

УДК 544.47:547.2

## ВЛИЯНИЕ ПРОМОТИРОВАНИЯ УГЛЕРОДОМ НА СВОЙСТВА КАТАЛИЗАТОРА $\text{Co/MgAlO}_4$ СИНТЕЗА ФИШЕРА–ТРОПША

© 2022 г. П. А. Чернавский<sup>a, b, c</sup>, Г. В. Панкина<sup>a, b</sup>, Р. В. Казанцев<sup>b</sup>, С. В. Максимов<sup>a</sup>, С. Ю. Купреенко<sup>a</sup>, А. Н. Харланов<sup>a</sup>, О. Л. Елисеев<sup>b, \*</sup>

<sup>a</sup>ФГБОУ ВО Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Ленинские Горы, 1, стр. 3, Москва, 119991 Россия

<sup>b</sup>ФГБУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Ленинский просп., 47, Москва, 119991 Россия

<sup>c</sup>ФГБУН Институт нефтехимического синтеза им. Н.С. Топчиева РАН, Ленинский просп., 29, Москва, 119991 Россия

\*e-mail: oleg@server.ioc.ac.ru

Поступила в редакцию 01.10.2021 г.

После доработки 19.01.2022 г.

Принята к публикации 19.01.2022 г.

Исследовано влияние углерода на генезис активной фазы кобальта в катализаторах на алюминиово-магниево-шпинели в качестве подложки и на их каталитических свойства в синтезе углеводородов из  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$ . Промотирование углеродом проводили двумя независимыми методами: в первом случае углерод наносили на носитель шпинель путем термолиза глюкозы с последующим нанесением кобальта; во втором приготовление катализатора осуществляли пропиткой носителя совместно растворами нитрата кобальта и глюкозы с последующим термолизом. Катализаторы охарактеризованы методами синхронного термического анализа в комплексе с масс-спектроскопией выделяющихся газов, магнитными измерениями *in situ*, низкотемпературной адсорбции азота, просвечивающей электронной микроскопии. Модифицированные катализаторы демонстрируют существенно большую скорость превращения  $\text{CO}$  (частоту оборотов реакции) и селективность в отношении целевых жидких углеводородов по сравнению с непромотированным образцом.

**Ключевые слова:** монооксид углерода, синтез-газ, синтез Фишера–Тропша, кобальтовые катализаторы, углерод

**DOI:** 10.31857/S0453881122030066

### ВВЕДЕНИЕ

В связи с повышающимся спросом на экологически чистое жидкое топливо и диверсификацию сырьевых ресурсов нефтехимии растет интерес к альтернативным источникам углеводородного сырья, включая возобновляемые — уголь, биомассу, природный газ, твердые бытовые отходы. Среди ряда известных процессов наиболее перспективным в этом отношении является синтез Фишера–Тропша (ФТ), который преобразует синтез-газ любого генезиса в углеводородные фракции с ничтожным содержанием серы, прочих гетероэлементов и ароматических углеводородов [1–5]. В зависимости от применяемых катализаторов и температурного режима синтез ФТ позволяет получать как легкие, так и тяжелые

продукты (вплоть до твердых парафинов), содержащие различное количество олефинов и высших спиртов. В низкотемпературном синтезе ФТ, направленном на получение топливных фракций премиального качества, наилучшими считаются кобальтовые катализаторы. Они обладают высокой активностью и селективностью образования линейных алканов, устойчивы к окислению водой, при этом практически не катализируют реакцию водяного газа. В промышленности используются исключительно нанесенные кобальтовые катализаторы. Их обычно готовят пропиткой водным раствором нитрата кобальта и металлов-промоторов тугоплавких синтетических оксидных носителей с развитой поверхностью, таких как  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  и др. Далее следуют термообработка, в ходе которой соль-прекурсор разлагается до оксида  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , прочно связанного с поверхностью носителя. Перед применением катализаторы активируют водородом при температурах 350–500°C для получения ме-

<sup>1</sup> **Сокращения и обозначения:** ФТ — синтез Фишера–Тропша; ИСП-МС — масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой; БЭТ — метод Брунауэра–Эммета–Теллера; ВЖН — модель Барретта–Джойнера–Халенды.

таллического кобальта – активной фазы в синтезе ФТ [6–9].

Главным недостатком оксидных носителей является их недостаточная химическая инертность. В ходе высокотемпературной обработки катализатора активный компонент вступает во взаимодействие с оксидным носителем, образуя смешанные оксиды. Они не восстанавливаются в стандартных условиях активации катализатора и не проявляют каталитическую активность в гидрировании СО [3, 10, 11]. Этому недостатка лишены углеродные носители, такие как активированный уголь, углеродные волокна, нанотрубки, наносферы, графен и др. В последнее время синтетические углеродные материалы привлекают большое внимание в качестве носителей для катализаторов синтеза углеводородов из СО и Н<sub>2</sub> [12–17]. Однако малая механическая прочность и высокая стоимость снижают потенциал их практического применения. Решением проблемы может стать использование композитных носителей, в которых на оксидную матрицу наносится углеродный материал. Такой композит обладает высокой прочностью оксида и инертной поверхностью, предотвращая нежелательное образование невосстанавливаемых смешанных оксидов. В качестве источника углерода удобно применять сахарозу [18] или другие доступные углеводы, которые разлагаются до углерода в ходе прокаливания материала в безвоздушной среде. Такой подход был нами опробован ранее для приготовления композитных катализаторов Fe/C–SiO<sub>2</sub>. На поверхности композитного носителя оксиды железа образовывали более мелкие кластеры с более узким распределением по размерам, чем на поверхности силикагеля. Их восстановление в активную фазу (карбид Хэгга) протекало легче, что обеспечивало лучшие каталитические характеристики в синтезе ФТ [19].

