



RĪGAS TEHNISKĀ  
UNIVERSITĀTE

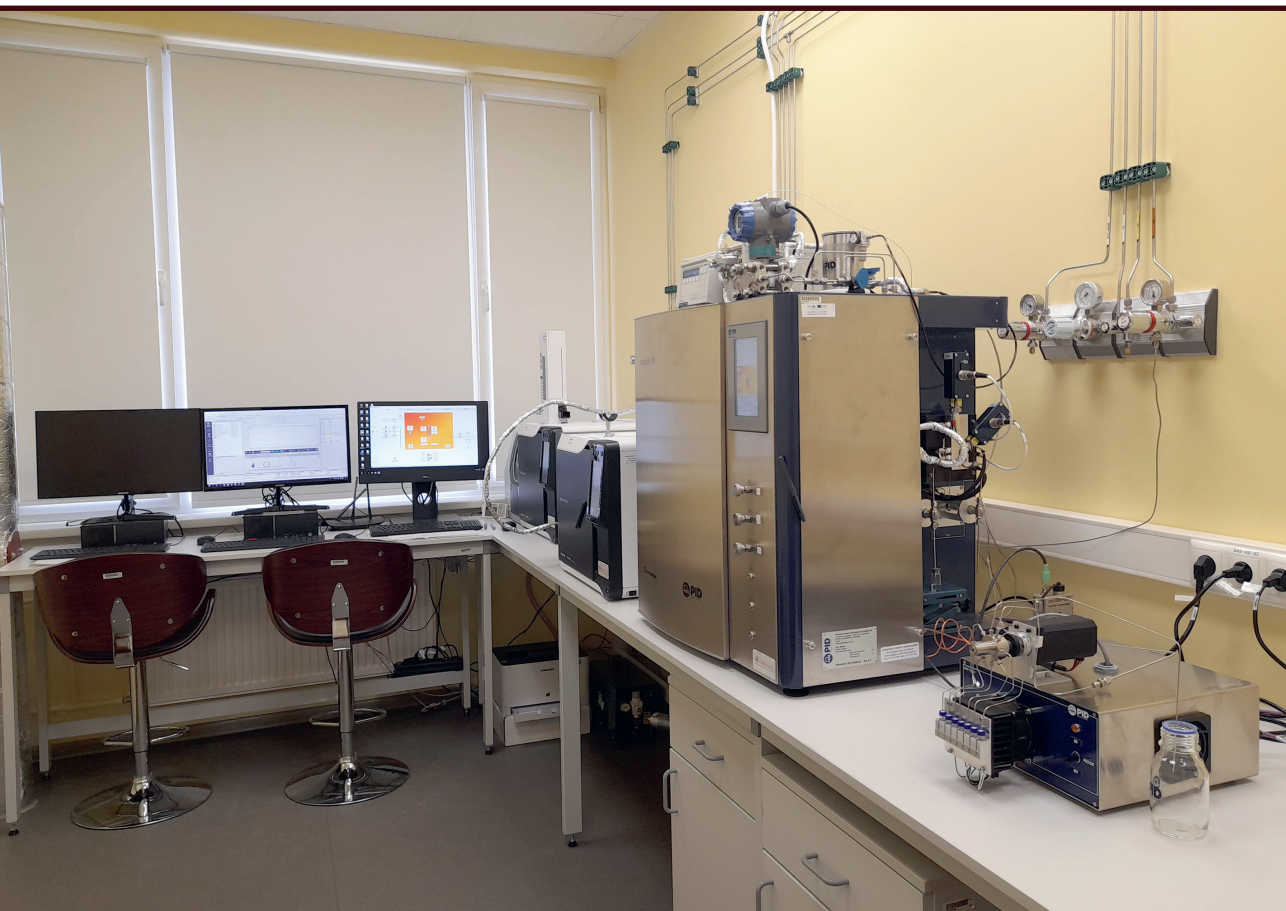
**Agija Stanke**

## **OGLEKĻA OKSĪDU TERMOĶĪMISKA KONVERSIJA E-DEGVIELĀS UN TO PREKŪRSOROS**

Promocijas darba kopsavilkums

## **THERMOCHEMICAL CONVERSION OF CARBON OXIDES INTO E-FUELS AND THEIR PRECURSORS**

Summary of the Doctoral Thesis



**RĪGAS TEHNISKĀ UNIVERSITĀTE**

Dabaszinātņu un tehnoloģiju fakultāte  
Ķīmijas un ķīmijas tehnoloģijas institūts

**RIGA TECHNICAL UNIVERSITY**

Faculty of Natural Sciences and Technology  
Institute of Chemistry and Chemical Technology

**Agija Stanke**

Doktora studiju programmas “Ķīmija, materiālzinātne un tehnoloģijas” doktorante  
Doctoral Student of the Study Programme “Chemistry, Materials Science and Engineering”

**OGLEKĻA OKSĪDU TERMOĶĪMISKA  
KONVERSIJA E-DEGVIELĀS  
UN TO PREKURSOROS**

Promocijas darba kopsavilkums

**THERMOCHEMICAL CONVERSION  
OF CARBON OXIDES INTO E-FUELS  
AND THEIR PRECURSORS**

Summary of the Doctoral Thesis

Zinātniskās vadītājas / Scientific supervisors

*Dr. chem.* KRISTĪNE LAZDOVIČA

*Dr. chem.* SVETLANA ČORNAJA

RTU Izdevniecība / RTU Press

Rīga 2026 / Riga 2026

Stanke, A. Oglekļa oksīdu termoķīmiska konversija e-degvielās un to prekursoros. Promocijas darba kopsavilkums. Rīga: RTU Izdevniecība, 2026. 81 lpp.

Stanke, A. Thermochemical Conversion of Carbon Oxides into e-Fuels and Their Precursors. Summary of the Doctoral Thesis. Riga: RTU Press, 2026. 81 p.

Publicēts saskaņā ar promocijas padomes “RTU P-01” 2026. gada 30. marta lēmumu, protokols Nr. 04030-9.1/81.

Published in accordance with the decision of the Promotion Council “RTU P-01” of 30 March 2026, Minutes No. 04030-9.1/81.

Vāka attēla autore Agija Stanke.  
Cover image by Agija Stanke.

<https://doi.org/10.7250/9789934373039>  
ISBN 978-9934-37-303-9 (pdf)

# PROMOCIJAS DARBS IZVIRZĪTS ZINĀTNES DOKTORA GRĀDA IEGŪŠANAI RĪGAS TEHNISKAJĀ UNIVERSITĀTĒ

Promocijas darbs zinātnes doktora (*Ph. D.*) grāda iegūšanai tiek publiski aizstāvēts 2026. gada 9. jūnijā Rīgas Tehniskās universitātes Dabaszinātņu un tehnoloģiju fakultātē, P. Valdena ielā 3, 272. auditorijā.

## OFICIĀLIE RECENZENTI

Asociētais profesors *Dr. chem.* Artis Kinēns,  
Latvijas Universitāte, Latvija

Asociētais profesors *Dr. chem.* Reinis Drunka,  
Rīgas Tehniskā universitāte

Asociētais profesors *Ph. D. Hamid Reza Godini*,  
Ālto Universitāte, Somija

## APSTIPRINĀJUMS

Apstiprinu, ka esmu izstrādājusi šo promocijas darbu, kas iesniegts izskatīšanai Rīgas Tehniskajā universitātē zinātnes doktora (*Ph. D.*) grāda iegūšanai. Promocijas darbs zinātniskā grāda iegūšanai nav iesniegts nevienā citā universitātē.

Agija Stanke ..... (paraksts)

Datums: .....

Promocijas darbs ir sagatavots kā tematiski vienotu zinātnisko publikāciju kopa ar kopsavilkumu latviešu un angļu valodā. Tajā ietverti pieci zinātniskie oriģinālraksti un viens raksta manuskripts. Publikācijas zinātniskajos žurnālos uzrakstītas angļu valodā.

## SATURS

LIETOTO SAĪSINĀJUMU SARAKSTS.....	5
PROMOCIJAS DARBA VISPĀRĒJS RAKSTUROJUMS .....	6
Tēmas aktualitāte.....	6
Pētījuma mērķi un uzdevumi .....	9
Zinātniskā novitāte un galvenie rezultāti .....	9
Darba struktūra un apjoms .....	10
Darba aprobācija un publikācijas .....	10
Zinātniskās publikācijas .....	10
Konferences, kurās publicēti pētījumu rezultāti .....	11
PROMOCIJAS DARBA GALVENIE REZULTĀTI.....	12
1. CO hidrogenēšana .....	13
1.1. Reakcijas temperatūras ietekme uz balstītu dzelzs katalizatoru FTS veikspēju ...	13
1.2. Promotora (kālija) saturs ietekme uz uznestu dzelzs katalizatoru FTS veikspēju	17
1.3. Uz SBA-15 uznesta dzelzs katalizatora FTS veikspēja .....	21
2. CO <sub>2</sub> hidrogenēšana .....	24
2.1. Ar kāliju promotēti uz silīcija dioksīda uznesti katalizatori spirtu sintēzei .....	24
2.2. Sintēzes metodes ietekme uz NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> struktūru un katalītisko veikspēju e-CH <sub>4</sub> iegūšanā.....	26
2.3. Priekšapstrādes metodes un reakcijas temperatūras ietekme uz ar kobaltu promotēta Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> veikspēju CO <sub>2</sub> -FTS.....	30
SECINĀJUMI .....	37
PATEICĪBAS.....	38
ATSAUCES .....	76

## LIETOTO SAĪSINĀJUMU SARAKSTS

BET	<i>Brunauer-Emmett-Teller</i> metode virsmas laukuma analīzei
BJH	<i>Barrett-Joyner-Halenda</i> poru izmēra sadalījuma analīzes metode
CO <sub>2</sub> -FTS	uz CO <sub>2</sub> balstīta Fišera-Tropša sintēze
DME	dimetilēteris
FTIR	infrasarkanā Furjē spektroskopija
FTS	Fišera-Tropša sintēze
GC-TCD/FID	gāzu hromatogrāfs, kas aprīkots ar siltumvadītspējas un liesmas jonizācijas detektoriem
GC-MS	gāzu hromatogrāfs ar masspektrometru
<i>HVO</i>	hidrogenēta augu eļļa
KMR	kodolu magnētiskā rezonanse
<i>RWGS</i>	apgrieztā ūdens-gāzes maiņa ( <i>reverse water-gas shift</i> )
SBA-15	<i>Santa Barbara Amorphous</i> mezoporains silīcija dioksīda materiāls
SEM-EDS	skenējošās elektronu mikroskopijas – enerģijas dispersijas rentgenstaru spektroskopija
<i>WGS</i>	ūdens-gāzes maiņa ( <i>water-gas shift</i> )
<i>XPS</i>	rentgenstaru fotoelektronu spektroskopija
<i>XRD</i>	rentgenstaru difrakcija
<i>XRF</i>	rentgenstaru fluorescences spektroskopija

# PROMOCIJAS DARBA VISPĀRĒJS RAKSTUROJUMS

## Tēmas aktualitāte

Cilvēces attīstībā enerģijai ir būtiska loma, un fosilais kurināmais ir veicinājis līdz šim nepieredzētu rūpniecisko un sabiedrisko progresu. Tomēr fosilo resursu plašā izmantošana ir radījusi ievērojamas antropogēnās CO<sub>2</sub> emisijas, izjaucot dabisko oglekļa ciklu [1] un izraisot bioloģiskās daudzveidības samazināšanos, vides piesārņojumu un klimata pārmaiņas [2]. Kopš 2000. gada globālais enerģijas patēriņš ir pieaudzis aptuveni par vienu trešdaļu un paredzams, ka tas turpinās augt, turklāt fosilie energoresursi joprojām nodrošina gandrīz 80 % no kopējā pieprasījuma [3], [4]. Šī lielā atkarība no neatjaunojamajiem resursiem rada ilgtermiņa riskus gan klimata stabilitātei, gan enerģētiskajai drošībai [5].

Transports, kas ir visstraujāk augošais enerģiju patērējošais sektors, veido aptuveni vienu ceturtdaļu no globālā enerģijas patēriņa. Tā kā esošā degvielas ražošanas, sadales un uzglabāšanas infrastruktūra ir optimizēta ogļūdeņražu degvielai, strauja pāreja uz pilnīgi jauniem degvielas risinājumiem būtu dārga un laikietilpīga. Tādēļ ilgtspējīgas “drop-in” degvielas, kas ir saderīgas ar pašreizējo infrastruktūru un transportlīdzekļiem, piedāvā praktisku ceļu transporta dekarbonizācijai [6]. Šajā kontekstā elektrodegvielas kļūst par daudzsoļu risinājumu pieaugošajam enerģijas pieprasījumam.

Elektrodegvielas jeb e-degvielas ir sintētisko degvielu klase, kuru ražošanas process ietver oglekļa monoksīda vai oglekļa dioksīda hidrogenēšanu, izmantojot ūdeņradi, kas iegūts ūdens elektrolīzes procesā [7]. Gan CO, gan CO<sub>2</sub> hidrogenēšana ir sarežģītu reakciju kopums, un tā rezultātā veidojas plašs produktu klāsts, kas atkarīgs no reakcijas apstākļiem un izmantotā katalizatora. CO un CO<sub>2</sub> var hidrogenēt par spirtiem un ogļūdeņražiem, izmantojot pārejas metālu katalizatorus.

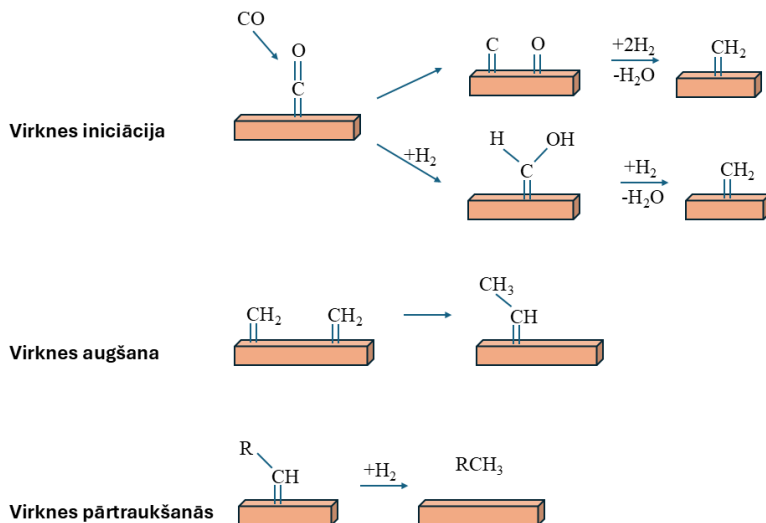
CO katalītiskā hidrogenēšana par ogļūdeņražiem pazīstama kā Fišera-Tropša sintēze (FTS). FTS produktus var izmantot augstas kvalitātes dīzeļdegvielas, benzīna un aviācijas degvielas sintēzei. Reakcija parasti notiek paaugstinātā temperatūrā (200–350 °C) un spiedienā (10–20 bar). FTS ir reakcija, kurā no ūdeņraža un oglekļa monoksīda *in situ* veidotie produkti polimerizējas uz katalizatora virsmas [8]. Vispārīgi FTS var aprakstīt ar šādu vienādojumu:



Produktu sastāvu nosaka līdzsvars starp virknes augšanas varbūtību uz katalizatora virsmas un virknes pārtraukšanas, hidrogenēšanas un iegūto savienojumu desorbcijas varbūtību. Galvenā FTS reakcija norit vienlaikus ar vairākām blakusreakcijām. Galvenie FTS produkti ir *n*-parafīni un 1-olefīni. Mazākos daudzumos var veidoties arī izomerizēti ogļūdeņraži, cikliski ogļūdeņraži, olefīni ar dubultsaiti pie otrā oglekļa atoma vai tālāk virknē, kā arī aldehīdi, ketoni, skābes un spirti, kas degvielas ražošanas kontekstā tiek uzskatīti par nevēlamiem produktiem [9], [10].

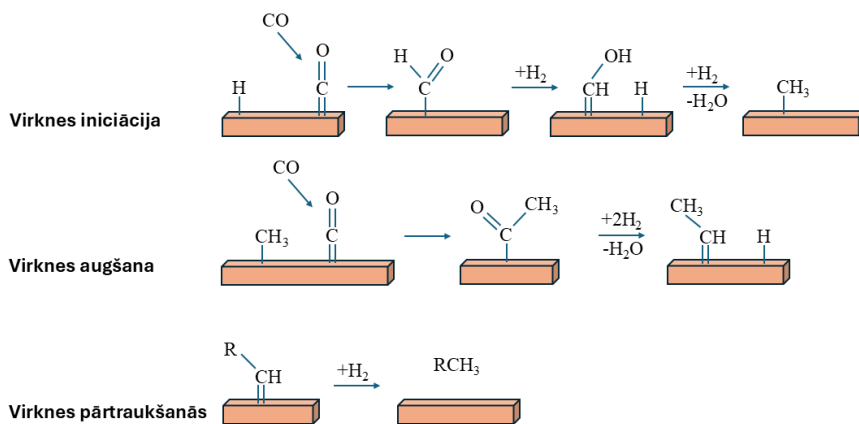
Parasti tiek piedāvāti divi galvenie mehānismi – karbīda mehānisms un CO iespiešanās mehānisms. Karbīda mehānismā CO disociē (tiešā vai H pavadīta disociācija) un uz katalizatora

virsmas veido oglekļa savienojumus, kas tiek hidrogenēti un savienoti, veidojot C-C saites (1. att.).



1. att. Karbīda mehānisma vienkāršots attēlojums. Pielāgots no [11], [12].

CO iespiešanās mehānismā tiek pieņemts, ka C-C virtnes augšana notiek, CO monomēram iespraucoties starp virsmas-ūdeņraža (pirmā iniciācija) un ogļūdeņražu starpproduktu virsmas-oglekļa saiti (2. att.).



2. att. CO iespiešanās mehānisma vienkāršots attēlojums. Pielāgots no [11], [12].

FTS reakcijas laikā rodas liels daudzums ūdens, kas var paātrināt katalizatora deaktivāciju un izraisīt katalītiskās aktivitātes samazināšanos. FTS reakcijas apstākļos ūdens var piedalīties ūdens-gāzes maiņas reakcijā (*WGS*, *water-gas shift*), veidojot ūdeņradi un oglekļa dioksīdu:



*WGS* ietekmē  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$  un  $\text{H}_2\text{O}$  koncentrācijas (parciālos spiedienus) reakcijas sistēmā, tādējādi ietekmējot arī FTS primāro un sekundāro reakciju kinētiku un galaproduktu sadalījumu. Šī reakcija ir īpaši nozīmīga, izmantojot sintēzes gāzi ( $\text{CO}$  un  $\text{H}_2$  maisījumu) ar nestehiometrisku ūdeņraža daudzumu (tipiski no biomasas iegūtai sintēzes gāzei).

$\text{CO}_2$  hidrogenēšana, atšķirībā no attīstītās  $\text{CO}$  hidrogenēšanas, izmantojot FTS, rada atšķirīgus un būtiskus fizikāli ķīmiskus izaicinājumus. Salīdzinot ar  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  ir termodinamiski stabilāka molekula, jo ogleklis ir savā augstākajā oksidācijas pakāpē. Par spīti tam gan akadēmiskajos pētījumos, gan rūpnieciskajā praksē ir panākts ievērojams progress  $\text{CO}_2$  konversijai produktos, kas satur vienu oglekļa atomu (oglekļa monoksīdā, metānā, metanolā, skudrskābē) [13]. Produktu ar vairākiem oglekļa atomiem ( $\text{C}_{2+}$ ) sintēze ir sarežģītāka  $\text{CO}_2$  inertuma, augstās C-C saites veidošanās enerģijas barjeras, konkurences ar  $\text{CO}_2$  metanāciju un citu blakusreakciju dēļ.

Viens no daudzsološākajiem  $\text{CO}_2$  valorizācijas risinājumiem ir uz  $\text{CO}_2$  balstīta Fišera-Tropša sintēze ( $\text{CO}_2$ -FTS).  $\text{CO}_2$ -FTS procesā vispirms  $\text{CO}_2$  apgrieztajā ūdens-gāzes maiņas (*RWGS*) reakcijā (1.3. vienādojums) tiek reducēts par  $\text{CO}$ , pēc tam  $\text{CO}$  piedalās FTS reakcijā (1.1. vienādojums) [14].



Tā kā  $\text{CO}_2$  ir termodinamiski stabila molekula, konversijas uzlabošanai ir nepieciešamas augstāka sintēzes temperatūra.  $\text{CO}_2$ -FTS lielākoties tiek īstenota 280–350 °C temperatūrā un 15–25 bar spiedienā. Reakcijas temperatūrai ir divējāda nozīme  $\text{CO}_2$  (un  $\text{CO}$ ) hidrogenēšanas procesos. No vienas puses, paaugstināta temperatūra ir termodinamiski nepieciešama, lai aktivētu inerto  $\text{CO}_2$  molekulu un veicinātu endotermisko *RWGS* reakciju; turklāt augstāka temperatūra eksponenciāli palielina reakcijas ātrumu. No otras puses, FTS ir eksotermisks process, kurā zemākas temperatūras veicina virknes augšanu. Līdz ar to pārāk augstas temperatūras neizbēgami novirza selektivitāti metāna un citu īsas virknes ogļūdeņražu veidošanās virzienā. Tādējādi rūpīga temperatūras optimizācija ir būtisks nosacījums, lai maksimizētu vēlamo produktu ( $\text{C}_{2+}$  ogļūdeņražu) iznākumu.

Promocijas darbā apkopoti pētījumi par oglekļa oksīdu hidrogenēšanu, izmantojot dzelzs katalizatorus ar mērķi iegūt e-degvielas un to prekursorus. Katalizatoriem ir izšķiroša nozīme  $\text{CO}$  un  $\text{CO}_2$  hidrogenēšanas procesos, jo tie ļauj aktivēt šīs termodinamiski stabilās molekulas un nosaka reakcijas selektivitāti par labu vēlamajiem ogļūdeņražiem vai skābekli saturošiem produktiem. Starp biežāk izmantotajiem aktīvajiem metāliem dzelzs katalizatori ir īpaši pievilcīgi to zemo izmaksu, plašās pieejamības un daudzfunkcionālo īpašību dēļ. Dzelzs katalizatori spēj vienlaikus katalizēt *WGS/RWGS* un FTS, kas padara tos īpaši piemērotus  $\text{CO}_2$  hidrogenēšanai par ogļūdeņražiem. Turklāt to elastīgās oksidēšanās-reducēšanās un karbonizācijas īpašības ļauj pielāgot aktivitāti un selektivitāti, mainot katalizatora sastāvu, struktūru un pirmapstrādes veidu.

Dzelzs katalizatoru sintēzes rezultātā parasti veidojas oksīdu fāzes kā hematīts ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), kas ir neaktīvas FTS procesā un kurām nepieciešama aktivēšana *in situ*, reducējot ar ūdeņradi, oglekļa monoksīdu vai sintēzes gāzi. Dzelzs katalizatori, bieži raksturoti kā “dzīvie katalizatori”, darbojas kā dinamiskas sistēmas, kas no neaktīva oksīdu prekursora pārveidojas

par kompleksu aktīvo fāžu sistēmu. Reducējošas vides ietekmē katalizatorā pakāpeniski notiek fāžu pārejas no oksīdiem uz metālisku dzelzi, kas karbonizējas, veidojot dzelzs karbīdus. Katalizatora veiktspēja ir atkarīga no sinerģiskas mijiedarbības starp šīm mainīgajām fāzēm – magnetīts ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) tiek asociēts ar *WGS* reakcijām, metāliska dzelzs ir aktīva  $\text{CO}_2$  disociācijā, savukārt dzelzs karbīdi, īpaši Hāga karbīds ( $\text{Fe}_5\text{C}_2$ ), tiek uzskatīti par dominējošo aktīvo fāzi FTS norisei.

Promocijas darbs ietver divas nodaļas. Pirmajā nodaļā apkopoti dati, kas iegūti, sistemātiski analizējot FTS produktus, īpašu uzmanību pievēršot ogļūdeņražu frakcijām un ūdens fāzei. Lai nodrošinātu visaptverošu izpratni par CO hidrogenēšanu, izmantojot dzelzs katalizatorus, detalizēti izvērtēta temperatūras kā reakcijas parametra ietekme, kā arī  $\text{SiO}_2$  kā katalizatora nesēja un kālija kā promotora loma produktu sadalījumā. Otrajā nodaļā apkopota sistemātiska  $\text{CO}_2$ -FTS analīze, īpašu uzmanību pievēršot temperatūras ietekmei kā reakcijas parametram un katalizatora sintēzes un pirmapstrādes metožu lomai produktu sadalījumā.

## **Pētījuma mērķi un uzdevumi**

Promocijas darba mērķi ir e-degvielu un to prekursoru sintēze CO un  $\text{CO}_2$  hidrogenēšanas reakcijās, izmantojot dzelzs katalizatorus, kā arī katalizatora raksturlielumu – katalītiskās veiktspējas un iegūto produktu sakarību izpēti.

Lai sasniegtu mērķus, tika definēti vairāki uzdevumi:

- 1) sintezēt dažāda veida dzelzi saturošus katalizatorus CO un  $\text{CO}_2$  hidrogenēšanai un noteikt to raksturojumus;
- 2) veikt CO un  $\text{CO}_2$  hidrogenēšanu dzelzs katalizatoru klātbūtnē un analizēt katalītisko veiktspēju un produktu selektivitāti;
- 3) izpētīt temperatūras ietekmi uz oglekļa oksīdu konversiju un to hidrogenēšanas produktu selektivitāti;
- 4) noskaidrot promotoru ietekmi uz dzelzs katalizatoru katalītisko veiktspēju CO un  $\text{CO}_2$  hidrogenēšanā;
- 5) izvērtēt  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  sintēzes metodes ietekmi uz katalizatora raksturlielumiem (fāžu tīrību, kristalītu izmēru) un katalītisko veiktspēju  $\text{CO}_2$  hidrogenēšanā;
- 6) izvērtēt katalizatora prekursora ( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) priekšapstrādes ietekmi uz katalītisko veiktspēju  $\text{CO}_2$  hidrogenēšanā;
- 7) izvērtēt katalizatora ietekmi uz CO un  $\text{CO}_2$  hidrogenēšanas procesos radušos ūdens fāzi un tās sastāvu.

## **Zinātniskā novitāte un galvenie rezultāti**

Promocijas darbā ir sniegts visaptverošs pētījums par oglekļa oksīdu termoķīmisko konversiju, izmantojot FTS un  $\text{CO}_2$ -FTS procesus. Darba gaitā veikti sistemātiski pētījumi, lai padziļinātu fundamentālo izpratni par FTS un  $\text{CO}_2$ -FTS, īpaši izvērtējot, kā katalizatora īpašības ietekmē katalītisko veiktspēju oglekļa oksīdu termoķīmiskajā konversijā. Kopumā darbs veicina izpratni par sarežģītajām savstarpējajām attiecībām starp katalizatora

struktūru/sastāvu, reakcijas apstākļiem un iegūto hidrogenēšanas produktu sastāvu un sadalījumu.

## Darba struktūra un apjoms

Promocijas darbs ir sagatavots kā tematiski vienotu zinātnisko publikāciju kopa, kas apkopo pētījumus par oglekļa oksīdu konversiju e-degvielās un to prekursoros, izmantojot dzelzi saturošus katalizatorus. Promocijas darbs ietver piecas publikācijas *SCI* žurnālos un neregulārus rezultātus (vienu raksta manuskriptu).

## Darba aprobācija un publikācijas

Promocijas darba galvenie rezultāti publicēti piecos zinātniskajos oriģinālrakstos, kā arī sagatavots viens oriģinālpētījuma raksta manuskripts. Pētījumu rezultāti prezentēti trīs konferencēs.

### Zinātniskās publikācijas

- 1) **Stanke, A.**, Bērziņš, A., Velasco, J. A., Saršūns, K., Puurunen, R. L., Lazdoviča, K. Cobalt-promoted Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> catalysts for CO<sub>2</sub> hydrogenation to C<sub>2+</sub> hydrocarbons: Effect of pretreatment method and reaction temperature. *Fuel Processing Technology*, **2026**, 288, 108467. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2026.108467>.
- 2) **Stanke, A.**, Ābelniece, Z., Šutka, A., Bērziņš, A., Kōiv, M., Lazdoviča, K. NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> catalysts for CO<sub>2</sub> hydrogenation: Performance analysis and comparative life cycle assessment of catalyst synthesis routes. *Manuskripts iesniegts International Journal of Hydrogen Energy*. Patreizējais statuss – manuskriptis tiek recenzēts.
- 3) **Stanke, A.**, Lazdoviča, K., Gaile, A., Laipniece, L. Fischer-Tropsch synthesis product selectivity over silica-supported iron-based catalyst: Effect of K/Fe ratio. *Fuel*, **2025**, 387, 134399. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2025.134399>.
- 4) Ābelniece, Z., Cutrufello, M. G., Rombi, E., **Stanke, A.**, Piirsoo, H., Māndar, H., Tamm, A. The structure-activity interactions of Cu/Zn, In/Pd and Fe/K catalysts supported on mesoporous SBA-15 for carbon dioxide hydrogenation at low pressure. *Chemical Papers*, **2024**, 78, 5103-5112. <https://doi.org/10.1007/s11696-024-03456-9>.
- 5) **Stanke, A.**, Lazdoviča, K., Laipniece, L. Evaluation of the Fischer-Tropsch synthesis product selectivity over iron-based silica-supported catalyst under mild temperatures. *Environmental Progress and Sustainable Energy*, **2024**, 43 (3), e14335. <https://doi.org/10.1002/ep.14335>.
- 6) **Stanke, A.**, Kampars, V. Agglomeration of Fe/SBA-15 with clays for Fischer-Tropsch synthesis. *Energy Reports*, **2022**, 8, 461–466. <https://doi.org/10.1016/j.egy.2022.10.251>.

