

УДК 542.973

## ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ФОРМИРОВАНИЯ КОМПОЗИТНОГО КАТАЛИЗАТОРА НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА И ТЕРМОЛИЗОВАННОГО ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА НА СЕЛЕКТИВНОСТЬ ОБРАЗОВАНИЯ ИЗОПАРАФИНОВ И ОЛЕФИНОВ В УСЛОВИЯХ СИНТЕЗА ФИШЕРА–ТРОПША

© 2024 г. М. И. Иванцов, О. С. Дементьева, М. В. Куликова\*

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

*\*E-mail: m\_kulikova@ips.ac.ru*

Поступила в редакцию 07 октября 2024 г.

После доработки 15 ноября 2024 г.

Принята в печать 15 ноября 2024 г.

В работе впервые показана возможность смещения селективности синтеза Фишера–Тропша в сторону образования олефинов и изопарафинов путем направленного синтеза композитного катализатора на основе железа и поливинилового спирта (ПВС). Композиты, представляющие собой нитрат железа, иммобилизованный на термолизованном поливиниловом спирте, охарактеризованы несколькими физико-химическими методами (РФА, БЭТ, ИК-Фурье-спектроскопия). Показано влияние температуры формирования композита на фазовый состав металлсодержащих частиц. Полученные композитные материалы являются высокоактивными катализаторами синтеза Фишера–Тропша, конверсия СО в их присутствии достигала 96% без стадии предварительной активации. Впервые установлено, что состав жидких продуктов синтеза в значительной степени зависит от условий формирования контактов (катализаторов) и селективность реакции может быть сдвинута в сторону образования олефинов и изопарафинов (до 90%). Зафиксировано нестандартное распределение спиртов в оксигенатах с существенным преобладанием этанола.

**Ключевые слова:** композитные материалы, нитрат железа, поливиниловый спирт, термолиз, конверсия синтез-газа

**DOI:** 10.31857/S0028242124040052, **EDN:** MVOQJA

Композитные материалы представляют собой высокодисперсные системы „твердое в твердом“ и находят широкое применение в различных областях, в том числе в качестве катализаторов химических реакций [1]. Наличие в их составе наноразмерных металлсодержащих частиц существенно расширяет их возможности [2, 3]. В последнее время большое количество работ посвящено катализаторам синтеза Фишера–Тропша (СФТ) с высокоразвитой поверхностью на основе углеродных материалов или полимеров [4]. Актуальность применения подобных каталитических систем именно для этого процесса обусловлена особенностями протекания гетерогенно-каталитиче-

ской реакции поликонденсации синтез-газа [5]. В первую очередь катализаторы такого типа позволяют снять внутридиффузионные ограничения, во вторую — их преимуществом является отсутствие необходимости предварительного активирования образцов, поскольку активная фаза металла образуется на стадии формирования композита с участием полимерного компонента системы [6, 7].

Существуют разные методы синтеза композитных материалов для получения катализаторов, активных в процессе СФТ. Особый интерес представляет совместный термолиз смесей полимеров и солей металлов VIII группы ввиду

простоты и универсальности этого способа [8]. Полученные таким образом композиты представляют собой наночастицы металлсодержащей фазы, диспергированные в органической матрице, подвергнутой пиролизу выше температуры ее разложения [9]. Протекающее в процессе термообработки разрушение полимера происходит с выделением газообразных продуктов, способных восстанавливать металлсодержащий компонент [10, 11]. Наличие матрицы препятствует окислению наночастиц, что позволяет получать непирофорные материалы с восстановленными частицами [12]. Формирующиеся композиты с ПВС представляют собой дисперсные системы „твердое в твердом“, где образующиеся металлсодержащие наночастицы распределены в углеродсодержащей матрице. Таким образом, в процессе приготовления катализаторов происходит образование активной в СФТ металлсодержащей фазы.

Ранее была исследована зависимость физико-химических и каталитических свойств композита от природы полимерной матрицы [13–16]. Было обнаружено, что система на основе ИК пиролизованного ПВС активна в процессе СФТ. Так как СФТ может быть представлен как восстановительная олигомеризация СО, то данный процесс подчиняется формальной кинетике полимеризации. Известно, что молекулярно-массовое распределение (ММР) продуктов может быть определено соотношением констант роста и обрыва цепи и описывается математическим уравнением Андерсона–Шульца–Флори, которое наглядно демонстрирует значительные ограничения, накладываемые на селективность процесса [17]. Самым интересным с научной и практической точки зрения остается возможность регулирования селективности реакции, что может быть реализовано с использованием направленного генезиса каталитической системы, в результате чего сформированные контакты будут демонстрировать повышенную селективность по конкретным продуктам, например олефинам или изопарафинам [18]. Так, способом направленного конструирования каталитической системы может быть осуществлен синтез композитных материалов с заданным составом активной каталитической фазы. Надо отметить, что в литературе практически отсутствуют данные по направленному варьированию селективности синтеза Фишера–Тропша с использованием композитных катализаторов. Одним из способов влияния на фазовый состав наноча-

стиц композита является варьирование температуры его формирования

Цель данной работы – изучение зависимости активности и селективности композитов на основе поливинилового спирта и железа(III) в образовании олефинов и изопарафинов в процессе СФТ от условий термической деструкции их прекурсоров.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Реактивы.** Для приготовления композитных катализаторов использовали нитрат железа  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (ч. д. а., Sigma-Aldrich) и поливиниловый спирт (х. ч., ГОСТ 10779-78).

**Приготовление катализатора.** 10 г поливинилового спирта (ПВС) с мол. массой 26.3–30.0·10<sup>3</sup> г/моль растворили в дистиллированной воде при нагревании. К полученному раствору добавили 14.4 г  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (из расчета 20% Fe от массы полимера). Раствор поместили в чашку Петри и высушили в сушильном шкафу при 80°C до постоянной массы, а затем сухую смесь подвергли термообработке в токе азота при 250, 350 и 500°C. Полученный катализатор представляет собой мелкозернистый порошок черного цвета, негигроскопичный, непирофорный.

