



К нэмэлт идэвхжүүлэгчтэй Fe-K/Al болон Co-K/Al катализаторуудын нүүрсхүчлийн хийг гидрогенжүүлэх идэвхийг харьцуулсан судалгаа

Пүрэвсүрэн Манлайбаатар^{1*}, Бат-Очир Одгэрэл¹, Ёшиказу Сугимото², Бямбажав Энхсаруул¹

¹Химийн тэнхим, Шинжлэх ухааны сургууль, Монгол улсын их сургууль, Улаанбаатар 14201, Монгол улс

²Аж үйлдвэрийн дэвшилтэт шинжлэх ухаан технологийн үндэсний хүрээлэн, Цукуба 305-8568, Япон улс

*E-mail: manlaibaatarp@icloud.com

ORCID: [0009-0002-3660-1206](https://orcid.org/0009-0002-3660-1206)

Хүлээн авсан: 12.03.2025

Хяналтад: 01.04.2025

Хэвлэлтэд авсан: 29.10.2025

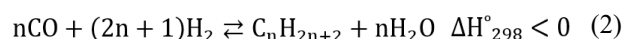
Хураангуй: Энэхүү судалгааны ажлаар Fe-K/Al болон Co-K/Al катализаторыг нүх сүвэнд шингээх аргаар бэлтгэж, нүүрсхүчлийн хийн гидрогенжуулалтын урвалын идэвх болон катализаторын шинж чанарыг харьцуулан судлав. CO₂-ийн гидрогенжуулалтын урвалыг 350°C температурт, 0.3 мПа даралтанд, 3000 цаг⁻¹ эзлэхүүн хурдтай нөхцөлд, H₂:CO₂ = 3:1 молийн харьцаатай урвалж хийн нөхцөлд явуулсан. Катализаторуудыг жингийн 1 г кат : 4 г харьцаатай инерт SiC-тай хольж, хөдөлгөөнгүй үет ган реакторт туршсан. Урвалын бүтээгдэхүүн хийг YL-GC6100 хийн хроматографиар, харин хүйтэн хүлээн авагчид үлдсэн хүнд нүүрсустөрөгчдийг HP-6890N хийн хроматографийн багажаар шинжлэв. Рентген дифракцийн шинжилгээгээр урвалын дараа катализатор дахь Fe₃O₄, болон CoO талстын хэмжээ тус тус 15.1, 17.5 нм байсан бөгөөд катализаторт ямар нэгэн идэвхигүй нэгдэл илрээгүй. CO₂ гидрогенжуулалтын урвалд Fe-K/Al катализатортай харьцуулахад Co-K/Al катализаторын CO₂ хувирлын зэрэг нь 24%-иар, метаны гарц 19%-иар, C₂-C₄ нүүрсустөрөгч гарц 6%-иар тус тус их байсан бол дайвар бүтээгдэхүүн CO гарц 24%-иар бага байв. Co-K/Al катализаторын парафины нүүрсустөрөгчдийн сонгомол чанар 90% буюу парафиныг (метан, этан, пропан, бутан) илүү сонгомол үүсгэдэг бол Fe-K/Al катализаторын олефины нүүрсустөрөгчдийн сонгомол чанар 45.1% буюу Co-K/Al катализатортай харьцуулбал олефины нүүрсустөрөгчдийг (этен, пропен, бутен) илүү сонгомол үүсгэдэг болохыг тогтоосон. Катализаторын ангижрах шинж чанарыг устөрөгчийн температурын програмтай ангижруулалтын шинжилгээгээр судалсан үр дүнгээс үзэхэд Co-K/Al катализаторын хувьд α, β төрлийн оксид агуулж байсан бол Fe-K/Al катализаторын хувьд шат дараалсан ангижралт явагдсан байна. Ангижруулалтын үед катализаторуудад ялгаатай идэвхийн төв (CoO, Fe₃O₄) үүссэн нь бүтээгдэхүүний сонгомол чанар, гарцад нөлөөлөх гол хүчин зүйл болов.

Түлхүүр үг: Фишер-Тропшийн синтез, нүх сүвэнд шингээх арга, кобальт, төмөр, металл идэвхжүүлэгч

ОРШИЛ

21-р зууны хүн төрөлхтний өмнө тулгамдаад буй асуудлын нэг бол тасралтгүй өсөн нэмэгдэж буй дэлхийн дулаарал ба хүлэмжийн хийн хэмжээ юм. 1990 онд дэлхий нийтээр 20.5 гТ СО₂ агаар мандалд ялгаруулсан бол, 2024 онд энэ хэмжээ 41.6 гТ болж өсжээ [1]. Агаар мандал дахь СО₂ хийн концентрац энэ байдлаар зогсолтгүй өсвөл дэлхийн дундаж температур 2°C-р нэмэгдэх аюул нүүрлээд байна [1]. Нүүрсустөрөгчийн давхар ислийг агаар мандалд шууд хаяхгүйгээр түлшний болоод химийн үйлдвэрлэлд нүүрсустөрөгчийн эх үүсвэр болгон ашиглах боломжтой. СО₂-ийг агаар мандлаас цуглуулж хадгалах технологи, фотохимийн урвал болон цахилгаан химийн урвал ашиглан химийн бодис, шингэн болон хийн түлш синтезлэх зэрэг СО₂-ийг дахин ашиглах, боловсруулах арга замууд байдгаас хамгийн үр дүнтэй аргуудын нэг бол нүүрсустөрөгчийн давхар ислийн гидрогенжуулалтээр хөнгөн нүүрсустөрөгчид (C₂-C₄) гарган авах каталитик урвал юм [2]. Учир нь катализатор нь тухайн урвалыг катализаторгүй урвалын механизмаас илүү бага