### **Konferences, kurās publicēti pētījumu rezultāti**

- 1) **Stanke, A.**, Lazdoviča, K. The promotional effect of potassium on iron-based silica supported catalyst for CO<sub>2</sub> hydrogenation. No: *International Multidisciplinary Scientific GeoConference Surveying Geology and Mining Ecology Management, SGEM 2022: Conference Proceeding*, 22 (4.1), pp. 161–166. <https://doi.org/10.5593/sgem2022/4.1/s17.21> Bulgārija, Albena, 4.–10. jūlijs, 2022.
- 2) **Stanke, A.** The effect of kaolin and hectorite clay on the Fischer-Tropsch synthesis condensed hydrocarbon products. No: *9th IUPAC International Conference on Green Chemistry: ICGC Book of Abstracts.*, Grieķija, Atēnas, 5.–9. septembris, 2022.
- 3) **Stanke, A.**, Lazdoviča, K. The promotional effect of potassium on iron-based silica-supported catalyst for the hydrogenation of carbon oxides. No: *RTU 63. International Conference “Materials Science & Applied Chemistry”: Program and Abstracts*, Latvija, Rīga, 21. oktobris, 2022.

## PROMOCIJAS DARBA GALVENIE REZULTĀTI

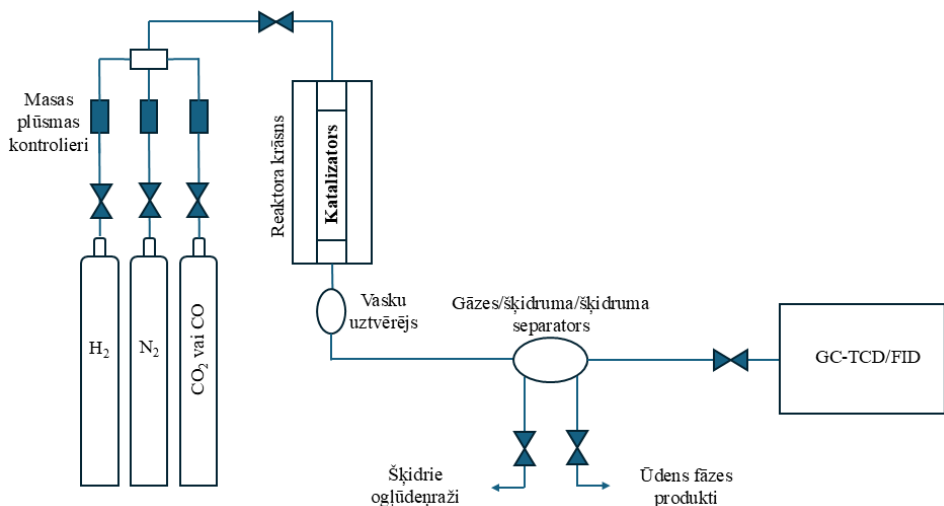
Pēdējo gadu laikā strauji attīstās pētījumi par FTS un CO<sub>2</sub>-FTS. Šo interesi ir veicinājis pieaugošais pieprasījums pēc enerģijas un steidzamā nepieciešamība mazināt siltumnīcas efektu izraisošo gāzu emisijas. Tomēr, neraugoties uz apjomīgajiem pētījumiem, zināšanās joprojām ir būtiskas nepilnības, jo FTS rezultātā veidojas sarežģīts daudzfāžu produktu maisījums, un tā selektivitāte, aktivitāte un blakusproduktu veidošanās ir ļoti atkarīga no katalizatora sastāva, promotoru satura, nesēja un reakcijas apstākļiem. Turklāt, lai gan FTS un CO<sub>2</sub>-FTS procesos neizbēgami veidojas ievērojams ūdens daudzums, ūdens fāzes nozīme pētījumos bieži tiek ignorēta.

Eksperimentālo apstākļu un izmantoto katalizatoru atšķirības dažādos pētījumos ir radījušas savstarpēji pretrunīgus secinājumus, tādējādi akcentējot nepieciešamību pēc padziļinātas un standartizētas izpētes, kas sistemātiski sasaistītu katalizatora struktūru, tā sagatavošanas pieeju un darbības (reakcijas) apstākļus ar kopējo procesa veiktspēju.

Promocijas darba izstrādes gaitā veikti fundamentāli pētījumi, lai noskaidrotu katalizatora nesēja, promotora satura un reakcijas apstākļu ietekmi uz CO konversiju, ogļūdeņražu selektivitāti un skābekli saturošo savienojumu veidošanos FTS procesā. Turklāt pēģināts arī reakcijas temperatūras, katalizatora sintēzes un priekšapstrādes metodes ietekme uz CO<sub>2</sub>-FTS procesa veiktspēju.

Promocijas darbā izvērtēta dzelzs katalizatoru veiktspēja FTS un CO<sub>2</sub>-FTS procesos, izmantojot nepārtrauktas plūsmas fiksētas katalizatora gultnes reaktoru (3. att.). Visos eksperimentos reaģentu gāzu plūsmas regulēšanai tika izmantoti atsevišķi masas plūsmas kontrolieri. N<sub>2</sub> aprēķinos tika izmantots kā iekšējais standarts. Reakcijas temperatūra tika mērīta, izmantojot K tipa termopāri, kas ievietots katalizatora slāņa centrā. Reakcijas efluents plūda caur vasku uztvērēju un gāzes/šķidrums/šķidrums separatoru. Kondensētie produkti tika analizēti *off-line*, izmantojot gāzu hromatogrāfu, kas savienots ar masspetrometru (GC-MS), kodolmagnētiskās rezonanses spektroskopiju (KMR) un Furjē transformācijas infrasarkanā (FTIR) spektrometriju, savukārt gāzes fāze tika analizēta *on-line*, izmantojot gāzu hromatogrāfu, kas aprīkots ar siltumvadītspējas un liesmas jonizācijas detektoriem (GC-TCD/FID).

Katalizatoru pagatavošanai tika izmantotas vairākas metodes. Iegūtie heterogēnie katalizatori tika raksturoti, izmantojot šādas metodes: rentgenstaru difrakciju (XRD) kristāliskās fāzes un daļiņu izmēru noteikšanai; rentgenstaru fotoelektronu spektroskopiju (XPS) elektronisko stāvokļu izpētei; rentgenstaru fluorescences spektroskopiju (XRF) dzelzs koncentrācijas noteikšanai; skenējošo elektronu mikroskopiju (SEM) virsmas morfoloģijas attēlošanai; N<sub>2</sub> adsorbcijas-desorbcijas mērījumus virsmas laukuma un poru izmēru sadalījuma noteikšanai. Gan pirms FTS, gan pirms CO<sub>2</sub>-FTS procesa katalizatori tika reducēti *in situ* ar CO vai H<sub>2</sub>, lai izveidotu katalītiski aktīvo fāzi. Šis reducēšanas process palielina pieejamo aktīvo vietu skaitu uz katalizatora virsmas un nodrošina efektīvu reaģējošo molekulu adsorbciju un aktivāciju.



3. att. Eksperimentālās iekārtas shēma.

## 1. CO hidrogenēšana

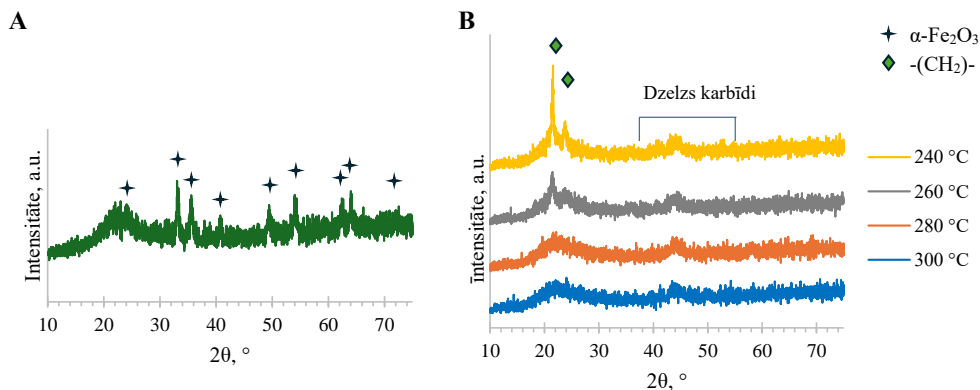
### 1.1. Reakcijas temperatūras ietekme uz uznestu dzelzs katalizatoru FTS veiktspēju

Līdzšinējie pētījumi, kuros analizēta procesa apstākļu, katalizatora sastāva un struktūras ietekme uz produktu selektivitāti, galvenokārt ir koncentrējušies uz dzelzs katalizatoriem bez nesēja (*bulk catalysts*). Reakcijas temperatūras ietekme uz FTS veiktspēju būtiski atšķiras starp katalizatoriem bez nesēja un uznestiem katalizatoriem metāla dispersijas siltuma pārnesei un fāžu stabilitātes dēļ. Katalizatori bez nesēja paaugstinātā temperatūrā mēdz piedzīvot izteiktas strukturālās un fāžu pārejas, kas būtiski ietekmē katalītisko aktivitāti un produktu selektivitāti. Savukārt uz nesēja uznestiem dzelzs katalizatoriem parasti piemīt augstāka termiskā stabilitāte un labāka siltumvadītspēja, nodrošinot kontrolētāku reakciju pret temperatūras izmaiņām [15].

Šajā promocijas darbā pētīta FTS reakcijas temperatūras ietekme diapazonā no 240 °C līdz 300 °C, izmantojot uz mezoporaina SiO<sub>2</sub> uznestu dzelzs katalizatoru. Katalizators tika pagatavots, impregnējot komerciālas SiO<sub>2</sub> granulas ar 0,8 M Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> ūdens šķīdumu 50 °C temperatūrā piecas stundas. Pēc tam materiāls tika filtrēts, žāvēts 110 °C temperatūrā un piecas stundas izkarsēts gaisā 550 °C temperatūrā. Šī pagatavošanas procedūra nodrošināja vienmērīgu prekursora sadalījumu katalizatora porās, vienlaikus saglabājot granulāro integritāti un mehānisko stabilitāti.

Ar XRF noteiktais dzelzs saturs katalizatorā bija 11,4 masas %. XRD difratogrammā bija novērojami signāli, kas atbilda hematītam ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Platais pīķis pie  $2\theta = 24^\circ$  (4. att.) ir saistīts ar amorfu SiO<sub>2</sub>. Pēc Šrēnera vienādojuma aprēķinātais vidējais Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kristalītu izmērs bija 13 nm. Katalizatora nesēja un impregnētā katalizatora N<sub>2</sub> adsorbcijas-desorbcijas izoterma atbilda IUPAC IV tipa izotermai ar H1 histerēzes cilpu, kas raksturīga mezoporainiem materiāliem. SEM-EDS analīze apstiprināja vienmērīgu un homogēnu dzelzs oksīda sadalījumu uz katalizatora virsmas. Impregnētā katalizatora īpatnējais virsmas laukums (207 m<sup>2</sup>/g)

saglabājās gandrīz neizmainīts, salīdzinot ar tīra katalizatora nesēja virsmas laukumu ( $213 \text{ m}^2/\text{g}$ ). Savukārt pēc impregnēšanas poru tilpums samazinājās no  $0,88 \text{ cm}^3/\text{g}$  līdz  $0,79 \text{ cm}^3/\text{g}$ , poru izmērs samazinājās no  $16,5 \text{ nm}$  līdz  $15,3 \text{ nm}$ , salīdzinot ar tīru katalizatora nesēju. Iegūtie raksturlielumi liecina, ka dzelzs daļiņas ir lokalizētas nesēja porās, tās nenosprostojo. Paredzams, ka šādas katalizatora īpašības būs priekšrocība FTS, jo tās var veicināt augstāku CO konversiju un  $\text{C}_{5+}$  oglūdeņražu selektivitāti, salīdzinot ar literatūrā aprakstītajiem dzelzs katalizatoriem bez nesēja vai slikti disperģētiem dzelzs katalizatoriem [16].

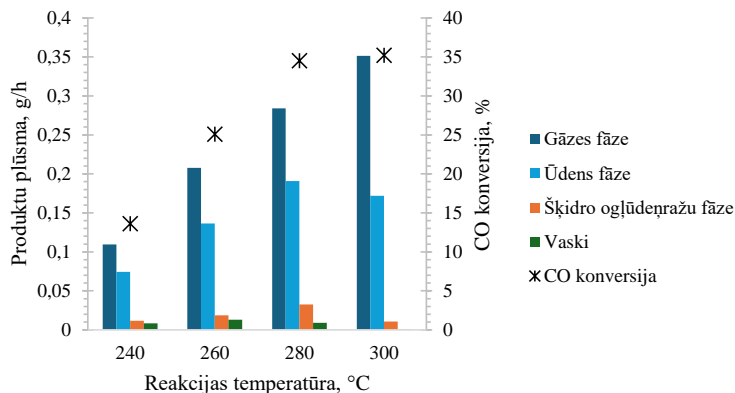


4. att. Izkarsēta katalizatora *XRD* pirms FTS (A) un izmantoto katalizatoru *XRD* pēc FTS (B).

Difrakcijas maksimumi visiem katalizatoriem pēc FTS redzami  $2\theta$  apgabalā no  $35^\circ$  līdz  $52^\circ$ . Tie ir identificējami kā dzelzs karbīdi, kas ir FTS aktīvās vietas (4. B att.). Katalizatoru difrakcijas ainās pēc reakcijām  $240^\circ\text{C}$  un  $260^\circ\text{C}$  temperatūrā redzami maksimumi arī pie  $2\theta = 21,4^\circ$  un  $23,9^\circ$ , kas atbilst vaskiem. Vasku uzkrāšanās uz katalizatora virsmas ir galvenais faktors, kas veicina novēroto katalizatora veiktspējas samazināšanos šajā temperatūrā.

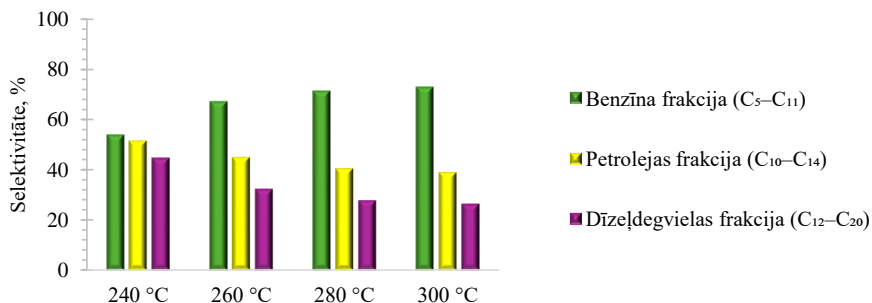
Reakcijas temperatūras paaugstināšana no  $240^\circ\text{C}$  līdz  $280^\circ\text{C}$  izraisīja būtisku CO konversijas pieaugumu no  $13,6\%$  līdz  $34,2\%$ , kas liecina par labāku katalītisko aktivitāti (5. att.). Temperatūras paaugstināšana līdz  $300^\circ\text{C}$  radīja tikai nelielu efektu, kas liecina, ka FTS reakcija tuvojas tās optimālajai kinētiskajai robežai. Gāzes fāze bija dominējošā visā temperatūru diapazonā, sasniedzot maksimumu  $300^\circ\text{C}$  temperatūrā, savukārt šķidro oglūdeņražu frakcija sasniedz maksimumu  $280^\circ\text{C}$  temperatūrā, un tās daudzums strauji samazinājās, tālāk paaugstinot temperatūru. Turklāt arī ūdens fāzes daudzums pieauga, palielinot temperatūru līdz  $280^\circ\text{C}$ , bet pie tālākas temperatūras palielināšanas tas samazinājās. Visā pētītajā temperatūras diapazonā vasku daudzums bija niecīgs; tas nedaudz pieauga  $260^\circ\text{C}$  temperatūrā, bet augstākā temperatūrā samazinājās. Šie rezultāti norāda, ka  $280^\circ\text{C}$  ir optimāla reakcijas temperatūra pētītajam katalizatoram, nodrošinot līdzsvaru starp CO konversiju un  $\text{C}_{5+}$  oglūdeņražu selektivitāti. Augstākā temperatūrā sekundārās reakcijas un pastiprināta *WGS* aktivitāte veicināja īsas virknes oglūdeņražu veidošanos. Savukārt zemākā temperatūrā tika

novērota samazināta CO konversija un pastiprināta vasku uzkrāšanās, kas savukārt var veicināt katalizatora deaktivāciju.



5. att. Reakcijas temperatūras ietekme uz CO konversiju un gāzes fāzes, šķidro ogļūdeņražu fāzes, vasku un ūdens fāzes produktu plūsmām.

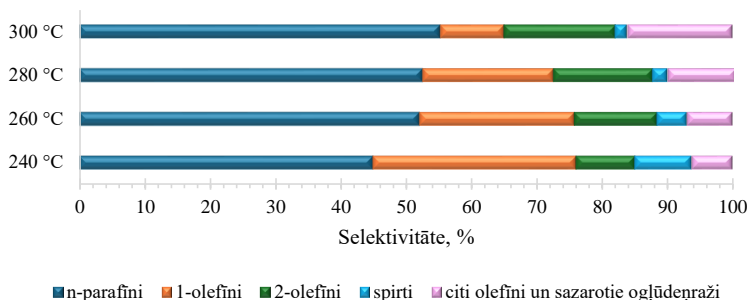
Šķidro ogļūdeņražu frakcija tika analizēta, lai novērtētu tās potenciālu e-degvielu ražošanā. Oglekļa virknes garums analizētajos produktos bija no  $C_5$  līdz  $C_{36}$ . Par īpaši vērtīgiem tiek uzskatīti ogļūdeņraži benzīna ( $C_5$ – $C_{11}$ ), petrolejas ( $C_{10}$ – $C_{14}$ ) un dīzeļdegvielas ( $C_{12}$ – $C_{20}$ ) diapazonos. Lielākajai daļai šķidro ogļūdeņražu produktu oglekļa virknes garums atbilda benzīna frakcijai (6. att.). Paaugstinot reakcijas temperatūru, benzīna frakcijas ogļūdeņražu īpatsvars pieaug no 54 % līdz 73 %. Vienlaikus petrolejas frakcijas īpatsvars samazinājās no 51 % līdz 38 %, savukārt dīzeļdegvielas – no 44 % līdz 26 %.



6. att. Benzīna frakcijas, petrolejas frakcijas un dīzeļdegvielas frakcijas ogļūdeņražu selektivitāte šķidrājā ogļūdeņražu fāzē.

Benzīna frakcija sastāvēja galvenokārt no *n*-parafīniem, dažādiem olefīniem, sazartiem ogļūdeņražiem un vidēja garuma oglekļa virknes spirtiem (7. att.). Paaugstinot reakcijas temperatūru, samazinājās 1-olefīnu, bet pieauga *n*-parafīnu, sazartu ogļūdeņražu un olefīnu ar dubultsaiti pie otrā oglekļa atoma vai tālāk virknē proporcija. Šī tendence liecina par 1-olefīnu iesaisti sekundārajās reakcijās, tostarp hidrogenēšanā un izomerizācijā. Prasības benzīnam, ko piegādā un tirgo Eiropas Savienībā, stingri regulē Eiropas benzīna standarts (EN 228). Tajā

noteikts, ka maksimālais olefīnu saturs nedrīkst pārsniegt 18 tilpuma %, bet aromātisko savienojumu saturs – 35 tilpuma %. Salīdzinot iegūto benzīna frakciju ar EN 228 noteiktajiem kritērijiem, redzams, ka olefīnu īpatsvars visos paraugos ir augstāks par atļauto. Tajā pat laikā izmantotais katalizators neveicina aromātisko savienojumu veidošanos.

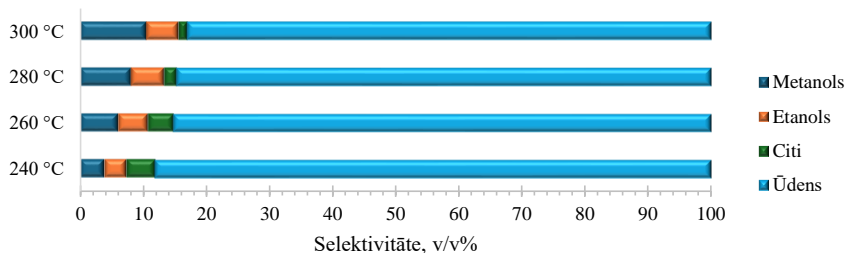


7. att. Reakcijas temperatūras ietekme uz benzīna frakcijas ogļūdeņražu sastāvu.

FTS laikā ogļūdeņražu virknes augšana notiek vienlaikus ar ūdens veidošanos. Reizē ar katras metilēngrupas (-CH<sub>2</sub>-) pievienošanas augošajai ogļūdeņražu virknei veidojas viena ūdens molekula (1.1. vienādojums). Izveidojusies ūdens fāze satur dažādus skābekli saturošus savienojumus – spirtus, skābes, aldehīdus un ketonus. Šo savienojumu sadalījums starp ūdens fāzi un ogļūdeņražu fāzi ir atkarīgs no to virknes garuma un polaritātes. Skābekli saturošie savienojumi negatīvi ietekmē produktu selektivitāti, kā arī rada gan vides problēmas, gan ekonomiskus izaicinājumus.

Salīdzinājumā ar literatūrā aprakstītiem komerciālajiem katalizatoriem, kam ūdenī šķīstošo skābekli saturošo savienojumu īpatsvars sasniedz aptuveni 6 % no visiem produktiem [17], izmantotā katalizatora klātbūtnē ūdens fāzē izšķīdušie skābekli saturošie savienojumi veidoja relatīvi nelielu daļu no visiem FTS produktiem (2,4 % – 240 °C temperatūrā, 3,1 % – 260 °C temperatūrā, 3,6 % – 280 °C temperatūrā un 3,5 % – 300 °C temperatūrā).

Zinātniskajā literatūrā FTS pētījumi galvenokārt vērsti uz mērķa ogļūdeņražu produktu iegūšanu, savukārt ūdens fāzes ķīmiskais sastāvs bieži tiek uzskatīts par sekundāru aspektu. Rezultāti parādīja, ka, paaugstinot reakcijas temperatūru, palielinās skābekli saturošo savienojumu koncentrācija ūdens fāzē un būtiski mainās produktu proporcijas (8. att.). Metanols un etanols bija dominējošie skābekli saturošie savienojumi ūdens fāzē. Paaugstinot temperatūru no 240 °C līdz 300 °C, metanola tilpumdaļa palielinājās no 3,8 % līdz 10,4 %, etanola – no 3,5 % līdz 5,2 %. Citi identificētie produkti bija acetons un C<sub>3</sub>–C<sub>7</sub> pirmējie spirti. Paaugstināta temperatūra kavēja garākas virknes spirtu veidošanos, taču tā veicināja karbonilsavienojumu rašanos. Šī tendence, visticamāk, ir saistīta ar 1-olefīnu sekundārajām reakcijām, kuru rezultātā rodas ketoni. Lai gan šis katalizators galvenokārt paredzēts ogļūdeņražu sintēzei, augstāka reakcijas temperatūra veicina tādas ūdens fāzes veidošanos, kas bagātināta ar atsevišķiem skābekli saturošiem savienojumiem, īpaši metanolu un etanolu. Šie abi spirti ir nozīmīgi gan kā nākotnes degvielu prekursori, gan kā “zaļās” piedevas benzīnam.



8. att. Reakcijas temperatūras ietekme uz ūdens fāzes sastāvu.

Eksperimentu rezultāti liecina, ka 280 °C ir optimāla reakcijas temperatūra uz mezoporaina SiO<sub>2</sub> uznestam dzelzs katalizatoram, jo tā nodrošina līdzsvaru starp augstu CO konversiju, paaugstinātu C<sub>5+</sub> ogļūdeņražu selektivitāti un ierobežotu vasku veidošanos. Novirze no šīs temperatūras izraisīja vai nu samazinātu aktivitāti zemākā temperatūrā, vai arī palielinātu īsas oglekļa virknes ogļūdeņražu veidošanos augstākā temperatūrā.

Plašāks šajā nodaļā aprakstītā pētījuma izklāsts – oriģinālpublikācijā 1. pielikumā.

## 1.2. Promotora (kālija) saturs ietekme uz uznestu dzelzs katalizatoru FTS veiktspēju

Starp dažādiem promotoriem kālijs ir viens no biežāk izmantotajiem dzelzs FTS katalizatoros, un tā ietekme uz katalītisko veiktspēju ir plaši pētīta. Tomēr tajā pat laikā zinātniskajā literatūrā aprakstītā ietekme uz katalītisko aktivitāti un skābekli saturošo savienojumu selektivitāti nav viennozīmīga un ietver pretrunīgus rezultātus. Šīs atšķirības galvenokārt skaidrojamas ar atšķirībām katalizatora sastāvā, promotora daudzumā un reakcijas apstākļos. Turklāt lielākā daļa līdzšinējo pētījumu vēltīta katalizatoriem bez nesēja, savukārt sistemātiski pētījumi par uz nesēja uznestiem katalizatoriem ir salīdzinoši maz.

Kālijs FTS katalizatoru sastāvā nav metāliskā stāvoklī. Tas ir sastopams savienojumu veidā, piemēram, K<sub>2</sub>O [18], KFe<sub>x</sub>O<sub>y</sub> [19], K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, HCOOK [20], vai arī kā uz virsmas adsorbēts katjons (K<sup>+</sup>), ko stabilizē skābekli saturoši anjoni [18], [21].

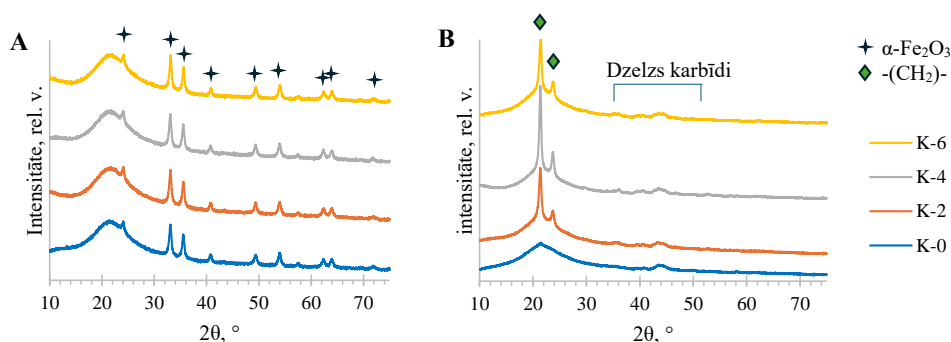
Kālija promotējošais efekts saistīts ar to, ka tas maina aktīvo vietu centru elektronu blīvumu, tādējādi ietekmējot adsorbēto molekulu saistīšanās stiprumu [22]. Ir novērots, ka kālija klātbūtnē palielinās katalizatorā esošo dzelzs savienojumu elektronu blīvums [19], [22], [23]. Tas savukārt pastiprina CO adsorbciju un pavājina H<sub>2</sub> adsorbciju. Rezultātā uz katalizatora virsmas iegūtā zemākā H/C attiecība kavē hydrogenēšanas reakcijas un līdz ar to ierobežo CH<sub>4</sub> veidošanos, vienlaikus sekmējot ogļūdeņražu virknes augšanu un WGS reakcijas norisi.

Šajā promocijas darbā sistemātiski pētīta K/Fe attiecības ietekme uz FTS produktu selektivitāti, izmantojot uz mezoporaina SiO<sub>2</sub> uznestu dzelzs katalizatoru tādos reakcijas apstākļos, kas atbilst rūpnieciskajiem (P = 20 bar, T = 280 °C).

Uz mezoporaina SiO<sub>2</sub> uznestu dzelzs katalizators (K-0) tika pagatavots pēc 1.1. nodaļā aprakstītās metodes. Katalizatori ar K/Fe molāro attiecību diapazonā no 0,02 līdz 0,06 tika sintezēti, impregnējot K-0 ar KNO<sub>3</sub> ūdens šķīdumu. Impregnēšanas šķīdumu koncentrācijas

tika attiecīgi pielāgotas, lai nodrošinātu 0,02, 0,04 un 0,06 K/Fe molāro attiecību gatavajos katalizatoros. Pēc impregnēšanas paraugi tika žāvēti 110 °C temperatūrā divas stundas un izkarsēti gaisā 550 °C temperatūrā piecas stundas.

XRD difraktogrammās tika novēroti signāli, kas atbilda  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Kālija pievienošana katalizatoriem neietekmēja hematīta kristālisko struktūru (9. A att.). Kālija savienojumus nebija iespējams detektēt ar XRD, visticamāk, to zemās koncentrācijas un augstās dispersijas dēļ. Pēc FTS procesa katalizatoru difrakcijas ainās redzami maksimumi pie  $2\theta = 21,4^\circ$  un  $23,9^\circ$ , kas atbilst vaskiem. Vaski, kas uzkrājas uz katalizatora virsmas, samazina gan masas pārnese efektivitāti, gan katalizatora aktivitāti FTS procesā.



9. att. Katalizatoru XRD pirms FTS (A) un izmantotu katalizatoru XRD pēc FTS (B).

Katalizatoru teksturālie raksturojumi, kas apkopoti 1. tabulā, liecina, ka dzelzs un kālija savienojumi ir lokalizēti katalizatora nesēja porās. Turklāt rezultāti liecina, ka mazākās poras varētu būt bloķētas impregnēšanas procesā.