### Физико-химические исследования

РФА проводили при комнатной температуре с использованием рентгеновского дифрактометра „Дифрей-401“ (Россия). Применяли  $\text{CrK}_\alpha$ -излучение с фокусировкой по Бреггу–Брентано.

Регистрацию ИК-спектров проводили методом отражения на ИК-микроскопе HYPERION-2000, сопряженном с ИК-Фурье спектрометром IFS-66 v/s Bruker (диапазон 600–4000 см<sup>-1</sup>), Германия.

Площадь поверхности образцов определяли после их тестирования как катализаторов конверсии синтез-газа. Для этой цели использовали анализатор ASAP 2020 V4.00 (США). Температура адсорбции –195.7°, адсорбат – азот. Удельную поверхность рассчитали по методу БЭТ, диаметр и объем пор – по методу ВЖН.

Для тестирования использовали катализаторы, не подвергнутые предварительному восстановлению. Катализатор предварительно

разбавляли кварцем фракции 0.25–0.5 мм в соотношении 1/1. В реактор загружали 5 мл катализатора (фракция 0.5–1.0 мм); при этом масса образца зависела от условий термообработки и изменялась в диапазоне 0.31–0.52 г.

Конверсию синтез-газа осуществляли в проточном трубчатом реакторе, выполненном из нержавеющей стали с внутренним диаметром 12 мм. Условия синтеза: 220–400°C, 2 МПа,  $\text{CO} : \text{H}_2 = 1 : 1$  (мол), объемная скорость подачи сырья (GHSV) 1000 ч<sup>-1</sup>. Подъем температуры осуществляли ступенчато (20°C каждые 12 ч). В конце каждого изотермического режима осуществляли отбор проб газа и жидкости на анализ.

#### Анализ исходных веществ и продуктов реакции

Синтез-газ и газообразные продукты синтеза анализировали методом ГАХ на хроматографе „Кристаллюкс-4000“. Детектор – катарометр, газ-носитель – гелий. Использовали две колонки (3 м × 3 мм): для разделения CO и N<sub>2</sub> колонку заполняли молекулярными ситами СаА (температурный режим – изотермический, 80°C); для разделения CO<sub>2</sub> и углеводородов C<sub>1</sub>–C<sub>4</sub> колонку заполняли Hayesep R (температурный режим – программированный, 80–200°C, 8°C/мин).

Жидкие углеводороды анализировали на хроматографе „Кристаллюкс-4000М“, детектор – пламенно-ионизационный. Скорость подачи газов: азот – 30 мл/мин, водород – 25 мл/мин, воздух – 250 мл/мин. Для анализа использовали капиллярную колонку OV–351 (50 м × 0.32 мм). Температурный режим: 50°C (2 мин) – 50–260°C, 6°C/мин – 260–270°C, 5°C/мин – 270°C (10 мин).

Кислородсодержащие продукты, содержащиеся в водной фазе, анализировали методом ГЖХ на хроматографе „Кристаллюкс-4000М“, детектор – пламенно-ионизационный. Скорость подачи газов: гелий – 20 мл/мин, водорода – 25 мл/мин, воздух – 250 мл/мин. Для анализа использовали капиллярную колонку HP-FFAP (полиэтиленгликоль, модифицированный нитротерефталевой кислотой) (50 м × 0.32 мм × 0.50 мкм). Объем пробы – 0.3 мкл. Температурный режим: программируемый, 70°C (8 мин), 70–110°C, 10°C/мин, 110–220°C, 15°C/мин – 220°C (10 мин). Для количественного расчета использовали метод внутреннего стандарта (стандарт – изобутиловый спирт).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЯ

Композитные материалы Fe-ПВС, полученные на основе нитрата железа(III) и поливинилового спирта представляют собой мелкозернистые порошки черного цвета, негигроскопичные, непирофорные. При приготовлении данного композитного материала протекают два процесса: разрушение полимерной молекулы до углеродного каркаса и образование наночастиц железосодержащей фазы. Таким образом, материал представляет собой частицы железосодержащей фазы, распределенные внутри углеродсодержащей матрицы. Структура и свойства композитного материала на стадии получения зависят от температуры его термообработки.

*Удельная поверхность и пористость.* Установлено, что форма изотерм адсорбции азота на композитных катализаторах соответствует типу Н-3 и характерна для щелевых мезопор (рис. 1). Такая природа поверхности объясняется тем, что прекурсор композитного материала был получен из раствора в виде полимерной пленки, которая при воздействии температуры преобразуется в углеродсодержащий материал слоистой структуры.

Удельная поверхность образцов, полученных термообработкой при 250 и 500°C, составляла 18 и 8 м<sup>2</sup>/г (табл. 1), что свидетельствует о заметном уменьшении поверхности при повышении температуры. Симбатно изменяется и объем мезопор образцов. В общем, наличие такой небольшой поверхности характерно для углеродных материалов, получаемых из органического сырья, например из растительной биомассы [19, 20]. По-видимому, основная причина – относительно низкая температура обработки (ниже 500°) и отсутствие окислительного агента [21]. Несмотря на разницу в площади поверхности и объеме пор образцов, полученных при 250 и 500°C, средний диаметр практически

**Таблица 1.** Результаты исследования поверхностных характеристик образцов Fe/ПВС-250 и Fe/ПВС-500

Показатель	Fe/ПВС-250	Fe/ПВС-500
$S_{\text{уд}}$ , м <sup>2</sup> /г	18	8
$V_{\text{пор}}$ , см <sup>3</sup> /г	0.041	0.018
$d_{\text{пор}}$ , нм	9.2	9.4