идэвхжилийн энергитэй механизмаар явуулдаг. Ингэснээр СО₂ гидрогенжуулалтын урвалаар зорилтот нүүрсустөрөгчдийг (жишээлбэл, метан, C₂-C₄ парафин, олефин) өндөр сонгомол чанартайгаар, их гарцтайгаар синтезлэх боломж бүрдэнэ. Энэ нь катализаторын үр ашгийг нэмэгдүүлж, урвалыг бага энерги зарцуулан богино хугацаанд үр дүнтэй явуулах нөхцөлийг хангана. Үүний зэрэгцээ реакторын ажиллагааг оновчтой болгох, процессын зардлыг хэмнэх, СО₂ ялгарлыг бууруулах зэрэг эдийн засаг, байгаль орчны олон давуу талтай юм. СО₂-ийг гидрогенжүүлэх урвал нь үндсэн 2 үе шаттай явагддаг. Үүнд, СО₂-ийг СО хүртэл ангижруулах урвуу ус-хийн шилжилтийн урвал (RWGS) (1) ба СО-ийг гидрогенжүүлэх Фишер-Тропшийн урвал (FTS) (2) багтана [3].



Фишер-Тропшийн синтезэд VIIIВ бүлгийн металлууд (Fe, Co, Ru) дээр суурилсан катализаторууд түгээмэл ашиглагддаг. Фишер-

Тропшийн синтезийн судалгаа хөгжүүлэлтийн үеүдэд түүхий эд нь CO байсан. Харин сүүлийн жилүүдэд дэлхийн дулаарлыг шийдэх зорилгоор CO₂-ыг синтезийн түүхий эдээр сонгож судлахад илүү чиглэж байна. АНУ-ын Р.В.Дөрнер нарын эрдэмтэд К, Mn, Ce нэмэлт бүхий Fe дээр суурилсан катализаторуудыг судалж байсан [3]. БНХАУ-ын Сямений их сургуулийн судлаачид шүлтийн металлын нэмэлт бүхий цул төмөр катализаторыг туршсан бол Пенсилваны их сургуулийн эрдэмтэд К нэмэлт бүхий Fe-Co хосолсон металл катализатортай этен, пропеныг өндөр сонгомол чанартай гарган авсан. Fe катализатор нь урвуу-ус хийн шилжилтийн урвал болон Фишер-Тропшийн синтезийн аль алинд идэвхтэй байдаг. Ван нарын эрдэмтэд Fe/ZrO₂ бүхий катализаторт Li, Na, K, Cs зэрэг элементүүдийг нэмсэн бөгөөд урвалаас C₂-C₄ олефины нүүрсустөрөгчид илүү сонгомол үүсгэж байсан [4, 5]. Вэй нарын эрдэмтэд Na-Fe₃O₄-ийг HZSM-5 цеолиттой хольж бэлтгэсэн катализатор ашиглан бүтээгдэхүүний тархалтыг өөрчилж, урт нүүрсустөрөгчийн гинж (C₂₊) бүхий нүүрсустөрөгчдийг гарган авсан байна [4, 6]. Co катализаторын хувьд урвуу-ус хийн шилжилтийн урвалд идэвхгүй бөгөөд харин метанжуулалтын урвалд илүү идэвхтэй байдаг. Тиймээс метан үүсэлтийг бууруулахын тулд олон төрлийн оролдлогууд хийгдэж байна. Донер нарын эрдэмтэд H₂:CO₂ хийн харьцааг бууруулснаар бүтээгдэхүүний тархалтыг метанаас, урт гинжит нүүрсустөрөгчид рүү шилжүүлсэн байдаг. Судлаачид катализаторт буй Co⁰, идэвхийн төв дээр метан сонгомол үүсдэг бол CoO, Co₂C идэвхийн төв дээр C₂-C₄ нүүрсустөрөгчид Fe⁰, Fe₂C₅ зэрэг идэвхийн төвүүд дээр олефины нүүрсустөрөгчид сонгомол үүсдэг гэж үзсэн байна [4]. Мөн кобальт катализатор дээр Pt, Ru зэрэг идэвхжүүлэгчдийг нэмснээр урт гинжит нүүрсустөрөгчдийг илүү сонгомол үүсгэж чадсан байна [7]. Катализаторын найрлагад ордог, идэвхитэй металлыг өөр дээр тогтоон барьж, түүний тархалт, гадаргуун талбайг нэмэгдүүлдэг хатуу материал бөгөөд энэ төрлийн урвалд γ-Al₂O₃ зөөгч биет илүү идэвхтэй материал юм. Энэ нь Co катализаторт металл идэвхжүүлэгч нэмэх замаар бүтээгдэхүүний тархалтад нөлөөлж болохыг харуулж байна. Бид энэхүү судалгааны ажлаараа K металл идэвхжүүлэгч бүхий Fe-K/γ-Al₂O₃, Co-K/γ-Al₂O₃ катализаторуудыг нүх сүвэнд шингээх аргаар бэлтгэж, CO₂ гидрогенжуулалтад үзүүлэх нөлөөг судаллаа.