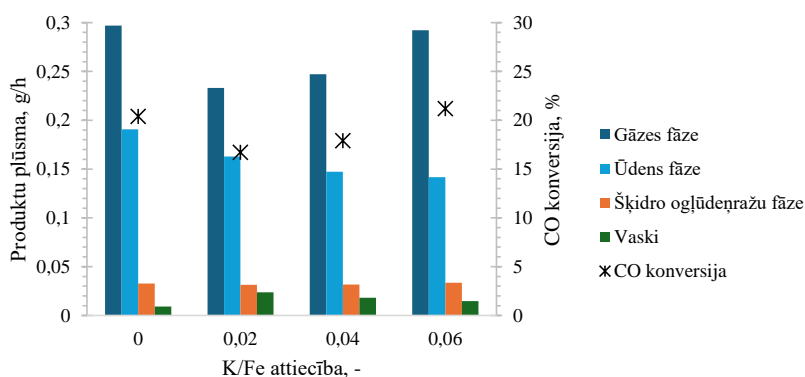
1. tabula

Katalizatora nesēja un ar kāliju promotēto katalizatoru teksturālie raksturlielumi

Paraugs	BET virsmas laukums, m <sup>2</sup> /g	Kopējais poru tilpums, cm <sup>3</sup> /g	Vidējais poru diametrs, nm
Nesējs (SiO <sub>2</sub> )	213	0,88	16,5
K-0	207	0,79	15,3
K-2	200	0,78	15,4
K-4	197	0,76	15,5
K-6	194	0,76	15,7

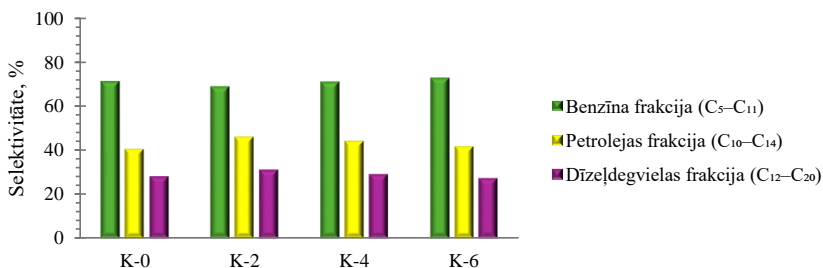
FTS eksperimentos veidojās gāzes fāze, šķidro ogļūdeņražu fāze, vaski un ūdens fāze (10. att.). Kālija pievienošana būtiski ietekmēja visu produktu fāzes, izņemot šķidro ogļūdeņražu fāzi. Vasku veidošanās procesā bija novērojama "vulkāna tipa" atkarība no kālija satura ar maksimumu pie K/Fe attiecības 0,02. Tajā pat laikā gāzes fāzes produktiem bija raksturīga paraboliska tendence ar minimumu pie K/Fe = 0,02. Šī tendence skaidrojama ar strauju CH<sub>4</sub> selektivitātes samazināšanos no 21,5 % līdz 8,5 % un vienlaikus CO<sub>2</sub> proporcijas

pieaugumu no 12,3 % līdz 18,7 %, palielinoties K/Fe attiecībai. Turklāt ūdens fāzes daudzums pakāpeniski samazinājās, pieaugot K/Fe attiecībai. Samazinātā ūdens veidošanās kombinācijā ar augstāku CO<sub>2</sub> selektivitāti liecina par pastiprinātu *WGS* reakcijas aktivitāti ar kāliju promotētajiem katalizatoriem. Samazinātu vasku veidošanos pie lielāka kālija satura iespējams skaidrot ar lēnāku garas oglekļa virknes ogļūdeņražu difūziju katalizatora porās, kas izraisa ilgstošāku aktīvo vietu aizņemšanu. Arī CO konversija uzrādīja paraboliska rakstura atkarību no K/Fe attiecības, kas, visticamāk, saistīts ar līdzsvaru starp fizikālajiem difūzijas ierobežojumiem, ko rada vasku uzkrāšanās porās, un uzlabotu CO adsorbciju un disociāciju pie augstāka kālija satura. Pie K/Fe = 0,02 ir novērojams minimums, kas iezīmē punktu, kurā vasku uzkrāšanās būtiski kavē reakciju. Tikai pie lielākas kālija koncentrācijas (K/Fe ≥ 0,04) uzlabotā virsmas kinētika spēj kompensēt difūzijas ierobežojumus.



10. att. K/Fe attiecības ietekme uz CO konversiju un gāzes fāzes, šķidro ogļūdeņražu fāzes, vasku un ūdens fāzes produktu plūsmām.

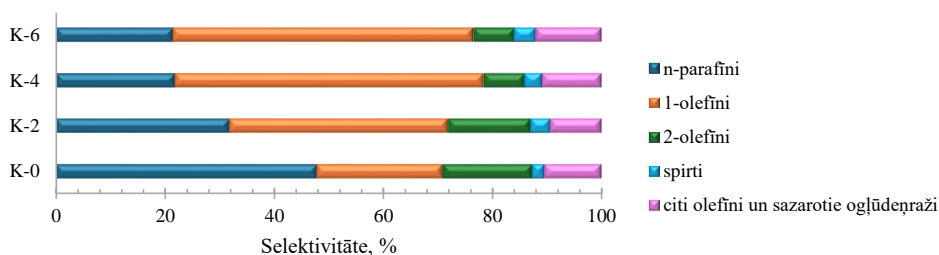
Ņemot vērā to, ka šī promocijas darba mērķis ir e-degvielu un to prekursoru sintēze, īpaša uzmanība tika pievērsta K/Fe attiecības ietekmei uz šķidrās ogļūdeņražu fāzes produktiem. Šī fāze saturēja produktus ar oglekļa atomu virknes garumu no C<sub>5</sub> līdz C<sub>36</sub>, tomēr lielākā daļa produktu bija ar oglekļa virknes garumu, kas atbilst benzīna frakcijai. Pretstatā reakcijas temperatūras ietekmei K/Fe attiecības palielināšana proporciju starp benzīna, petrolejas un dīzeļdegvielas frakcijām praktiski neizmanīja (11. att.).



11. att. K/Fe attiecības ietekme uz benzīna, petrolejas un dīzeļdegvielas frakcijas ogļūdeņražu selektivitāti šķidrājā ogļūdeņražu fāzē.

Darba izstrādes gaitā tika izvērtēta K/Fe attiecības ietekme uz benzīna frakcijas ogļūdeņražu sastāvu. K/Fe attiecības palielināšana no 0 līdz 0,04 izraisīja būtiskas izmaiņas ogļūdeņražu sastāvā, savukārt turpmāka K/Fe attiecības palielināšana līdz 0,06 radīja tikai minimālu ietekmi (12. att.). Kālija promotora pievienošana samazināja katalizatora hidrogenēšanas aktivitāti. Rezultātā paraugos K-4 un K-6 katalizatoru klātbūtnē *n*-parafīnu saturs samazinājās vairāk nekā divas reizes, savukārt olefīnu saturs pieauga vairāk nekā divkārt, salīdzinot ar K-0. Tika novērots, ka kālija klātbūtnē kavēja 1-olefīnu izomerizāciju par olefīniem ar dubultsaiti pie otrā oglekļa vai tālāk virknē. Rezultātā katalizatoriem ar lielāku kālija saturu bija augstāka 1-olefīnu attiecība pret olefīniem ar dubultsaiti molekulas vidū. Kālijs sekmēja arī oglekļa virknes augšanu, tādējādi veicinot garākas oglekļa virknes spirtu veidošanos. To zemās šķīdības ūdenī dēļ šie spirti uzkrājās šķīdro ogļūdeņražu fāzē.

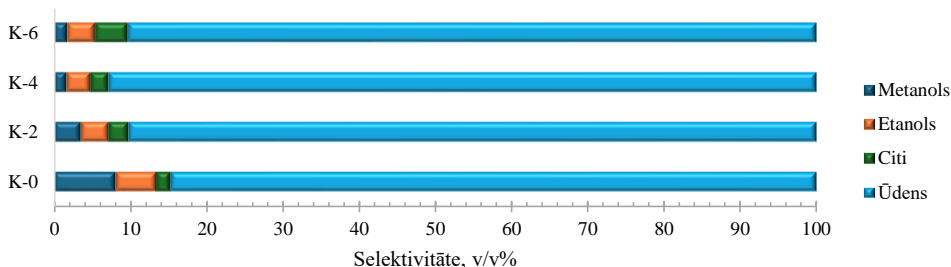
Iegūtās benzīna frakcijas salīdzinājums ar EN 228 prasībām benzīnam liecina par krietni paaugstinātu olefīnu saturu paraugos. Šis rezultāts norāda, ka kālijs kā promotors nav piemērots tiešai e-degvielu ražošanai.



12. att. K/Fe attiecības ietekme uz benzīna frakcijas ogļūdeņražu sastāvu.

Kālijs nepalielināja ūdenī šķīstošo skābekli saturošo savienojumu īpatsvaru attiecībā pret visiem FTS produktiem; ūdenī šķīstošo skābekli saturošo savienojumu daudzums/selektivitāte samazinājās līdz aptuveni 2,1 % pie K/Fe attiecības 0,06. Tomēr kālijs būtiski mainīja ūdens fāzes ķīmisko sastāvu, izmainot atsevišķu skābekli saturošo savienojumu sadalījumu un koncentrāciju.

Kālija pievienošana veicināja oglekļa virknes augšanu, tādējādi mainot ūdens fāzes skābekli saturošo savienojumu profilu – nepromotētā katalizatoram dominējošais produkts bija metanols, savukārt ar kāliju promotētajiem katalizatoriem par dominējošo produktu kļuva etanols. Citi ūdens fāzē konstatētie produkti bija acetons un C<sub>3</sub>–C<sub>7</sub> pirmējie spirti. Šo produktu proporcija, izņemot *n*-propanolu, palielinājās, pieaugot K/Fe attiecībai. Kopējā skābekli saturošo savienojumu selektivitāte uzrādīja parabolisku tendenci ar zemāko skābekli saturošo savienojumu saturu K-4 katalizatora klātbūtnē (13. att.). Šī tendence izskaidrojama ar diviem faktoriem: (1) kālijs nomāc katalizatora hidrogenēšanas aktivitāti, veicinot garākas oglekļa virknes un mazāk polāru produktu veidošanos; (2) kālijs pastiprina CO adsorbciju, tādējādi veicinot skābekli saturošu savienojumu veidošanos caur CO iespiešanās mehānismu.



13. att. K/Fe attiecības ietekme uz ūdens fāzes sastāvu.

Ekspimentālie rezultāti liecina, ka K/Fe attiecības palielināšana būtiski ietekmē katalizatoru selektivitāti, kavējot metāna veidošanos un veicinot olefīnu, garas oglekļa virknes ogļūdeņražu un skābekli saturošu savienojumu veidošanos. Vienlaikus palielināta K/Fe attiecība veicina nepiesātinātu produktu veidošanos, kas ierobežo ar kāliju promotētu katalizatoru tiešu lietojumu e-degvielu sintēzē augstā benzīna frakcijas olefīnu satura dēļ.

Sīkākš šajā nodaļā aprakstītā pētījuma izklāsts – oriģinālpublikācijā 2. pielikumā.

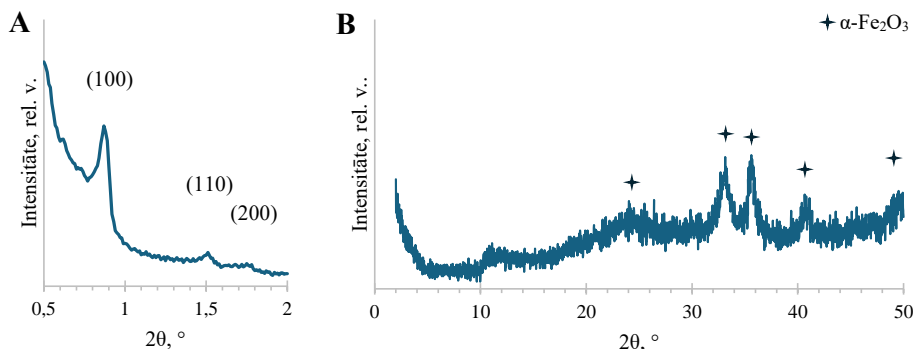
### 1.3. Uz SBA-15 uznesta dzelzs katalizatora FTS veikspēja

FTS procesā CO konversiju un produktu selektivitāti ietekmē gan promotori, gan katalizatora nesēji. Ieteicams izmantot inerti nesēju ar šauru poru izmēra sadalījumu un augstu termisko stabilitāti. Turklāt nesējam jābūt ar pietiekami liela diametra porām, lai tajās varētu izvietoties dzelzs oksīda kristāli, tādējādi novēršot to migrāciju uz ārējo virsmu katalizatora aktivācijas laikā [24]. SBA-15 ir piesaistījis uzmanību kā katalizatoru nesējs, piedāvājot ievērojamas priekšrocības, salīdzinot ar tradicionālo amorfo silīcija dioksīdu, pateicoties tā ļoti sakārtotajai sešstūrainajai periodiskajai struktūrai ar divdimensiju poru kanāliem un biežām silīcija dioksīda sienām. Šīs īpašības nodrošina augstu hidrotermisko stabilitāti, kas nepieciešama, lai izturētu FTS procesam raksturīgo augsto ūdens parciālo spiedienu. Salīdzinot ar iepriekš apskatītajiem nesējiem, SBA-15 poras ir mazākas (5–9 nm), bet tā virsmas laukums ir lielāks (parasti 500–1000 m<sup>2</sup>/g). Šīs īpašības veicina augstāku dzelzs aktīvās fāzes dispersiju [25].

Šajā promocijas darbā tika pētīta FTS produktu selektivitāte, izmantojot arī uz SBA-15 uznestu dzelzs katalizatoru. Lai gan iepriekšējās nodaļās aprakstītajai nesēja matricai ir tādās priekšrocības kā komerciāla pieejamība, zemas izmaksas un praktiska granulveida forma, to stipri ierobežo maksimālais iespējamais uznestā dzelzs daudzums (< 12 masas %). Šī iemesla dēļ SBA-15 tika pētīts kā alternatīvs nesējs ar lielu virsmas laukumu.

Fe/SBA-15 pulveris tika sagatavots, izmantojot tiešās sintēzes metodi, kas adaptēta no *Zhao et al.* aprakstītās vispārīgās SBA-15 sintēzes procedūras [26]. Šāda pieeja ļāva vairāk nekā divkārt palielināt dzelzs saturu (28 masas %), neizjaucot sakārtoto mezoporaino struktūru un neizraisot poru nosprostošanos. Iegūtā katalizatora īpatnējais virsmas laukums bija 572 m<sup>2</sup>/g liels, un tā vidējais poru diametrs bija 7 nm. Maza leņķa XRD difraktogrammās bija redzami

difrakcijas signāli, kas attiecināmi uz (100), (110) un (200) plaknēm, tādējādi apstiprinot divdimensionālo heksagonālo SBA-15 mezoporu struktūru, savukārt plaša leņķa XRD liecināja par to, ka dzelzs katalizatorā galvenokārt bija  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> veidā (14. att.).



14. att. Fe/SBA-15 katalizatora maza leņķa (A) un plaša leņķa (B) XRD ainas.

Lai gan palielināts dzelzs saturs katalizatorā parasti palielina aktīvo centru skaitu, tas ne vienmēr korelē ar uzlabotu FTS veiktspēju. Literatūras dati liecina, ka dzelzs saturs primāri ietekmē CO konversiju un CO<sub>2</sub> selektivitāti, savukārt tā ietekme uz ogļūdeņražu selektivitāti ir salīdzinoši neliela. Ogļūdeņražu selektivitāti daudz lielākā mērā ietekmē izvēlētais katalizatora nesējs [24], [27].

Rezultāti, kas apkopoti 2. tabulā, liecina, ka augstā CO konversija un CO<sub>2</sub> selektivitāte, kas novērojama Fe/SBA-15 gadījumā, var tikt skaidrota ar palielināto dzelzs saturu katalizatorā. Katalītiskie testi apliecināja, ka poru raksturlielumiem ir būtiska nozīme uz silīcija dioksīda uznestu katalizatoru izmantošanai FTS reakcijā. Tomēr tajā pat laikā šie raksturlielumi neuzlabo mērķa produktu selektivitāti. C<sub>5+</sub> ogļūdeņražu iznākums bija aptuveni uz pusi mazāks, nekā izmantojot 1.1. nodaļā analizēto uz SiO<sub>2</sub> uznestu katalizatoru. Fe/SBA-15 demonstrēja uzlabotu katalītisko aktivitāti un veicināja gāzveida ogļūdeņražu rašanos, kas liecina par šī katalizatora piemērotību efektīvai īsas virknes ogļūdeņražu ražošanai.

2. tabula

Fe/SiO<sub>2</sub> un Fe/SBA-15 katalītiskās veiktspējas salīdzinājums 280 °C un 20 bar

Katalizators	CO konversija, %	Selektivitāte, %			
		CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub>	C <sub>5+</sub>
Fe/SiO <sub>2</sub>	34	8	11	12	69
Fe/SBA-15	54	19	17	30	34

Šķidro ogļūdeņražu fāzi veidoja produkti, kuru oglekļa virknes garums bija no C<sub>5</sub> līdz C<sub>36</sub>. No tiem vairāk nekā 80 % bija ar oglekļa virknes garumu, kas atbilst benzīna frakcijai (3. tab.). Mazās SBA-15 mezoporas darbojas kā fiziski filtri ogļūdeņražu virkņu augšanai, ierobežojot garas virknes ogļūdeņražu difūziju uz ārpusi. Šis palielinātais uzturēšanās laiks porās var

veicināt hidrokrekinga kā sekundāras reakcijas norisi, tādējādi veicinot īsākas oglekļa virknes produktu veidošanos [28].

3. tabula

Fe/SiO<sub>2</sub> un Fe/SBA-15 katalizatoru šķidro ogļūdeņražu fāzes selektivitātes salīdzinājums

	Fe/SiO <sub>2</sub>	Fe/SBA-15
Benzīna frakcijas (C <sub>5</sub> –C <sub>11</sub> ) selektivitāte, %	72	82
Petrolejas frakcijas (C <sub>10</sub> –C <sub>14</sub> ) selektivitāte, %	40	30
Dīzeļdegvielas frakcijas (C <sub>12</sub> –C <sub>20</sub> ) selektivitāte, %	28	17
Benzīna frakcijas ogļūdeņražu sastāvs		
<i>n</i> -parafīnu selektivitāte, %	52	48
1-olefīnu selektivitāte, %	20	8
2-olefīnu selektivitāte, %	15	18
<i>n</i> -spirtu selektivitāte, %	2	1
Citu olefīnu un sazarotu ogļūdeņražu selektivitāte, %	11	26

Fe/SBA-15 klātbūtnē iegūtās benzīna frakcijas *n*-parafīnu saturs bija tuvs tam, kāds tika iegūts ar iepriekš aprakstīto uz mezoporaina SiO<sub>2</sub> uznesto dzelzs katalizatoru. Savukārt 1-olefīnu īpatsvars samazinājās, bet sazaroto ogļūdeņražu un olefīnu, kam dubultsaite atrodas pie otrā oglekļa atoma vai tālāk virknē, īpatsvars palielinājās. FTS reakcijas apstākļos 1-olefīni ir reaģētspējīgi. To atkārtota adsorbcija virknes augšanas aktīvajos centros var radīt papildu/citus primāros produktus, savukārt adsorbcija citos centros un sekojošās sekundārās reakcijas var veicināt sazarotu ogļūdeņražu veidošanos izmantojot alkilidēna mehānismu [29], [30] vai izraisīt izomerizāciju, notiekot dubultsaites pārbīdei [31]. Šie rezultāti norāda, ka Fe/SBA-15, visticamāk, mazā poru izmēra dēļ veicina sekundārās reakcijas.

Fe/SBA-15 izmantošana samazināja skābekli saturošo savienojumu saturu ūdens fāzē, salīdzinot ar Fe/SiO<sub>2</sub>. Galvenie identificētie skābekli saturošie savienojumi bija metanols (3,8 tilpuma %) un etanols (4,4 tilpuma %). Bez C<sub>3</sub>–C<sub>7</sub> *n*-spirtiem un acetona tika konstatēta arī etiķskābe. Etiķskābes veidošanos iespējams skaidrot ar vairākiem mehānismiem. Uzlabotas virsmas īpašības var mainīt reakcijas ceļu sadalījumu starp hidrogenēšanu, CO iespiešanos un ogļūdeņražu veidošanos. Turklāt SBA-15 satur daudz silanola grupu (≡Si-OH), kas var ietekmēt šo reakcijas ceļu dinamiku un paaugstināt skābekli saturošo savienojumu, tostarp etiķskābes, selektivitāti.

Apkopojot rezultātus, secināms, ka SBA-15, pateicoties lielajam virsmas laukumam un sakārtotajai mezoporainajai struktūrai, kā katalizatora nesējs paaugstina CO konversiju. Tomēr tā mazās poras veicina sekundāras reakcijas un ierobežo garas virknes ogļūdeņražu veidošanos, un tā rezultātā, salīdzinot ar uz SiO<sub>2</sub> uznesto katalizatoru, veidojās vairāk gāzveida produktu un ir zemāks C<sub>5+</sub> produktu īpatsvars. Tas padara uz SBA-15 uznesto katalizatoru piemērotāku īsas virknes ogļūdeņražu, nevis šķidrās degvielas sintēzei.

Sīkāks šajā nodaļā aprakstītā pētījuma izklāsts – oriģinālpublicācijā 3. pielikumā.

## 2. CO<sub>2</sub> hidrogenēšana

### 2.1. Ar kāliju promotēti uz silīcija dioksīda uznesti katalizatori spirtu sintēzei

Spirtu sintēze aizvien ir nozīmīgs pētniecības virziens CO<sub>2</sub> hidrogenēšanā. Īsas oglekļa virknes spirti, kā metanols un etanols, ieņem nozīmīgu vietu ilgtspējīgās enerģētikas sistēmā – tie kalpo gan kā efektīvas degvielas, gan nozīmīgi ķīmiskie starpprodukti. Kā benzīna piedevas šie spirti uzlabo degšanas procesa efektivitāti un samazina emisijas. Papildus tiešajam lietojumam šie spirti ir svarīgs izejmateriāls spirts-par-X (*alcohol-to-X*) pārveides procesos, kuros dehidratācijas un oligomerizācijas reakciju rezultātā tie tiek pārveidoti par aviācijas degvielai un dīzeļdegvielai piemērotiem ogļūdeņražiem. Tādējādi tiek nodrošināta pāreja no mazmolekulāriem skābekli saturošiem savienojumiem uz enerģētiski blīviem ogļūdeņražiem [32].

Rūpnieciski metanolu galvenokārt ražo no fosilas izcelsmes sintēzes gāzes, izmantojot Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizatorus. Reakcija notiek paaugstinātā spiedienā (50–100 bar) un temperatūrā (200–300 °C) [33]. Dažādi metālu un metālu oksīdu katalizatori tiek pētīti CO<sub>2</sub> pārveidei par metanolu. Visplašāk pētītas ir varu saturošas katalītiskās sistēmas, tām seko indija oksīda katalizatori un pallādija katalizatori [34]. CO<sub>2</sub> katalītiska pārveide par augstākiem spirtiem savukārt ir mazāk attīstīta. Pēdējā laikā dzelzs katalizatori tiek minēti kā daudzsološs risinājums metanola un augstāku spirtu sintēzei no CO<sub>2</sub> [35]–[37]. Pētījumos norādīts, ka sārnu promotora sinerģiskā iedarbība dzelzs katalizatoros veicina spirtu veidošanos [37], [38].

Šajā promocijas darbā, izmantojot ar kāliju promotētus uz silīcija dioksīda uznestus dzelzs katalizatorus, tika pētīta CO<sub>2</sub> hidrogenēšana par spirtiem. Katalizatori tika pagatavoti, ar Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> un KNO<sub>3</sub> ūdens šķīdumiem impregnējot komerciālus silīcija dioksīda katalizatoru nesējus (SiO<sub>2</sub> granulas un SBA-15 pulveri). Iegūtie katalizatori tika žāvēti un izkarsēti gaisā. Uz SiO<sub>2</sub> uznestajiem katalizatoriem dzelzs saturs bija 10 %, savukārt uz SBA-15 uznestajam katalizatoram – 20 %. K/Fe attiecība uz SiO<sub>2</sub> uznestajiem katalizatoriem bija 0/100, 2/100 un 5/100, bet uz SBA-15 uznestajam katalizatoram – 5/100. Katalizatori tika attiecīgi apzīmēti kā Fe/SiO<sub>2</sub>, 2K/Fe/SiO<sub>2</sub>, 5K/Fe/SiO<sub>2</sub> un 5K/Fe/SBA-15.

Visos katalizatoros dzelzs galvenokārt bija α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> veidā, un kālija pievienošana neietekmēja hematīta kristālisko fāzi. Kālija savienojumus nebija iespējams detektēt ar XRD to zemās koncentrācijas un augstās dispersijas dēļ. Katalizatoru teksturālās īpašības apkopotas 4. tabulā.

4. tabula

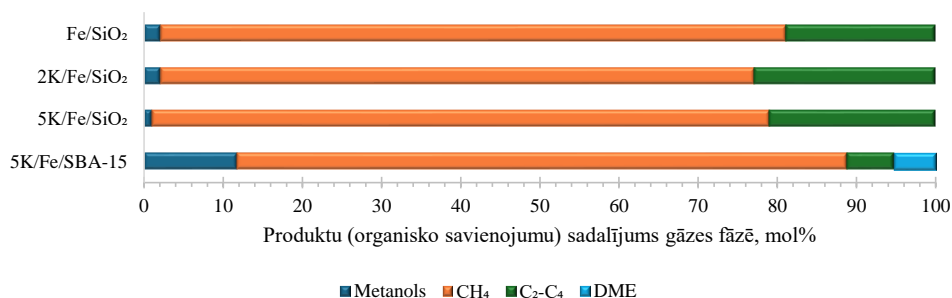
Katalizatoru teksturālie raksturlielumi

Katalizators	BET virsmas laukums, m <sup>2</sup> /g	Kopējais poru tilpums, cm <sup>3</sup> /g	Vidējais poru diametrs, nm
Fe/SiO <sub>2</sub>	207	0,79	15,3
2K/Fe/SiO <sub>2</sub>	201	0,78	15,5
5K/Fe/SiO <sub>2</sub>	195	0,76	15,6
5K/Fe/SBA-15	318	0,77	7,9

Palielinoties kālija saturam, uz SiO<sub>2</sub> uznesto katalizatoru virsmas laukums un poru tilpums samazinājās, savukārt vidējais poru diametrs nedaudz palielinājās. Šie rezultāti liecina, ka kālijs, iespējams, nosprosto mazākās poras. Uz SBA-15 uznestajam katalizatoram bija vislielākais virsmas laukums un vismazākais vidējais poru diametrs.

Vidējā CO<sub>2</sub> konversija uz SiO<sub>2</sub> uznestajiem katalizatoriem bija aptuveni 10 %, savukārt uz SBA-15 uznestā katalizatora vidējā CO<sub>2</sub> konversija bija tikai 1 %. Iepriekš publicētos pētījumos ziņots, ka uz silīcija dioksīda uznestos dzelzs katalizatoros dzelzs dispersiju un daļiņu izmēru ietekmē nesēja poru izmērs. Nesēji ar mazāku poru izmēru, piemēram, SBA-15, var veicināt grūti reducējamu dzelzs silikātu veidošanos [39]. Turklāt mazākas dzelzs savienojumu daļiņas parasti ir grūtāk reducējamas un karbonizējamas. Šie faktori, visticamāk, ir iemesls 5K/Fe/SBA-15 sliktajai katalītiskajai veiktspējai.

Produktu sadalījums, gāzes fāzē neiekļaujot CO selektivitāti, redzams 15. attēlā. Visiem katalizatoriem CH<sub>4</sub> bija dominējošais organiskais savienojums, kas tika konstatēts gāzes fāzē. Vienīgais identificētais spirts bija metanols, savukārt DME tika identificēts, tikai izmantojot 5K/Fe/SBA-15 katalizatoru. DME veidojas metanola dehidratācijas reakcijā, un šai reakcijai parasti nepieciešams katalizators ar skābām aktīvajām vietām [40]. Tikai no silīcija dioksīda sastāvošu SBA-15 materiālu virsma satur vienīgi silanola grupas, kam raksturīgas vāju skābju īpašības un kas ir katalītiski neaktīvas [41]. Virsmas skābes īpašības iespējams palielināt, dopējot SBA-15 ar dažādiem metāliem, tostarp dzelzi. Ir ziņots, ka dzelzs pievienošana palielina SBA-15 virsmas skābumu, veidojot Luisa skābei atbilstošus centrus [42]. 5K/Fe/SBA-15 katalizatora lielā virsmas laukuma un uznestā dzelzs daudzuma kombinācija, visticamāk, radīja pietiekamu virsmas skābumu, lai katalizētu DME veidošanos.



15. att. Organisko savienojumu sadalījums gāzes fāzē.

No testētajiem katalizatoriem 5K/Fe/SBA-15 uzrādīja visaugstāko metanola selektivitāti. Aprēķinātais metanola iznākums šim katalizatoram bija 3 mg/h·g<sub>cat</sub>. Savukārt uz SiO<sub>2</sub> uznestajiem katalizatoriem metanola iznākums pieauga no 1,3 mg/h·g<sub>cat</sub> Fe/SiO<sub>2</sub> līdz 2,7 mg/h·g<sub>cat</sub>, izmantojot 2K/Fe/SiO<sub>2</sub>, bet pēc tam būtiski samazinājās līdz 0,3 mg/h·g<sub>cat</sub> 5K/Fe/SiO<sub>2</sub> katalizatora klātbūtnē.