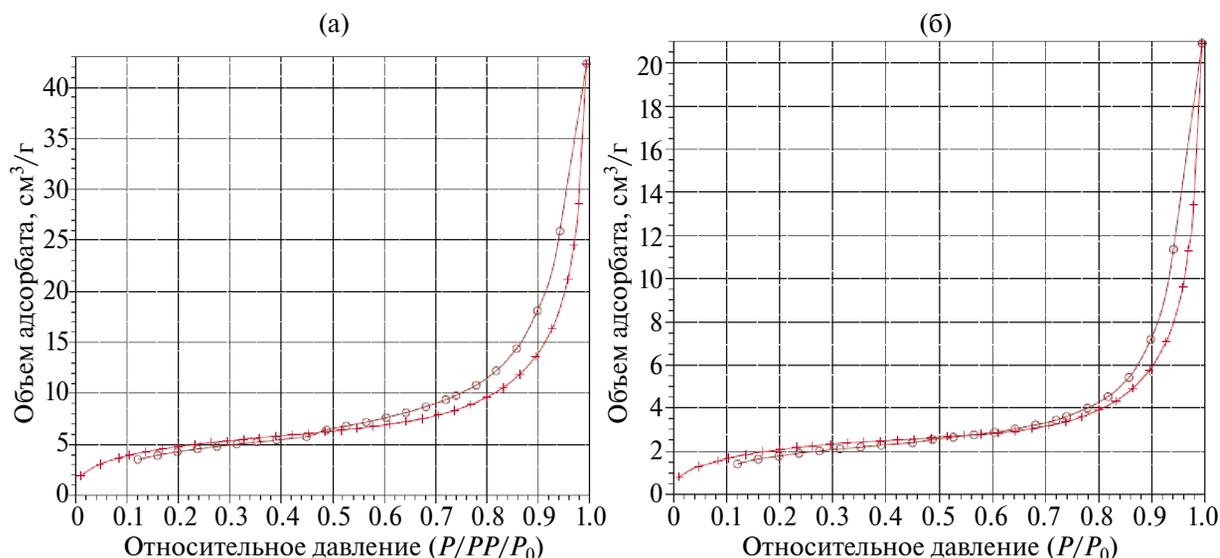


Рис. 1. Изотерма адсорбции  $N_2$  на образцах Fe-ПВС-250 (а) и Fe-ПВС-500 (б).

не изменяется при повышении температуры обработки, а, следовательно, он зависит только от природы прекурсора. Данный факт согласуется с литературными данными [22, 23].

**Рентгенофазовый анализ.** На рис. 2 приведены дифрактограммы образцов, полученных термообработкой нитрата железа, иммобилизованного на ПВС. Можно видеть, что образец, полученный термообработкой при  $250^\circ\text{C}$ , является рентгеноаморфным. В его дифрактограмме не наблюдаются рефлексы от кристаллических фаз. Это может свидетельствовать о равномерном распределении зародышей кристаллической железосодержащей фазы в углеродсодержащей матрице, которая препятствует слипанию частиц и формированию более крупных кристаллических структур. При  $350^\circ\text{C}$  в материале формируется кристаллическая фаза магнетита  $Fe_3O_4$  ( $2\theta$   $30.09^\circ$ ;  $35.44^\circ$ ;  $43.07^\circ$ ;  $56.96^\circ$ ;  $62.55^\circ$ ). Повышение температуры термообработки до  $500^\circ\text{C}$  приводит к формированию помимо фазы  $Fe_3O_4$  также фазы  $Fe_3C$  ( $2\theta$   $37.63^\circ$ ;  $37.74^\circ$ ;  $39.79^\circ$ ;  $40.63^\circ$ ;  $42.88^\circ$ ;  $43.74^\circ$ ;  $39.79^\circ$ ;  $40.63^\circ$ ;  $42.88^\circ$ ;  $43.74^\circ$ ;  $44.57^\circ$ ;  $44.99^\circ$ ;  $45.86^\circ$ ;  $48.58^\circ$ ;  $49.11^\circ$ ). Следует отметить, что в этом случае наблюдается сдвиг характеристических пиков магнетита ( $2\theta = 30.09^\circ$ ;  $35.44^\circ$ ). Измерение области когерентного рассеяния методом Дебая–Шеррера позволило оценить размер частиц дисперсной фазы: методом РФА установлено, что термообработка смеси нитрата железа и поливинилового спирта приводит к формиро-

ванию композиционного материала с размером частиц дисперсной фазы (в основном, магнетита)  $\sim 1\text{--}2$  нм.

**ИК-Фурье-спектроскопия.** Изменения, происходящие с органическим компонентом композитного материала железо–поливиниловый спирт, исследовали методом ИК-Фурье спектроскопии (рис. 3). Установлено, что ИК-спектры

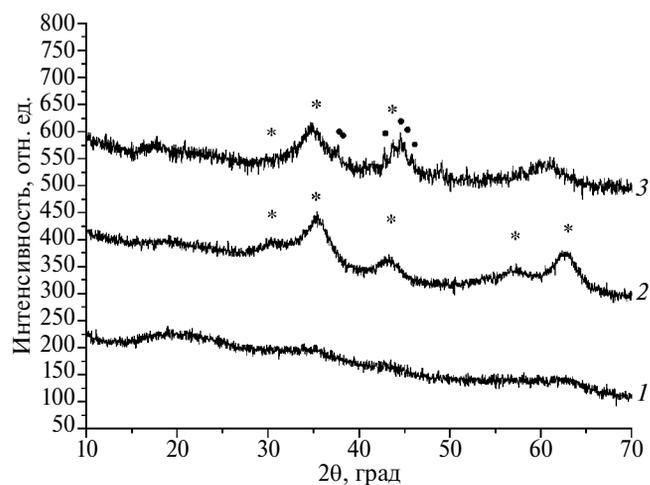


Рис. 2. Дифрактограммы композитов Fe-ПВС, полученных термообработкой смесей нитрата железа и поливинилового спирта при различной температуре,  $^\circ\text{C}$ : (1) – 250, (2) – 350, (3) – 500 (\* – рефлексы, относящиеся к магнетиту; • – рефлексы, относящиеся к цементиту).