СУДАЛГААНЫ МАТЕРИАЛ, АРГА ЗҮЙ:

Катализатор бэлтгэх: Жингийн 15% Me (Me = Fe, Co), 5% K-ийг γ-Al₂O₃ зөөгч биетэд нүх сүвэнд шингээх аргаар суулгаж, тус бүр 5 г катализатор бэлтгэв. Энд 4 г γ-Al₂O₃ зөөгч биет, 0.75 г Me, 0.25 г K байхаар тооцсон. Катализаторыг бэлтгэхдээ металл ба калигийн жингийн харьцаа 3:1 байхаар тэдгээрийн

давснуудын гидратуудыг сонгон авч, тус бүрд нь 4 мл усанд уусган ханасан уусмал болон прекурсор бэлдэв. Үүний дараа прекурсор уусмалаа зөөгч биет дээрээ дусал дуслаар нэмэх ба хэт авиан усан ванн дээр 45°C температурт 40 кГц давтамжтайгаар чичирхийлүүлсэн. Үүний дараа эргэлтэт ууршуулагчид 60°C температурт 2 цаг хутгасны дараа хатуу, шингэн фазыг ялгаж, хатуу фазыг 110° C температурт 8 цаг хатааж, дараа нь 400°C температурт 2 цагийн турш шатааж бэлтгэсэн. Нүх сүвэнд шингээх аргаар бэлтгэсэн катализаторуудын Co-K/Al, Fe-K/Al гэж тэмдэглэв.

Катализатор идэвх тодорхойлох: Хөдөлгөөнгүй үет босоо ган реакторт 1 г катализаторыг 4 г инерт SiC-аар шингэрүүлэн байрлуулж, урвалын өмнө 400°C температурт, 1 цагийн турш 13 мл/мин H₂-ийн урсгалд ангижруулж идэвхжүүлсэн. Гидрогенжуулах урвалыг 350°C температурт, 0.3 мПа даралтад 50 мл/мин (H₂:CO₂ = 3:1) хийн урсгалд, 3000 цаг⁻¹ эзлэхүүн хурдтай хийж гүйцэтгэсэн. Урвалаар үүсч буй бүтээгдэхүүнийг дулаан дамжууллын детектор (TCD) болон дөлөн иончлолын детектортой (FID) Younglin 6100 GC хийн хроматографийн багажаар харин хүйтэн хүлээн авагчид хуримтлагдсан шингэн бүтээгдэхүүнийг HP-6890N хийн хроматографийн багажийг ашиглан шинжилсэн. Гидрогенжуулалтийн урвалаар үүсэх бүтээгдэхүүн хий дэхь CH₄, болон бусад нүүрсустөрөгчдийн сонгомол чанар болон нүүрсустөрөгчдийн тархалт, CO₂-ийн хувирлын зэрэг, CO гарцыг дараах томъёогоор тооцоолсон. Үүнд:

CO₂ хувирлын зэрэг:

$$X_{CO_2}(\%) = \frac{V_{CO_2(оролт)} - V_{CO_2(гаралт)}}{V_{CO_2(оролт)}} \cdot 100\% \quad (3)$$

CO сонгомол чанар:

$$S_{CO}(\%) = \frac{V_{CO(гаралт)}}{V_{нийт}} \cdot 100\% \quad (4)$$

$$V_{нийт} = V_{CO(гаралт)} + V_{CH_4(гаралт)} + V_{C_2H_6(гаралт)} + V_{C_3H_8(гаралт)}$$

Сонгомол чанар (HC = CH₄, C₂H₆, C₃H₈):

$$S_{HC}(\%) = \frac{V_{HC(гаралт)}}{V_{нийт}} \cdot 100\% \quad (5)$$

$$V_{нийт} = V_{CO(гаралт)} + V_{CH_4(гаралт)} + V_{C_2H_6(гаралт)} + V_{C_3H_8(гаралт)}$$

Нүүрсустөрөгчдийн тархалт (HC = CH₄, C₂H₆, C₃H₈):

$$Тархалт_{HC}(\%) = \frac{V_{HC(гаралт)}}{V_{CH_4(гаралт)} + V_{C_2H_6(гаралт)} + V_{C_3H_8(гаралт)}} \cdot 100\% \quad (6)$$

Рентген дифракцийн шинжилгээ (XRD):

Шинжилгээг ШУА-ФТХ-ийн Maxima-X XRD-7000 диффрактометр багаж ашиглан гүйцэтгэсэн. Туршилтад Cu анодтой, Kα туяагаар, 0.154 нм долгионы уртад, 2θ өнцгийн 10-80° мужид, 0.02° (2θ) нарийвчлалтай байхаар тохируулан шинжилгээг хийж гүйцэтгэсэн. Катализаторын фазыг ICDD дата сан ашиглан Jade 6.0 программын

тусламжтай тогтоосон ба талстын хэмжээг Шеррерийн тэгшитгэлээр тооцоолсон.