Iegūtie metanola iznākumi šo katalizatoru klātbūtnē ir vairāk nekā 50 reizi zemāki par literatūrā aprakstītajiem iznākumiem, kas iegūti, izmantojot vara vai indija oksīda katalizatorus

[43]–[45]. Rezultāti liecina, ka pētītajos apstākļos ar kāliju promotētiem uz silīcija dioksīda uznesiem dzelzs katalizatoriem ir ierobežota CO<sub>2</sub> hidrogenēšanas aktivitāte.

Plašāka informācija par šajā nodaļā aprakstītajiem pētījumiem – oriģinālpublikācijā 4. pielikumā un konferences rakstā 5. pielikumā.

## **2.2. Sintēzes metodes ietekme uz NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> struktūru un katalītisko veiktspēju e-CH<sub>4</sub> iegūšanā**

E-metāns, kas sintezēts no CO<sub>2</sub>, izmantojot enerģija-par-gāzi (*Power-to-Gas*) tehnoloģiju, tiek uzskatīts par daudzsoļu nākotnes energoresursu, īpaši klimata pārmaiņu mazināšanas un ilgtspējīgas enerģētikas kontekstā. Atšķirībā no biometāna, kura ražošanu ierobežo lauksaimniecības vai bioloģisko atkritumu pieejamība, e-metāns nav atkarīgs no zemes izmantošanas un nekonkurē ar pārtikas ražošanu.

Augsta CH<sub>4</sub> selektivitāte un CO<sub>2</sub> konversija, izmantojot niķeļa katalizatorus, Sabatjē reakcijā parasti tiek sasniegta temperatūras diapazonā no 350 °C līdz 500 °C. Temperatūrā virs 400 °C pieaug nevēlamu blakusreakciju īpatsvars, tiek novērota oglekļa nogulsnešanās uz katalizatora virsmas un niķeļa daļiņu saķepšana. Savukārt zemākā temperatūrā procesa efektivitāti ierobežo nepieciešamība pēc ļoti aktīviem katalizatoriem [46].

Bimetāliski katalizatori, salīdzinot ar tradicionālajiem katalizatoriem, var nodrošināt būtiskas priekšrocības, galvenokārt pateicoties unikālajai sinerģiskajai mijiedarbībai starp to komponentiem. Šīs mijiedarbības, uzlabotās dispersijas un efektīvākas aktīvo centru izmantošanas rezultātā daudzkomponentu katalizatori bieži demonstrē augstāku katalītisko aktivitāti. Neseni pētījumi CO<sub>2</sub>-FTS jomā apliecina šo sinerģiju priekšrocības, parādot, ka tās var būtiski samazināt aktivācijas barjeras un uzlabot kopējo procesa efektivitāti [47], [48].

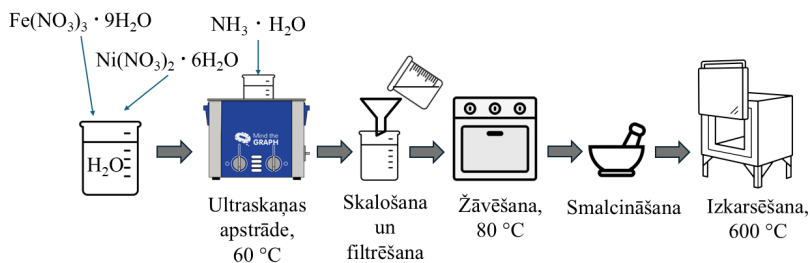
Niķeļa ferīts (NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) ir špineļa tipa oksīda materiāls, kas piesaistījis uzmanību kā perspektīvs materiāls katalizē, pateicoties savām unikālajām strukturālajām īpašībām, termiskajai stabilitātei un sastāva regulēšanas iespējām. NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> špineļa kristālrežģī vienlaikus esošie niķeļa un dzelzs joni piešķir materiālam izteiktas oksidēšanās-reducēšanās īpašības, padarot to par daudzsoļu materiālu dažādu ķīmisko reakciju, tostarp CO<sub>2</sub> konversijas procesu, katalizēšanai. Atšķirībā no vienkāršiem metālu oksīdu maisījumiem špineļa tipa struktūras parasti nodrošina šaurāku daļiņu izmēru sadalījumu, precīzāku stehiometriskā sastāva kontroli un līdz ar to lielāku katalītiski aktīvās virsmas laukumu [49].

Bimetālisko oksīdu katalizatoru veiktspēju ietekmē vairāki faktori, tostarp sintēzes process, kas nosaka špineļa oksīdu struktūru, morfoloģiju un vispārējās īpašības [50], [51]. Fāzes ziņā tīra, homogēna un ar kontrolētu daļiņu izmēru špineļa NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sintēze joprojām ir būtisks izaicinājums. Sintēzes apstākļu variācijas bieži noved pie sekundāro fāžu vai piemaisījumu veidošanās, kas maina kristālisko struktūru un līdz ar to ietekmē katalītiskos ceļus un kopējo efektivitāti. Neraugoties uz dažādu sintēzes metožu izpēti, universāla un reproducējama metode augstas tīrības, monodispersu špineļa ferītu daļiņu iegūšanai līdz šim nav izstrādāta [52].

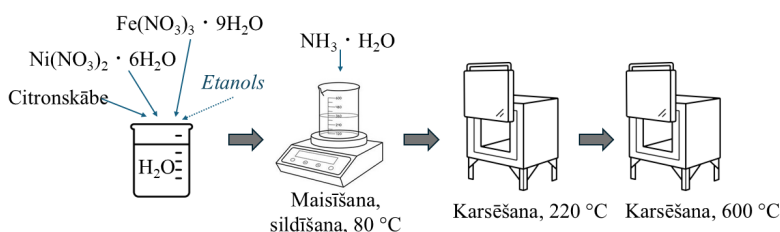
Šajā promocijas darbā tika pētīta NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sintēzes metodes ietekme uz katalizatora raksturlielumiem un CO<sub>2</sub>-FTS veiktspēju. NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanodaļiņas tika sintezētas, izmantojot trīs dažādas metodes – sonoķīmisko, sola-gela pašsadegšanas un reducētāja asistētu izgulsnēšanu (16. att.). Četri paraugi tika sintezēti, izmantojot sonoķīmisko metodi. Iegūtās nanodaļiņas tika

apzīmētas kā  $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-sono-X}$ , kur X apzīmē reakcijas pH līmeni ( $X = 8, X = 9, X = 10, X = 11$ ). Divi paraugi tika sintezēti pēc sola-gela pašsadegšanas metodes, kā degvielu izmantojot citronskābi ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-Citric}$ ) vai citronskābi un etanolu ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-C-E}$ ). Savukārt paraugs -Prec tika sintezēts, izmantojot reducētāja asistētas izgulsēšanas metodi.

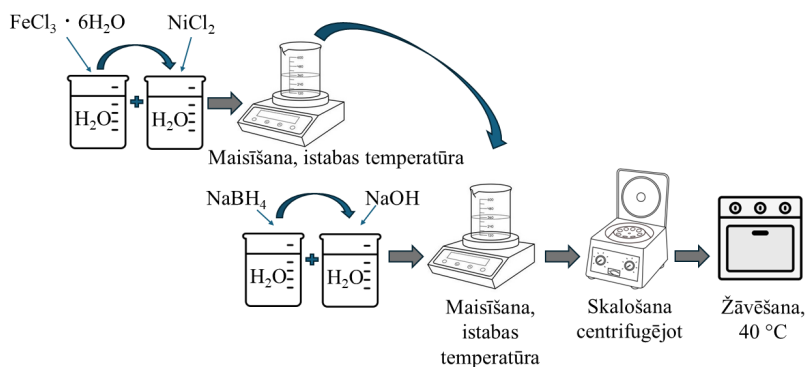
### Sonoķīmiskā sintēze



### Sola-gela pašsadegšanas sintēze



### Reducētāja asistēta izgulsēšana



16. att. Shematisks sonoķīmiskās, sola-gela pašsadegšanas un reducētāja asistētas izgulsēšanas sintēzes metožu attēlojums.

Dati par sintezēto  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  nanodaļiņu fāžu sastāvu un kristālitu izmēriem apkopoti 5. tabulā. Paaugstināts pH līmenis samazināja  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  fāzes veidošanās efektivitāti un palielināja  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  piemaisījumu klātbūtni paraugos. Turklāt, palielinoties pH līmenim,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$

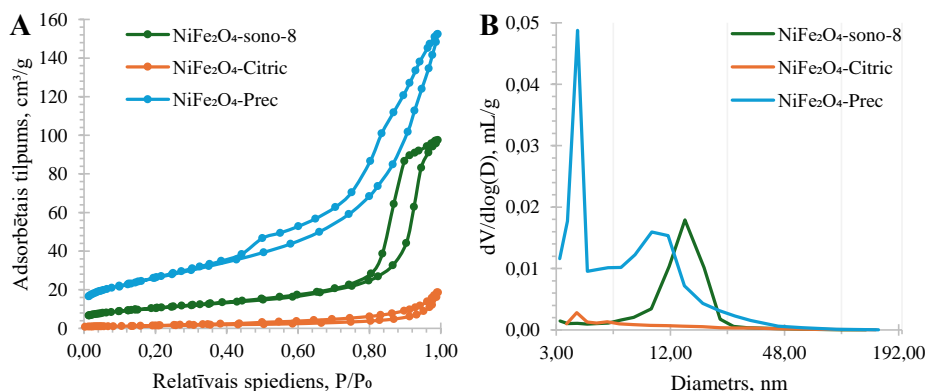
kristalītu izmērs samazinājās, kas liecina par paātrinātu nukleāciju. Rezultāti rāda, ka optimālais sonokīmiskās sintēzes pH līmenis ir 8, nodrošinot augstu  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  saturu (98 masas %) un mazu katalizatora daļiņu izmēru (~ 26 nm). Ar sola-gela pašsadegšanas metodi tika iegūti paraugi ar samazinātu  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  saturu un paaugstinātu sekundāro fāžu ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  un  $\text{NiO}$ ) piemaisījumu daudzumu. Izmantojot citronskābi kā vienīgo degvielu, tika iegūts paraugs ar augstāku  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  fāzes tīrību (76 masas %), salīdzinot ar metodi, kurā kā degviela tika izmantota gan citronskābe, gan etanols. Paraugam  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ -Citric tika novērots lielākais  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  kristalītu izmērs (~73 nm), salīdzinot visus analizējamus paraugus. Reducētāja asistēta izgulsnēšana ļāva iegūt fāzes ziņā tīru  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  ar mazu daļiņu izmēru.

5. tabula

Paraugu fāžu sastāvs un kristalītu izmēri

Paraugš	Kristāliskā fāze, masas %	$\text{NiFe}_2\text{O}_4$ kristalītu izmērs, nm	$\text{Fe}_2\text{O}_3$ kristalītu izmērs, nm	$\text{NiO}$ kristalītu izmērs, nm
$\text{NiFe}_2\text{O}_4$ -sono-8	$\text{NiFe}_2\text{O}_4:\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 98:2	$25,6 \pm 0,4$	$76 \pm 21$	–
$\text{NiFe}_2\text{O}_4$ -sono-9	$\text{NiFe}_2\text{O}_4:\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 94:6	$20,5 \pm 0,3$	$70 \pm 6$	–
$\text{NiFe}_2\text{O}_4$ -sono-10	$\text{NiFe}_2\text{O}_4:\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 60:40	$15,6 \pm 0,3$	$80 \pm 1$	–
$\text{NiFe}_2\text{O}_4$ -sono-11	$\text{NiFe}_2\text{O}_4:\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 37:63	$13,9 \pm 0,5$	$44,7 \pm 0,6$	–
$\text{NiFe}_2\text{O}_4$ -C-E	$\text{NiFe}_2\text{O}_4:\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{NiO}$ , 33:48:19	$42,4 \pm 1,6$	$85,9 \pm 5,2$	$42,4 \pm 3,9$
$\text{NiFe}_2\text{O}_4$ -Citric	$\text{NiFe}_2\text{O}_4:\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{NiO}$ , 76:18:6	$73,3 \pm 1,1$	$143 \pm 16$	$50,9 \pm 5,6$
$\text{NiFe}_2\text{O}_4$ -Prec	$\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , 100	$12,0 \pm 0,3$	–	–

No katras attiecīgās sintēzes metodes viens augstākās tīrības  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  paraugs ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ -sono-8,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ -Citric,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ -Prec) tika papildus raksturots, izmantojot  $\text{N}_2$  adsorbcijas-desorbcijas analīzi un SEM. Visi analizētie paraugi uzrādīja mezoporainiem materiāliem raksturīgas IUPAC IV tipa izoterma ar histerēzes cilpu (17. att.).



17. att. Augstākās tīrības pakāpes  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  paraugu  $\text{N}_2$  adsorbcijas-desorbcijas izoterma (A) un BJH poru izmēra sadalījuma līknes (B).

Starp visiem testētajiem paraugiem NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Prec bija vislielākais BET īpatnējās virsmas laukums, bet NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-sono-8 bija visšaurākais poru izmēru sadalījums, par ko liecina minimālā atšķirība starp vidējo un mediāno poru diametru. NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Citric turpretim bija vismazākais virsmas laukums un visplašākais poru izmēru sadalījums, kas liecina par būtisku strukturālo heterogenitāti (6. tab.).

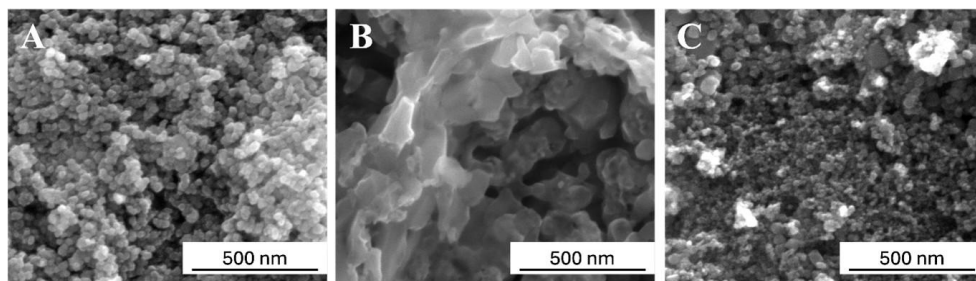
6. tabula

Paraugu teksturālie raksturojumi

Paraugs	BET virsmas laukums, m <sup>2</sup> /g	Kopējais poru tilpums, cm <sup>3</sup> /g	Vidējais poru diametrs, nm	Mediānais poru diametrs, nm
NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -sono-8	36,82	0,151	16,39	14,34
NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -Citric	5,20	0,029	22,15	3,85
NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -Prec	93,77	0,236	10,06	3,88

<sup>a</sup>Noteikts, izmantojot BJH desorbcijas metodi.

SEM attēli atklāja, ka NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-sono-8 un NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Prec veido sfērisku daļiņu agregāti, savukārt NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Citric gadījumā bija redzamas daļiņas, kas salīpušas kopā aglomerātu saķepšanas (*sintering*) rezultātā (18. att.).

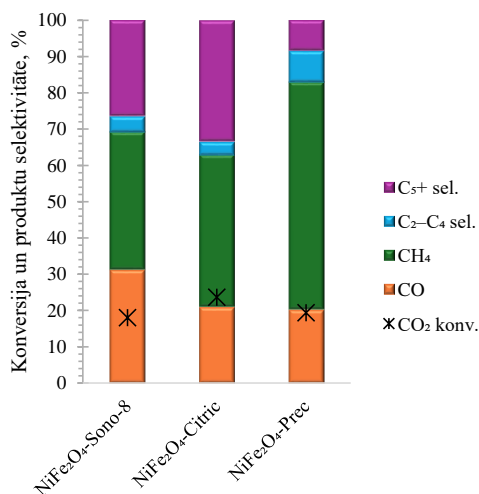


18. att. NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-sono-8 (A), NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Citric (B) un NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Prec (C) SEM attēli.

CO<sub>2</sub>-FTS testi tika veikti, kā katalizatorus izmantojot NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-sono-8, NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Citric un NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Prec. Šo paraugu FTS veikspēja 280 °C temperatūrā un 20 bar spiedienā ir apkopota 19. attēlā. Par spīti izteiktajai nehomogenitātei un mazajam virsmas laukumam NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Citric uzrādīja augstāko CO<sub>2</sub> konversiju (23,7 %). Visdrīzāk, tas bija pateicoties atšķirīgajam fāžu sastāvam un lielajiem kristālu izmēriem, kas atvieglo gan reducēšanu, gan karbonizāciju.

Katalizatoru augstās hidrogenēšanas aktivitātes dēļ galvenais ogļūdeņražu produkts visos gadījumos bija CH<sub>4</sub>. Šķidrā ogļūdeņražu fāze neveidojās pietiekamā daudzumā, lai to varētu atgūt. Turklāt daļa C<sub>5+</sub> produktu palika gāzveida stāvoklī un tika aizvadīta kopā ar gāzu plūsmu. Starp testētajiem paraugiem NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Prec uzrādīja visaugstāko hidrogenēšanas aktivitāti; tā klātbūtne deva vismazāko C<sub>5+</sub> ogļūdeņražu proporciju. NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-sono-8 savukārt veicināja augstāko CO iznākumu. Tā kā NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-sono-8 un NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Prec katalizatori ir gandrīz identiski fāžu tīrības ziņā (5. tab.), atšķirības šo divu katalizatoru darbībā var skaidrot ar daļiņu izmēra ietekmi. Rezultāti liecina, ka mazāks daļiņu izmērs veicina CH<sub>4</sub> veidošanos, savukārt lielākas daļiņas veicina CO un C<sub>5+</sub> proporcijas palielināšanos. Tas ir tāpēc, ka katalizatori ar lielāku

daļiņu izmēru ir vieglāk karbonizējami, bet mazākām daļiņām ir mazāka tieksme karbonizēties, veidojot  $\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$ . Līdz ar to mazākas daļiņas varētu saglabāt lielāku to fāžu īpatsvaru, kas veicina hidrogenēšanu, nevis virknes augšanu [39], [53].



19. att. NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> katalizatoru katalītiskā veiktspēja CO<sub>2</sub> hidrogenēšanā.

Visiem analizētajiem katalizatoriem skābekli saturošo savienojumu daudzums ūdens fāzē bija mazāks par 1 tilpuma %. Līdz ar to skābekli saturošo savienojumu izgūšana no ūdens fāzes nav pamatota, un ūdens fāze ir jāuztver kā notekūdeņi. NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Prec ūdens fāze bija vistīrākā; salīdzinot ar citiem katalizatoriem, šis katalizators uzrādīja viszemāko spirtu selektivitāti un līdz ar to bija selektīvāks pret ogļūdeņražu veidošanos. Savukārt NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-sono-8 ūdens fāze saturēja vislielāko spirtu un vismazāko skābju daudzumu.

Novērotais metāna selektivitātes pieaugums apvienojumā ar zemo C<sub>5</sub>+ produktu iznākumu un samazināto skābekli saturošo savienojumu veidošanos liecina, ka NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Prec piemīt visaugstākā hidrogenēšanas aktivitāte starp analizētajiem katalizatoriem. Šīs īpašības apliecina tā lietošanas potenciālu e-metāna sintēzē.

Detalizētāks šajā nodaļā aprakstītā pētījuma izklāsts – manuskriptā 6. pielikumā.

### 2.3. Priekšapstrādes metodes un reakcijas temperatūras ietekme uz ar kobaltu promotēta Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> veiktspēju CO<sub>2</sub>-FTS

E-degviela, kas tiek sintezēta no CO<sub>2</sub>, izmantojot enerģija-par-šķidrums (*Power-to-Liquid*) pārstrādes tehnoloģiju, tiek uzskatīta par vienu no daudzsološākajiem risinājumiem pārejā uz ekonomiku bez fosilajiem energoresursiem. Gan e-degvielas, gan hidrogenēta augu eļļa (*HVO*) ir praktiski izmantojamas alternatīvas, jo abas var integrēt esošajā degvielas piegādes infrastruktūrā un lietot iekšdedzes dzinējos bez būtiskām tehniskām modifikācijām. E-degvielām, kuru sintēzes process apvieno atjaunojamo elektroenerģiju ar uztvertā CO<sub>2</sub> pārveidi šķidrā degvielā, ir lielāks ilgtermiņa dekarbonizācijas potenciāls. E-degvielu ražošanu atšķirībā no *HVO* neierobežo biomasas pieejamība vai zemes izmantošanas ierobežojumi.

Turklāt tās ļauj efektīvi izmantot un uzkrāt pārpalikušo atjaunojamo elektroenerģiju, tādējādi sekmējot elastīgas un klimatneitrālas enerģosistēmas attīstību [54].

Lai uzlabotu katalītisko veiktspēju un palielinātu  $C_{2+}$  ogļūdeņražu selektivitāti, dzelzi saturošiem  $CO_2$ -FTS katalizatoriem parasti pievieno promotorus. Vairākos pētījumos norādīts, ka neliels kobalta daudzums var būtiski palielināt  $C_{5+}$  ogļūdeņražu selektivitāti, vienlaikus samazinot CO veidošanos [55], [56]. Pētījumi arī liecina, ka kobalta iekļaušana katalizatora sastāvā veicina arī augstāku  $CO_2$  konversiju, kā arī sekmē dzelzs oksīdu reducēšanos [57].

Lai gan promotoru ietekme uz dzelzs katalizatoriem  $CO_2$  hidrogenēšanai ir plaši pētīta [58], trūkst sistemātisku pētījumu par to, kā sintēzes ceļi un priekšapstrādes stratēģijas ietekmē katalizatoru veiktspēju. Katalizatora sintēze priekšapstrādei un aktivēšanas procedūrām ir svarīga loma aktīvās fāzes sastāva, daļiņu izmēra un kristāliskās struktūras noteikšanā. Pirms  $CO_2$ -FTS procesa dzelzs katalizatori parasti tiek aktivēti ar  $H_2$ , CO vai sintēzes gāzi [59], [60], savukārt kobalta katalizatori parasti tiek aktivēti  $H_2$  atmosfērā [61]. Katalizatora fāžu sastāvs pirms reducēšanas būtiski ietekmē pēc tam izveidojušos aktīvo fāžu raksturu, jo dažādām prekursoru fāzēm raksturīga atšķirīga reducējamība, transformācijas ceļi un termodinamiskā stabilitāte.

Izkarsēšanas atmosfēra ir kritisks parametrs, kas ietekmē metāla dispersiju, katalizatora oksidācijas pakāpi un reducējamību. Šie faktori nosaka aktīvo daļiņu sadalījumu un reakcijas ceļus [62]. Neraugoties uz tās nozīmību, izkarsēšanas atmosfēras loma  $CO_2$ -FTS dzelzs katalizatoru kontekstā ir maz pētīta.

Dzelzs katalizatoru katalītisko veiktspēju būtiski ietekmē ne tikai promotoru un nesēju klātbūtne, bet arī dinamiskās fāžu transformācijas reakcijas apstākļos.  $CO_2$ -FTS procesā ogļūdeņražu sintēze sākas ar  $CO_2$  reducēšanu līdz CO endotermiskajā *RWGS* reakcijā (1.3. vienādojums), kam seko ogļūdeņražu virkņu augšana eksotermiskajā FTS procesā (1.1. vienādojums). Dzelzs katalizatori ir aktīvi abās reakcijās –  $Fe_3O_4$  ir aktīvā fāze *RWGS* procesam, savukārt dzelzs karbīdi – FTS procesam. Reakcijas temperatūra nosaka dzelzs oksīdu reducēšanās un karbonizēšanās intensitāti – augstākā temperatūrā tiek veicināta metāliskas dzelzs un dzelzs karbīdu veidošanās, bet zemāka temperatūra stabilizē oksīdu fāzes [63]. No otras puses, temperatūra ietekmē *RWGS* un FTS reakciju ātrumu un tādējādi arī  $CO_2$ ,  $H_2$ , CO un  $H_2O$  parciālos spiedienus. Paaugstināts CO parciālais spiediens sekmē dzelzs karbīdu veidošanos, savukārt augsts  $CO_2$  un  $H_2O$  parciālais spiediens kavē reducēšanos un veicina atkārtotu oksidēšanos. Lielāks  $H_2$  parciālais spiediens savukārt paātrina oksīdu reducēšanos un karbīdu veidošanos [64].

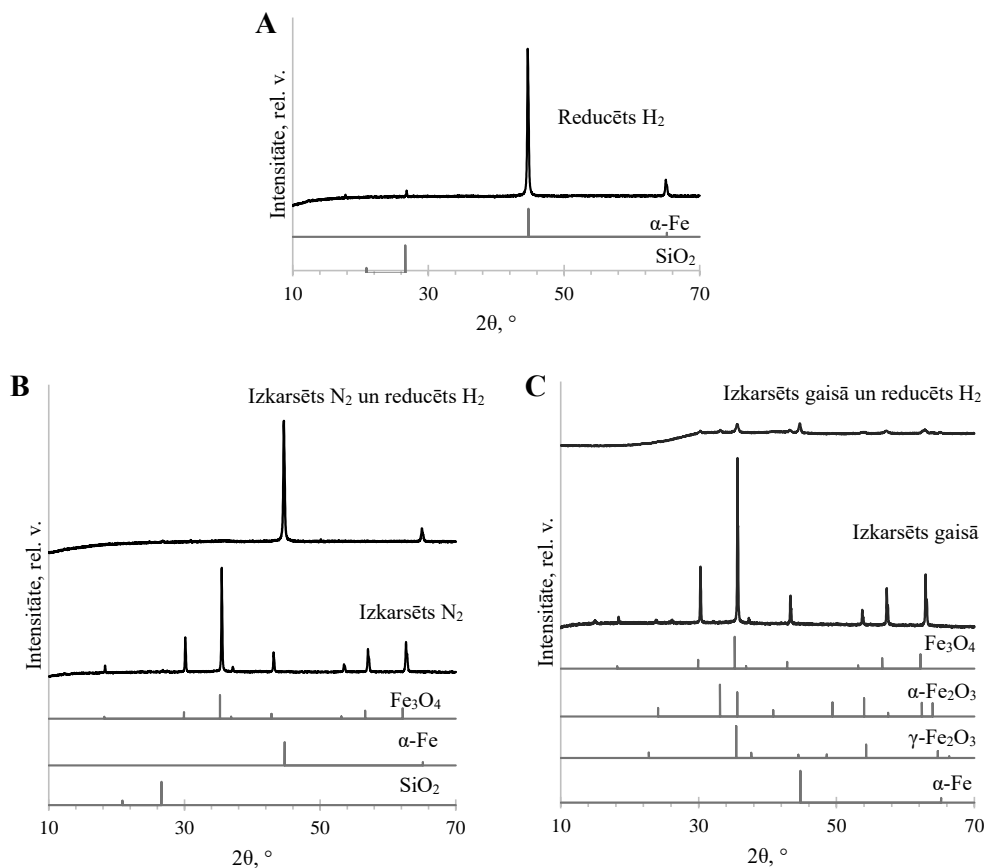
Šajā promocijas darbā tika pētīta ar kobaltu promotēta  $Fe_3O_4$  katalizatora priekšapstrādes procedūras ietekme, kā arī izvērtēta reakcijas temperatūras ietekme 280–320 °C diapazonā, izmantojot gan nepromotētu, gan ar kobaltu promotētu  $Fe_3O_4$  nanopulvera katalizatorus.

Pētījumi par  $Fe_3O_4$  morfoloģijas ietekmi uz FTS aktivitāti liecina, ka  $Fe_3O_4$  nanosfēras nodrošina labāku dzelzs dispersiju un atvieglo dzelzs savienojumu reducēšanos un karbonizāciju, kā rezultātā palielinās aktīvo centru blīvums un uzlabojas  $C_{5+}$  ogļūdeņražu selektivitāte [65].

Ar kobaltu promotēts  $Fe_3O_4$  katalizatora prekursors tika pagatavots, impregnējot  $Fe_3O_4$  ar  $Co(NO_3)_2$  ūdens šķīdumu. Impregnēšanas šķīduma koncentrācija tika aprēķināta tā, lai

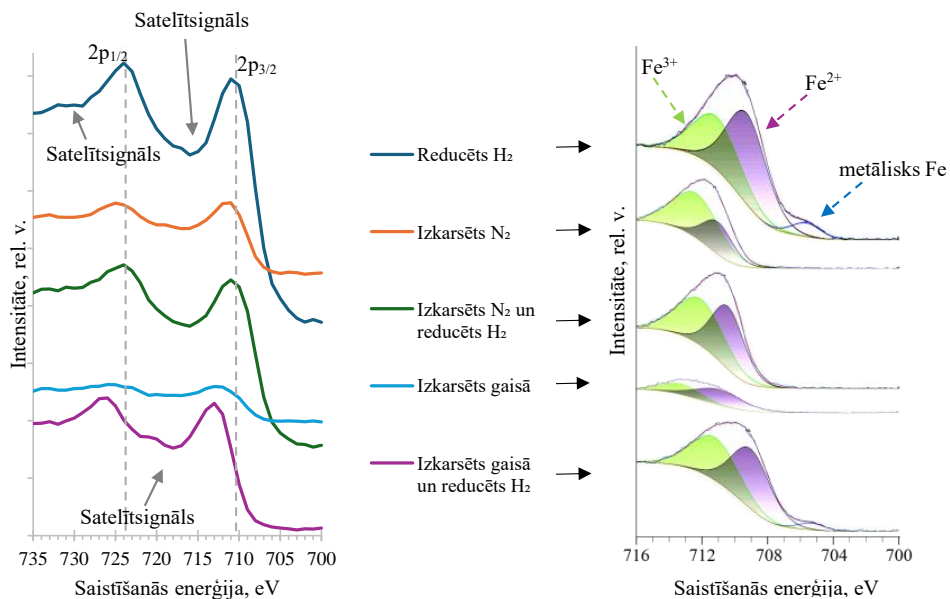
nodrošinātu Co : Fe molāro attiecību 5 : 100. Iegūtais katalizatora prekursors tika sadalīts trīs daļās un attiecīgi apzīmēts kā Co/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Co/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-N un Co/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-A. Katram paraugam tika piemērota atšķirīga priekšapstrādes procedūra – Co/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> tika reducēts H<sub>2</sub> atmosfērā; Co/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-N tika izkarsēts N<sub>2</sub> atmosfērā un pēc tam reducēts H<sub>2</sub> atmosfērā; savukārt Co/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-A tika izkarsēts gaisā un pēc tam reducēts H<sub>2</sub> atmosfērā. Kā references katalizators tika izmantots nepromotēts Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, kas pirms CO<sub>2</sub>-FTS tika reducēts H<sub>2</sub> atmosfērā. Katalizatoru sastāvs tika analizēts ar XRD un XPS metodēm gan pēc izkarsēšanas, gan pēc reducēšanas.