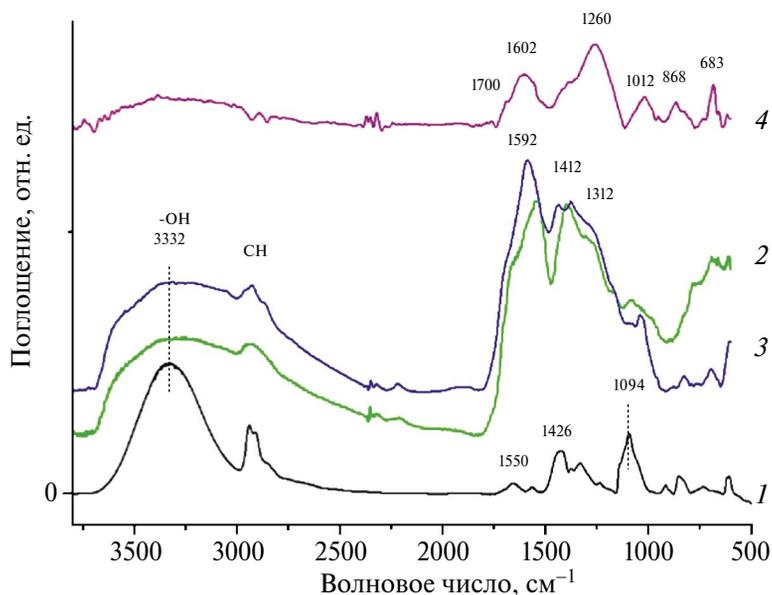


Рис. 3. ИК-спектры исходного ПВС (1) и образцов, полученных термообработкой при различной температуре, °С: (2) – 250; (3) – 350; (4) – 500.

образцов, полученных термообработкой при 250 и 350°C, имеют схожий профиль (рис. 3, спектры 2 и 3) – ярко выраженные полосы поглощения системы линейно-сопряженных связей, а также полосы полисопряженных ароматических фрагментов (соответственно, 1580–1590 и 1480–1490  $\text{см}^{-1}$ ). В обоих спектрах также наблюдаются полосы от связей –СН–, –С–О– и –ОН полимерной молекулы исходного поливинилового спирта (рис. 3, спектр 1).

В ИК-спектре образца, синтезированного при 500°C (рис. 3, спектр 4), отсутствуют полосы поглощения, соответствующие для ПВС, что свидетельствует о полном разрушении макромолекулы спирта. В то же время, в спектре проявляются полосы поглощения 1260 и 1700  $\text{см}^{-1}$ , характерные для окисленных структур типа Ph–O–C(=O)–O–Ph (где Ph – фенильная группа на конце конденсированной системы ароматических колец), что позволяет предполагать наличие таких же структур в синтезированных композитных материалах. Можно предположить, что в процессе термообработки наряду с отщеплением молекул воды с образованием ненасыщенных связей С=С и систем сопряженных связей, происходит также формирование эфирных связей С–О–С (п.п. 1050  $\text{см}^{-1}$  асс.), =С–О–С– (п.п. 1033  $\text{см}^{-1}$ ) и связей –С=С–С(О)– (п.п. 1690  $\text{см}^{-1}$ , валентные колебания). Следует отметить,

что с ростом температуры термообработки в ИК-спектре наблюдается уменьшение интенсивности поглощения кислородсодержащих групп. В образце, полученном при 500°C, кислород содержится только в полиароматических фрагментах.

Наличие гетероатомов в углеродной структуре композитного материала может способствовать взаимодействию наночастиц железосодержащей фазы и остатков полимерного материала. Возможно, взаимодействие легче осуществимо с менее совершенной углеродной структурой, образующейся при более низких температурах синтеза. Также обнаружено, что катализаторы, полученные при более низких температурах, имеют в составе свободные графитовые фрагменты, что делает их похожими на нанесенные катализаторы Fe/C. В такой структуре может происходить взаимодействие между *d*-уровнями железа и „изобилующими“ электронной плотностью, гибкосочленными фрагментами разрушающейся полимерной молекулы.

**Каталитические испытания.** Композитные материалы на основе нитрата железа и поливинилового спирта были испытаны как катализаторы превращения синтез-газа при давлении 2 МПа и температурах 260–380°C. В процессе

испытаний были обнаружены газообразные (углеводороды  $C_1-C_4$  и  $CO_2$ ) и жидкие (углеводороды  $C_{5+}$ , алифатические спирты и вода) продукты синтеза. На рис. 4 показано влияние условий термообработки катализатора на стадии его приготовления на характер изменения конверсии  $CO$  ( $X_{CO}$ ) в диапазоне температур 260–380°C.

Установлено, что  $X_{CO}$  равномерно увеличивается с повышением температуры синтеза до практически исчерпывающей для образцов, сформированных при 250 и 350°C и до 87% в случае катализатора, полученного при 500°C. На катализаторе Fe-ПВС-250 заметная конверсия  $CO$  (20%) наблюдается при 280°C. Повышение температуры синтеза приводит к ее равномерному возрастанию до 94–95%. Характер увеличения  $X_{CO}$  при повышении температуры для двух других образцов характеризуется более длинным индукционным периодом. Образец Fe-ПВС-500 проявляет заметную активность при 320°C и сразу демонстрирует высокие значения  $X_{CO}$ . Возможно, что индукционный эффект связан с капсулированием активной фазы катализатора в процессе его приготовления.