Шеррерийн тэгшитгэл:

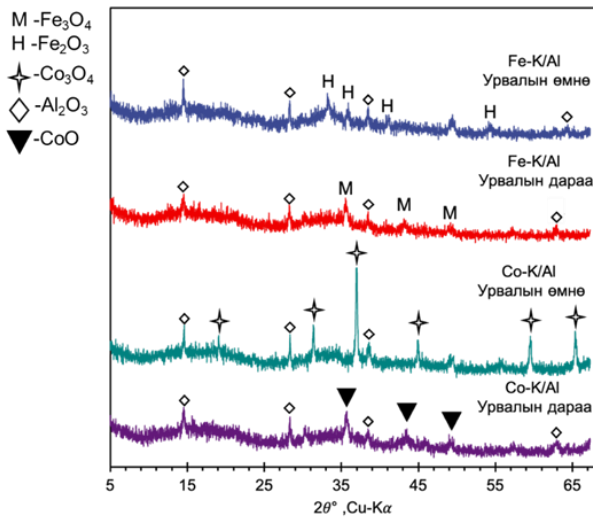
$$L = \frac{K\lambda}{FWHM \cdot \cos\theta} \quad (7)$$

- L- Талстын хэмжээ, нм
- K- Шеррерийн тогтмол, 0.89
- l- Долгионы урт, 0.154 нм
- FWHM- Пикийн өндрийн хагасын өргөний урт
- q- Дифракцийн өнцөг, (°)

Устөрөгчийн температурын программтай ангижруулалт (H₂-TPR) шинжилгээ: H₂-TPR шинжилгээг гадаргуун анализын АМІ-300 загварын багаж дээр хийж гүйцэтгэсэн. 20 мг катализаторын дээжийг 10% H₂/Ar холимгоор 50°-1000°С мужид 10°С/мин халаалтын хурдтайгаар ангижруулсан. Ингэхдээ H₂-ийн зарцуулалтыг TCD детектороор тасралтгүй хянасан.

ҮР ДҮН, ХЭЛЭЛЦҮҮЛЭГ

Нүх сүвэнд шингээх аргаар бэлтгэсэн Fe-K/Al, Co-K/Al катализаторуудын урвалын өмнөх ба урвалын дараах рентген дифрактограммын үр дүнг *Зураг 1-т* үзүүлэв.



Зураг 1. Fe-K/Al, Co-K/Al катализаторуудын рентген дифрактограмм

Урвалын өмнөх Fe-K/Al катализаторт Fe₂O₃ (2θ, 33.14°, 35.64°, 40.72°, 54.28°) илэрсэн бол Co-K/Al катализаторт Co₃O₄ (2θ, 31.14°, 36.72°, 38.22°, 44.72°, 59.32°, 65.02°) талст илэрсэн байна. Харин урвалын дараах катализаторын гадаргууд Fe₃O₄-ийн пикүүд 2θ өнцгийн 35.4°, 43.1°, 53.5° утгуудад, CoO-ийн пикүүд 2θ өнцгийн 36.5°, 42.4°, 50.1° утгуудад илэрсэн. Рентген дифрактограммын дүнд үндэслэн

Хүснэгт 1. Катализатор дахь талстын хэмжээг тодорхойлсон дүн

Катализатор	Талстын хэмжээ, нм			
	Урвалын өмнө		Урвалын дараа	
	Fe ₂ O ₃	Co ₃ O ₄	Fe ₃ O ₄	CoO
Fe-K/Al	14.8	-	15.1	-
Co-K/Al	-	31.5	-	17.5

Fe₂O₃, Co₃O₄, Fe₃O₄, CoO-ын талстын хэмжээг Шеррерийн тэгшитгэл (7) ашиглан тооцоолсон үр дүнг *Хүснэгт 1-т* харуулав.

XRD шинжилгээний үр дүнгээс харахад катализаторын гадаргууд Fe₂O₃, Co₃O₄ илэрсэн нь металлын нитратын прекурсоруд шатаах үед бүрэн задарч, металлын ислийн хэлбэр рүү шилжсэн байна. Fe-K/Al катализаторын ангижруулалтын үед 3Fe₂O₃ + H₂ → 2Fe₃O₄ + H₂O урвал, Co-K/Al катализаторын хувьд Co₃O₄ + H₂ → 3CoO + H₂O урвалд явагдсан ба энэ нь Fe₃O₄ болон CoO урвалын идэвхтэй төв болохыг илтгэж байна.

CO₂-ийн гидрогенжуулалтын урвалын идэвхийг Fe-K/Al, Co-K/Al катализаторууд дээр харьцуулсан дүнг *Хүснэгт 2-т* харуулав.