В настоящей работе нами была поставлена цель исследовать промотирование углеродом кобальтовых катализаторов, нанесенных на алюмомагниеую шпинель. Карбонизацию поверхности проводили, пропитывая носитель водным раствором глюкозы с последующим анаэробным термолизом полученного материала. Катализаторы охарактеризованы методами термогравиметрии, дифференциального термического анализа, температурно-программированное восстановление, магнитными измерениями *in situ*, низкотемпературной адсорбции азота, просвечивающей электронной микроскопии. Каталитическую активность измеряли в проточном реакторе высокого давления с неподвижным слоем катализатора.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Катализаторы готовили методом пропитки носителя водным раствором гексагидрата нитрата кобальта(II). В качестве носителя использовали шпинель MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (Sasol PURALOX MG 30) состава 71.2 мас. % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 27.7 мас. % MgO с удельной поверхностью 23 м<sup>2</sup>/г. Источником углерода была глюкоза.

Промотирование катализатора углеродом осуществляли двумя независимыми методами. В первом случае углеродная подложка формировалась при термолизе глюкозы, нанесенной на шпинель, после чего кобальт наносили методом пропитки полученного носителя. Термолиз нанесенной на шпинель глюкозы проводили после предварительной сушки в роторном испарителе при 80°C с последующим нагревом в токе азота при скорости нагрева 10°C/мин до  $T = 450^\circ\text{C}$  с экспозицией в течение 2 ч. После пропитки синтерированного материала водным раствором нитрата кобальта катализатор снова сушили в роторном испарителе при 80°C и затем прокаливали в токе азота при 450°C в течение 2 ч. Во втором случае катализатор был приготовлен путем совместной пропитки MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> растворами нитрата кобальта и глюкозы с последующим термолизом. Условия сушки и последующего термолиза были те же, что и в первом способе.

В обоих катализаторах мольное отношение Со/глюкоза составляло 8. Взятое для пропитки количество Со(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6Н<sub>2</sub>O соответствовало массе кобальта 15% от массы носителя (шпинели или карбонизированной шпинели соответственно). Далее в тексте катализаторы обозначены как Со/МА в отсутствие глюкозы, Со/Г/МА в случае последовательного нанесения глюкозы и кобальта и (СоГ)/МА в случае совместного нанесения.

Прокаленные катализаторы анализировали на содержание кобальта методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) на спектрометре ICPE-9800 (“Shimadzu”, Япония).

Термический анализ выполняли на приборе синхронного термического анализа STA 449 C Jupiter (“Netzsch”, Германия). Для исследования методом термогравиметрии высушенные при 80°C катализаторы помещали в измерительную ячейку. Скорость нагрева до температуры 600°C в токе Ar составляла 10°C/мин. Регистрировали ионные токи, соответствующие выделению NO, NO<sub>2</sub> и СО<sub>2</sub>. Для определения содержания углерода в катализаторах проводили термогравиметрический анализ в токе воздуха, нагревая образцы до 1000°C со скоростью 10°C/мин. По потере веса образца судили о содержании углерода.

Низкотемпературную адсорбцию азота выполняли на сорбтометре ASAP 2010N. (“Micrometrics”, США). Образцы были откачаны при 300°C в

течение 4 ч перед измерениями. Площадь поверхности рассчитывали из уравнения Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ), объемы пор были определены с применением модели Барретта–Джойнера–Халенды (ВНН).

Исследования с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) осуществляли на микроскопе JEM-2100 F (“JEOL”, Япония) с разрешением 0.1–0.2 нм и ускоряющим напряжением 200 кВ. Перед анализом образец тщательно растирали в агатовой ступке в этаноле и оставляли закрытым на несколько часов. Затем каплю надосадочной жидкости нанесли на полимерную пленку, расположенную на медной сетке. Распределение частиц по размерам получали визуальным анализом микрофотографий с использованием программного обеспечения “Image-Pro Plus 6.0”. Гистограммы строили на основании измерения размеров совокупности от 300 до 500 частиц. Рассчитывали среднечисленные логнормального распределения линейных размеров частиц  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

Для проведения магнитных измерений исследуемые катализаторы восстанавливали в токе водорода при 450°C до установления постоянного значения намагниченности непосредственно в измерительной ячейке магнитометра в поле 3 кЭ. После охлаждения до комнатной температуры были получены зависимости намагниченности от величины магнитного поля (петли гистерезиса). Путем экстраполяции значений намагниченности к нулевому полю были рассчитаны намагниченности насыщения и определены количества металлического кобальта в катализаторах после восстановления. Значение намагниченности насыщения для кобальта принимали равным 165 А/м при 25°C.