Перед каталитическими испытаниями композитные материалы не подвергали предварительному высокотемпературному восстановлению, но все изученные образцы проявили активность в превращениях синтез-газа. В оптимальных ус-

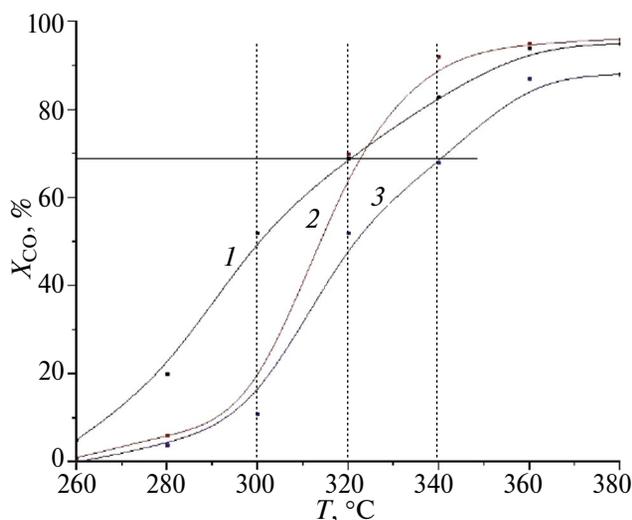


Рис. 4. Зависимость конверсии монооксида углерода от температуры осуществления процесса СФТ для композитных катализаторов: (1) – Fe-ПВС-250; (2) – Fe-ПВС-350; (3) – Fe-ПВС-500.

ловиях синтеза конверсия  $CO$  на них была близка к 100%. По своему составу изучаемые композиционные материалы формально соответствуют нанесенным катализаторам Fe/C. Однако активность катализаторов Fe/C, не подвергнутых предварительному восстановлению, значительно ниже активности композитов [16], что свидетельствует о взаимодействии углеродной матрицы и частиц активной фазы.

Композитные катализаторы Fe-ПВС позволяют получать из синтез-газа газообразные и жидкие углеводороды и алифатические спирты (табл. 2). Кроме того, в качестве побочных продуктов наблюдали образование диоксида углерода (селективность 34–41%) и воды. Поскольку основной задачей было установление влияния условий формирования катализатора на распределение образующихся в ходе реакции углеводородов и спиртов, селективности по  $CO_2$  в тексте статьи не обсуждаются.

Показано, что увеличение температуры формирования каталитической системы приводит к повышению селективности образования метана при одной и той же степени превращения сырья ( $\approx 70\%$ ) от 9.5 до 16.0%, селективность по углеводородам  $C_2-C_4$  при этом существенно не изменяется и составляет 29–30%. Сравнение показателей синтеза при оптимальных температурах осуществления процесса (температура, при которой достигается наибольшая производительность катализатора по жидким углеводородам) показало, что для образца, сформированного при 350°C, наблюдали минимальные селективности по метану и газообразным углеводородам – 7.7 и 27.0%, соответственно, тогда как продукты  $C_{5+}$  в присутствии данного образца образовывались с максимальной селективностью (61.6%). Стоит отметить, что повышение температуры деструкции прекурсора каталитической системы от 250 до 500°C приводила к подавлению селективности образования кислородсодержащих продуктов реакции от 6.8 до 2.5%.

Конверсия синтез-газа на композитных катализаторах Fe-ПВС характеризуется проявлением ряда температурных зависимостей, необычных для реакций образования углеводородов. Так, для всех изученных катализаторов селективность по метану была довольно низкой для обычно наблюдаемой при конверсиях выше 50%, что свидетельствует о практически полном отсутствии центров метанирования  $CO$  ( $CO+3H_2 \rightarrow$

→  $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ) на поверхности композитных материалов и образовании метана исключительно как первого члена ряда углеводородов СФТ ( $\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightarrow [-\text{CH}_2-] + \text{H}_2\text{O}$ ). Низкое образование метана можно также объяснить отсутствием в катализаторе фазы металлического железа.

Фракционный состав жидких углеводородов, полученных при оптимальных температурах (табл. 3) практически не зависит от условий осуществления процесса и способа получения катализатора, тогда как групповой состав значительно изменяется при варьировании указанных параметров. Так, с увеличением температуры деструкции прекурсора катализатора от 250 до 500°C наблюдалось двукратное увеличение содержания нормальных парафинов (от 9 до 21%), сопровождающееся уменьшением количества образовавшихся олефинов и изоалканов от 36 до 31% и с 54 до 49% соответственно.

Высокое содержание олефинов в углеводородных смесях, полученных при СФТ, характерно для катализаторов Fe/C [24]. Высокая концентрация изомерных структур в составе углеводородных смесей (50% и более) может быть объяснена наличием в структуре катализатора льюисовского центра, в роли которого выступает  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (рис. 2). Механизм образования изоалканов в этом случае может быть аналогичен процессу, протекающему в присутствии катализаторов СФТ на основе цеолитов, кислотные центры которых обеспечивают изомеризацию нормальных алканов. Это предположение согласуется с результатами анализа группового состава полученных продуктов – повышение содержания изомерных структур наблюдали при одновременном снижении концентрации нормальных парафинов [25].

Жидкие углеводороды состояли в основном из углеводородов бензиновой фракции, доля которых составляла около 60% (табл. 3), что свидетельствует о довольно низкой полимеризующей активности композитных материалов Fe-ПВС. Твердые углеводороды образовывались в незначительных количествах (10% и менее). Содержание дизельной фракции заметно возрастало с повышением температуры термообработки образца, однако, не превышало 40%.

Установлено, что в состав жидких углеродсодержащих продуктов превращения синтез-газа на композитных катализаторах Fe-ПВС входят также кислородсодержащие соединения (табл. 2). Вода, образующаяся при синтезе углеводородов из синтез-газа, содержит значительное количество одноатомных алифатических спиртов. Однако селективность композитных катализаторов Fe-ПВС в отношении образования спиртов значительно ниже селективности по углеводородам.