Хүснэгт 2-с харахад Fe-K/Al болон Co-K/Al гэсэн хоёр катализаторууд дээр CO₂ хувирлын зэрэг, CO-ийн гарц, нүүрсустөрөгчдийн гарц зэрэг нь эрс ялгаатай байгаа нь эдгээр катализаторуудын идэвх, сонгомол чанар ялгаатай болохыг тодорхой харуулж байна. Тухайлбал, Co-K/Al катализаторын CO₂-ийн хувирлыг зэрэг 53%-д хүрсэн ба завсрын шатны бүтээгдэхүүн болох CO нь дараагийн шатны гидрогенжих урвал (2)-д идэвхтэй орж, метан (C₁), нефтийн шингэрүүлсэн хийг (C₂-C₄) илүү их хэмжээтэй үүсгэж байна. Энэ нь кобальт катализатортай үед CO-ийн гидрогенжих процесс идэвхтэй явагдаж байгааг харуулж байна. Харин Fe-K/Al катализаторын хувьд CO₂-ийн хувирлын зэрэг 29% бөгөөд CO-ийн гарц 26% байсан бол нүүрсустөрөгчдийн гарц бага (C₁ - 1%, C₂-C₄ - 2%, C₅₊ - 2%) байна. Энэ нь Fe катализатор урвуу ус хийн шилжилтийн урвал (1)-ыг илүү идэвхжүүлж, үүссэн CO-г цааш метанжуулах эсвэл бусад гидрогенжуулах процессыг бүрэн хангалттай хэмжээнд явуулдаггүй байна.

Fe-K/Al катализатор дахь нүүрсустөрөгчдийн гарцын тархалтад (нийт гарцад эзлэх хувь) C₅₊ фракц 26%-д хүрч, үүсч буй нүүрсустөрөгчдийн 45.1% нь олефин (ханаагүй) бүтэцтэй байгаа нь энэ нөхцөлд урвалын завсрын шатны бүтээгдэхүүн (CO эсвэл ханаагүй радикалууд) бүрэн гидрогенжихгүй байгаа тул ханаагүй нэгдлүүдийг үүсгэж байна. Fe суурьтай катализатор нь өндөр температурт, урвуу ус-хийн шилжилтийн урвалыг түлхүү дэмжихийн

Хүснэгт 2. Fe-K/Al, Co-K/Al катализаторуудын каталитик гидрогенжуулалтын үр дүн

Катализатор 1 г кат:4 г SiC	X(CO ₂), %	CO гарц, %	Нүүрсустөрөгчдийн гарц, %			C _{баланс} , %
			C ₁	C ₂ -C ₄	C ₅₊	
Fe-K/Al	29	26	1	2	2	99
Co-K/Al	53	2	20	8	2	92

Хүснэгт 3. Fe-K/Al болон Co-K/Al катализатортай урвалаас үүссэн нүүрсустөрөгчдийн тархалт

Катализатор	X(CO ₂), %	Нүүрсустөрөгчдийн тархалт, %									
		C ₁ ^a	C ₂ ^b	C ₂ ^a	C ₃ ^b	C ₃ ^a	C ₄ ^b	C ₄ ^a	C ₅₊	Парафин	Олефин
Fe-K/Al	29	19	6.1	2.4	19	3.6	20	4.0	26.0	54.9	45.1
Co-K/Al	53	71	0.8	11	6.3	4.0	2.9	1.7	2.60	90.0	10.0

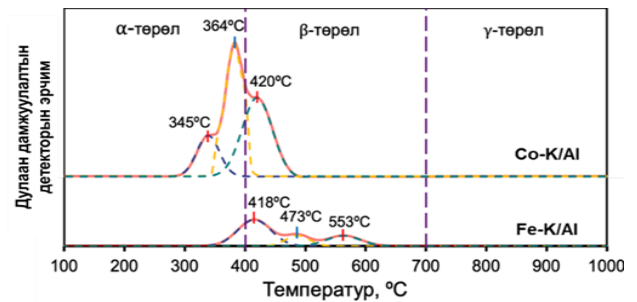
^a- Парафины нүүрсустөрөгчид; ^b- Олефины нүүрсустөрөгчид

зэрэгцээ олефины сонгомол чанар ихтэй байдаг [7, 8]. Харин Co-K/Al катализаторын хувьд илэрхий ялгаа нь метан давамгайлж, C₅₊ фракц ердөө 2.6%-д хүрч, нийт нүүрсустөрөгчдийн 90% нь парафины нүүрсустөрөгчид байна.

Co суурьтай катализаторуудын хувьд гидрогенжих урвалын идэвх өндөр, завсрын шатны бүтээгдэхүүнийг бүрэн гидрогенжуулж, ханасан нэгдэл үүсгэх нь түгээмэл ажиглагддаг [4, 9]. Синтезийн нүүрсустөрөгчийн балансыг авч үзвэл Fe-K/Al болон Co-K/Al катализаторуудтай үед 92-99% байсан нь хэмжилтийн үр дүн харьцангуй үнэн, бодитой болсныг харуулж байна.