Каталитическую активность в синтезе углеводородов исследовали в стальном реакторе (внутренний диаметр – 14 мм) с неподвижным слоем и нисходящим потоком газа. Навеску катализатора в количестве 400 мг смешивали с 5 см<sup>3</sup> кварцевого песка для предотвращения локальных перегревов и загружали в изотермическую зону реактора. Катализаторы активировали в токе водорода при атмосферном давлении и температуре 450°C в течение 4 ч, после чего подавали в реактор синтез-газ состава: 27%  $\text{CO}$ , 64%  $\text{H}_2$ , 9%  $\text{Ar}$  (внутренний стандарт). Давление в реакторе устанавливали 2 МПа, температуру плавно поднимали в течение 16 ч от 180 до 210°C, после чего выдерживали при этой температуре до достижения псевдостационарного режима. Каталитическую активность оценивали через 48 ч работы в этих условиях. Частоту оборотов вычисляли как отношение количества молекул  $\text{CO}$ , превращенных за 1 с на поверхностном атоме металлического  $\text{Co}$ . Состав газообразных продуктов (углеводороды  $\text{C}_1$ – $\text{C}_4$  и  $\text{CO}_2$ )

**Таблица 1.** Содержание  $\text{Co}$  и углерода в катализаторах

Катализатор	Содержание $\text{Co}$ , мас. %	Содержание $\text{C}$ , мас. %
$\text{Co/MA}$	$11.0 \pm 0.7$	0
$\text{Co/G/MA}$	$11.0 \pm 0.5$	16
$(\text{CoG})/\text{MA}$	$10.0 \pm 0.5$	4

определяли на газовом хроматографе Кристаллюкс-4000М (“Мета-хром”, Россия) с двумя насадочными стальными колонками: 1.5 м × 2.1 мм с фазами  $\text{HayeSep}$  (дивинилбензол 60%, этиленгликольдиметакрилат 40%) и молекулярные сита  $\text{NaX}$ ; газ-носитель – гелий, детектор – катарометр. Селективность образования углеводородов  $\text{C}_{5+}$  рассчитывали по разности от общего баланса массы углерода в  $\text{CO}$  и газообразных продуктах  $\text{C}_1$ – $\text{C}_4$  и  $\text{CO}_2$ . Возможное закоксовывание поверхности катализатора в балансе углерода не учитывали, принимая во внимание низкую температуру процесса и высокое соотношение  $\text{H}_2/\text{CO} = 2.4$  в сырье.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно данным ИСП-МС содержание кобальта в приготовленных катализаторах составляет около 11 мас. %. Термогравиметрический анализ в ходе разложения в токе воздуха позволил оценить содержание углерода в образцах. В катализаторе, полученном методом последовательного нанесения, оно оказалось существенно выше, чем при совместной пропитке глюкозой и нитратом кобальта (табл. 1).

Результаты масс-спектропии образующихся при нагреве образцов катализаторов газов представлены в форме температурных зависимостей ионных токов, соответствующих выделению  $\text{NO}$  ( $m/e = 30$ ),  $\text{NO}_2$  ( $m/e = 46$ ) и  $\text{CO}_2$  ( $m/e = 44$ ) (рис. 1). Ионный ток для  $\text{CO}$  ( $m/e = 28$ ) на порядок меньше, чем для  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$  и  $\text{CO}_2$ , поэтому на рис. 1 он не показан. Промомирование шпинели глюкозой приводит к существенному изменению характера выделения  $\text{NO}$  и  $\text{NO}_2$  при термолизе. Количество образующегося  $\text{NO}$  более чем на порядок меньше для катализатора  $(\text{CoG})/\text{MA}$ . Профили выделения  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}$  и  $\text{NO}_2$  для образца  $\text{Co/G/MA}$  совпадают. Профили выделения  $\text{NO}$  и  $\text{CO}_2$  для катализатора  $(\text{CoG})/\text{MA}$  значительно отличаются, и при температуре выше 300°C наблюдается дополнительное образование  $\text{CO}_2$ . Кроме того, в масс-спектре отсутствует сигнал, относящийся к  $\text{NO}_2$ . Это указывает на различие механизмов термолиза в катализаторах  $\text{Co/G/MA}$  и  $(\text{CoG})/\text{MA}$ . Процесс выделения  $\text{NO}$  при термолизе практически завершается при температуре

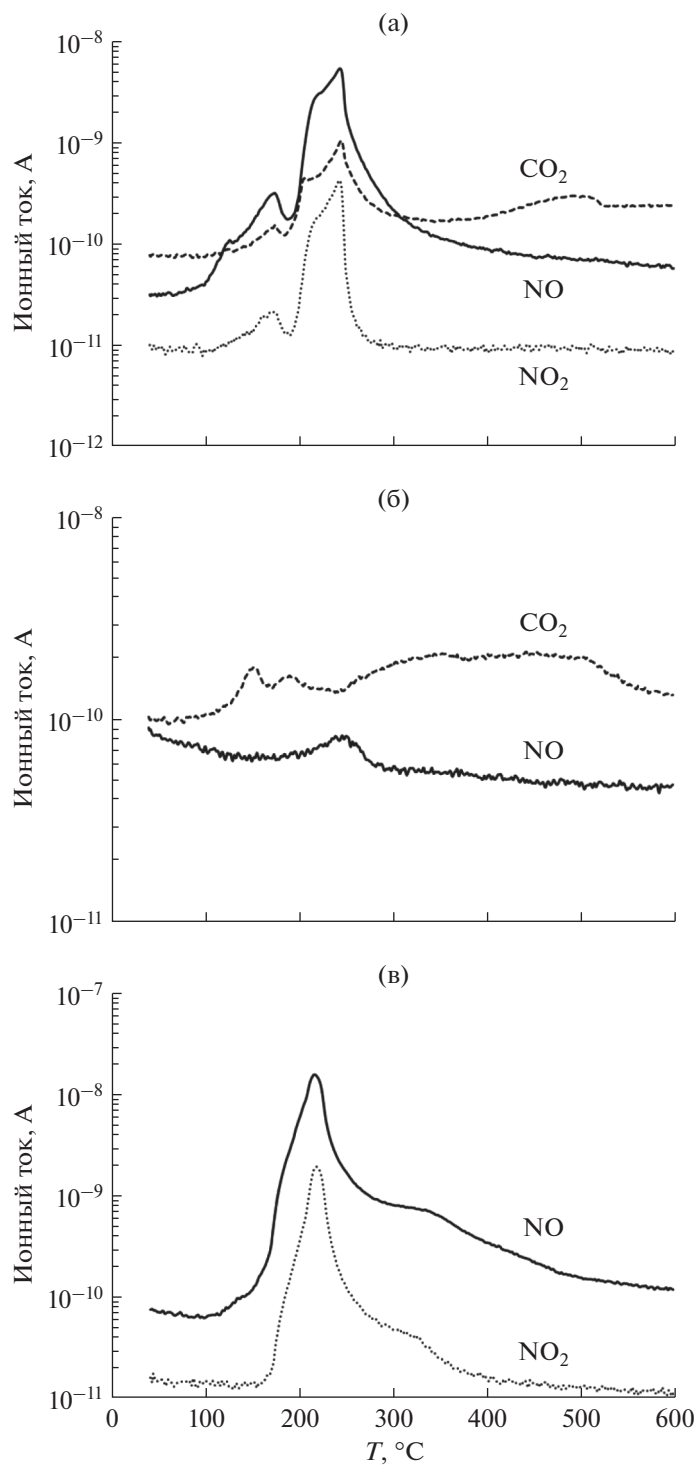
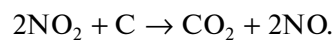