XRD rezultāti parādīja, ka pēc reducēšanas H<sub>2</sub> atmosfērā Co/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> paraugā dominējošā kristāliskā fāze bija α-Fe. Co/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-N paraugā pēc izkarsēšanas N<sub>2</sub> atmosfērā dzelzs galvenokārt bija kā Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, no kā pēc reducēšanas H<sub>2</sub> atmosfērā veidojās α-Fe. Savukārt Co/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-A pēc izkarsēšanas gaisā saturēja maghemītu (γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), bet pēc reducēšanas tika konstatētas γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> un α-Fe fāzes. Zemās koncentrācijas dēļ ar XRD kobalta savienojumus detektēt nebija iespējams (20. att.).



20. att. Co/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> XRD pēc reducēšanas H<sub>2</sub> (A); Co/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-N XRD pēc izkarsēšanas N<sub>2</sub> un pēc reducēšanas H<sub>2</sub> (B); Co/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-A XRD pēc izkarsēšanas gaisā un pēc reducēšanas H<sub>2</sub> (C).

Kā redzams 21. attēlā, XPS analīze uzrādīja  $\text{Fe}^{2+}$  un  $\text{Fe}^{3+}$  virsmas formu līdzāspastāvēšanu visos paraugos.  $\text{Co}/\text{Fe}_3\text{O}_4$  un  $\text{Co}/\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-N}$  paraugiem pēc reducēšanas ar  $\text{H}_2$  tika konstatēta papildu komponente ar zemu saites enerģiju, kas atbilst metāliskam Fe. Iegūtie dati liecina, ka paraugu virsma ir oksidēta. Joslu pārklāšanās dēļ kobalta signāla izvērtēšana nebija iespējama.



21. att. Fe 2p XPS spektri.

Katalizatoru pirmsapstrādes ietekme uz  $\text{CO}_2\text{-FTS}$  veiktspēju un produktu selektivitāti redzama 22. attēlā. Tā kā augstākā  $\text{C}_{5+}$  produktu selektivitāte tika novērota 280 °C temperatūrā, šajā temperatūrā tika analizēta katalizatora priekšapstrādes ietekme uz  $\text{CO}_2\text{-FTS}$  efektivitāti.

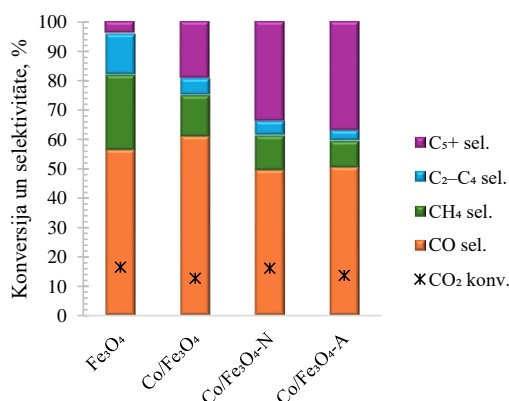
Nepromotēts  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  uzrādīja zemāko  $\text{C}_{5+}$  ogļūdeņražu selektivitāti (4%). Pretstatā tam ar kobaltu promotēto katalizatoru  $\text{C}_{5+}$  selektivitāte atkarībā no priekšapstrādes procedūras bija robežās no 19,2 % līdz 36,8 %. Tas norāda, ka kobalta pievienošana, līdzīgi kā kālija gadījumā (1.2. nodaļa), var pastiprināt CO adsorbciju un vienlaikus samazināt  $\text{H}_2$  adsorbciju uz katalizatora virsmas, tādējādi veicinot ogļūdeņražu virknes augšanu.

Būtiskākā atšķirība starp iepriekš neizkarsētu katalizatoru ( $\text{Co}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) un katalizatoriem, kas tika izkarsēti pirms reducēšanas ( $\text{Co}/\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-N}$  un  $\text{Co}/\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-A}$ ), bija novērojama ogļūdeņražu selektivitātē, īpaši attiecībā uz  $\text{C}_{5+}$  produktiem. Šis novērojums liecina, ka kobalta fāzes stāvoklis ietekmē ogļūdeņražu virknes augšanu. Līdz ar to secināms, ka ogļūdeņražu selektivitāte ir būtiski atkarīga no katalizatora priekšapstrādes.

Visu ar kobaltu promotēto  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  katalizatoru pagatavošanā kā prekursors tika izmantots  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ . Uz  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  uznestu  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  reducējot ar  $\text{H}_2$  400 °C temperatūrā, paredzams, ka dominējošā izveidojusies kobalta fāze būs metālisks Co [66]. Tā kā  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  pilda nesēja funkciju, teorētiski iespējama arī Co-Fe sakausējuma veidošanās; tomēr, lai Co-Fe sakausējums veidotos

ievērojamā daudzumā, parasti nepieciešama augstāka temperatūra [67]. Saskaņā ar literatūras datiem, Co/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> katalizatorā dominējošā kobalta fāze ir metālisks Co, bet Co-Fe sakausējuma saturs ir minimāls. Literatūras dati liecina, ka metālisks Co veicina H<sub>2</sub> disociāciju un CO adsorbēšanu, tādējādi sekmējot C-C virknes augšanu un nodrošinot augstu C<sub>2+</sub> produktu selektivitāti. Līdz ar to būtu paredzams, ka Co/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> katalizators uzrādīs paaugstinātu katalītisko aktivitāti ogļūdeņražu veidošanās procesā. Tomēr, salīdzinot ar Co/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-N un Co/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-A, šis katalizators uzrādīja zemāko C<sub>5+</sub> produktu selektivitāti (19,2%). Zemā katalītiskā aktivitātē, visticamāk, saistīta ar metālisks Co tendenci oksidēties, īpaši ūdens tvaika klātbūtnē, tādējādi samazinot kobalta aktivitāti [68].

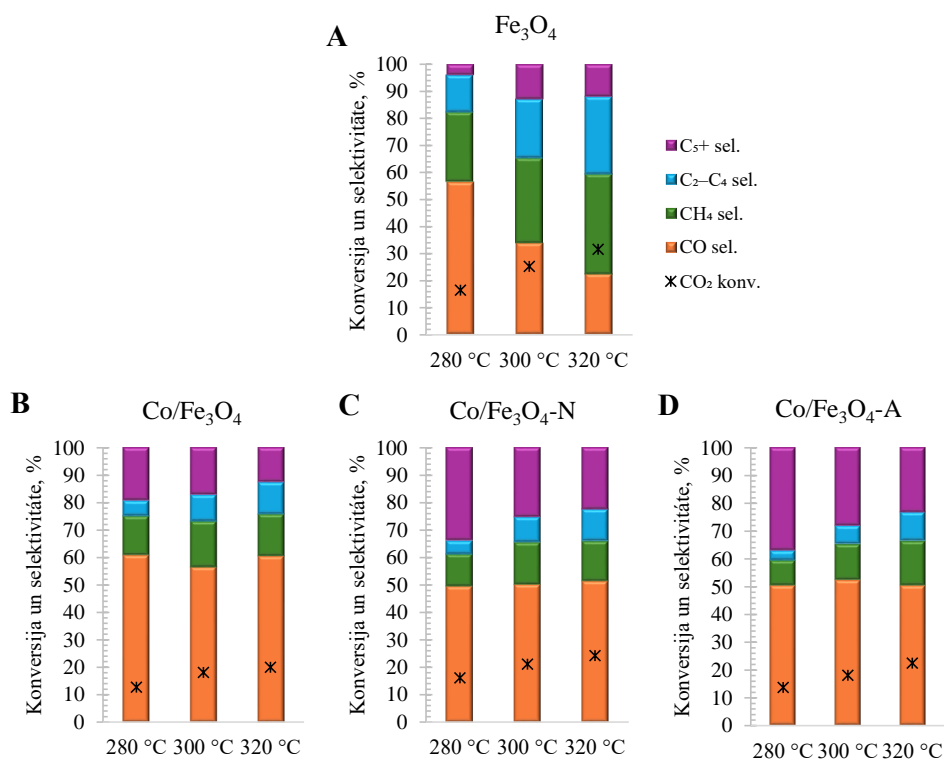
Co/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-N gadījumā priekšapstrāde N<sub>2</sub> atmosfērā ar tai sekojošu reducēšanu H<sub>2</sub> vidē var veicināt kobalta ferīta špineļa (CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) veidošanos uz virsmas, īpaši, ja metālisks Co veidošanās ir ierobežota [69]. Ņemot vērā ar Fe<sup>3+</sup> bagāto Co/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-A virsmu, kas iegūta pēc priekšapstrādes (izkarsēšanas) gaisā un tai sekojošas reducēšanas, arī šajā gadījumā paaugstināta temperatūrā iespējama CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> veidošanās [70]. Tādējādi katalizatori, kas pirms reducēšanas ir izkarsēti, visticamāk, papildus metālisks Co satur virsmas CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, kas varētu izskaidrot to augsto C<sub>5+</sub> ogļūdeņražu selektivitāti. Balstoties CO<sub>2</sub> konversijas un produktu selektivitātes rezultātos, par efektīvāko priekšapstrādes metodi ar kobaltu promotētā Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> katalizatoram atzīstama izkarsēšana N<sub>2</sub> ar tai sekojošu reducēšanu H<sub>2</sub> atmosfērā, jo tā nodrošināja labāko veiktspēju CO<sub>2</sub> hidrogenēšanas procesā.



22. att. Priekšapstrādes procedūras ietekme uz ar kobaltu promotēta Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> katalītisko veiktspēju 280 °C temperatūrā.

Reakcijas temperatūras ietekme uz nepromotētu un ar kobaltu promotētu Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> katalizatoru CO<sub>2</sub>-FTS veiktspēju un produktu selektivitāti redzama 23. attēlā. Paaugstinot reakcijas temperatūru no 280 °C līdz 320 °C, visiem katalizatoriem tika novērots konversijas pieaugums. Tomēr tajā pat laikā nepromotētajam un ar kobaltu promotētajiem Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> katalizatoriem reakcijas temperatūra atšķirīgi ietekmēja RWGS un FTS ātrumus (un tādējādi arī produktu selektivitāti).

Nepromotētajam  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  CO selektivitāte samazinājās, bet ogļūdeņražu selektivitāte ievērojami pieauga (23. A att.). CO selektivitātes samazināšanos paaugstinātā temperatūrā iespējams skaidrot ar sākotnēji izveidotā CO sekundāru pārveidi (palielināta FTS aktivitāte, pieaugot temperatūrai). Lai gan kopējā ogļūdeņražu selektivitāte, tajā skaitā – arī  $\text{C}_{2+}$  ogļūdeņražu selektivitāte, paaugstinot temperatūru, pieauga, augstākā  $\text{C}_{5+}$  ogļūdeņražu selektivitāte tika novērota 300 °C temperatūrā. Atšķirībā no tradicionālās FTS  $\text{CO}_2$  hidrogenēšanai parasti nepieciešama augstāka  $\text{H}_2$  koncentrācija, bet CO koncentrācija ir zemāka. Tas rada salīdzinoši augstu H/C attiecību uz katalizatora virsmas, kas savukārt veicina metāna veidošanos un kavē ogļūdeņražu virknes augšanu [71]. Pieaugot  $\text{CO}_2$  konversijai (palielinoties RWGS aktivitātei), virsmas H/C attiecība samazinās, tādējādi palielinot virknes augšanas varbūtību.



23. att. Reakcijas temperatūras ietekme uz nepromotēta un ar kobaltu promotētu  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  katalizatoru veiktspēju.

Ar kobaltu promotētajiem katalizatoriem CO selektivitāte saglabājās augsta (> 49 %) visā temperatūru diapazonā, kas liecina par RWGS dominanci. Būtiskākās temperatūras izraisītās izmaiņas šiem katalizatoriem bija saistītas ar  $\text{C}_2\text{-C}_4$  un  $\text{C}_{5+}$  ogļūdeņražu veidošanos (23. B, C, D att.). Līdz ar temperatūras pieaugumu  $\text{C}_2\text{-C}_4$  ogļūdeņražu proporcija strauji palielinājās, savukārt  $\text{C}_{5+}$  ogļūdeņražu proporcija samazinājās. Novērotā tendence atbilst tradicionālajai

FTS, kur ogļūdeņražu sadalījumu raksturo Andersona-Šulca-Florijs modelis. Tajā virknes augšanas varbūtība nosaka produktu virkņu garumus. Palielinoties reakcijas temperatūrai, virknes augšanas varbūtība samazinās, tādējādi mazinot garu virkņu veidošanās varbūtību un novirzot selektivitāti īsākas virknes ogļūdeņražu virzienā [72].

CO<sub>2</sub> hidrogenēšanas procesā par ogļūdeņražiem rodas ievērojams ūdens daudzums. Ūdens veidojas gan *RWGS*, gan FTS reakcijās, tādēļ, salīdzinot ar tradicionālo FTS procesu, ūdens fāze ir atšķaidītāka. Visiem katalizatoriem galvenais skābekli saturošais savienojums bija metanols; citi novērotie produkti bija *n*-spirti līdz *n*-butanolam un acetons. Palielinoties reakcijas temperatūrai, metanola koncentrācija strauji samazinājās, savukārt C<sub>2+</sub> spirtu koncentrācija palielinājās. Visos gadījumos skābekli saturošo savienojumu īpatsvars ūdens fāzē nepārsniedz 3 tilpuma %. Līdz ar to šo savienojumu izgūšana nav ekonomiski pamatota, un ūdens fāze jāuztver kā notekūdeņi, kam nepieciešama attīrīšana.

Rezultāti liecina, ka pētītajā temperatūras diapazonā temperatūrai ir lielāka ietekme uz CO<sub>2</sub> konversiju un selektivitāti nekā katalizatora priekšapstrādei, visticamāk, ietekmējot konkurējošo reakciju relatīvos ātrumus.

## SECINĀJUMI

1. 280 °C ir optimāla FTS reakcijas temperatūras mezoporainiem uz silīcija dioksīda uznestiem dzelzs katalizatoriem, kas nodrošina vislabāko līdzsvaru starp augstu CO konversiju, uzlabotu C<sub>5+</sub> selektivitāti un ierobežotu nevēlamo īsas virknes ogļūdeņražu veidošanos.
2. K/Fe attiecības palielināšana samazina metāna veidošanos FTS, vienlaikus palielinot C<sub>5+</sub> ogļūdeņražu proporciju, kā arī veicinot olefīnu un skābekli saturošu savienojumu veidošanos, tomēr pārmērīgs kālija daudzums ierobežo tiešu lietojamību e-degvielu sintēzē augstā benzīna frakcijas olefīnu satura dēļ.
3. Uz SBA-15 uzneests dzelzs katalizators uzrāda uzlabotu CO konversiju tā lielā virsmas laukuma un sakārtotās mezoporozitātes dēļ; tomēr nesēja mazās poras veicina sekundāras reakcijas un gāzu veidošanos, ierobežojot C<sub>5+</sub> selektivitāti un padarot to piemērotāku īsas virknes ogļūdeņražu, nevis šķidro degvielu iegūšanai.
4. Ar kāliju promotēts uz SBA-15 uzneests dzelzs katalizators uzrāda ierobežotu aktivitāti CO<sub>2</sub> hidrogenēšanā par metanolu; virsmas skābuma dēļ tas veicina DME veidošanos.
5. Sintēzes metode būtiski ietekmē katalizatora fāžu sastāvu, teksturālās īpašības un katalītisko veiktspēju; reducētāja asistēta izgulsnēšana nodrošina fāzes tīra NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ar minimālu kristalītu izmēru, maksimālu virsmas laukumu un augstu hidrogenēšanas aktivitāti veidošanos.
6. Ar kobaltu promotēta dzelzs katalizatora priekšapstrādes metode būtiski ietekmē katalizatora veiktspēju, ietekmējot sākotnējo fāžu sastāvu un līdz ar to arī aktīvās fāzes veidošanos un sastāvu; katalizatori, kas pirms CO<sub>2</sub>-FTS tika izkarsēti N<sub>2</sub> atmosfērā vai gaisā, uzrāda augstāku C<sub>5+</sub> selektivitāti.

## PATEICĪBAS

- Gaļinai Dobelei (LVKĶI) par  $N_2$  adsorbcijas-desorbcijas mērījumiem katalizatoriem;
  - Tomam-Valdemāram Eidukam (RTU) un Agrim Bērziņam (LU) par *XRD* analīzēm;
  - *Markus Kõiv* (Tartu Universitāte) par SEM;
  - kolēģiem, īpaši Zanei Ābelnieci, Laumai Laipnieci, Anastasijai Gailei un Mārai Plotnieci par atbalstu un ieguldījumu šī darba izstrādē;
  - Kristīnei Lazdovičai un Svetlanai Čornajai par vadīšanu un milzīgo atbalstu gadu gaitā!
- Šis darbs tapa ar profesora Valda Kampara nozīmīgu atbalstu. Izsaku dziļu cieņu viņa piemiņai!

Promocijas darbs izstrādāts ar Eiropas Sociālā fonda atbalstu darbības programmas “Izaugsme un nodarbinātība” 8.2.2. specifiskā atbalsta mērķa “Stiprināt augstākās izglītības institūciju akadēmisko personālu stratēģiskās specializācijas jomās” projektā Nr. 8.2.2.0/20/I/008 “Rīgas Tehniskās universitātes un Banku augstskolas doktorantu un akadēmiskā personāla stiprināšana stratēģiskās specializācijas jomās”.

Pētījums tapis ar Rīgas Tehniskās universitātes Doktorantūras grantu programmas atbalstu.

Šis darbs izstrādāts ar Eiropas Savienības Atveseļošanas un noturības mehānisma atbalstu projektā Nr. 5.2.1.1.i.0/2/24/I/CFLA/003 “Konsolidācijas un pārvaldības izmaiņu ieviešana Rīgas Tehniskajā universitātē, Liepājas Universitātē, Rēzeknes Tehnoloģiju akadēmijā un Latvijas Jūras akadēmijā un Liepājas Jūrniecības koledžā virzībai uz izcilību augstākajā izglītībā, zinātnē un inovācijās” ar akadēmiskās karjeras doktorantūras grantu atbalstu (granta ID: 1092).

Šis darbs izstrādāts ar Eiropas Savienības Atveseļošanas un noturības mehānisma atbalstu pētniecības un attīstības grantā Nr. RTU-PA-2024/1-0052 projektā Nr. 5.2.1.1.i.0/2/24/I/CFLA/003 “Konsolidācijas un pārvaldības izmaiņu ieviešana Rīgas Tehniskajā universitātē, Liepājas Universitātē, Rēzeknes Tehnoloģiju akadēmijā un Latvijas Jūras akadēmijā un Liepājas Jūrniecības koledžā virzībai uz izcilību augstākajā izglītībā, zinātnē un inovācijās”.



NACIONĀLAIS  
ATTĪSTĪBAS  
PLĀNS 2020



EIROPAS SAVIENĪBA  
Eiropas Sociālais  
fonds



Finansē  
Eiropas Savienība  
NextGenerationEU



I E G U L D Ī J U M S T A V Ā N Ā K O T N Ē

# **DOCTORAL THESIS PROPOSED TO RIGA TECHNICAL UNIVERSITY FOR PROMOTION TO THE SCIENTIFIC DEGREE OF DOCTOR OF SCIENCE**

To be granted the scientific degree of Doctor of Science (PhD), the present Doctoral Thesis has been submitted for defence at the open meeting of RTU Promotion Council on 9 June 2026 at the Faculty of Natural Sciences and Technology of Riga Technical University, P. Valdena iela 3, Room 272.

## **OFFICIAL REVIEWERS**

Associate Professor Dr. chem. Artis Kinēns  
University of Latvia, Latvia

Associate Professor Dr. chem. Reinis Drunka  
Riga Technical University, Latvia

Associate Professor, PhD Hamid Reza Godini  
Aalto University, Finland

## **DECLARATION OF ACADEMIC INTEGRITY**

I hereby declare that the Doctoral Thesis submitted for review to Riga Technical University for promotion to the scientific degree of Doctor of Science (PhD) is my own. I confirm that this Doctoral Thesis has not been submitted to any other university for promotion to a scientific degree.

Agija Stanke ..... (signature)

Date: .....

The Doctoral Thesis has been prepared as a collection of thematically related scientific publications complemented by summaries in Latvian and English. The Doctoral Thesis unites five scientific publications and one manuscript. The scientific publications have been written in English.

## TABLE OF CONTENTS

ABBREVIATIONS .....	41
GENERAL OVERVIEW OF THE THESIS .....	42
Introduction .....	42
Aims and objectives .....	45
Scientific novelty and main results .....	45
Structure of the Thesis.....	46
Publications and approbation of the Thesis .....	46
Scientific publications .....	46
Results presented at the scientific conferences .....	46
MAIN RESULTS OF THE THESIS .....	48
1. CO hydrogenation .....	49
1.1. Effect of reaction temperature on the FTS performance of supported iron-based catalysts .....	49
1.2. Effect of promoter (potassium) ratio in supported iron-based catalyst on the FTS performance.....	53
1.3. FTS performance of SBA-15-supported iron-based catalyst .....	57
2. CO <sub>2</sub> hydrogenation .....	60
2.1. Potassium-promoted silica-supported iron-based catalysts for alcohol synthesis .	60
2.2. Influence of synthesis method on the structure and performance of NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> for e-CH <sub>4</sub> production .....	62
2.3. Effects of the pretreatment method and reaction temperature on cobalt-promoted Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> for CO <sub>2</sub> -FTS.....	67
CONCLUSIONS .....	74
ACKNOWLEDGEMENTS .....	75
REFERENCES .....	76

## ABBREVIATIONS

BET	Brunauer–Emmett–Teller method for surface area analysis
BJH	Barrett–Joyner–Halenda method for analysing pore size distribution
CO <sub>2</sub> -FTS	CO <sub>2</sub> -based Fischer–Tropsch synthesis
DME	dimethyl ether
FTIR	Fourier-transform infrared
FTS	Fischer–Tropsch synthesis
GC-TCD/FID	gas chromatograph equipped with Thermal Conductivity and Flame Ionisation detectors
GC-MS	gas chromatograph coupled with a mass spectrometer
HVO	hydrotreated vegetable oil
NMR	nuclear magnetic resonance
RWGS	reverse water-gas shift
SBA-15	<i>Santa Barbara Amorphous</i> mesoporous silica-based material
SEM-EDS	scanning electron microscopy with energy dispersive X-ray spectroscopy
WGS	water-gas shift
XPS	X-ray photoelectron spectroscopy
XRD	X-ray diffraction
XRF	X-ray fluorescence

# GENERAL OVERVIEW OF THE THESIS

## Introduction

Energy has a significant role in humanity's progress, with fossil fuels driving unprecedented industrial and societal development. However, their extensive use has led to large anthropogenic CO<sub>2</sub> emissions, disrupting the natural carbon cycle [1] and causing biodiversity loss, environmental pollution, and climate change [2]. Since 2000, global energy consumption has increased by about one-third and is expected to continue rising, with fossil fuels still supplying nearly 80 % of demand [3], [4]. This heavy dependence on non-renewable resources poses long-term risks to both climate stability and energy security [5].

Transportation, the fastest-growing energy-consuming sector, accounts for roughly one quarter of global energy use. Since existing fuel production, distribution, and storage infrastructure is optimised for hydrocarbon fuels, a rapid transition to entirely new fuel systems would be costly and slow. Consequently, sustainable, drop-in fuels that are compatible with current infrastructure and vehicles offer a practical pathway for transport decarbonization [6]. In this context, electrofuels are emerging as a promising solution to rising energy demand and environmental constraints.

Electrofuels, or e-fuels, are a class of synthetic fuels whose production process involves the hydrogenation of carbon monoxide or carbon dioxide using hydrogen derived from water electrolysis [7]. Both CO and CO<sub>2</sub> hydrogenation involve complex reaction networks, resulting in a wide spectrum of products that strongly depend on the reaction conditions and the catalyst employed. CO and CO<sub>2</sub> can be hydrogenated to alcohols and hydrocarbons using transition-metal catalysts.

Catalytic CO hydrogenation into hydrocarbons is known as the Fischer–Tropsch synthesis (FTS). FTS products can be used for the synthesis of high-quality diesel fuel, gasoline, and aviation fuel. The reaction is typically carried out at elevated temperatures (200–350 °C) and pressures (10–20 bar). FTS is a reaction in which products formed *in situ* from hydrogen and carbon monoxide polymerise on the surface of the catalyst [8]. In general, FTS can be described by the following equation:



The composition of products is determined by the balance between the chain growth probability on a catalyst's surface and the probability of chain termination, hydrogenation, and desorption of obtained compounds. Simultaneously with the main FTS reaction, various secondary reactions occur. Typically, the main FTS products are *n*-paraffins and 1-olefins. Minor products can include isomerised hydrocarbons, cyclic hydrocarbons, internal olefins, as well as aldehydes, ketones, acids, and alcohols, which are undesirable products for fuels [9], [10].

Two main mechanistic pathways are commonly proposed: the carbide mechanism and the CO insertion mechanism. In the carbide mechanism, CO dissociates (direct or H-assisted dissociation) and forms surface carbon species that are hydrogenated and coupled to form C-C bonds (Fig. 1).

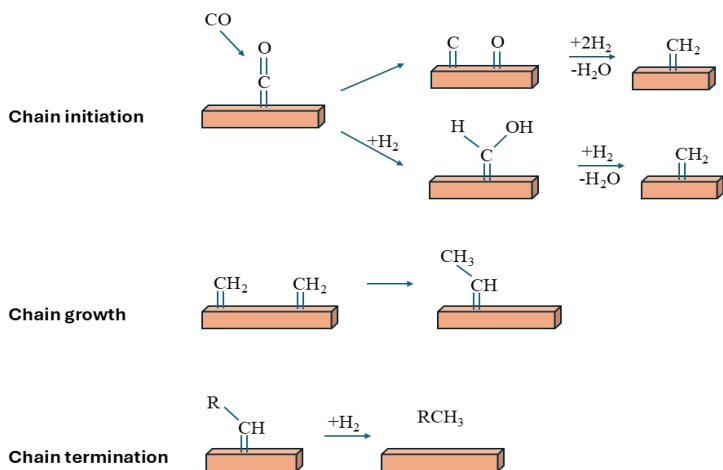


Fig. 1. Simplified representation of the carbide mechanism. Adapted from [11], [12].

In the CO insertion mechanism, it is assumed that C-C chain propagation proceeds *via* the insertion of CO monomers into surface-hydrogen (the first initiation) and the surface-carbon bond of surface hydrocarbon intermediates (Fig. 2).

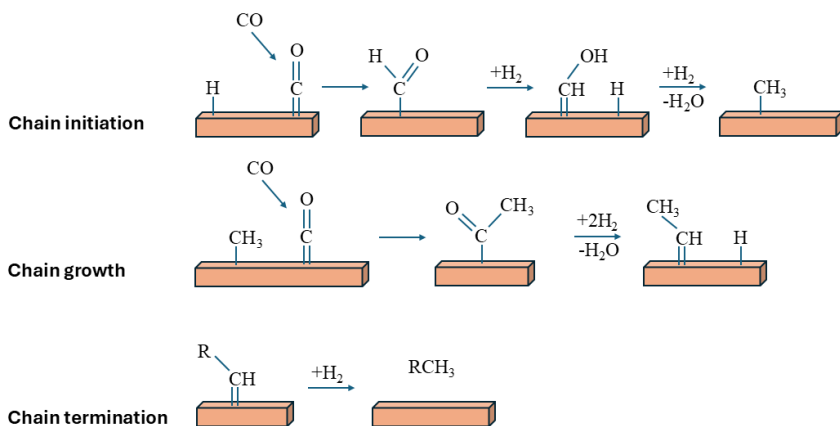


Fig. 2. Simplified representation of the CO insertion mechanism. Adapted from [11], [12].

During the FTS, a large amount of water is formed, which can accelerate catalyst deactivation and lead to a decrease in catalytic activity. Under reaction conditions, water can participate in the water-gas shift (WGS) reaction, forming hydrogen and carbon dioxide:



The WGS reaction affects the concentrations (partial pressures) of CO, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O within the reaction system, thereby influencing the kinetics of primary and secondary FTS reactions as well as the final product distribution. This reaction is particularly significant when

using synthesis gas (a mixture of CO and H<sub>2</sub>) with a non-stoichiometric amount of hydrogen (typical of biomass-derived syngas).

While the hydrogenation of CO *via* FTS is a mature technology, the hydrogenation of CO<sub>2</sub> presents distinct and formidable physicochemical challenges. Compared to CO, CO<sub>2</sub> is a thermodynamically more stable molecule because carbon is in its highest oxidation state. Despite this, significant progress has been achieved in both academic research and industrial practice regarding CO<sub>2</sub> conversion into single-carbon (C<sub>1</sub>) products such as carbon monoxide, methane, methanol and formic acid [13]. The synthesis of products with multiple carbon atoms (C<sub>2+</sub>) is more complex due to the inertness of CO<sub>2</sub>, the high energy barrier for C-C bond formation, competing with CO<sub>2</sub> methanation and numerous side reactions.