Процесс образования кислородсодержащих соединений можно отнести к одному из основных процессов, протекающих при конверсии синтез-газа в жидкие продукты на железных катализаторах [26]. Наиболее вероятным механизмом роста углеродной цепи в случае образования спиртов представляется внедрение CO между активным центром и адсорбированным на нем углеводородным фрагментом с последующим гидрированием образовавшегося промежуточного продукта в спирт [27]. Однако ММР спиртов, полученных в присутствии катализаторов Fe-ПВС, не соответствует стандартному распределению продуктов полимеризации, как этого можно

**Таблица 2.** Основные показатели конверсии синтез-газа в присутствии композитных материалов Fe-ПВС

Образец	$T, ^\circ\text{C}$	$X_{\text{CO}}, \%$	$P, \Gamma_{\text{C}_{5+}}/\text{кг}_{\text{кат}}/\text{ч}$	Селективность, %			
				$\text{CH}_4$	$\text{C}_2-\text{C}_4$	$\text{C}_{5+}$	$\text{Oxy}$
Fe-ПВС-250	320	69	858	9.5	29.4	54.3	6.8
	360 <sub>(опт)</sub>	94	1175	9.2	31.8	53.7	5.3
Fe-ПВС-350	320	70	629	10.3	29.6	56.1	4.0
	380 <sub>(опт)</sub>	96	914	7.7	27.0	61.6	3.7
Fe-ПВС-500*	340	68	302	16.0	30.1	51.4	2.5

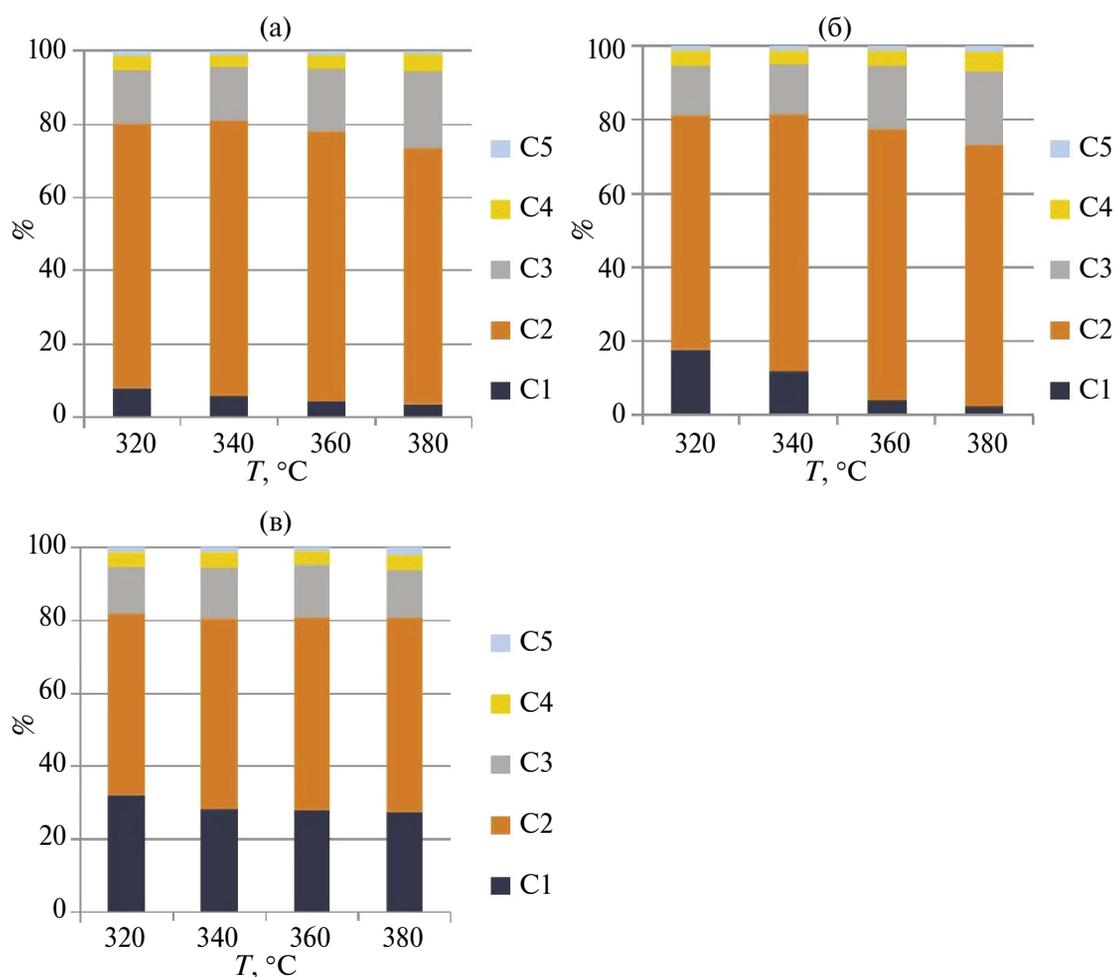
\* Для Fe-ПВС-500 оптимальная температура совпадает с изо-конверсионной температурой  $T$  ( $X \approx 70\%$ ).

**Таблица 3.** Групповой и фракционный состав углеводородов  $C_{5+}$ , полученных в присутствии композитных катализаторов Fe-ПВС

Образец	Температура синтеза (опт), °C	Групповой состав, мас.%			Фракционный состав, мас.%		
		<i>n</i> -парафины	изопарафины	олефины	$C_5-C_{10}$	$C_{11}-C_{18}$	$C_{19+}$
Fe-ПВС-250	360	9	54	36	62	29	9
Fe-ПВС-350	380	15	52	33	62	28	10
Fe-ПВС-500	340	21	49	31	57	38	5

было бы ожидать; похожий эффект наблюдали и для кобальтовых композитных катализаторов [28]. Основным компонентом спиртовой смеси является этанол (рис. 5). Его относительное содержание в несколько раз превышает значения, установленные для других оксигенатов. В сме-

сях, полученных в присутствии катализаторов Fe-ПВС-250 и Fe-ПВС-350 содержание метанола не превышало 20% (в среднем менее 10%). Доля этанола заметно снижалась (до ~45%) в спиртовых смесях, полученных в присутствии Fe-ПВС-500, при этом доля метанола возрастала до ~30%.

**Рис. 5.** Влияние температуры синтеза на состав одноатомных алифатических спиртов, образующихся в присутствии композитных катализаторов Fe-ПВС-250 (а), Fe-ПВС-350 (б) и Fe-ПВС-500 (в).