Рис. 1. Зависимости ионных токов от температуры термоллиза для катализаторов Co/G/MA (а), (CoG)/MA (б) и Co/MA (в).

400°C для всех катализаторов. Совпадение профилей выделения NO и CO<sub>2</sub> можно объяснить протеканием реакции окисления углерода диоксидом азота, образующимся при термоллизе нитрата кобальта:



В процессе термоллиза (CoG)/MA не наблюдается выделения NO<sub>2</sub>, однако при термоллизе Co/G/MA он образуется в заметных количествах. Мы предполагаем, что в случае (CoG)/MA весь

**Таблица 2.** Текстуальные свойства катализаторов по результатам низкотемпературной адсорбции азота

Катализатор	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	Объем пор, см <sup>3</sup> /г	Диаметр пор, Å
Co/MA	14	0.028	78.5
Co/G/MA	103	0.093	36
(CoG)/MA	27	0.049	71

**Таблица 3.** Степень восстановления кобальта и его поверхность в катализаторе

Катализатор	Степень восстановления Co, %	Удельная поверхность Co <sup>0</sup> , м <sup>2</sup> /г
Co/MA	97.3	2.2
Co/G/MA	54.5	1.2
(CoG)/MA	84.9	1.8

NO<sub>2</sub> расходуется на реакцию окисления углерода в CO<sub>2</sub>.

Промотирование носителя углеродом приводит к значительным текстурным изменениям в катализаторе: удельная поверхность возрастает почти на порядок, в три раза увеличивается объем пор и в два раза уменьшается их средний диаметр. При совместном нанесении кобальта и глюкозы изменения не столь существенны, однако удельная поверхность становится больше в два раза (табл. 2).

Результаты просвечивающей электронной микроскопии в виде фотографий и гистограмм распределений по размерам приведены на рис. 2. Промотирование носителя углеродом способствует заметному снижению среднего размера частиц оксида кобальта, при этом само распределение по размерам становится уже. В катализаторе (CoG)/MA средний размер частиц в два раза меньше, чем в Co/MA. Состав поверхности, показанной на рис. 2, определяли методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, совмещенной с ПЭМ. Средние размеры частиц Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> для образца Co/MA составляют 30 нм, для Co/G/MA – 20 нм и для (CoG)/MA – 15 нм.

При окислении глюкозы нитрат-ионом образуется глюконовая кислота, продукты полимеризации которой являются хорошими хелатирующими агентами [18]. Известно, что при приготовлении пропиточных катализаторов из раствора, содержащего хелатные комплексы, повышается дисперсность нанесенного металла [20]. Вероятно, благодаря этому эффекту в (CoG)/MA преобладают относительно мелкие частицы Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Уменьшение размера частиц в Co/G/MA по сравнению с Co/MA может быть обусловлено значительной разницей в удельной поверхности исходной шпинели и ее карбонизированной формы G/MA.

Зависимости намагниченности активированных в водороде катализаторов от величины магнитного поля (петли гистерезиса) показаны на рис. 3. Содержание металлического кобальта в образцах было вычислено из величин намагниченности насыщения. На основании магнитных измерений, данных ИСП-МС и ПЭМ были рассчитаны степени восстановления кобальта и его активная поверхность в катализаторе (табл. 3).

На рис. 4 приведены зависимости намагниченности образцов при восстановлении катализаторов в токе водорода при 450°C в ячейке магнитометра. Эта величина отражает превращение Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> в Co. Из вида полученных кривых следует, что присутствие углерода на поверхности носителя существенно ускоряет процесс восстановления.

Известно, что крупные кристаллиты оксида кобальта в ходе активации водородом легче восстанавливаются до металла, чем мелкие [2, 3]. По-видимому, этим объясняется высокая восстанавливаемость кобальта в Co/MA по сравнению с Co/G/MA. Однако, несмотря на то что в (CoG)/MA преобладают мелкие кристаллиты оксида кобальта, степень восстановления его при активации в водороде также высокая. По-видимому, восстановление оксида кобальта в этом образце глюкозой и продуктами ее разложения начинается уже на стадии прокалывания катализатора в токе азота.