Зураг 2 дахь хроматограммын дүнгээс харахад Fe-K/Al болон Co-K/Al катализаторуудын хооронд үүсч буй бүтээгдэхүүний найрлага, нүүрсустөрөгчдийн тархалтын хувьд тодорхой ялгаа харагдаж байна. Fe-K/Al катализатортой үед нүүрсустөрөгчдийн пикүүд Co-K/Al катализатортой харьцуулбал цөөн тоогоор илэрч, C₂₊ нүүрсустөрөгчдийн пикүүдийн эрчим харьцангуй сул байна. Энэ нь CO₂-оос үүссэн завсрын бүтээгдэхүүн болох CO-ийг гидрогенжуулан нүүрсустөрөгчид болгох урвал идэвх багатайг харуулж байна. Урвалаас үүсэх олефины нүүрсустөрөгчдийн бутен-1, пентен-1 зэрэг изомерүүд илэрсэн бөгөөд Fe катализатортой үед α-олефин зонхилж үүссэн. Харин Co катализатортой үед урвалаас үүсэх нүүрсустөрөгчдийн төрөл нэмэгдсэн ба CH₄, C₂H₆, C₃H₈, C₄H₁₀ зэрэг нүүрсустөрөгчдийн пикүүдийн эрчим илүү өндөр байв. Co-K/Al катализатортай урвалаас үүсч буй олефины нүүрсустөрөгчдийн бүтцийг авч үзвэл β-олефинүүд илүү зонхилж үүсч байв.

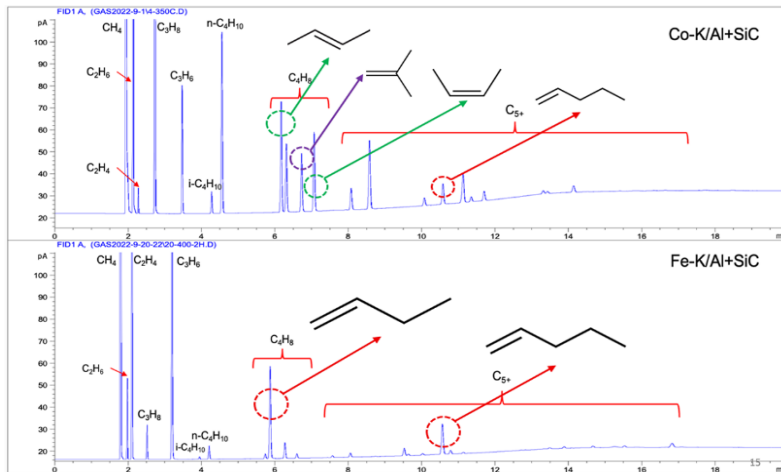
H₂ ангижруулалтын үед α-ангижралтын мужид (200-400°C) үүссэн пик нь металл-зөөгч биетийн сул харилцан үйлчлэлийг харуулдаг. 400-700°C температурын хоорондын β-ангижралтын мужид металл-зөөгч биетийн дунд харилцан үйлчлэл үүсэн байгааг илэрхийлдэг бол γ-ангижралтын муж нь металл-зөөгч биетийн хүчтэй харилцан үйлчлэлийг илэрхийлнэ (Зураг 3).



Зураг 3. Fe-K/Al болон Co-K/Al катализаторуудын устөрөгчийн температурын программтай ангижруулалтын шинжилгээний үр дүн

Зураг 3-аас харахад Co-K/Al катализаторын хувьд 300-420°C орчмын пикүүдтэй харгалзах (α, β-төрлийн) Co₃O₄ → CoO → Co⁰ шат дараалсан кобальтын ислийн ангижрах урвал явагдсан. α-мужид Co₃O₄ → CoO ангижралт явагддаг бол β мужид CoO → Co⁰ ангижралт явагддаг байна [10]. Улмаар Co⁰ төлөв рүү шилжих процесс үндсэндээ ~420°C орчим температурт бүрэн явагдаж байна.

Харин Fe-K/Al катализаторын хувьд 400°C дээш температурт буй пикүүд нь (418°C, 473°C, 553°C) Fe₂O₃ → Fe₃O₄ → FeO → Fe⁰ гэсэн төмрийн олон шаттай ангижрах процессыг харуулж байна [11]. Fe-K/Al катализаторын хувьд Fe₂O₃ → Fe₃O₄ ангижрах процесс



Зураг 2. Fe-K/Al болон Co-K/Al катализатортой урвалаас үүссэн бүтээгдэхүүний хийн хроматограф-дөлөн иончлолын детекторын хроматограмм

нь H_2 -TPR шинжилгээний дүнгээс $\sim 418^\circ C$ температурт явагдаж байгаа нь $400^\circ C$ температурт ангижруулсан катализаторын XRD шинжилгээний үр дүнтэй тохирч байна. Харин Co-K/Al катализаторын хувьд гадаргууд үүссэн металл Co катализаторыг реактороос гаргасны дараа агаарт исэлдэж ислийн хэлбэр рүү шилжсэн байх боломжтой.

