртов с более длинной углеродной цепью, что количественно подтверждается отношением C₈₊/C₄-C₇ ≈ 2.1. Это указывает на высокую эффективность катализатора в реакциях роста углеродной цепи, что является решающим фактором для синтеза ценных высших спиртов.

Важной особенностью работы является объяснение природы высокого выхода CO₂, который, как установлено, в основном обусловлен протеканием реакции конверсии водяного газа на Fe₃O₄, а не реакцией диспропорционирования CO, что согласуется с отсутствием признаков быстрой дезактивации катализатора.

Таким образом, полученные результаты подтверждают перспективность использования композитных Fe-содержащих систем, синтезированных методом органических матриц, для селективного получения высших спиртов из синтез-газа. Высокая активность и необычное распределение продуктов, смещенное в сторону длинноцепочечных спиртов, открывают пути для дальнейших исследований роли полимерного прекурсора в формировании активных центров и разработки на этой основе новых эффективных каталитических систем.

БЛАГОДАРНОСТИ

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

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 25-43-01077).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Близнецов Иван Викторович, инженер
ORCID: <https://orcid.org/0009-0007-9546-3145>
Иванцов Михаил Иванович, к.х.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2528-3978>
Куликова Майя Валерьевна, г.н.с., д.х.н., профессор
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2235-8989>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Дементьев К.И., Дементьева О.С., Иванцов М.И., Куликова М.В., Магомедова М.В., Максимов А.Л., Лядов А.С., Старожницкая А.В., Чудакова М.В.* Перспективные направления переработки диоксида углерода с использованием гетерогенных катализаторов (обзор) // *Нефтехимия*. 2022. Т. 62. № 3. С. 289–327. <https://doi.org/10.31857/S0028242122030017> [*Dement'ev K.I., Dement'eva 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. N 5. P. 445–474. <https://doi.org/10.1134/S0965544122050012>].
2. *Li W., Wang H., Jiang X., Zhu J., Liu Z., Guo X., Song C.* A short review of recent advances in CO₂ hydrogenation to hydrocarbons over heterogeneous catalysts // *RSC Adv*. 2018. V. 8. N 14. P. 7651–7669. <https://doi.org/10.1039/C7RA13546G>
3. *Porosoff M.D., Yan B., Chen J.G.* Catalytic reduction of CO₂ by H₂ for synthesis of CO, methanol and hydrocarbons: challenges and opportunities // *Energy Environ. Sci*. 2016. V. 9. N 1. P. 62–73. <https://doi.org/10.1039/C5EE02657A>
4. *Ланидус А.Л., Крылова А.Ю.* О механизме образования жидких углеводородов из СО и Н₂ на кобальтовых катализаторах // *Рос. хим. журн*. 2000. Т. 44. № 1. С. 43–56.
5. *Ao M., Pham G.H., Sunarso J., Tade M.O., Liu S.* Active centers of catalysts for higher alcohol synthesis from syngas: a review // *ACS Catal*. 2018. V. 8. N 8. P. 7025–7050. <https://doi.org/10.1021/ACSCATAL.8B01391>
6. *Surisetty V.R., Dalai A.K., Kozinski J.* Alcohols as alternative fuels: An overview // *Appl. Catal. A: Gen*. 2011. V. 404. N 1–2. P. 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.07.021>
7. *Luk H.T., Mondelli C., Ferre D.C., Stewart J.A., & Perez-Ramirez J.* Status and prospects in higher alcohols synthesis from syngas // *Chem. Soc. Rev*. 2017. V. 46. N 5. P. 1358–1426. <https://doi.org/10.1039/C6CS00324A>
8. *Fang K., Li D., Lin M., Xiang M., Wei W., Sun Y.* A short review of heterogeneous catalytic process for mixed alcohols synthesis via syngas // *Catal. Today*. 2009. V. 147. N 2. P. 133–138. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.01.038>
9. *Yin H., Ding Y., Luo H., Zhu H., He D., Xiong J., Lin L.* Influence of iron promoter on catalytic properties of Rh-Mn-Li/SiO₂ for CO hydrogenation // *Appl. Catal. A: Gen*. 2003. V. 243. N 1. P. 155–164. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(02\)00560-4](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(02)00560-4)
10. *Krylova A.Y., Kurkin V.I., Kulikova M.V., Lyadov A.S., Sagitov S.A.* Synthesis of monohydric alcohols from CO and H₂ on Fe/Sibunit catalysts // *Solid Fuel Chem*. 2011. V. 45. N 4. P. 281–285. <https://doi.org/10.3103/S0361521911040069>
11. *Li Z., Hu Z., Zeng Z., Guo S., Lv J., Huang S., Wang Y., Ma X.* Lamellar-structured silicate derived highly dispersed CoCu catalyst for higher alcohol synthesis from syngas // *Ind. Eng. Chem. Res*. 2022. V. 61. N 20. P. 6859–6871. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.2c00788>
12. *Li Z., Yang H., Pei X., Li J., Lv J., Huang S., Wang Y., Ma X.* Synthesis of tetrahedrally coordinated CoO for higher alcohol synthesis directly from syngas // *Front. Chem. Sci. Eng*. 2024. V. 18. N 8. ID 92. <https://doi.org/10.1007/s11705-024-2448-7>
13. *Medicus M., Mettke J., Merkel M., Hilbig S., Abel J., Seewald F., Klauss H.-H., Reichelt E.* Development and Up-scaling of iron-based catalysts for Fischer–Tropsch synthesis of higher alcohols // *ChemCatChem*. 2023. V. 15. N 19. ID e202300572. <https://doi.org/10.1002/cctc.202300572>
14. *Wu X.M., Guo Y.Y., Zhou J.M., Lin G.D., Dong X., Zhang H.B.* Co-decorated carbon nanotubes as a promoter of Co–Mo–K-oxide catalyst for synthesis of higher alcohols from syngas // *Appl. Catal. A: Gen*. 2008. V. 340. N 1. P. 87–97. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2007.09.051>
15. *de Smit E., de Groot F.M.F., Blume R., Hävecker M., Knop-Gericke A., Weckhuysen B.M.* The role of Cu on the reduction behavior and surface properties of Fe-based Fischer–Tropsch catalysts // *Phys. Chem. Chem. Phys*. 2010. V. 12. N 3. P. 667–680. <https://doi.org/10.1039/b920256k>
16. *Lu Y., Cao B., Yu F., Liu J., Bao Z., Gao J.* High selectivity higher alcohols synthesis from syngas over three-dimensionally ordered macroporous Cu-Fe catalysts // *ChemCatChem*. 2014. V. 6. N 2. P. 473–478. <https://doi.org/10.1002/cctc.201300749>