Все катализаторы после активации водородом показали активность в синтезе углеводов. Для испытаний была выбрана температура 210°C, что типично для низкотемпературного синтеза ФТ. Расход синтез-газа регулировали таким образом, чтобы достичь степени превращения CO ~10%. Это позволяет корректно сравнивать удельную активность и селективность образцов при близком парциальном давлении реагентов и образующихся в слое катализаторов паров воды.

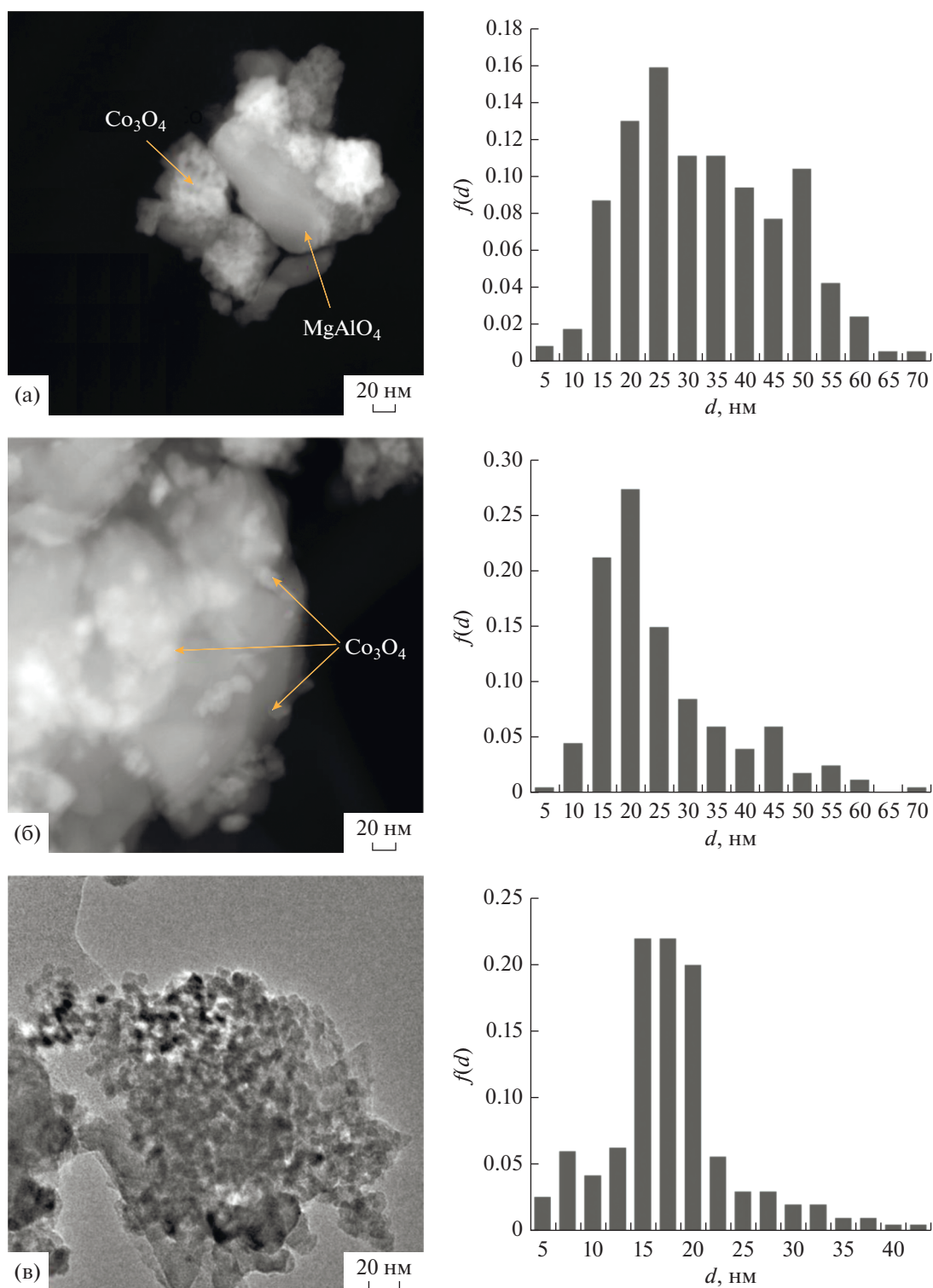


Рис. 2. Электронные микрофотографии и распределение частиц по размерам: Co/MA (а), Co/G/MA (б) и (CoG)/MA (в).

Известно, что продуктовая вода оказывает влияние на активность и селективность Co-катализаторов синтеза ФТ [21–24]. Поэтому рекомендуется проводить сопоставление каталитических свойств при одинаковой степени превращения CO, что

обеспечивает приблизительно равное парциальное давление паров воды в реакторе [25, 26].