H_2 -TPR шинжилгээний үр дүнгээс Co-K/Al катализатор нь харьцангуй бага температурт ангижирч металлын хэлбэр рүү шилжсэн. Ингэснээр гидрогенжуулах идэвх бүхий металл Co нь CO_2 -ийн гидрогенжуулалтаар голчлон метан болон бусад парафины нүүрсустөрөгчдийг үүсгэж байна [12]. Харин Fe-K/Al катализаторын H_2 -TPR шинжилгээнээс харахад ангижрах процесс $400^\circ C$ -ээс дээш температурт эхэлж, төмрийн исэл (Fe_2O_3 , Fe_3O_4) нь металлын төлөв (Fe) рүү ангижрахад илүү өндөр температур шаардаж байна. Иймээс $400^\circ C$ температурт ангижруулсны дараа гидрогенжуулалтын урвалд Fe_3O_4 оролцож байгаа тул урвуу-ус хийн шилжилтийн урвал явагдаж CO-ийн гарц их байсан. Харин Fe_3O_4 нь ханаагүй буюу C_{2+} олефины нүүрсустөрөгчдийг илүү сонгомол үүсгэсэн байна.

ДҮГНЭЛТ

Нүүрсустөрөгчийн давхар ислийн гидрогенжуулалтаар нүүрсустөрөгчид гарган авах урвалд металлын үзүүлэх нөлөөг тодорхойлох туршилтуудыг хийж, тэдгээрийн урвалын идэвх болон шинж чанарыг харьцуулан судаллаа.

1. Нүх сүвэнд шингээх аргаар бэлтгэсэн Fe-K/Al болон Co-K/Al катализатор дахь Fe_3O_4 , CoO талстын хэмжээ нь 15.1 нм болон 17.5 нм байсан. Катализаторын гадаргууд төмрийн алюминат, кобальтын алюминат, калийн кобальтат зэрэг бусад идэвхгүй нэгдэл үүсээгүй.
2. CO_2 гидрогенжуулалтын урвалд Fe-K/Al катализатортай харьцуулахад Co-K/Al катализаторын CO_2 хувирлын зэрэг 24%-иар, метаны гарц 19%-иар, C_2 - C_4 нүүрсустөрөгч гарц 6%-иар тус тус их байсан бол дайвар бүтээгдэхүүн CO-ийн гарц 24%-иар бага байв.
3. Үүссэн нүүрсустөрөгчдийн тархалтын хувьд Co катализатор илүү парафины нүүрсустөрөгчдийг сонгомол үүсгэдэг бол Fe катализатор нь олефины нүүрсустөрөгчдийг сонгомол үүсгэж байгаа нь тогтоогдсон.
4. Co суурьтай катализатор бага температурт (300 – $420^\circ C$) шат дараалан ангижирч, Co^0 төлөвт шилжихдээ харьцангуй бага энерги зарцуулсан. Харин Fe суурьтай катализаторын хувьд $400^\circ C$ -аас дээш мужид ангижруулалтын пик илэрч, Co-K/Al катализатортой харьцуулахад илүү өндөр температурт ангижирч байна. $400^\circ C$ температурт

ангижруулах нь Fe-K/Al, Co-K/Al катализаторуудад ялгаатай идэвхийн төвүүд (Fe_3O_4 , CoO) үүсэх шалтгаан болсон. Ялгаатай идэвхийн төвүүдээс болж урвалаас үүсэх бүтээгдэхүүн ялгаатай болсон ба парафины нүүрсустөрөгчдийг үүсгэхэд CoO идэвхийн төв болж байсан бол олефины нүүрсустөрөгчид үүсгэхэд Fe_3O_4 идэвхийн төв болж байна.

ТАЛАРХАЛ

Энэхүү судалгааны ажлыг гүйцэтгэх бүхий л үйл явцад үнэтэй дэмжлэг үзүүлж, хамтран ажиллаж, мэдлэг ур чадвараараа үлгэрлэн зааж сурган, зөвлөн чиглүүлэн Монгол улсын их сургуулийн Химийн тэнхимийн профессор, доктор Б.Энхсаруул багшдаа гүн талархал илэрхийлье.

АШИГЛАСАН МАТЕРИАЛ

1. W. Jingjie, Z. Xiao-Dong. (2016) Catalytic conversion of CO_2 to value added fuels: Current status, challenges, and future directions. *Chin. J. Catal.*, 37, p.999-1015. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(16\)62455-5](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(16)62455-5)
2. Y. Zhenya, D. Weipin, Z. Qinghong, W. Ye. (2013) Hydrogenation of carbon dioxide to light olefins over non-supported iron catalyst. *Chin. J. Catal.*, 34 (5), p.956-963. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(12\)60559-2](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(12)60559-2)
3. D.W. Robert, B.H. Dennis, W.W. Frederick, D.W. Heather. (2011) C_2 - C_5+ olefin production from CO_2 hydrogenation using Ce modified Fe/Mn/K catalysts. *Catal. Commun.*, 15(1), p.88-92. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2011.08.017>
4. L. Wenhui, W. Haozhi, J. Xiao, Z. Jie, L. Zhongmin, G. Xinwen, S. Chunshan. (2018) A short review of recent advances in CO_2 hydrogenation to hydrocarbons over heterogeneous catalysts. *RSC. Adv.*, 8, p.7651-76696. <https://doi.org/10.1039/C7RA13546G>
5. W. Jingjuan, Y. Zhenya, Z. Qinghong, D. Weiping, W. Ye. (2013) Synthesis of lower olefins by hydrogenation of carbon dioxide over supported iron catalysts. *Catal. Today*. 215, p.186-193. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.03.031>
6. W. Jian, G. Qingjie, Y. Ruwei, W. Zhiyong, F. Chuanyan, G. Lisheng, X. Hengyong, S. Jian. (2017) Directly converting CO_2 into gasoline. *Nature Commun.*, 8, 15174. <https://doi.org/10.1038/ncomms15174>
7. D.W. Robert, B.H. Dennis, W.W. Frederick, D.W. Heather. (2010) Heterogeneous catalytic CO_2 conversion to value-added hydrocarbons. *Energy Environ. Sci.*, 8, p.884-890. <https://doi.org/10.1039/C001514H>
8. L. Wenqi, Ch. Sifan, S.M. Haripal, G. Xinhua, Z. Zhenzhou, T. Weifeng. (2022) Hydrogenation of CO_2 to olefins over iron-based catalyst: A Review.