Можно предположить, что изменение доли метанола в продукте реакции свидетельствует об изменении природы активного центра. Образование спиртов на катализаторе Fe-ПВС может протекать не по реакции поликонденсации, а в результате гидросиметилирования метанола ( $\text{CH}_3\text{OH} + \text{CO} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ ). Такой механизм предполагается, в частности, для образования этанола на медь-цинковых катализаторах синтеза спиртов [29].

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, методом органических матриц на основе нитрата железа и поливинилового спирта могут быть получены композитные материалы Fe-ПВС. Изменяя температуру синтеза композитного материала можно регулировать их физико-химические свойства, т.е. управлять процессом восстановления железосодержащего компонента и, следовательно, составом образующихся фаз, размером частиц, их магнитными характеристиками. Из полимерного компонента (ПВС) формируется углеродный каркас, состав и свойства которого зависят от температуры обработки и который оказывает влияние на активность композитного катализатора Fe-ПВС в синтезе Фишера–Тропша. При этом, как показано в данной работе, возможность управления селективностью образования отдельных групп углеводородов и оксигенатов напрямую зависит от возможности направленного синтеза композита с определенным фазовым составом. На примере образования спиртов в условиях СФТ с использованием описанного Fe-композитного катализатора показано, что изменяя фазовый состав композитного катализатора можно влиять на маршруты образования оксигенатов. Описанная совокупность свойств композитов на основе железа и поливинилового спирта безусловно делает эти системы перспективными научными объектами для гетерогенного катализа.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИНХС РАН.

### БЛАГОДАРНОСТИ

В работе использовано оборудование Центра коллективного пользования „Новые нефтехимические процессы, полимерные композиты и адгезивы“. Работа выполнена с использованием

оборудования ЦКП „Аналитический центр проблем глубокой переработки нефти и нефтехимии“ ИНХС РАН.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Куликова М.В. является ответственным секретарем журнала „Нефтехимия“, остальные авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

### ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

*Иванцов Михаил Иванович*, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2528-3978>

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

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

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Yingshuo L., Shuaishuai L., Fuli W., Weixuan N., Shuqing W.* Polymer-encapsulated metal complex catalysts: An emerging and efficient platform for electrochemical CO<sub>2</sub> reduction // *J. Mater. Sci. Technol.* 2024. V. 172. P. 33–50. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2023.08.002>
2. *Dzhardimalieva G.I., Uflyand I.E.* Preparation of metal-polymer nanocomposites by chemical reduction of metal ions: functions of polymer matrices // *J. Polym. Res.* 2018. V. 25. № 255. P. 1–65. <https://doi.org/10.1007/s10965-018-1646-8>
3. *Nhi B.D., Akhmadullin R.M., Akhmadullina A.G., Samuilov Y.D., Aghajanian S.I.* Polymeric heterogeneous catalysts of transition-metal oxides: surface characterization, physicomechanical properties, and catalytic activity // *Chemphyschem.* 2013. V.14. № 18. P. 4149–4157. <https://doi.org/10.1002/cphc.201300733>
4. *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. V. 50. P. 2337–2366. <https://doi.org/10.1039/D0CS00905A>
5. *Zhang Y., Yang X., Yang X., Duan H., Qi H., Su Y., Liang B., Tao H., Liu B., Chen D., Su X., Huang Y., Zhang T.* Tuning reactivity of Fischer–Tropsch synthesis by regulating TiO<sub>x</sub> overlayer over Ru/TiO<sub>2</sub> nanocatalysts // *Nat Commun.* 2020. V. 11. № 3185. P. 1–8. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-17044-4>