Регистрируемая в первые часы работы конверсия практически не меняется в течение последу-

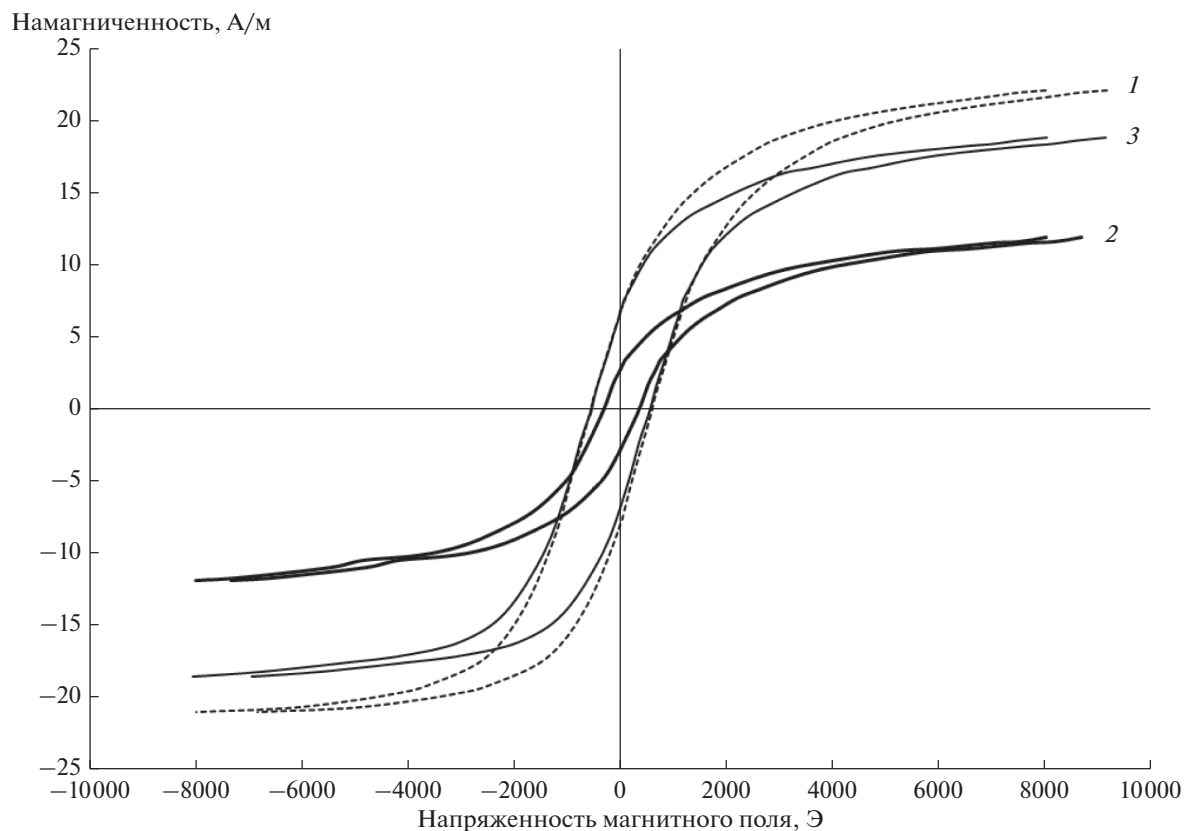


Рис. 3. Зависимости намагниченности активированных в водороде катализаторов от величины магнитного поля (петли гистерезиса) для катализаторов Co/MA (1), Co/G/MA (2), (CoG)/MA (3).

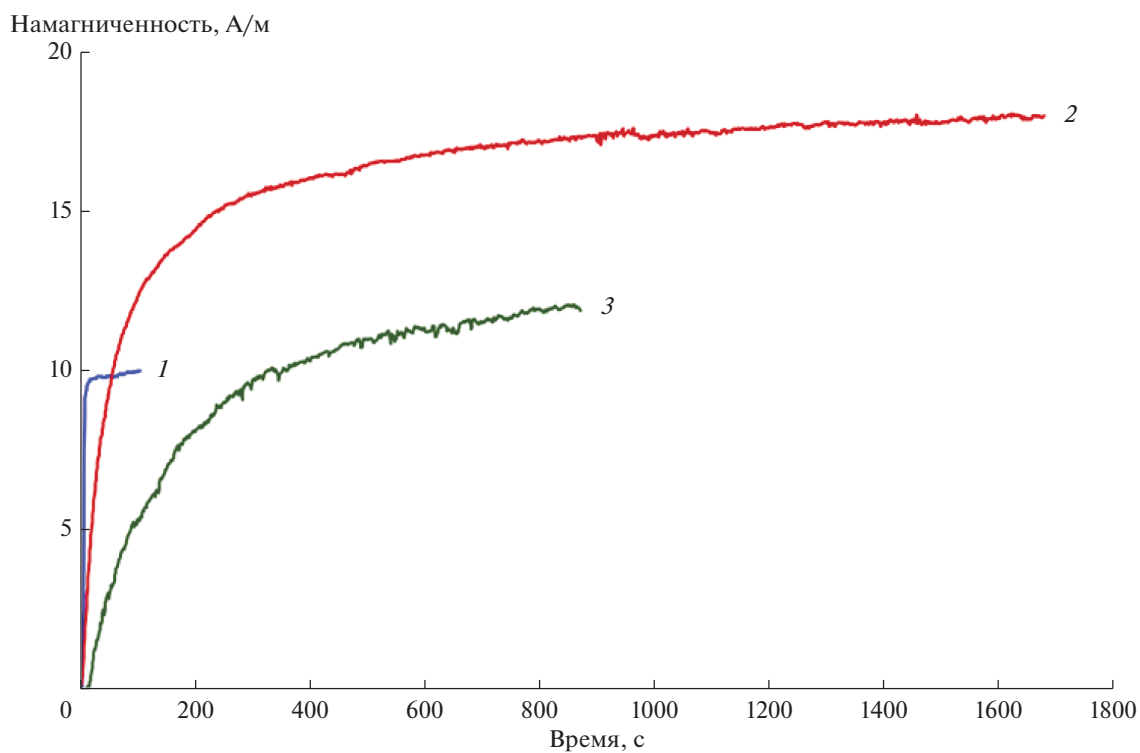


Рис. 4. Зависимости намагниченности образца от времени для катализаторов Co/G/MA (1), Co/MA (2) и (CoG)/MA (3).