One of the most promising approaches for CO<sub>2</sub> valorisation is the CO<sub>2</sub>-based Fischer–Tropsch synthesis (CO<sub>2</sub>-FTS). In the CO<sub>2</sub>-FTS process, firstly, CO<sub>2</sub> is reduced to CO *via* the endothermic reverse water gas shift (RWGS) reaction (Equation 1.3.), then CO is hydrogenated to hydrocarbons *via* the exothermic FTS (Equation (1.1)) [14].



Since CO<sub>2</sub> is a thermodynamically stable molecule, higher synthesis temperatures are required to improve conversion. CO<sub>2</sub>-FTS is typically carried out at temperatures of 280–300 °C and pressures of 15–25 bar. Reaction temperature plays a dual role in the hydrogenation of CO<sub>2</sub> (and CO), creating a distinct conflict between reactant activation and product control. On one hand, elevated temperatures are thermodynamically required to activate the inert CO<sub>2</sub> molecule and drive the endothermic RWGS reaction; besides, higher temperatures exponentially increase the reaction rate. On the other hand, FTS is an exothermic process where lower temperatures favour hydrocarbon chain propagation. Consequently, overly high temperatures inevitably shift selectivity toward methane and other light hydrocarbons, necessitating a careful temperature optimisation essential for maximising the yield of desired products (C<sub>2+</sub> hydrocarbons).

This Thesis summarises research on the hydrogenation of carbon oxides using iron-based catalysts to produce e-fuels and their precursors. Catalysts play a central role in CO and CO<sub>2</sub> hydrogenation by enabling the activation of these thermodynamically stable molecules and directing product selectivity toward desired hydrocarbons or oxygenates. Among the commonly used active metals, iron-based catalysts are particularly attractive due to their low cost, abundance, and multifunctional nature. Iron-based catalysts are capable of simultaneously catalysing WGS/RWGS reaction and FTS, which makes them especially suitable for CO<sub>2</sub> hydrogenation to hydrocarbons. Moreover, their flexible redox and carburization behaviour allows tuning of activity and selectivity through catalyst composition, structure and pretreatment.

Iron-based catalyst synthesis typically yields oxidic phases such as hematite (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), which are inactive for FTS and require *in situ* activation *via* reduction with hydrogen, carbon monoxide or synthesis gas. Iron-based catalysts, often described as “living catalysts”, function as dynamic systems that evolve from an inactive oxidic precursor into a complex active phase composition. Upon exposure to reducing agents (H<sub>2</sub>, CO), the catalyst progresses through a

transformation sequence from oxides to metallic iron, eventually carburising to form iron carbides. The performance of the catalyst relies on the synergistic relationship between these evolving phases: magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) is associated with the WGS/RWGS reaction, metallic iron is active for  $\text{CO}_2$  dissociation, whereas iron carbides, particularly the Hägg carbide ( $\text{Fe}_5\text{C}_2$ ), are the distinct active sites driving FTS.

The Doctoral Thesis comprises two chapters. Chapter 1 provides a systematic analysis of FTS products, with particular attention to hydrocarbon fractions and the aqueous phase. The influence of temperature as a reaction parameter and the role of  $\text{SiO}_2$  supports and potassium as a promoter on product distribution are examined in detail to provide a comprehensive understanding of CO hydrogenation over iron-based catalysts. Chapter 2 provides a systematic analysis of  $\text{CO}_2$ -FTS performance, with particular attention to the influence of temperature as a reaction parameter and the role of catalyst synthesis and pretreatment methods on product distribution.

## Aims and objectives

The aim of the Thesis is the synthesis of e-fuels and their precursors *via* CO and  $\text{CO}_2$  hydrogenation reactions over iron-based catalysts, as well as the investigation of the relationships between catalyst characteristics, catalytic performance and obtained products.

The following tasks were set:

- 1) to synthesise and characterise various iron-based catalysts for CO and  $\text{CO}_2$  hydrogenation;
- 2) to perform CO and  $\text{CO}_2$  hydrogenation over iron-based catalysts and evaluate their catalytic performance and product selectivity;
- 3) to investigate the effects of the reaction temperature on CO and  $\text{CO}_2$  conversion and hydrogenation product selectivity;
- 4) to determine the influence of promoters on the catalytic performance of iron-based catalysts in CO and  $\text{CO}_2$  hydrogenation;
- 5) to evaluate the influence of  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  synthesis methods on catalyst characteristics (phase purity, crystallite size) and catalytic performance in  $\text{CO}_2$  hydrogenation;
- 6) to assess the effect of the catalyst precursor ( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) pretreatment on catalytic performance in  $\text{CO}_2$  hydrogenation;
- 7) to evaluate the influence of employed catalysts on the water phase formed during CO and  $\text{CO}_2$  hydrogenation processes.

## Scientific novelty and main results

This Thesis offers a comprehensive investigation into the thermochemical conversion of carbon oxides *via* the FTS and  $\text{CO}_2$ -FTS processes. During the course of the Thesis, systematic studies were conducted to deepen the fundamental understanding of FTS and  $\text{CO}_2$ -FTS, specifically evaluating how catalyst characteristics influence catalytic performance in the thermochemical conversion of carbon oxides. Overall, the Thesis contributes to understanding

the complex interrelationships between catalyst structure/composition, reaction conditions and the resulting hydrogenation product composition and distribution.

## Structure of the Thesis

The Doctoral Thesis has been prepared as a collection of thematically related scientific publications devoted to the investigation of the hydrogenation of carbon oxides into e-fuels and their precursors over iron-based catalysts. The Thesis consists of five original research articles, published in SCI journals, and unpublished results.

## Publications and approbation of the Thesis

The results of the Thesis have been reported in five scientific publications and one manuscript. Additionally, the results have been disseminated at three scientific conferences.

### Scientific publications

1. **Stanke, A.**, Berzins, A., Velasco, J. A., Sarsuns, K., Puurunen, R. L., Lazdovica, K. Cobalt-promoted Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> catalysts for CO<sub>2</sub> hydrogenation to C<sub>2+</sub> hydrocarbons: Effect of pretreatment method and reaction temperature. *Fuel Processing Technology*, **2026**, 288, 108467. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2026.108467>.
2. **Stanke, A.**, Abelniece, Z., Sutka, A., Berzins, A., Kõiv, M., Lazdovica, K. NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> catalysts for CO<sub>2</sub> hydrogenation: Performance analysis and comparative life cycle assessment of catalyst synthesis routes. *The manuscript is submitted to the International Journal of Hydrogen Energy*. *Current status: Under review*.
3. **Stanke, A.**, Lazdovica, K., Gaile, A., Laipniece, L. Fischer–Tropsch synthesis product selectivity over silica-supported iron-based catalyst: Effect of K/Fe ratio. *Fuel*, **2025**, 387, 134399. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2025.134399>
4. Abelniece, Z., Cutrufello, M. G., Rombi, E., **Stanke, A.**, Piirsoo, H., Mändar, H., Tamm, A. The structure–activity interactions of Cu/Zn, In/Pd and Fe/K catalysts supported on mesoporous SBA-15 for carbon dioxide hydrogenation at low pressure. *Chemical Papers*, **2024**, 78, 5103–5112. <https://doi.org/10.1007/s11696-024-03456-9>
5. **Stanke, A.**, Lazdovica, K., Laipniece, L. Evaluation of the Fischer–Tropsch synthesis product selectivity over iron-based silica-supported catalyst under mild temperatures. *Environmental Progress and Sustainable Energy*, **2024**, 43(3), e14335. <https://doi.org/10.1002/ep.14335>
6. **Stanke, A.**, Kampars, V. Agglomeration of Fe/SBA-15 with clays for Fischer–Tropsch synthesis. *Energy Reports*, **2022**, 8, 461–466. <https://doi.org/10.1016/j.egy.2022.10.251>

### Results presented at the scientific conferences

1. **Stanke, A.**, Lazdovica, K. The promotional effect of potassium on iron-based silica supported catalyst for CO<sub>2</sub> hydrogenation. In: *International Multidisciplinary Scientific GeoConference Surveying Geology and Mining Ecology Management, SGEM 2022*:

*Conference Proceeding*, 22(4.1), pp. 161–166.  
<https://doi.org/10.5593/sgem2022/4.1/s17.21> Bulgaria, Albena, 4 – 10 July 2022.

2. **Stanke, A.** The effect of kaolin and hectorite clay on the Fischer–Tropsch synthesis condensed hydrocarbon products. In: *9th IUPAC International Conference on Green Chemistry: ICGC Book of Abstracts*, Greece, Athens, 5–9 September 2022.
3. **Stanke, A., Lazdovica, K.** The promotional effect of potassium on iron-based silica-supported catalyst for the hydrogenation of carbon oxides. In: *RTU 63. International Conference “Materials Science & Applied Chemistry”: Program and Abstracts*, Latvia, Riga, October 21, 2022.

## MAIN RESULTS OF THE THESIS

In recent years, the number of studies on FTS and CO<sub>2</sub>-FTS has increased rapidly, driven by the escalating demand for energy and the urgent need to mitigate greenhouse gas emissions. However, despite extensive research, significant knowledge gaps remain, because FTS yields a complex, multi-phase product mixture, and its activity, selectivity, and by-product formation are highly sensitive to catalyst composition, promoter content, support effects and reaction conditions. Additionally, even though the formation of a significant amount of water is unavoidable in both FTS and CO<sub>2</sub>-FTS, the role of the aqueous phase is often neglected in research.

Variations in experimental conditions and catalyst systems across studies have led to inconsistent conclusions, highlighting the need for in-depth, standardised investigations that link catalyst structure, preparation strategy and operating conditions to overall process performance.

In this Thesis, fundamental research was conducted to clarify the influence of catalyst support, promoter content and reaction temperature on CO conversion, hydrocarbon selectivity and oxygenate formation in FTS. The effects of reaction temperature and catalyst synthesis and pretreatment method on CO<sub>2</sub>-FTS performance were investigated and discussed.

In this Thesis, the FTS and CO<sub>2</sub>-FTS performance of iron-based catalysts was evaluated using a continuous flow fixed-bed reactor (Fig. 3). For all the experiments, separate mass flow controllers were used to regulate the flow of the reactant gases. N<sub>2</sub> was used as an internal standard for the calculations. The reaction temperature was measured using a K-type thermocouple embedded in the centre of the catalyst bed. The reaction effluent passed through a wax trap and a gas/liquid/liquid separator. All the condensed products were analysed off-line using a gas chromatograph coupled with a mass spectrometer (GC-MS), nuclear magnetic resonance spectroscopy (NMR) and a Fourier-transform infrared spectrometer (FTIR), whereas the gas phase was analysed on-line using a gas chromatograph equipped with Thermal Conductivity and Flame Ionisation detectors (GC-TCD/FID).

Several methods were employed for catalyst preparation. Obtained heterogenous catalysts were characterised by the following methods: X-ray diffraction (XRD) for studying the crystal phase and particle size; X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) for studying the electronic states; X-ray dispersive fluorescence (XRF) for determination of iron concentration; scanning electron microscopy (SEM) for imaging the surface morphology; N<sub>2</sub> adsorption-desorption for determination of surface area and pore size distribution. Before FTS or CO<sub>2</sub>-FTS, the catalysts were reduced *in situ* with CO or H<sub>2</sub> to generate the active metallic phase, which is essential for catalytic activity, since the reduction process removes surface oxides, increases the number of available active sites and enables efficient adsorption and activation of reactant molecules.

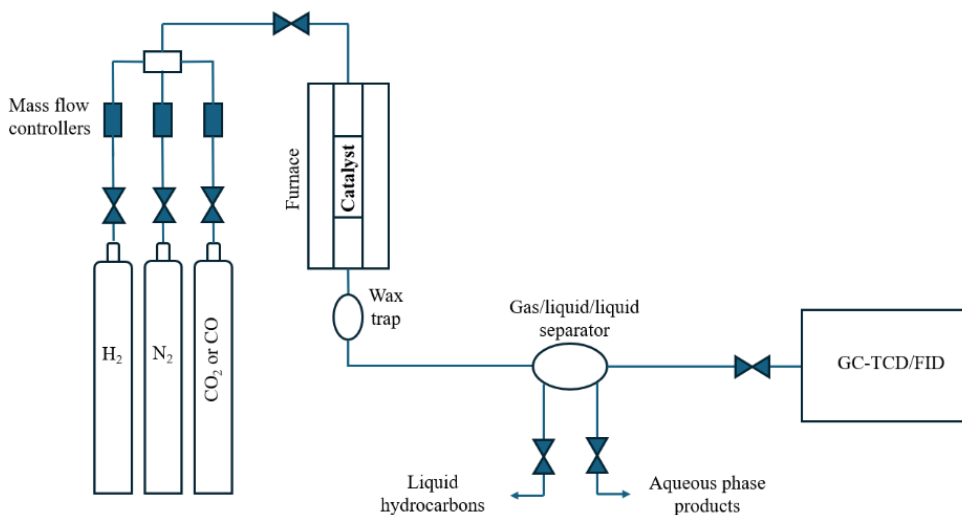


Fig. 3. Scheme of experimental setup.

## 1. CO hydrogenation

### 1.1. Effect of reaction temperature on the FTS performance of supported iron-based catalysts

Previous studies investigating the influence of process conditions, catalyst composition and structure on product selectivity have primarily focused on bulk iron catalysts. The effect of reaction temperature on FTS performance differs significantly between bulk and supported iron catalysts due to variations in metal dispersion, heat transfer and phase stability. Bulk catalysts tend to undergo pronounced structural and phase transformations at elevated temperatures, which strongly affect catalytic activity and product selectivity. In contrast, supported iron-based catalysts generally exhibit higher thermal stability and improved heat management, resulting in a more controlled response to temperature variations [15]. Consequently, supported iron-based catalysts are more promising than bulk catalysts for selective FTS.

In this Thesis, The influence of FTS reaction temperature in the range of 240–300 °C was investigated using a mesoporous SiO<sub>2</sub>-supported iron-based catalyst. The catalyst was prepared by impregnating commercial silica granules with an aqueous 0.8 M Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> solution at 50 °C for 5 hours. The material was subsequently filtered, dried at 110 °C for 2 hours and calcined in air at 550 °C for 5 hours. This preparation procedure ensured uniform precursor distribution within the support pores while preserving the structural integrity and mechanical stability of the granules.

Catalyst characterisation indicated that the catalyst's iron content, determined by XRF, was 11.4 wt.%. The XRD pattern exhibited diffraction peaks corresponding to hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). The broad peak observed at  $2\theta = 24^\circ$  was due to amorphous SiO<sub>2</sub>. The average size of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> crystallites for the catalyst, calculated using the Scherer equation, was 13 nm (Fig. 4 A). The N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherm of the catalyst support and impregnated catalyst exhibited

the IUPAC type IV isotherm with H1 hysteresis loop, which is characteristic of mesoporous materials. The SEM-EDS mapping analysis confirmed an even and uniform distribution of iron oxide on the catalyst surface. The specific surface area of the impregnated catalyst ( $207 \text{ m}^2/\text{g}$ ) remained almost unchanged compared to that of the pure catalyst support ( $213 \text{ m}^2/\text{g}$ ). In contrast, following impregnation, the pore volume and pore size decreased compared to the pure catalyst support, from  $0.88 \text{ cm}^3/\text{g}$  to  $0.79 \text{ cm}^3/\text{g}$  and from  $16.5 \text{ nm}$  to  $15.3 \text{ nm}$ , respectively. The obtained characteristics suggest that the iron species were localised within the pores of the support without blocking them. The obtained catalyst characteristics are expected to be advantageous in FTS, as they may promote higher CO conversion and  $\text{C}_{5+}$  hydrocarbon selectivity compared to unsupported or poorly dispersed iron catalysts described in the literature [16].

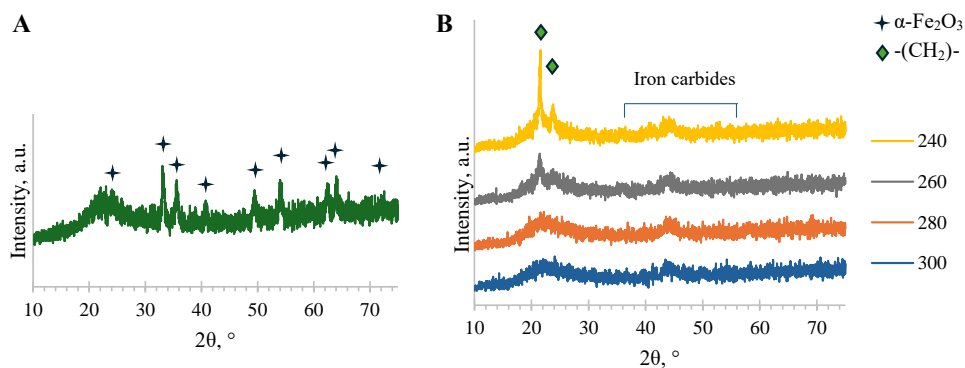


Fig. 4. XRD patterns of calcinated catalyst (A) and spent catalysts (B).

Figure 4 B shows that all the catalysts after FTS reactions exhibited peaks in the  $2\theta$  range of  $35\text{--}52^\circ$ , which can be identified as iron carbides, the active sites driving FTS. XRD patterns of the catalysts following reactions at  $240^\circ\text{C}$  and  $260^\circ\text{C}$  showed peaks at  $2\theta = 21.4^\circ$  and  $23.9^\circ$ , corresponding to waxes. Wax accumulation on the catalyst surface is identified as the primary factor contributing to the observed decline in catalyst performance at these temperatures.

As shown in Fig. 5, increasing the reaction temperature from  $240^\circ\text{C}$  to  $280^\circ\text{C}$  resulted in a substantial increase in CO conversion from 13.6 % to 34.2 %, indicating enhanced catalytic activity. Increasing the temperature to  $300^\circ\text{C}$  had only a marginal effect, suggesting that the FTS reaction was approaching its intrinsic kinetic limitations. The gaseous phase remained dominant at all temperatures, reaching its maximum at  $300^\circ\text{C}$ , while the liquid hydrocarbon fraction peaked at  $280^\circ\text{C}$  and declined sharply at higher temperatures. The aqueous phase increased up to  $280^\circ\text{C}$  and then decreased at higher temperatures. Waxes remained a minor product at all temperatures, showing a slight increase at  $260^\circ\text{C}$ , followed by a decline at  $280^\circ\text{C}$ . These results indicate that  $280^\circ\text{C}$  represents an optimal operating temperature for the investigated catalyst, providing a favourable balance between CO conversion and  $\text{C}_{5+}$  hydrocarbon selectivity. At higher temperatures, secondary reactions and enhanced WGS activity promoted the formation of short-chain hydrocarbons. In contrast, lower temperatures

resulted in reduced CO conversion and increased wax accumulation, which may contribute to catalyst deactivation.

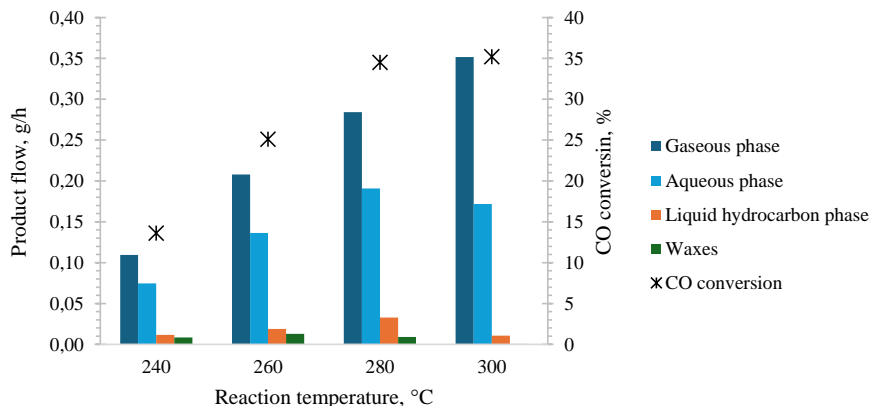


Fig. 5. Effect of the reaction temperature on the CO conversion and flow rates of gaseous, liquid hydrocarbon, solid (waxes) and aqueous phase products.

The liquid hydrocarbon fraction was analysed to assess its potential for e-fuel production. The resulting products exhibited chain lengths ranging from C<sub>5</sub> to C<sub>36</sub>. Liquid hydrocarbons in the gasoline (C<sub>5</sub>–C<sub>11</sub>), kerosene (C<sub>10</sub>–C<sub>14</sub>), and diesel (C<sub>12</sub>–C<sub>20</sub>) ranges are considered particularly valuable. The majority of the liquid hydrocarbon products had chain lengths corresponding to the gasoline range (Fig. 6). An increase in reaction temperature resulted in enhanced selectivity toward gasoline-range hydrocarbons, rising from 54 % to 73 %. In contrast, selectivity for the kerosene range decreased from 51 % to 38 %, and for the diesel range from 44 % to 26 %.

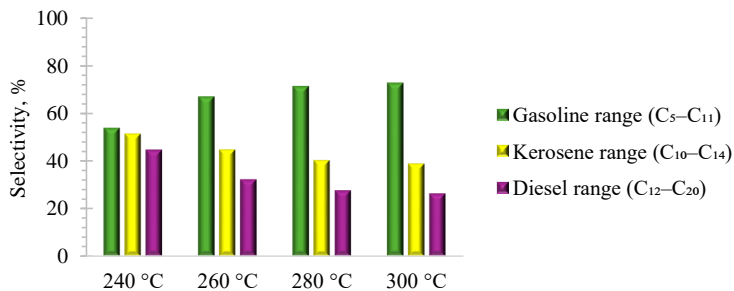


Fig. 6. Selectivity of gasoline range, kerosene range and diesel range hydrocarbons in the liquid hydrocarbon phase.

The gasoline fraction consisted primarily of *n*-paraffins, various olefins, branched hydrocarbons and medium-chain alcohols (Fig. 7). An increase in reaction temperature resulted in decreased selectivity for 1-olefins and increased formation of *n*-paraffins, internal olefins and branched hydrocarbons. This trend is consistent with the participation of 1-olefins in

secondary reactions, including hydrogenation, isomerisation and readsorption. The requirements for marketed and delivered gasoline in the European Union are strictly regulated by the European Standard for Gasoline (EN 228). Maximum olefin content is limited to 18 % (v/v), whereas maximum aromatics content is limited to 35 % (v/v). A comparison between the produced gasoline fraction and the EN 228 requirements for gasoline indicates a higher olefin content in the sample. However, the catalyst used does not promote the formation of aromatic compounds.

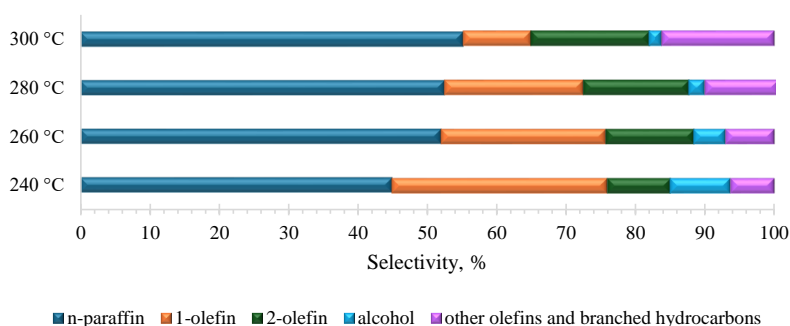


Fig. 7. Effect of the reaction temperature on the composition of gasoline range hydrocarbons.

During FTS, hydrocarbon chain growth proceeds simultaneously with water formation. For every methylene group (-CH<sub>2</sub>-) added to the growing hydrocarbon chain, one molecule of water is formed (Equation (1.1)). The produced aqueous phase contains various oxygenated compounds, such as alcohols, acids, aldehydes and ketones. Oxygenates distribute between the aqueous and hydrocarbon phases based on their carbon chain length and molecular polarity. However, oxygenated compounds negatively affect product selectivity and pose environmental and economic challenges.

In the presence of this catalyst, oxygenates in the aqueous phase constituted a relatively low proportion of all FTS products (2.4 % at 240 °C, 3.1 % at 260 °C, 3.6 % at 280 °C and 3.5 % at 300 °C) compared to commercial catalysts reported in the literature, where water-soluble oxygenates represent approximately 6 % of total selectivity [17].

In the scientific literature, FTS research is primarily focused on target hydrocarbon products, while the chemical composition of the aqueous phase is often treated as secondary. The results showed that increasing the reaction temperature led to a higher oxygenate content in the aqueous phase and a marked shift in product selectivity (Fig. 8). Methanol and ethanol were the primary oxygenates detected in the aqueous phase. As the temperature increased from 240 °C to 300 °C, the proportion of methanol rose from 3.8 % to 10.4 % (v/v), while ethanol increased from 3.5 % to 5.2 % (v/v). Additional products identified included acetone and C<sub>3</sub>–C<sub>7</sub> *n*-alcohols. Although elevated temperatures hindered the formation of longer-chain alcohols, they promoted the generation of carbonyl compounds. This behaviour was likely associated with enhanced secondary reactions of 1-olefins, leading to ketone formation. Although this catalyst is primarily designed for hydrocarbon synthesis, elevated reaction temperatures

facilitate the formation of an aqueous phase enriched with specific oxygen-containing compounds, especially methanol and ethanol, which are both precursors to future fuels and "green" additives to today's gasoline.

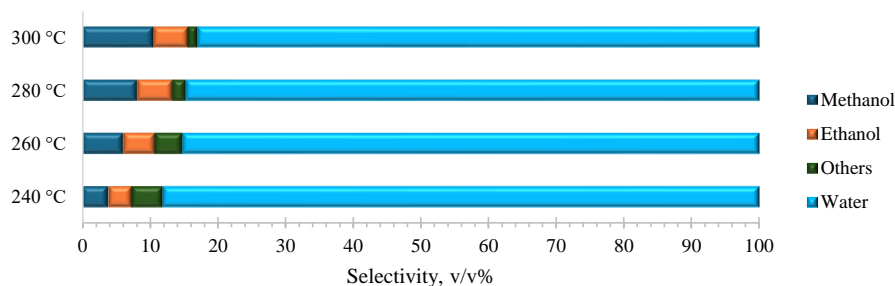


Fig. 8. Effect of the reaction temperature on the composition of the aqueous phase.

The experimental results demonstrate that a reaction temperature of 280 °C represents the optimal operating conditions for mesoporous SiO<sub>2</sub>-supported iron-based catalyst, as it ensures a favourable balance between high CO conversion, increased C<sub>5+</sub> selectivity and suppressed wax formation. Deviation from this temperature resulted in either reduced activity at lower temperatures or enhanced formation of short-chain hydrocarbons at higher temperatures.

For a more detailed description of the research in this chapter, see the original publication in Appendix 1.

## 1.2. Effect of promoter (potassium) ratio in supported iron-based catalyst on the FTS performance

Among various promoters, potassium is one of the most widely used for iron-based FTS catalysts, and its influence on catalytic performance has been extensively investigated. However, reported effects on catalytic activity and oxygenate selectivity remain inconsistent. These discrepancies are mainly attributed to variations in catalyst composition, promoter loading and operating conditions. Furthermore, most previous investigations have focused on bulk catalysts, while systematic studies on supported systems remain limited.

In FTS catalysts, potassium is not present in the metallic state. Instead, it is present as a compound such as K<sub>2</sub>O [18], KFe<sub>x</sub>O<sub>y</sub> [19], K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, HCOOK [20], or as a surface-adsorbed cation (K<sup>+</sup>) stabilised by oxygen-containing anions [18], [21].

The promoting effect of potassium is related to potassium altering the electronic density of the active sites, thereby influencing the bonding strength of adsorbed molecules [22]. It is observed that iron has a higher electron density when potassium is present [19], [22], [23]. This strengthens CO adsorption and weakens H<sub>2</sub> adsorption. The resulting lower H/C ratio on the catalyst's surface suppresses hydrogenation reactions, thereby limiting CH<sub>4</sub> formation, while promoting hydrocarbon chain growth and the WGS reaction.

In this Thesis, the effects of the K/Fe ratio on product selectivity in a mesoporous SiO<sub>2</sub>-supported iron-based catalyst were systematically investigated under industrially relevant operating conditions (P = 20 bar, T = 280 °C).

Mesoporous SiO<sub>2</sub>-supported iron-based catalyst (K-0) was prepared according to the method described in Section 1.1. Catalysts with K/Fe molar ratios ranging from 0.02 to 0.06 were subsequently synthesised by impregnating K-0 with KNO<sub>3</sub> aqueous solutions. The concentrations of the impregnation solutions were adjusted to achieve K/Fe molar ratios of 0.02, 0.04, and 0.06 in the final catalysts. Following impregnation, the samples were dried at 110 °C for 2 hours and calcined in air at 550 °C for 5 hours.

The XRD patterns exhibited diffraction peaks characteristic of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as the predominant phase. The addition of potassium did not modify the hematite crystalline structure (Fig. 9 A). Potassium species were not detected by XRD, likely due to their high dispersion and low concentration. As shown in Fig. 9 B, XRD patterns of catalysts after FTS in the presence of potassium displayed peaks at  $2\theta = 21.4^\circ$  and  $23.9^\circ$ , which correspond to waxes. Waxes present on the catalyst surface decrease catalyst activity and mass transfer efficiency during FTS.