17. Xiao K., Bao Z., Qi X., Wang X., Zhong L., Fang K., Lin M., Sun Y. Structural evolution of CuFe bimetallic nanoparticles for higher alcohol synthesis // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2013. V. 378. P. 319–325. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2013.07.006>
18. Schaller M.R. *Selektive Synthese von höheren Alkoholen an eisenbasierten Katalysatoren.* Stuttgart: Fraunhofer Verlag, 2020. V. 6. 136 s.
19. 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., Yang 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. N 4. P. 3304–3316. <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b04085>
20. Ma W., Kugler E.L., Dadyburjor D.B. Potassium effects on activated-carbon-supported iron catalysts for Fischer–Tropsch synthesis // *Energy Fuels.* 2007. V. 21. N 4. P. 1832–1842. <https://doi.org/10.1021/ef060654e>
21. Хаджиев С.Н. Наногетерогенный катализ — новый сектор нанотехнологий в химии и нефтехимии (обзор) // *Нефтехимия.* 2011. Т. 51. № 1. С. 3–16 [Khadzhiev S.N. Nanoheterogeneous catalysis: A new sector of nanotechnologies in chemistry and petroleum chemistry (A review) // *Petrol. Chemistry.* 2011. V. 51. N 1. P. 3–15. <https://doi.org/10.1134/S0965544111010063>].
22. Xiong H., Jewell L.L., Coville N.J. Shaped carbons as supports for the catalytic conversion of syngas to clean fuels // *ACS Catal.* 2015. V. 5. N 4. P. 2640–2658. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b00090>
23. Li Z., Fu Y., Jiang M., Hu T., Liu T., Xie Y. Active carbon supported Mo–K catalysts used for alcohol synthesis // *J. Catal.* 2001. V. 199. N 2. P. 155–161. <https://doi.org/10.1006/jcat.2001.3172>
24. Васильев А.А., Ефимов М.Н., Бондаренко Г.Н., Муратов Д.Г., Дзидзигури Е.Л., Иванцов М.И., Куликова М.В., Карпачева Г.П. Формирование наночастиц Fe и Co в матрице ИК-пиролизованного хитозана // *Журн. физ. химии.* 2018. Т. 92. № 10. С. 1605–1611. <https://doi.org/10.1134/S0044453718100369>
- [Vasilev A.A., Efimov M.N., Bondarenko G.N., Muratov D.G., Dzidziguri E.L., Ivantsov M.I., Kulikova M.V., Karpacheva G.P. Fe–Co alloy nanoparticles supported on IR pyrolyzed chitosan as catalyst for Fischer–Tropsch synthesis // *Chem. Phys. Lett.* 2019. V. 730. P. 8–13. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2019.05.034>].
25. Попандопуло М.В., Иванцов М.И., Куликова М.В., Жагфаров Ф.Г. Гидрирование монооксида углерода на композитных каталитических системах на основе никеля и поливинилового спирта // *Химия и технология топлив и масел.* 2022. Т. 629. № 1. С. 29–33. <https://doi.org/10.32935/0023-1169-2022-629-1-29-33>
26. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. *Наночастицы металлов в полимерах.* М.: Химия, 2000. 671 с.
27. Иванцов М.И., Дементьева О.С., Куликова М.В. Влияние условий формирования композитного катализатора на основе железа и термолизованного поливинилового спирта на селективность образования изопарафинов и олефинов в условиях синтеза Фишера–Тропша // *Нефтехимия.* 2024. Т. 64. № 4. С. 373–383. <https://doi.org/10.31857/S0028242124040052>
28. Zieliński J., Zglinicka I., Znak L., Kaszkur Z. Reduction of Fe₂O₃ with hydrogen // *Appl. Catal. A: Gen.* 2010. V. 381. N 1–2. P. 191–196. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.04.003>
29. Ren X., Krosschell R.D., Men Z., Wang P., Filot I.A., Hensen E.J.A. Computational study of K promotion of CO dissociation on hagg carbide // *Catal. Sci. Technol.* 2025. V. 15. P. 3262–3274. <https://doi.org/10.1039/D4CY01463D>
30. Herranz T., Rojas S., Perez-Alonso F.J., Ojeda M., Terreros P., Fierro J. Genesis of iron carbides and their role in the synthesis of hydrocarbons from synthesis gas // *J. Catal.* 2006. V. 243. N 1. P. 199–211. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2006.07.012>
31. Kuz'min A.E., Pichugina D.A., Kulikova M.V., Dement'eva O.S., Nikitina N.A., Maksimov A.L. A possible role of paramagnetic states of iron carbides in the Fischer–Tropsch synthesis selectivity of nanosized slurry catalysts // *J. Catal.* 2019. V. 380. P. 32–42. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2019.09.033>