Таблица 4. Каталитические испытания в синтезе ФТ

Катализатор	Конверсия CO, %	Селективность, мол. %			Частота оборотов, с <sup>-1</sup>
		CH <sub>4</sub>	C <sub>5+</sub>	CO <sub>2</sub>	
Co/MA	10.0	5.6	85.7	1.0	0.6
Co/G/MA	8.4	3.7	88.5	1.1	1.1
(CoG)/MA	10.0	4.6	88.9	0.4	0.7

ющих 35–40 ч, что говорит о быстром достижении псевдостационарного режима. Селективность по CH<sub>4</sub>, углеводородам C<sub>2</sub>–C<sub>4</sub>, C<sub>5+</sub> и CO<sub>2</sub> также остается постоянной после первых 8 ч каталитических испытаний в пределах погрешности хроматографического анализа. Промотирование поверхности углеродом существенно повышает активность нанесенного кобальта: частота оборотов реакции на Co/G/MA оставляет 1.1 с<sup>-1</sup> против 0.6 с<sup>-1</sup> для образца сравнения Co/MA. Катализатор, приготовленный совместной пропитки носителя растворами нитрата кобальта и глюкозы с последующим термолизом, демонстрирует незначительное повышение активности. Важно отметить, что промотированные катализаторы показали рост селективности по целевым жидким углеводородам и снижение метанообразования по сравнению с Co/MA (табл. 4).

Следует принять во внимание, что данные о структуре поверхности получены для активированного в водороде катализатора, в то время как каталитические характеристики сняты после нескольких десятков часов работы. В процессе взаимодействия с синтез-газом активная поверхность могла, вообще говоря, трансформироваться, например, из-за окисления кристаллитов металлического кобальта парами продуктовой воды и/или спекания этих частиц [25]. Однако в условиях низкотемпературного синтеза за столь небольшое время эти изменения, по-видимому, невелики [27, 28].

Хорошо известно, что активная фаза кобальтовых катализаторов синтеза углеводородов из CO и H<sub>2</sub> – металлический кобальт, находящийся в высокодисперсном состоянии на поверхности носителя [6–9]. При этом частота оборотов реакции практически не зависит от дисперсности металла при размере его кристаллитов более 8 нм [25]. Возможной причиной повышенной активности Co/G/MA и (CoG)/MA является адсорбция CO поверхностным углеродом, что увеличивает его концентрацию у активных центров – кристаллитов металлического кобальта. Известно, что CO обратно сорбируется активированным углем [29]. Не исключено также, что контакт углерода с кристаллитами кобальта облегчает образование поверхностных карбидов – частиц, инициирую-

щих рост углеводородной цепи согласно принятому карбидному механизму синтеза ФТ [1].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, предложенное нами промотирование нанесенного катализатора углеродом посредством обработки раствором глюкозы с последующим ее термолизом приводит к заметному уменьшению среднего размера нанесенных частиц Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и сужению распределения по размерам частиц. Восстанавливаемость кобальта снижается по сравнению с непромотированным образцом. Скорость превращения CO на активных центрах катализатора (частота оборотов) увеличивается благодаря промотированию углеродом, причем максимальный эффект достигается для образца, в котором кобальт нанесен на предварительно модифицированную углеродом поверхность.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dry M.E. // Catal. Today. 2002. V. 71. P. 227.
2. Iglesia E. // Appl. Catal. A: Gen. 1997. V. 161. P. 59.
3. Khodakov A. Yu., Chu W., Fongarland P. // Chem. Rev. 2007. V. 107. P. 1692.
4. Чернавский П.А., Елисеев О.Л., Казанцев Р.В., Панкина Г.В., Строкова Н.Е., Лapidус А.Л. // Кинетика и катализ. 2018. Т. 59. № 6. С. 795. (Chernavskii P.A., Eliseev O.L., Kazantsev R.V., Pankina G.V., Strokov N.E., Lapidus A.L. // Kinet. Catal. 2018. V. 59. № 6. P. 828.)
5. Яковенко Р.Е., Зубков И.Н., Нарочный Г.Б., Панета О.П., Денисов О.Д., Савостьянов А.П. // Кинетика и катализ. 2020. Т. 61. № 2. С. 278. (Yakovenko R.E., Zubkov I.N., Narochny G.B., Papeta O.P., Denisov O.D., Savost'yanov A.P. // Kinet. Catal. 2020. V. 61. № 2. P. 310.)
6. de la Pena O'Shea V.A., Homs N., Fierro J.L.G., de la Piscina P.R. // Catal. Today. 2006. V. 114. P. 422.
7. Yan Z., Bukur D.B., Goodman D.W. // Catal. Today. 2010. V. 160. P. 39.
8. Rausch A.K., van Steen E., Roessner F. // J. Catal. 2008. V. 253. P. 111.