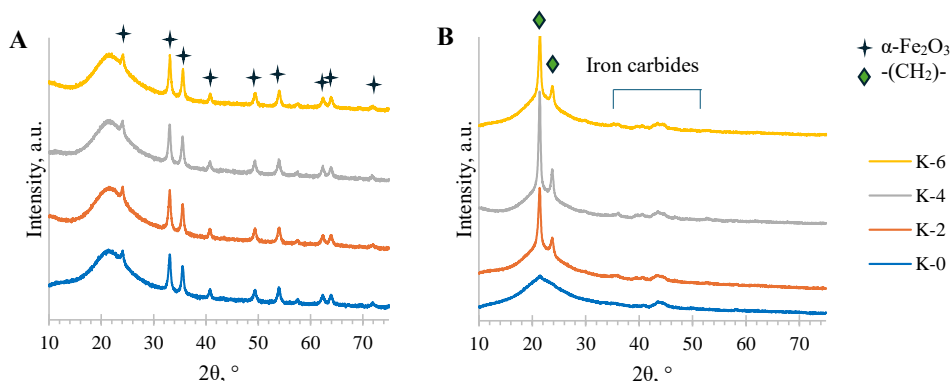


Fig. 9. XRD patterns of (A) as-prepared catalysts and (B) spent catalysts.

Analysis of the textural properties of the catalysts presented in Table 1 suggests that iron and potassium species are localised within the pores of the support. Furthermore, the data indicated that smaller pores might be blocked during the impregnation step.

Table 1

Textural properties of the catalyst support and potassium-promoted catalysts

Sample	BET surface area, m <sup>2</sup> /g	Total pore volume, cm <sup>3</sup> /g	Average pore diameter, nm
Support (SiO <sub>2</sub> )	213	0.88	16.5
K-0	207	0.79	15.3
K-2	200	0.78	15.4
K-4	197	0.76	15.5
K-6	194	0.76	15.7

Figure 10 shows that the FTS experiments produced gaseous phase hydrocarbons, liquid phase hydrocarbons, waxes and an aqueous phase. The addition of potassium significantly affected all product phases except liquid hydrocarbons. Wax production displayed a volcano-type dependence on potassium content, reaching a maximum at a K/Fe ratio of 0.02. In contrast, gaseous phase products exhibited a parabolic trend, with a minimum at K/Fe = 0.02. This pattern was attributed to a rapid decrease in CH<sub>4</sub> selectivity from 21.5 % to 8.5 % and a concurrent rapid increase in CO<sub>2</sub> selectivity from 12.3 % to 18.7 % as the K/Fe ratio increased. Additionally, the yield of aqueous phase products steadily declined with increasing K/Fe ratio. The reduction in water formation, together with increased CO<sub>2</sub> selectivity, suggests enhanced WGS activity for potassium-promoted catalysts. The reduction in wax production at higher potassium levels may be explained by slower diffusion of long-chain hydrocarbons within the catalyst pores, which leads to prolonged occupation of active sites. CO conversion also followed a parabolic trend, likely due to a balance between physical diffusion limitations caused by wax accumulation in the pores and improved CO adsorption and dissociation resulting from higher potassium loading. The minimum at K/Fe = 0.02 marks the point at which wax accumulation severely hindered the reaction, before enhanced surface kinetics provided by higher potassium concentrations (K/Fe ≥ 0.04) compensated for the diffusion limitations.

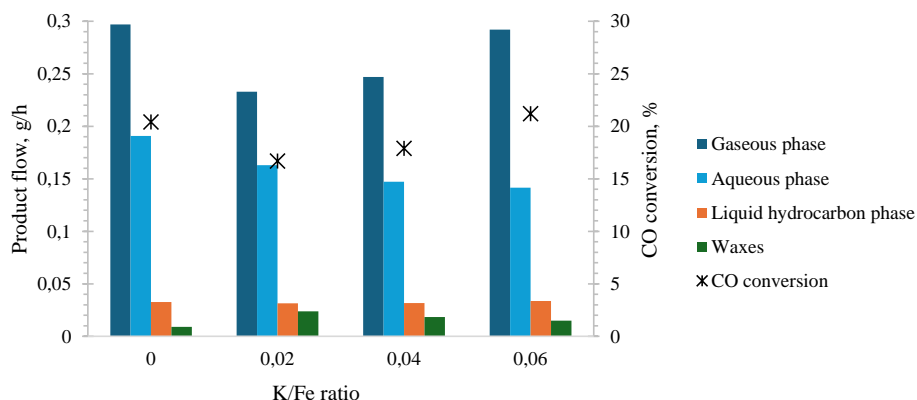


Fig. 10. Effect of the K/Fe ratio on the CO conversion and flow rates of gaseous, liquid hydrocarbon, solid (waxes) and aqueous phase products.

Given that the objective of this Thesis is the synthesis of e-fuels and their precursors, particular attention was directed to the influence of the K/Fe ratio on the liquid hydrocarbon phase products. Products were observed within the C<sub>5</sub>–C<sub>36</sub> range; however, most of the liquid hydrocarbon phase products fell within the gasoline range. In contrast to the effects of reaction temperature, increasing the K/Fe ratio resulted in selectivity towards the gasoline, kerosene, or diesel ranges remaining largely unchanged (Fig. 11).

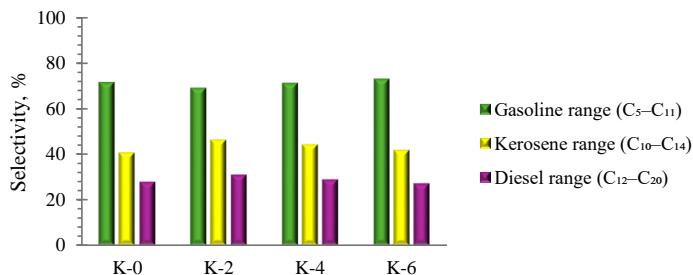


Fig. 11. Effect of the K/Fe ratio on the selectivity of gasoline range, kerosene range and diesel range hydrocarbons in the liquid hydrocarbon phase.

We evaluated the effect of the K/Fe ratio on the composition of gasoline range hydrocarbons. Increasing the K/Fe ratio from 0 to 0.04 resulted in significant changes in hydrocarbon composition, while a further increase to 0.06 produced minimal additional effects (Fig. 12). Potassium promotion reduced the catalyst's hydrogenation activity, which led to a decrease of more than half in *n*-paraffin content and more than a twofold increase in 1-olefin content for K-4 and K-6 catalysts compared to K-0. It was also observed that potassium inhibited the isomerisation of 1-olefins to internal olefins. As a result, catalysts with higher potassium content exhibited a higher 1-olefins to internal olefins ratio. Potassium also promoted hydrocarbon chain growth, leading to the formation of longer-chain alcohols. Due to their low water solubility, these longer-chain alcohols accumulated in the liquid hydrocarbon phase.

A comparison between the produced gasoline fraction and the EN 228 requirements for gasoline reveals a higher olefin content in the sample. This finding suggests that the potassium promoter is unsuitable for direct e-fuel production.

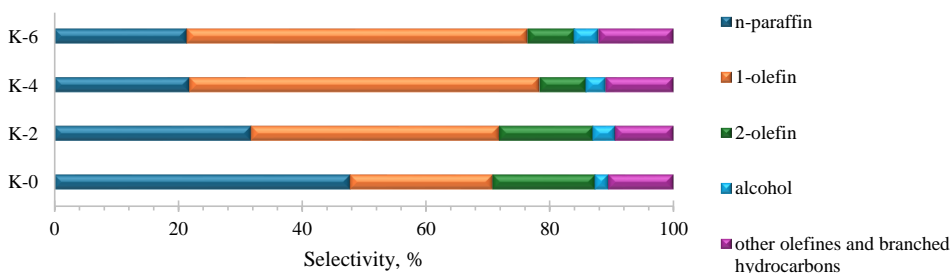


Fig. 12. Effect of the K/Fe ratio on the composition of gasoline range hydrocarbons.

Potassium did not increase the overall selectivity for aqueous phase oxygenates relative to total FTS products. Instead, the selectivity towards oxygenates soluble in water was reduced to approximately 2.1 % at a K/Fe ratio of 0.06. However, it significantly altered the chemical composition of the aqueous phase by changing the distribution and concentration of individual oxygenates.

Potassium addition promoted chain growth, thereby altering the aqueous phase oxygenate profile: methanol was the main product for the unpromoted catalyst, whereas ethanol became the predominant product for potassium-promoted catalysts. Other detected aqueous phase products included C<sub>3</sub>–C<sub>7</sub> *n*-alcohols and acetone. Selectivity towards these products, except *n*-propanol, increased with higher K/Fe ratios. The overall oxygenate selectivity followed a parabolic trend, with the lowest oxygenate content observed for the K-4 catalyst (Fig. 13). This trend results from two factors: (1) potassium suppresses the catalyst's hydrogenation activity, leading to the formation of longer chain, less polar products, and (2) potassium enhances CO adsorption, thereby promoting oxygenate formation *via* a CO insertion mechanism.

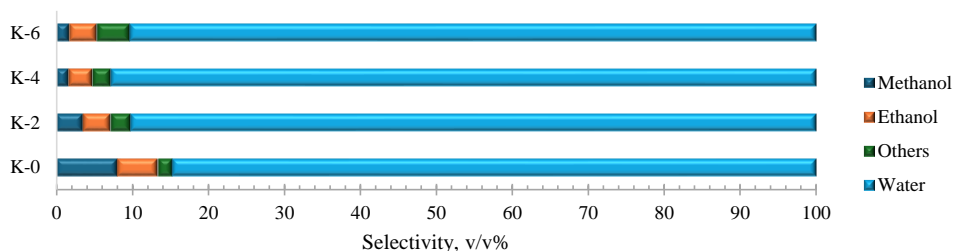


Fig. 13. Effect of the K/Fe ratio on the composition of the aqueous phase.

The experimental findings indicate that increasing the K/Fe ratio significantly influences catalysts' selectivity by suppressing methane formation and promoting the production of olefins, longer-chain hydrocarbons, and oxygenates. However, elevated K/Fe ratios lead to a higher olefin content in the gasoline fraction, limiting the direct use of these catalysts in e-fuel synthesis.

For a more detailed description of the research in this chapter, see the original publication in Appendix 2.

### 1.3. FTS performance of SBA-15-supported iron-based catalyst

Both promoters and supports influence CO conversion and product selectivity in the FTS process. Selection of an inert support with a narrow pore size distribution and high thermal stability is advisable. Furthermore, the support should possess sufficiently large pore diameters to accommodate iron oxide crystals, thereby preventing their migration to the outer surface during activation [24]. SBA-15 has gained attention as a support, offering a distinct advantage over traditional amorphous silica due to its highly ordered hexagonal periodic structure of two-dimensional pore channels and thick silica walls. These characteristics provide the high hydrothermal stability necessary to withstand the high partial pressures of water typical of FTS. Compared to previously viewed support, SBA-15 has smaller mesopores (5–9 nm) and a larger surface area (typically 500–1000 m<sup>2</sup>/g) that facilitates the high dispersion of the active iron phase [25].

In this Thesis, FTS product selectivity was also examined using an SBA-15-supported iron-based catalyst. Although the support matrix discussed in previous chapters provides benefits

such as cost-effectiveness, commercial availability, and a practical granular form, it is fundamentally limited by a low maximum iron loading capacity (< 12 wt.%). Therefore, SBA-15 was explored as a high surface area alternative.

The Fe/SBA-15 powder was prepared using a direct synthesis method adapted from the general SBA-15 synthesis procedure reported by Zhao et al. [26]. This approach resulted in more than a twofold increase in iron loading (28 wt.%) without compromising the ordered mesoporous framework or causing pore blockage. The resulting catalyst exhibited a high specific surface area of 57 m<sup>2</sup>/g and an average pore diameter of approximately 7 nm. Small-angle XRD patterns confirmed the two-dimensional hexagonal mesoporous structure characteristic of SBA-15, exhibiting diffraction peaks relative to (100), (110), and (200) planes, while wide-angle XRD analysis indicated that iron was present predominantly as  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Fig. 14).

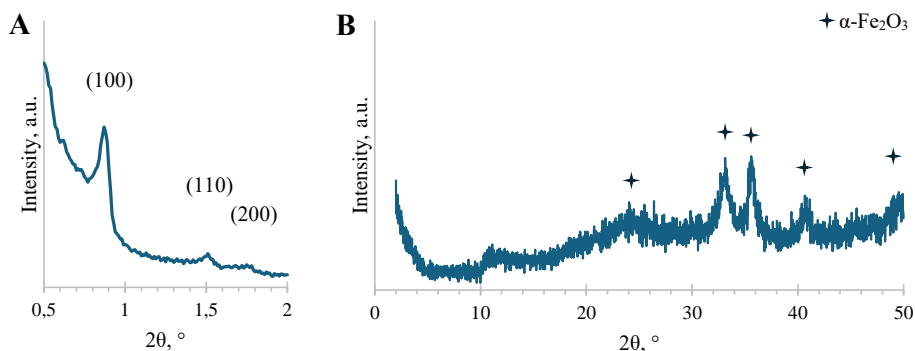


Fig. 14. Small-angle (A) and wide-angle (B) XRD patterns of Fe/SBA-15 catalyst.

While increased Fe content in the catalyst typically results in more active sites, this does not always correlate with improved FTS performance. The literature indicates that iron content most significantly influences CO conversion and CO<sub>2</sub> selectivity, whereas its effect on hydrocarbon selectivity is comparatively minor. Instead, hydrocarbon selectivity is strongly influenced by the catalyst support chosen [24], [27].

Table 2 indicates that the high CO conversion and CO<sub>2</sub> selectivity observed with Fe/SBA-15 can be attributed to the increased iron content in the catalyst. The initial catalytic tests demonstrated that porosity plays a significant role in silica-supported catalysts during the FTS reaction. However, this effect did not extend to the target product's selectivity. The C<sub>5+</sub> selectivity was approximately half of that observed with the SiO<sub>2</sub>-supported catalyst. Fe/SBA-15 demonstrates enhanced catalytic activity and increased selectivity for gaseous hydrocarbons, indicating its suitability for the efficient production of short-chain hydrocarbons.

Table 2

Comparison of the catalytic performance of Fe/SiO<sub>2</sub> and Fe/SBA-15 catalysts under 280 °C and 20 bar

Catalyst	CO conversion, %	Selectivity, %			
		CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub>	C <sub>5+</sub>
Fe/SiO <sub>2</sub>	34	8	11	12	69
Fe/SBA-15	54	19	17	30	34

The liquid hydrocarbon phase contained products with chain lengths from C<sub>5</sub> to C<sub>36</sub>, with over 80 % within the gasoline range (Table 3). The small SBA-15 mesopores function as physical filters for hydrocarbon chain growth, restricting the outward diffusion of long-chain hydrocarbons. This increased residence time within the pores may promote hydrocracking as a secondary reaction, thereby favouring the formation of shorter-chain products [28].

Table 3

Comparison of the selectivity of the liquid hydrocarbon phase of Fe/SiO<sub>2</sub> and Fe/SBA-15 catalysts

	Fe/SiO <sub>2</sub>	Fe/SBA-15
Gasoline range (C <sub>5</sub> -C <sub>11</sub> ) selectivity, %	72	82
Kerosene range (C <sub>10</sub> -C <sub>14</sub> ) selectivity, %	40	30
Diesel range (C <sub>12</sub> -C <sub>20</sub> ) selectivity, %	28	17
Composition of gasoline range hydrocarbons		
<i>n</i> -paraffin selectivity, %	52	48
1-olefin selectivity, %	20	8
2-olefin selectivity, %	15	18
<i>n</i> -alcohol selectivity, %	2	1
Other olefins and branched hydrocarbons selectivity, %	11	25

The quantity of *n*-paraffins was comparable to that obtained with mesoporous SiO<sub>2</sub>-supported iron-based catalysts described previously. In contrast, the proportion of 1-olefins decreased, while the proportions of internal olefins and branched hydrocarbons increased significantly. Under reaction conditions, 1-olefins exhibit high reactivity. Their readsorption at chain-growth sites can generate additional primary products, whereas adsorption at alternative sites and subsequent secondary reactions can yield branched hydrocarbons *via* an alkylidene mechanism [29], [30] or result in isomerisation to internal olefins through double-bond shift reactions [31]. These findings indicate that Fe/SBA-15, likely due to its small pore size, facilitates secondary reactions.

The use of Fe/SBA-15 led to lower oxygen content in the aqueous phase than with Fe/SiO<sub>2</sub>. The primary oxygenates identified were methanol (3.8 % (v/v)) and ethanol (4.4 % (v/v)). In addition to the C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub> *n*-alcohols and acetone, acetic acid was detected. The formation of acetic acid can be attributed to multiple mechanisms. Improved surface properties may alter the distribution of reaction pathways among hydrogenation, CO insertion, and hydrocarbon formation. Furthermore, the surface of SBA-15 contains numerous silanol groups (≡Si-OH), which may influence the dynamics of these pathways and enhance the selectivity for oxygenates, including acetic acid.

Summarising the obtained results, it can be concluded that the SBA-15 support enhanced CO conversion due to its high surface area and ordered mesoporous structure. However, its small pores promoted secondary reactions and limited long-chain hydrocarbon growth, resulting in higher gaseous product formation and lower C<sub>5+</sub> selectivity compared to SiO<sub>2</sub>-supported catalysts, making it more suitable for short-chain hydrocarbon synthesis than for liquid fuel production.

The scientific publication of the research described in this chapter can be found in Appendix 3.

## 2. CO<sub>2</sub> hydrogenation

### 2.1. Potassium-promoted silica-supported iron-based catalysts for alcohol synthesis

Alcohol synthesis remains a prominent research focus within the field of CO<sub>2</sub> hydrogenation. Short-chain alcohols, including methanol and ethanol, are integral to sustainable energy systems as both efficient fuels and key chemical intermediates. When blended with gasoline, these alcohols enhance combustion performance and reduce emissions due to their high octane numbers. Beyond their direct application, short-chain alcohols are essential to alcohol-to-X pathways, in which dehydration and oligomerisation reactions transform them into energy-dense hydrocarbons suitable for aviation and diesel fuels. This process effectively connects light oxygenates to heavier fuel-range products [32].

Industrially, methanol is mainly manufactured from fossil-derived synthesis gas over Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts, operating at elevated pressures (50–100 bar) and temperatures (200–300 °C) [33]. Various metal and metal oxide-based catalysts have been evaluated for CO<sub>2</sub> conversion to methanol. Among them, copper-based systems, followed by indium oxide-based and palladium-based catalysts, have been most widely studied [34]. In contrast, the catalytic conversion of CO<sub>2</sub> to higher alcohols remains significantly less developed. Recently, iron-based catalysts have emerged as a promising approach for the synthesis of methanol and higher alcohols from CO<sub>2</sub> [35]–[37]. It is reported that the synergistic effects of the alkali promoter in the iron-based catalysts are responsible for the advanced synthesis of alcohols [37], [38].

This Thesis examined CO<sub>2</sub> hydrogenation to alcohols using potassium-promoted silica-supported iron-based catalysts. Catalysts were prepared by impregnating commercial silica-based supports (SiO<sub>2</sub> granules and SBA-15 powder) with aqueous solutions of Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> and KNO<sub>3</sub>. The obtained catalysts were dried and calcined in air. Iron loadings were 10 % for SiO<sub>2</sub> granules and 20 % for SBA-15. K/Fe ratios in catalysts were 0/100, 2/100, and 5/100 for SiO<sub>2</sub>-supported catalysts and 5/100 for SBA-15-supported catalyst. The catalysts were correspondingly denoted as Fe/SiO<sub>2</sub>, 2K/Fe/SiO<sub>2</sub>, 5K/Fe/SiO<sub>2</sub>, and 5K/Fe/SBA-15.

For all catalysts, iron was predominantly present as  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and the addition of potassium did not alter the hematite crystalline phase. XRD did not detect potassium species due to their low concentration and high dispersion. The textural properties of catalysts are summarised in Table 4. As the potassium content increased, the surface area and pore volume of SiO<sub>2</sub>-supported catalysts decreased, whereas the average pore diameter showed a slight increase.

These findings suggest that potassium may obstruct smaller pores. The SBA-15-supported catalyst exhibited the largest surface area and the smallest average pore diameter.

Table 4

Textural properties of the catalysts

Catalyst	BET surface area, m <sup>2</sup> /g	Total pore volume, cm <sup>3</sup> /g	Average pore diameter, nm
Fe/SiO <sub>2</sub>	207	0.79	15.3
2K/Fe/SiO <sub>2</sub>	201	0.78	15.5
5K/Fe/SiO <sub>2</sub>	195	0.76	15.6
5K/Fe/SBA-15	318	0.77	7.9

The average CO<sub>2</sub> conversion achieved with SiO<sub>2</sub>-supported catalysts was approximately 10 %, while the SBA-15-supported catalyst exhibited an average conversion of only 1 %. Previous studies have reported that, in calcined silica-supported iron-based catalysts, iron dispersion and particle size are influenced by the support's pore size. Supports with smaller pore sizes, such as SBA-15, may promote the formation of poorly reducible iron silicates [39]. Since smaller iron particles are generally more difficult to reduce and carburise, this phenomenon may account for the low catalytic performance observed for 5K/Fe/SBA-15.

Figure 15 presents the product distribution in the gaseous phase, excluding CO selectivity. For all catalysts, CH<sub>4</sub> was the predominant organic compound detected in the gaseous phase. Methanol was the only alcohol identified, while DME was observed exclusively for the 5K/Fe/SBA-15 catalyst. DME is produced by the dehydration of methanol, a reaction that typically requires a catalyst with acidic sites [40]. Purely siliceous SBA-15 materials possess only silanol groups, which exhibit low acid strength and are catalytically inactive [41]. However, surface acidity can be enhanced by doping SBA-15 with various metals, including iron. The incorporation of iron has been reported to increase the surface acidity of SBA-15 by generating Lewis acidic sites [42]. The combination of a relatively large surface area and iron loading in the 5K/Fe-SBA-15 catalyst likely provided sufficient acidity to catalyse DME formation.

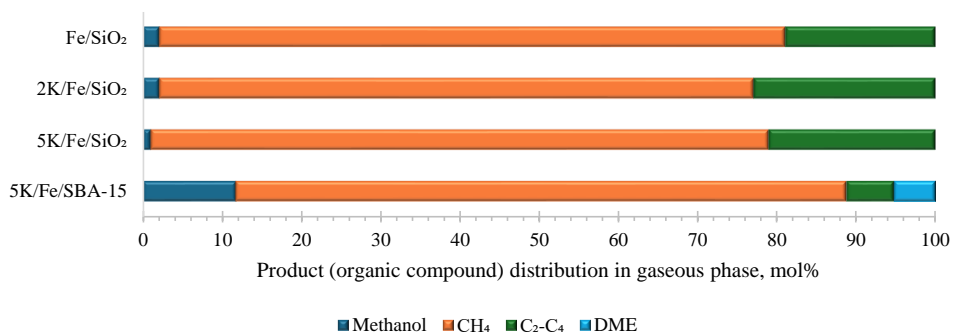


Fig. 15. The composition of the organic compounds in the gaseous phase.

Among the tested catalysts, 5K/Fe-SBA-15 exhibited the highest selectivity towards methanol. The calculated yield of methanol for this catalyst was 3 mg/h·g<sub>cat</sub>. At the same time, the methanol yield obtained over SiO<sub>2</sub>-supported catalysts increased from 1.3 mg/h·g<sub>cat</sub> over Fe/SiO<sub>2</sub> to 2.7 mg/h·g<sub>cat</sub> over 2K/Fe/SiO<sub>2</sub>, after which it decreased rapidly to 0.3 mg/h·g<sub>cat</sub> over 5K/Fe/SiO<sub>2</sub>.

The obtained methanol yields are more than 50 times lower than those reported for copper or indium oxide-based catalysts in the literature [43]–[45]. These results indicate that, under the investigated conditions, potassium-promoted silica-supported iron-based catalysts exhibit limited activity in CO<sub>2</sub> hydrogenation.

More information about these studies can be found in Appendices 4 and 5.

## **2.2. Influence of synthesis method on the structure and performance of NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> for e-CH<sub>4</sub> production**

E-methane, synthesised from CO<sub>2</sub> using power-to-gas technologies, is a promising future fuel, particularly from a climate and energy perspective. Unlike biomethane, whose production is constrained by the availability of agricultural or biological waste, e-methane does not depend on land use nor compete with food production.

High CH<sub>4</sub> selectivity and CO<sub>2</sub> conversion in the Sabatier reaction with a nickel-containing catalyst are typically achieved at temperatures between 350 °C and 500 °C. At temperatures above 400 °C, the prevalence of undesirable side reactions increases, and both carbon deposition on the catalyst surface and nickel particle sintering are observed. In contrast, operating at lower temperatures presents challenges due to the need for highly active catalysts [46].

Bimetallic catalysts can offer significant advantages over traditional catalysts, primarily due to the unique synergistic interactions between the components. As a result, multicomponent catalysts often display enhanced catalytic activity due to improved dispersion and more effective utilisation of active sites. Recent studies in CO<sub>2</sub>-FTS have highlighted the advantages of these synergies, demonstrating that they can significantly lower activation barriers and improve overall efficiency [47], [48].

Nickel ferrite (NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) is a spinel oxide material that has garnered attention for its potential applications in catalysis due to its unique structural features, the possibility of tuning its composition, and its inherent thermal stability. The presence of both nickel and iron ions within the spinel lattice structure endows NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> with interesting redox properties, making it a promising material for catalysing a variety of chemical reactions, including those involved in CO<sub>2</sub> conversion. Unlike simple mixtures of metal oxides, spinel-like structures typically provide narrower particle size distributions, improved stoichiometric control, and consequently a larger active surface area available for catalytic reactions [49].

The performance of bimetallic oxide catalysts is influenced by multiple factors, including the synthesis process, which determines the structure, morphology and overall properties of spinel oxides [50], [51]. The synthesis of phase-pure spinel NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> with controlled particle size and homogeneity remains a considerable challenge. Variations in synthesis conditions often lead to secondary phases or impurities, which alter the crystal structure and, in turn, affect

catalytic pathways and overall performance. Despite the investigation of various synthesis routes, a universal and reproducible method for producing highly pure, monodisperse spinel ferrite particles has not yet been established [52].

In this Thesis, the effect of the NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> synthesis method on catalyst characteristics and CO<sub>2</sub>-FTS performance was investigated. NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles were synthesised using three distinct methods: sono-chemical, sol-gel auto-combustion and reducing agent-assisted co-precipitation (Fig. 16).

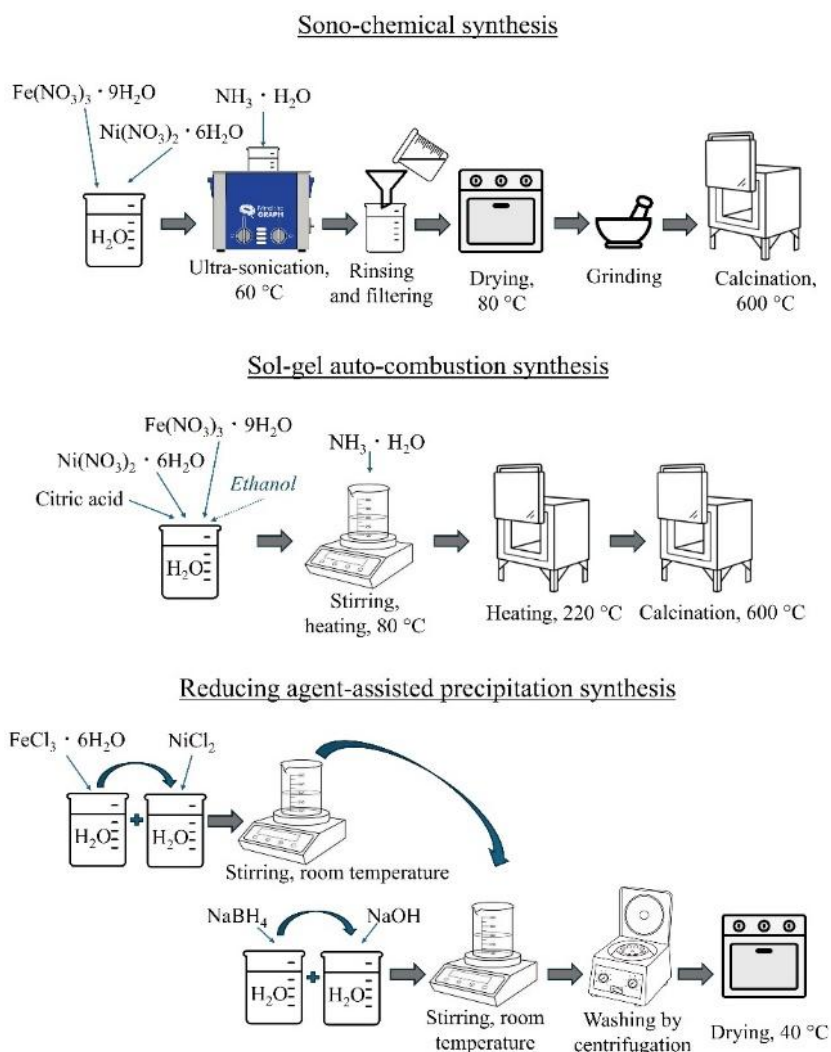


Fig. 16. Schematic representation of sono-chemical, sol-gel auto-combustion and reducing agent-assisted co-precipitation synthesis method.

Four samples were prepared *via* sono-chemical synthesis. Obtained nanoparticles were marked NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-sono-X, where X represents the reaction pH (X = 8, X = 9, X = 10, X = 11). Two samples were prepared by sol-gel auto-combustion synthesis, using citric acid as fuel (NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Citric) or citric acid and ethanol as fuels (NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-C-E). Sample NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Prec was prepared *via* reducing agent-assisted precipitation synthesis.

The phase composition and crystallite sizes of the synthesised NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles are presented in Table 5. Elevated pH levels resulted in reduced efficiency of NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> phase formation and an increased presence of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> impurities in the samples. Additionally, with increasing pH, NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> crystallite size decreased, suggesting accelerated nucleation. The results demonstrate that a pH of 8 is optimal, producing a high NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> content (98 wt.%) and a small catalyst particle size (~ 26 nm). The sol-gel auto-combustion method produced samples characterised by reduced NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> content and increased levels of secondary-phase impurities (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and NiO). Utilising citric acid as the sole fuel produced a sample with higher phase purity of NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (76 wt.%) compared to the method employing both citric acid and ethanol as fuels. The NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Citric sample exhibited the largest NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> crystallite size (~ 73 nm) among the samples evaluated. Reducing agent-assisted precipitate synthesis enabled the production of phase-pure NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> with small particles.