6. *Khadzhiev S.N., Kulikova M.V., Ivantsov M.I., Zemitsov L.M., Karpacheva G.P., Muratov D.G., Bondarenko G.N., Oknina N.V.* Fischer–Tropsch synthesis in the presence of nanosized iron-polymer catalysts in a fixed-bed reactor // *Petrol. Chemistry*. 2016. V. 56. P. 522–528.  
<https://doi.org/10.1134/S0965544116060049>
7. *Kulikova M.V., Al Khazradji A.Kh., Dement'eva O.S., Ivantsov M.I., Flid V.R., Khadzhiev S.N.* Influence of dispersion medium composition on Fischer–Tropsch synthesis in three-phase system in the presence of iron-containing catalysts // *Petrol. Chemistry*. 2015. V. 55. P. 537–541.  
<https://doi.org/10.1134/S0965544115070087>
8. *Помогайло А.Д., Рузенберг А.С., Уфлянд И.Е.* Наночастицы металлов в полимерах. М.: „Химия“. 2000. 237 с.
9. *Castelo-Quibén J., Elmouwahidi A., Maldonado-Hódar F.J., Carrasco-Marín F., Pérez-Cadenas A.F.* Metal-Carbon-CNF composites obtained by catalytic pyrolysis of urban plastic residues as electro-catalysts for the reduction of CO<sub>2</sub> // *Catalysts*. 2018. V. 8. № 198. P. 1–11.  
<https://doi.org/10.3390/catal8050198>
10. *Efimov M.N., Vasilev A.A., Muratov D.G., Dzidziguri E.L., Sheverdiyev K.A., Karpacheva G.P.* Conversion of polyethylene terephthalate waste in the presence of cobalt compound into highly-porous metal-carbon nanocomposite (c-PET-Co) // *Composites Communications*. 2022. V. 33. ID 101200.  
<https://doi.org/10.1016/j.coco.2022.101200>
11. *Karpacheva G., Ozkan S.* Polymer-metal hybrid structures based on polydiphenylamine and Co nanoparticles // *Procedia Materials Science*. 2013. V. 2. P. 52–59.  
<https://doi.org/10.1016/j.mspro.2013.02.007>
12. *Dzhardimalieva G.I., Uflyand I.E.* Preparation of metal-polymer nanocomposites by chemical reduction of metal ions: functions of polymer matrices // *J. Polym. Res.* 2018. V. 25. № 255.  
<https://doi.org/10.1007/s10965-018-1646-8>
13. *Куликова М.В., Земцов Л.М., Сагитов С.А., Ефимов М.Н., Крылова А.Ю., Карпачева Г.П., Хаджиев С.Н.* Синтез Фишера–Тропша в присутствии Со-содержащих композиционных материалов на основе углерода // *Химия твердого топлива*. 2014. № 2. С. 32–38.  
<https://doi.org/10.7868/s0023117714020078>
14. *Васильев А.А., Дзидзигури Э.Л., Иванцов М.И., Бондаренко Г.Н., Ефимов М.Н., Карпачева Г.П.* Металл-углеродные нанокмозиты на основе моно- и биметаллических наночастиц Fe, Со и ИК-пирилизированного хитозана // *IV междисциплинарный научный форум с международным участием „Новые материалы и перспективные технологии“*. 2018. С. 98–103.
15. *Чудакова М.В., Куликова М.В., Иванцов М.И., Бондаренко Г.Н., Ефимов М.Н., Васильев А.А., Земцов Л.М., Карпачева Г.П., Хаджиев С.Н.* Физико-химические и каталитические свойства в синтезе спиртов Cu–Со-содержащих твердо-дисперсных композиционных контактов на основе целлюлозы // *Нефтехимия*. 2017. Т. 57. № 4. С. 431–437.  
<https://doi.org/10.7868/S0028242117040025>
16. *Хаджиев С.Н., Куликова М.В., Иванцов М.И., Земцов Л.М., Карпачева Г.П.* Синтез Фишера–Тропша в присутствии наноразмерных железополимерных катализаторов в реакторе с фиксированным слоем // *Наногетерогенный катализ*. 2016. Т. 1. № 1. С. 63–69.  
<https://doi.org/10.1134/S2414215816010044>
17. *Глебов Л.С., Клугер Г.А.* Молекулярно-массовое распределение продуктов синтеза Фишера–Тропша // *Успехи химии*. 1994. Т. 63. № 2. С. 192–202.
18. *Ivantsov M.I., Krysanova K.O., Grabchak A.A., Kulikova M.V.* Influence of the phase composition of the Fe/Biochar catalysts on the composition of Fischer–Tropsch synthesis products: The Lapidus theory of bifunctional catalytic centers // *Solid Fuel Chem.* 2023. V. 57. P. 367–372.  
<https://doi.org/10.3103/S0361521923060010>
19. *Yi H., He D., Tang X., Wang H.* Effects of preparation conditions for active carbon-based catalyst on catalytic hydrolysis of carbon disulfide // *Fuel*. 2012. V. 97. P. 337–343.  
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.02.009>
20. *Cao Y., Wang K., Wang X., Gu Zh.* Preparation of active carbons from corn stalk for butanol vapor adsorption // *J. of Energy Chemistry*. 2017. V. 26. № 1. P. 35–41.  
<https://doi.org/10.1016/j.jechem.2016.08.009>
21. *Золотаренко А.Д., Перекоп А.Е., Дубовой А.Г.* Свойства металлоуглеродных нанокмозитов железа и никеля, синтезированных с использованием дугового разряда в жидкости // *Труды XI международной конференции „Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов“*. 2009. С. 775–779.
22. *Liu G., Chen Q., Oyunkhand E., Ding Sh.* Nitrogen-rich mesoporous carbon supported iron catalyst with superior activity for Fischer–Tropsch synthesis // *Carbon*. 2018. V. 130. P. 304–314.  
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.01.015>

23. *Yang Y., Xiang H.-W., Xu Y.-Y., Bai L.* Effect of potassium promoter on precipitated iron-manganese catalyst for Fischer–Tropsch synthesis // *Applied Catalysis A: General*. 2004. V. 266. № 2. P. 181–194.  
[https://doi.org/10.1016/s0926-860x\(04\)00143-7](https://doi.org/10.1016/s0926-860x(04)00143-7)
24. *Stenger Jr. H.G., Askonas Ch.F.* Thermodynamic product distributions for the Fischer–Tropsch synthesis // *Ind. Eng. Chem. Fundamen.* 1986. V. 25. № 3. P. 410–413.  
<https://doi.org/10.1021/i100023a018>
25. *Ланидус А.Л., Крылова А.Ю.* Каталитический синтез изоалканов и ароматических углеводородов из СО и Н<sub>2</sub> // *Успехи химии*. 1998. Т. 67. № 11. С. 1032–1043.
26. *Spivey J.J., Egbeki A.* Heterogeneous catalytic synthesis of ethanol from biomass-derived syngas // *Chem. Soc. Rev.* 2007. V. 36. P. 1514–1528.  
<https://doi.org/10.1039/b414039g>
27. *Aho A., Lind N., Virtanen P., Maki-Arvela P., Eranen K., Granroth S., Korpelin V., Honkala K., Russo V., Simakova I., Murzin D.Yu.* Influence of Cu : Fe ratio in synthesis of higher alcohols from syngas over CuFeCoK/attapulgitite catalysts // *Applied Catalysis O: Open*. 2024. V. 193. P. 206972.  
<https://doi.org/10.1016/j.apcato.2024.206972>
28. *Kulikova M.V., Chudakova M.V., Ivantsov M.I., Kuz'min A.E., Krylova A.Yu., Maksimov A.L.* Properties of Cu-Co composite catalysts for synthesis of aliphatic alcohols // *J. Braz. Chem. Soc.* 2021. V. 32. № 2. P. 287–298.  
<https://doi.org/10.21577/0103-5053.20200179>
29. *Xiong Zh., Guo J., Chaiwat W., Deng W., Hu X., Han H., Chen Y., Xu K., Su Sh., Hu S., Wang Y., Xiang J.* Assessing the chemical composition of heavy components in bio-oils from the pyrolysis of cellulose, hemicellulose and lignin at slow and fast heating rates // *Fuel Processing Technology*. 2020. V. 199. № 106299.  
<https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2019.106299>