9. *Rønning M., Tsakoumis N.E., Voronov A., Johnsen R.E., Norby P., van Beek W., Borg Ø., Rytter E., Holmen A.* // *Catal. Today*. 2010. V. 155. P. 289.
10. *Wielers A.F.H., Kock A.J.H.M., Hop C.E.S.A., Geus J.W., van Der Kraan A.M.* // *J. Catal.* 1989. V. 117. P. 1.
11. *Mogorosi R.P., Fischer N., Claeys M., van Steen E.* // *J. Catal.* 2012. V. 289. P. 140.
12. *Chen Y., Wei J., Duyar M.S., Ordonsky V.V., Khodakov A.Y., Liu J.* // *Chem. Soc. Rev.* 2021. V. 50. P. 2337.
13. *Fu T., Li Z.* // *Chem. Eng. Sci.* 2015. V. 135. P. 3.
14. *Cheng Q., Zhao N., Lyu S., Tian Y., Gao F., Dong L., Jiang Z., Zhang J., Tsubaki J., Li X.* // *Appl. Catal. B: Env.* 2019. V. 248. P. 73.
15. *Eschemann T.O., Lamme W.S., Manchester R.L., Parmentier T.E., Cognigni A., Rønning M., de Jong K.P.* // *J. Catal.* 2015. V. 328. P. 130.
16. *Xiong H., Jewell L.L., Coville N.J.* // *ACS Catal.* 2015. V. 5. P. 2640.
17. *Chew L.M., Xia W., Düdder H., Weide P., Ruland H., Muhler M.* // *Catal. Today*. 2016. V. 270. P. 85.
18. *Girardon J.-S., Quinet E., Griboval-Constant A., Chernavskii P.A., Khodakov A.Y.* // *J. Catal.* 2007. V. 248. P. 143.
19. *Eliseev O., Chernavskii P., Kazantsev R., Pankina G., Maslakov K., Lunin B.* // *Energy Technol.* 2019. V. 7. 1800961.
20. *Van Dillen A.J., Teroörde R.J.A.M., Lensveld D.J., Geus J.W., De Jong K.P.* // *J. Catal.* 2003. V. 216. P. 257.
21. *Krishnamoorthy S., Tu M., Ojeda M.P., Pinna D., Iglesia E.* // *J. Catal.* 2002. V. 211. P. 422.
22. *Hilmen A.M., Schanke D., Hanssen K.F., Holmen A.* // *Appl. Catal. A: Gen.* 1999. V. 186. P. 169.
23. *Borg Ø., Storsætera S., Eri S., Wigum H., Rytter E., Holmen A.* // *Catal. Lett.* 2006. V. 107. P. 95.
24. *Tavasoli A., Nakhaeipour A., Sadaghiani K.* // *Fuel Proc. Technol.* 2007. V. 88. P. 461.
25. *Borg Ø., Eri S., Blekkan E.A., Storsæter S., Wigum H., Rytter E., Holmen A.* // *J. Catal.* 2007. V. 248. P. 89.
26. *Borg Ø., Dietzel P.D.C., Spjelkavik A.I., Tveten E.Z., Walmsley J.C., Diplas S., Eri S., Holmen A., Rytter E.* // *J. Catal.* 2008. V. 259. P. 161.
27. *Saib A.M., Moodley D.J., Ciobîca I.M., Hauman M.M., Sigwebela B.H., Weststrate C.J., Niemantsverdriet J.W., van de Loosdrecht J.* // *Catal. Today*. 2010. V. 154. P. 271.
28. *Savost'yanov A.P., Eliseev O.L., Yakovenko R.E., Narochniy G.B., Maslakov K.I., Zubkov I., Soromotin V.N., Kozakov A.T., Nicolskii A.V., Mitchenko S.A.* // *Catal. Lett.* 2020. V. 150. P. 1932.
29. *Tamon H., Kitamura K., Okazaki M.* // *AIChE J.* 1996. V. 42. P. 422.

## Effect of a Carbon Promoter on the Properties of Co/MgAlO<sub>4</sub> Catalyst for Fischer–Tropsch Synthesis

**P. A. Chernavskii<sup>1, 2, 3</sup>, G. V. Pankina<sup>1, 2</sup>, R. V. Kazantsev<sup>2</sup>, S. V. Maksimov<sup>1</sup>, S. Yu. Kupreenko<sup>1</sup>, A. N. Kharlanov<sup>1</sup>, and O. L. Eliseev<sup>2, \*</sup>**

<sup>1</sup>*Faculty of Chemistry, Moscow State University, 1–3 Leninskie Gory, Moscow, 119991 Russia*

<sup>2</sup>*Zelinsky Institute of Organic Chemistry RAS, 47 Leninsky pr., Moscow, 119991 Russia*

<sup>3</sup>*Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis RAS, 29 Leninsky pr., Moscow, 119991 Russia*

\*e-mail: oleg@server.ioc.ac.ru

The influence of carbon on the genesis of the active phase of cobalt in aluminum-magnesium spinel supported catalysts on their catalytic properties in the synthesis of hydrocarbons from CO and H<sub>2</sub> has been studied. Promotion with carbon was carried out by two independent methods: in the first one, carbon was deposited on a spinel support by thermolysis of glucose followed by the deposition of cobalt; in the second one, the catalyst was prepared by co-impregnation of the support with solution of cobalt nitrate and glucose followed by thermolysis. The catalysts were characterized by simultaneous thermal analysis in combination with mass spectroscopy of evolved gases, in situ magnetic measurements, low-temperature nitrogen adsorption and transmission electron microscopy. The modified catalysts show a significantly higher CO conversion rate (turnover frequency) and selectivity for target liquid hydrocarbons compared to the unpromoted catalyst.

**Keywords:** carbon monoxide, synthesis gas, Fischer–Tropsch synthesis, cobalt catalysts, carbon