- Catalysts*. 12, p.1432. <https://doi.org/10.3390/catal12111432>
9. Y. Haiyan, Z. Chen, G. Peng, W. Hui, L. Xiaopeng, Z. Liangshu, W. Weia, S. Yuhan. (2017) A review of the catalytic hydrogenation of carbon dioxide into value-added hydrocarbons. *Catal. Sci. Technol.*, 20, p.4580-4598. <https://doi.org/10.1039/C7CY01403A>
10. J. Gary, K.D. Tapans, Z. Yongqing, L. Jinlin, R. Guillaume, H.D. Burtron. (2002) Fischer-Tropsch synthesis: support, loading, and promoter effects on the reducibility of cobalt catalysts. *Appl. Catal. A. Gen.*, 233(1-2), p.263-281. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(02\)00195-3](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(02)00195-3)
11. Z. Jerzy, Z. Ilona, Z. Leszek, K. Zbigniew. (2010) Reduction of Fe₂O₃ with hydrogen. *Appl. Catal. A. Gen.*, 381(1-2), p.191-196. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.04.003>
12. A. Nilgün Akin, M. Ataman, A. Erhan Aksoylu, Z. Ilsen Önsana. (2002) CO₂ fixation by hydrogenation over coprecipitated Co/Al₂O₃. *React. Kinet. Catal. Lett.*, 76, p.265-270. <https://doi.org/10.1023/A:1016579726726>

A comparative study on the CO₂ hydrogenation activity of K-promoted Fe-K/Al and Co-K/Al catalysts

Purevsuren Manlaibaatar^{1*}, Bat-Ochir Odgerel¹, Yoshikazu Sugimoto², Byambajav Enkhsaruul¹

¹Department of Chemistry, School of Arts and Sciences, National University of Mongolia, Ulaanbaatar 14201, Mongolia

²National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Tsukuba 305-8568, Japan

*E-mail: manlaibaatarp@icloud.com

ORCID: [0009-0002-3660-1206](https://orcid.org/0009-0002-3660-1206)

Submitted: 12.03.2025

Reviewed: 01.04.2025

Accepted: 29.10.2025

Abstract: In this study, Fe-K/Al and Co-K/Al catalysts were prepared using the wet impregnation method, and their catalytic activity and properties were compared for the hydrogenation of carbon dioxide. The CO₂ hydrogenation reaction was conducted in a fixed-bed steel reactor under conditions of 350°C, 0.3 MPa pressure, and a gas hourly space velocity (GHSV) of 3000 h⁻¹, using a reaction gas mixture of H₂:CO₂ = 3:1. The catalyst bed was extended by mixing 1 g of catalyst with 4 g of inert SiC. The reaction products were analyzed using a YL-GC6100 gas chromatograph, while heavier hydrocarbons collected in the cold trap were analyzed with an HP-6890N gas chromatograph. X-ray diffraction (XRD) analysis of the catalysts after the reaction showed that the crystallite sizes of Fe₃O₄ and CoO were 15.1 nm and 17.5 nm, respectively, with no inactive phases detected. Compared to Fe-K/Al, the Co-K/Al catalyst showed 24% higher CO₂ conversion, 19% higher methane yield, and 6% higher C₂-C₄ hydrocarbon yield, while the byproduct CO yield was 24% lower. The Co-K/Al catalyst showed a high selectivity of 90% towards paraffinic hydrocarbons (methane, ethane, propane, and butane), whereas the Fe-K/Al catalyst showed 45.1% selectivity towards olefinic hydrocarbons (ethylene, propylene, and butene), indicating a greater preference for olefin formation. The reduction behavior of the catalysts was examined using H₂-temperature-programmed reduction (H₂-TPR) analysis. The Co-K/Al catalyst exhibited α and β -type oxide reduction peaks, while the Fe-K/Al catalyst underwent a stepwise reduction process involving four distinct stages. The formation of different active sites (CoO, Fe₃O₄) in the catalysts during the reduction process was identified as the key factor influencing product selectivity and yield.

Keywords: Fischer-Tropsch synthesis, incipient-wetness impregnation method, cobalt, iron, metal promoter

© The Author(s). 2025 **Open Access** This article is distributed under the terms of the Creative Commons Attribution 4.0 International License (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>), which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided you give appropriate credit to the original author(s) and the source, provide a link to the Creative Commons license, and indicate if changes were made.

<https://doi.org/10.5564/bicct.v13i13.5173>