Table 5

Phase composition and crystallite size of the samples

Sample	Crystalline phase, wt%	Crystallite size of NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , nm	Crystallite size of Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , nm	Crystallite size of NiO, nm
NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -sono-8	NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> :Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 98:2	25.6 ± 0.4	76 ± 21	-
NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -sono-9	NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> :Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 94:6	20.5 ± 0.3	70 ± 6	-
NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -sono-10	NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> :Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 60:40	15.6 ± 0.3	80 ± 1	-
NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -sono-11	NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> :Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 37:63	13.9 ± 0.5	44.7 ± 0.6	-
NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -C-E	NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> :Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :NiO, 33:48:19	42.4 ± 1.6	85.9 ± 5.2	42.4 ± 3.9
NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -Citric	NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> :Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :NiO, 76:18:6	73.3 ± 1.1	143 ± 16	50.9 ± 5.6
NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -Prec	NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , 100	12.0 ± 0.3	-	-

The highest-purity NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sample obtained from each respective synthesis method (NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-sono-8, NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Citric, NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Prec) was further analysed by N<sub>2</sub> adsorption-desorption and SEM. The analysed samples exhibited IUPAC type IV isotherms with a hysteresis loop, typical of mesoporous materials (Fig. 17).

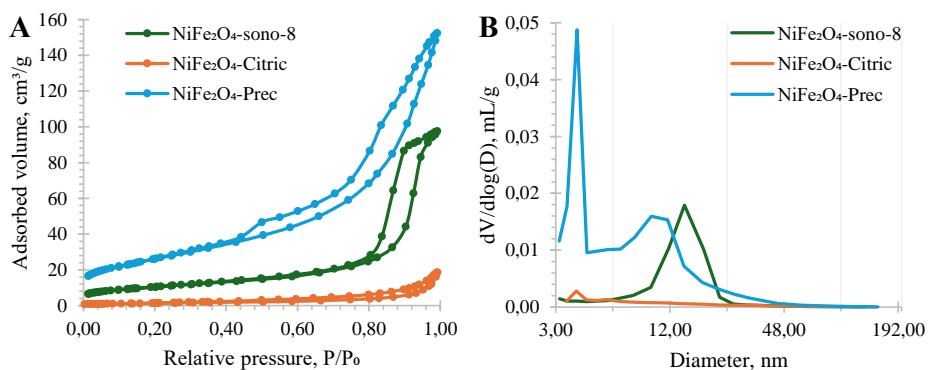


Fig. 17. N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherms (A) and BJH pore size distribution curves (B) of highest purity NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> samples.

The NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Prec sample exhibited the highest BET surface area among the samples tested. The NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-sono-8 sample possessed the narrowest pore size distribution, as evidenced by the minimal difference between average and mean pore diameters. Conversely, the NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Citric sample had the lowest surface area and the broadest pore size distribution, indicating substantial textural heterogeneity (Table 6).

Table 6

Textural properties of the samples

Catalyst	BET surface area, m <sup>2</sup> /g	Total pore volume, cm <sup>3</sup> /g	Average pore diameter, nm	Mean pore diameter <sup>a</sup> , nm
NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -sono-8	36.82	0.151	16.39	14.34
NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -Citric	5.20	0.029	22.15	3.85
NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -Prec	93.77	0.236	10.06	3.88

<sup>a</sup> Evaluated by the BJH desorption method.

SEM images indicated aggregate structures composed of spherical particles for both NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-sono-8 and NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Prec, whereas NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Citric displayed particles adhered together as a result of agglomerate sintering (Fig. 18).

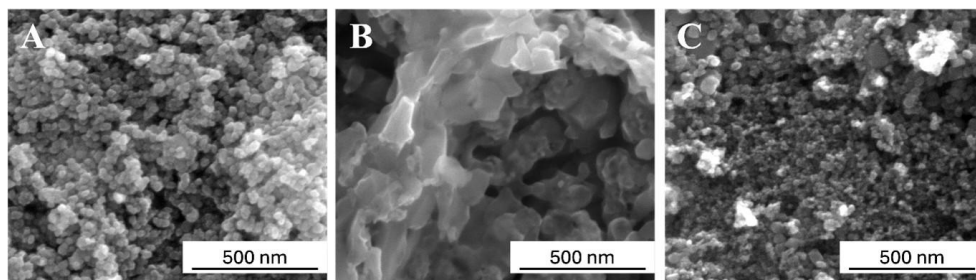


Fig. 18. SEM image of NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-sono-8 (A), NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Citric (B) and NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Prec (C).

CO<sub>2</sub>-FTS tests were performed using NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-sono-8, NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Citric, and NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Prec. The CO<sub>2</sub>-FTS performance of these samples at 280 °C, 20 bar is summarised in Fig. 19. Despite NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Citric acid having poor textural properties, it showed a slightly higher conversion (23.7 %) than other catalysts, most likely due to its large crystallite size, which makes it easier to both reduce and carburise.

Due to the high hydrogenation activity of the catalysts, CH<sub>4</sub> was the main hydrocarbon product for all catalysts. The liquid hydrocarbon phase was not formed in sufficient quantity to be recovered; in addition, part of the C<sub>5+</sub> products remained in the gaseous state and were carried along with the stream. NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Prec exhibited the highest hydrogenation activity among the tested samples and yielded the least amount of C<sub>5+</sub> hydrocarbons. NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-sono-8, in turn, produced higher CO yields than other catalysts. Since NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-sono-8 and NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Prec catalysts are nearly identical in terms of phase purity (Table 5), differences in the catalytic performance of these two catalysts can be attributed to the effect of particle size. It can be seen that smaller particle size promotes CH<sub>4</sub> formation, whereas larger particles exhibit higher selectivity for CO and C<sub>5+</sub>. This is because catalysts with larger particle size can be carburised to a greater degree, while smaller particles are less prone to carburization into  $\gamma$ -Fe<sub>5</sub>C<sub>2</sub>, maintaining a larger proportion of phases that favour hydrogenation over chain growth [39], [53].

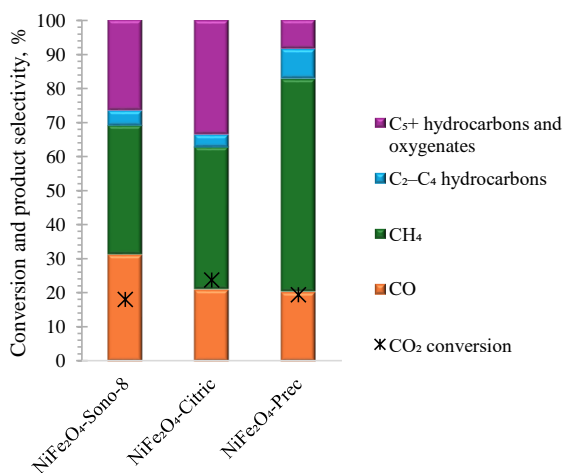


Fig. 19. Catalytic performance of NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-based catalysts in CO<sub>2</sub> hydrogenation.

For all analysed catalysts, the amount of oxygenates in the aqueous phase was less than 1 % (v/v). As a result, the recovery of oxygenates is not reasonable, and the aqueous phase must be treated as wastewater. The aqueous phase for NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Prec was the purest; the catalyst exhibited the lowest alcohol selectivity among the other catalysts. This catalyst was thus more selective toward hydrocarbon formation. On the other hand, the aqueous phase for NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-sono-8 contained the highest amount of alcohols but the least amount of acids.

The observed increase in methane selectivity, combined with the low yield of C<sub>5+</sub> products and reduced oxygenate formation, suggests that NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Prec exhibits the highest hydrogenation activity among the catalysts evaluated. These characteristics indicate its potential as a catalyst for e-CH<sub>4</sub> applications.

For a more detailed description of the research in this chapter, see the manuscript in Appendix 6.

### **2.3. Effects of the pretreatment method and reaction temperature on cobalt-promoted Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> for CO<sub>2</sub>-FTS**

E-fuel, synthesised from CO<sub>2</sub> using power-to-liquid technologies, is widely recognised as a promising path towards a fossil-free society. E-fuels and hydrotreated vegetable oil (HVO) fuels are viable alternatives, as both can be utilised within existing fuel infrastructure and internal combustion engines without substantial technical modifications. E-fuels, which are synthesised by converting captured CO<sub>2</sub> and renewable electricity into liquid fuels, present greater long-term decarbonisation potential because, in contrast to HVO, they are not constrained by biomass availability or land-use limitations. Furthermore, e-fuels facilitate the direct utilisation and storage of surplus renewable energy, thereby supporting a more adaptable and climate-neutral energy system [54].

To improve the catalytic performance and enhance C<sub>2+</sub> hydrocarbon selectivity, promoters are usually added to iron-based CO<sub>2</sub>-FTS catalysts. Several studies have demonstrated that small amounts of cobalt can significantly improve C<sub>5+</sub> selectivity while reducing CO formation [55], [56]. The incorporation of cobalt has been shown to increase the CO<sub>2</sub> conversion. It was also observed that the presence of cobalt promotes the reduction of iron species [57].

While the effects of promoters on iron-based CO<sub>2</sub> hydrogenation catalysts have been widely investigated [58], there is a lack of systematic studies on how synthesis routes and pretreatment strategies influence the performance of catalysts. Catalyst synthesis, pretreatment and activation procedures play an important role in defining the active phase composition, particle size and crystal structure of the catalyst. Before CO<sub>2</sub>-FTS, iron-based catalysts are commonly activated using H<sub>2</sub>, CO, or synthesis gas [59], [60], while cobalt-based catalysts are generally activated in a H<sub>2</sub> atmosphere [61]. The phase composition of the catalyst before reduction strongly influences the nature of the active phases formed afterwards, as the different precursor phases exhibit distinct reducibility, transformation pathways and thermodynamic stabilities.

Calcination atmosphere is a critical parameter that influences metal dispersion, catalyst oxidation state and reducibility. These factors ultimately affect the distribution of active species and reaction pathways [62]. Despite its importance, the role of calcination atmosphere has received limited attention in the context of iron-based CO<sub>2</sub> hydrogenation catalysts.

The catalytic performance of iron-based catalysts is strongly influenced not only by the presence of promoters and supports, but also by the catalyst's dynamic phase transformations under reaction conditions. In CO<sub>2</sub>-FTS, hydrocarbon formation proceeds *via* an initial reduction of CO<sub>2</sub> to CO through the endothermic RWGS, followed by hydrocarbon chain growth through exothermic FTS. Iron-based catalysts are active for both reactions, with Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> as the active phase for RWGS and iron carbides for FTS. Reaction temperature governs the extent of iron

oxide reduction and carburization, with higher temperatures favouring the formation of metallic iron and iron carbides, while lower temperatures stabilise oxide phases [63]. On the other hand, temperature affects the rate of RWGS and FTS and, therefore, also partial pressures of CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CO and H<sub>2</sub>O. High CO partial pressure promotes carburization to iron carbides, whereas elevated CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O partial pressures suppress reduction and favour reoxidation. Higher H<sub>2</sub> partial pressure accelerates oxide reduction and carbide formation [64].

In this Thesis, the influence of the cobalt-promoted Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> catalyst pretreatment procedure was investigated and the effect of reaction temperature over the range of 280–320 °C was evaluated using unpromoted and cobalt-promoted Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanopowder catalysts.

Studies on the effect of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> morphology on FTS activity have revealed that Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanospheres exhibited improved iron dispersion and facilitated the reduction and carburization of iron species, resulting in a higher density of active sites and improved C<sub>5+</sub> hydrocarbons selectivity [65].

The cobalt-promoted Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-based catalyst precursor was prepared by impregnating Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> with an aqueous solution of Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. The concentration of the impregnation solution was calculated to ensure a Co to Fe molar ratio of 5:100. The catalyst precursor was divided into 3 parts and labelled as Co/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Co/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-N and Co/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-A. Then different pretreatment procedures were applied for each part. Co/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> was reduced in H<sub>2</sub>, Co/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-N was calcined in N<sub>2</sub> and reduced in H<sub>2</sub>, whereas Co/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-A was calcined in air and reduced in H<sub>2</sub>. An unpromoted Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> catalyst, used as a benchmark, before CO<sub>2</sub>-FTS was reduced in H<sub>2</sub>. The catalyst composition was evaluated by XRD and XPS, both after calcination and after reduction.

Catalyst characterisation indicated that  $\alpha$ -Fe was the primary crystallite phase in Co/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> following reduction in H<sub>2</sub>. Iron in Co/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-N after calcination in N<sub>2</sub> was predominantly present as Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, from which  $\alpha$ -Fe was formed after the reduction in H<sub>2</sub>. In contrast, Co/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-A after calcination in air comprised of maghemite ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), whereas after the reduction in H<sub>2</sub>,  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and  $\alpha$ -Fe were observed. Cobalt species were not detected by XRD due to their low concentration (Fig. 20).

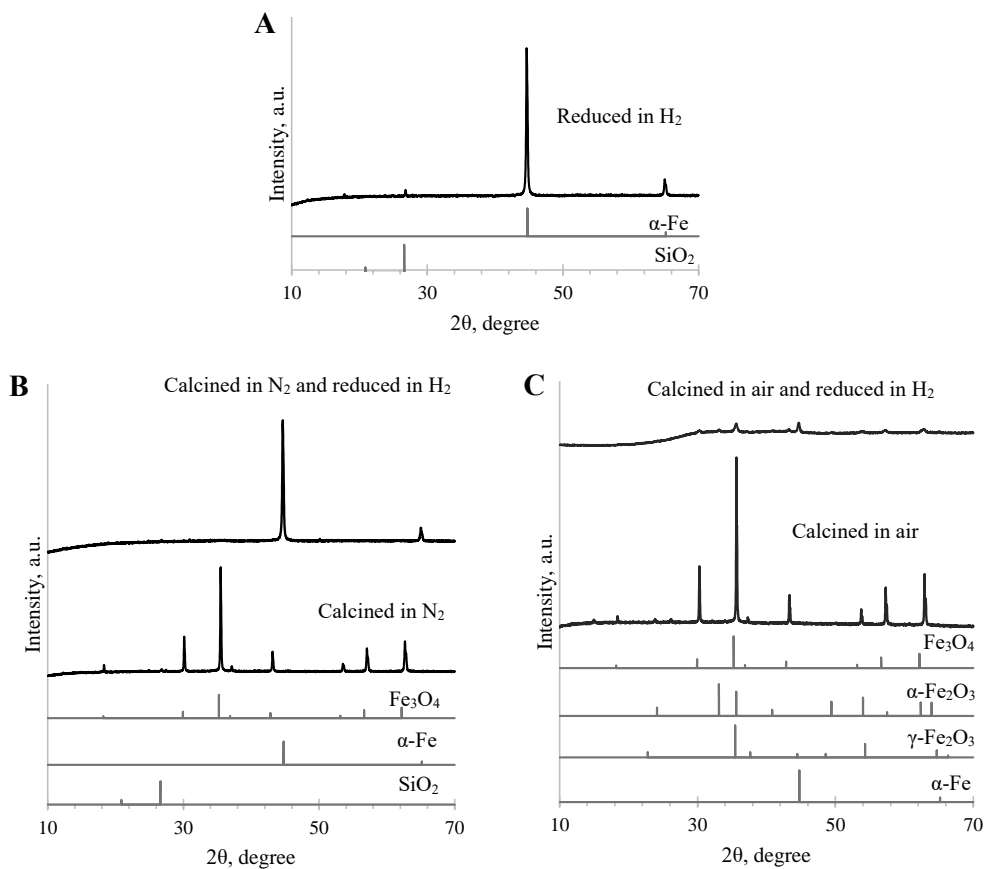


Fig. 20. XRD pattern of catalyst: Co/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> after reduction in H<sub>2</sub> (A); XRD patterns of Co/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-N after calcination in N<sub>2</sub> and after reduction in H<sub>2</sub> (B); XRD pattern of Co/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-A after calcination in air and after reduction in H<sub>2</sub> (C).

As shown in Fig. 21, XPS revealed the coexistence of Fe<sup>2+</sup> and Fe<sup>3+</sup> surface species for all samples. For Co/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and Co/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-N after reduction in H<sub>2</sub>, an additional low-binding-energy component corresponding to metallic Fe was detected. The results indicate that the surface of the samples is oxidised. Due to band overlap, evaluation of the cobalt signal was not possible.

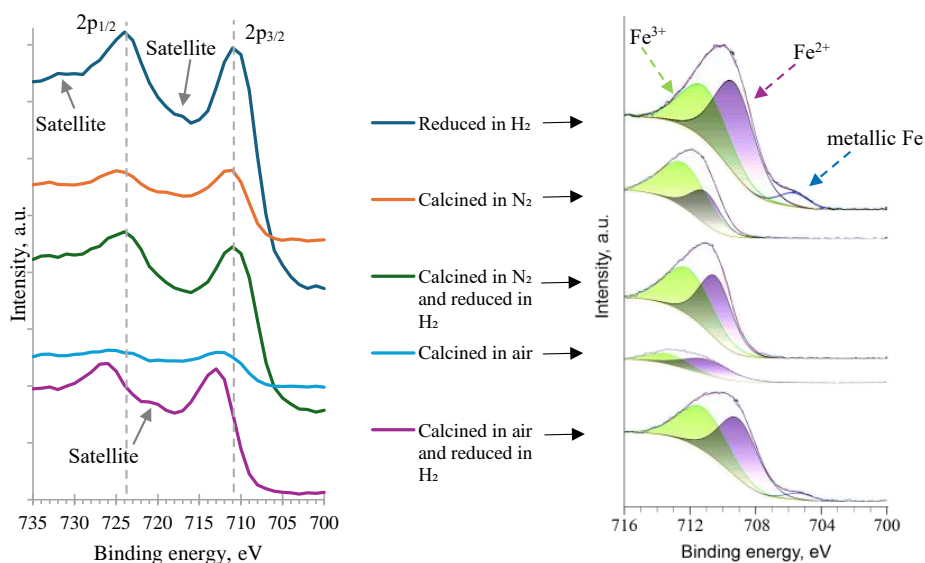


Fig. 21. Fe 2p XPS spectra.

Figure 22 shows the influence of catalyst pretreatment on CO<sub>2</sub>-FTS performance and product selectivity. As the highest C<sub>2+</sub> product selectivity was observed at 280 °C, the author evaluated the influence of catalyst pretreatment on CO<sub>2</sub>-FTS performance at this temperature.

Unpromoted Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> showed the lowest C<sub>5+</sub> hydrocarbon selectivity (4 %). On the other hand, C<sub>5+</sub> hydrocarbon selectivity for cobalt-promoted catalysts, depending on the pretreatment procedure, ranged from 19.2 % to 36.8 %. This indicates that cobalt, similarly to potassium (Section 1.2), might strengthen the catalyst's CO adsorption and weaken H<sub>2</sub> adsorption, thus promoting hydrocarbon chain growth.

The main difference between the uncalcined (Co/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) and calcined (Co/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-N and Co/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-A) catalysts was their hydrocarbon selectivity, particularly for C<sub>5+</sub>. This observation indicates that the cobalt phase state influences chain growth and that hydrocarbon selectivity is highly dependent on catalyst pretreatment.

For the preparation of all cobalt-promoted Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> catalysts, Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> was employed as the precursor. When Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> on Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> is subjected to a H<sub>2</sub> atmosphere at 400 °C, metallic Co is expected to be the predominant phase formed [66]. Given that Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> serves as the support, the formation of a Co-Fe alloy is also theoretically possible; however, a significant extent of Co-Fe alloying generally requires higher temperatures [67]. According to literature data, the dominant cobalt phase in the Co/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> catalyst is metallic Co, while the Co-Fe alloy content is minimal. The literature indicates that metallic Co facilitates H<sub>2</sub> dissociation and CO adsorption, thereby promoting C-C chain growth and leading to high C<sub>2+</sub> selectivity. Therefore, Co/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> is anticipated to demonstrate enhanced catalytic activity during hydrocarbon formation. However, this catalyst exhibits the lowest C<sub>5+</sub> selectivity (19.2 %) in comparison to Co/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-N and

Co/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-A. The low catalytic activity is likely attributable to metallic cobalt's susceptibility to oxidation, especially when exposed to H<sub>2</sub>O, which reduces its activity [68].

For Co/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-N, pretreatment in a N<sub>2</sub> atmosphere at 450 °C followed by a reducing H<sub>2</sub> atmosphere may result in the formation of cobalt ferrite spinel (CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) on the surface, especially when the formation of metallic Co is restricted [69]. Given the Fe<sup>3+</sup> rich Co/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-A surface produced by air pretreatment followed by reduction, the potential formation of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> at elevated temperatures remains plausible [70]. Thus, the calcined catalysts are likely to contain surface CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> in addition to metallic Co, which may account for their increased selectivity toward C<sub>5+</sub> hydrocarbons. Based on CO<sub>2</sub> conversion and product selectivity, N<sub>2</sub> calcination followed by H<sub>2</sub> reduction was identified as the most effective pretreatment for cobalt-promoted Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> catalysts, providing good performance in CO<sub>2</sub> hydrogenation.

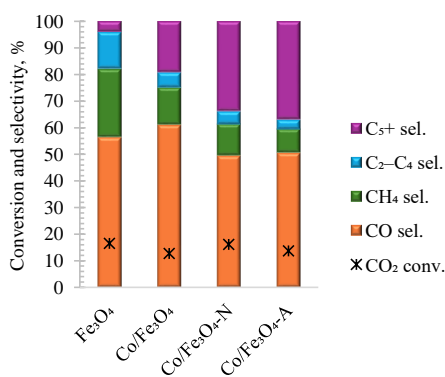


Fig. 22. The influence of pretreatment procedure on the catalytic performance of cobalt-promoted Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> at 280 °C.

Figure 23 shows the influence of reaction temperature on CO<sub>2</sub>-FTS performance and product selectivity over unpromoted and cobalt-promoted Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> catalysts. For all catalysts, an increase in CO<sub>2</sub> conversion was observed with the elevation of the reaction temperature from 280 °C to 320 °C. At the same time, the reaction temperature affected the RWGS and FTS rates (and thus product selectivity) differently for unpromoted and cobalt-promoted catalysts.

For unpromoted Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, CO selectivity decreased, while hydrocarbon selectivity increased significantly (Fig. 23 A). The observed decrease in CO selectivity at elevated temperatures could be explained by secondary conversion of initially formed CO with increasing temperature (increased FTS activity). While the overall hydrocarbon selectivity, as well as C<sub>2+</sub> hydrocarbon selectivity, increased with the elevation of reaction temperature, the highest selectivity towards C<sub>5+</sub> hydrocarbons was observed at 300 °C. In contrast to conventional FTS, CO<sub>2</sub> hydrogenation usually requires a higher H<sub>2</sub> concentration, while the concentration of CO intermediates is lower. This creates a relatively high H/C ratio on the catalyst surface, which in turn promotes methane formation and suppresses hydrocarbon chain growth [71]. With increasing CO<sub>2</sub> conversion (increased RWGS activity), the surface H/C ratio decreases, thus leading to increased chain growth probability.

For cobalt-promoted catalysts, CO selectivity remained high (> 49 %) across all temperatures, indicating that the RWGS pathway was dominant. The most significant temperature-induced changes observed for cobalt-promoted catalysts were associated with the formation of C<sub>2</sub>–C<sub>4</sub> and C<sub>5+</sub> hydrocarbons (Fig. 23 B, C, D). As the temperature rose, C<sub>2</sub>–C<sub>4</sub> hydrocarbon formation increased rapidly, while C<sub>5+</sub> hydrocarbon selectivity decreased. This observed trend matches with conventional FTS, where hydrocarbon distribution is described by the Anderson–Schulz–Flory model, where the chain-growth probability determines the product chain lengths. Increasing the reaction temperature decreases the chain-growth probability, thereby shifting selectivity toward shorter hydrocarbons. These shorter hydrocarbons are thermodynamically favoured at higher temperatures [72].

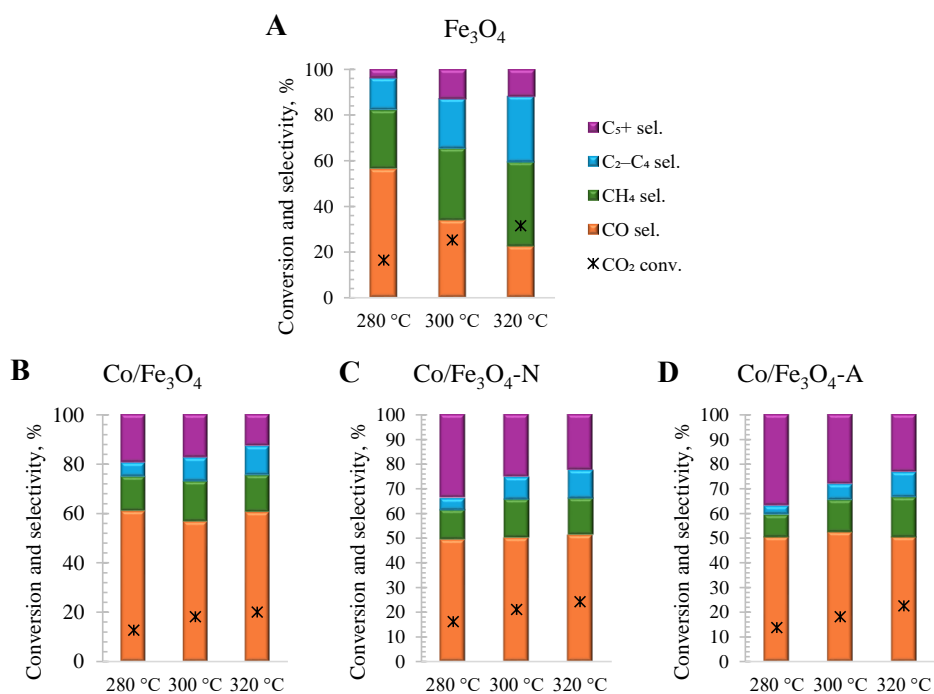


Fig. 23. The influence of reaction temperature on the catalytic performance of unpromoted and cobalt-promoted Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

The process of CO<sub>2</sub> hydrogenation to hydrocarbons produces substantial wastewater. Water is produced *via* both the RWGS and the FTS reactions; thus, the aqueous phase is more dilute than in conventional FTS. For all catalysts, methanol was the main oxygenate; other observed products were *n*-alcohols up to *n*-butanol and acetone. With increasing reaction temperature, methanol concentration decreased rapidly, while the concentration of C<sub>2+</sub> alcohols increased. At all temperatures, the amount of oxygenates in the aqueous phase was less than 3 % (v/v). As a result, the recovery of oxygenates is not reasonable, and the aqueous phase must be treated as wastewater.

These findings suggest that, within the examined temperature range, temperature exerts a greater influence than catalyst composition on CO<sub>2</sub> conversion and selectivity, most likely by regulating the relative rates of competing reaction pathways.

## CONCLUSIONS

1. A reaction temperature of 280 °C is optimal for mesoporous SiO<sub>2</sub>-supported iron catalysts, providing the best balance between high CO conversion, enhanced C<sub>5+</sub> selectivity and limited formation of undesired short-chain hydrocarbons.
2. Increasing the K/Fe ratio suppresses methane selectivity while enhancing selectivity toward C<sub>5+</sub> hydrocarbons and promoting the formation of olefins and oxygenates, yet excessive potassium loading limits direct applicability in e-fuel synthesis due to the high gasoline range olefin content.
3. SBA-15-supported catalyst shows enhanced CO conversion due to its high surface area and ordered mesoporosity; however, its small pores favour secondary reactions and gas formation, limiting C<sub>5+</sub> selectivity and making it more suitable for short-chain hydrocarbon production rather than for liquid fuels.
4. Potassium-promoted SBA-15-supported iron-based catalyst exhibits limited activity in CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol, and due to surface acidity, promotes the formation of DME.
5. The synthesis method strongly affects catalysts' phase purity, textural properties and catalytic performance, with the reducing agent-assisted precipitate synthesis method producing the phase-pure NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> with minimal crystallite size, maximal surface area and superior hydrogenation activity.
6. Cobalt-promoted iron-based catalyst pretreatment method strongly affects the performance of the catalysts by influencing the initial phase composition and, subsequently, also active phase formation and composition, with catalysts calcined prior to CO<sub>2</sub>-FTS exhibiting higher C<sub>5+</sub> selectivity.

## ACKNOWLEDGEMENTS

I would like to express my deep gratitude to everyone who contributed to the completion of this thesis.

- Gaļina Dobeļe (LSIWC) for the N<sub>2</sub> adsorption-desorption measurements of the catalysts.
- Toms-Valdemārs Eiduks (RTU) and Agris Bērziņš (LU) for the XRD analysis.
- Markus Kõiv (University of Tartu) for the SEM analysis.
- Colleagues, especially Zane Abelniece, Lauma Laipniece, Anastasija Gaile and Māra Plotniece, for their support and contribution to the development of this Thesis.
- Kristīne Lazdovica and Svetlana Čornaja for their supervision and tremendous support over the years.

This Thesis was accomplished with the significant support of Professor Valdis Kampars. I express my deepest respect for his memory.

This research was supported by the European Social Fund within the Project No. 8.2.2.0/20/I/008, “Strengthening of PhD students and academic personnel of Riga Technical University and BA School of Business and Finance in the strategic fields of specialization” of the Specific Objective 8.2.2, “To Strengthen Academic Staff of Higher Education Institutions in Strategic Specialization Areas”, of the Operational Programme “Growth and Employment”.

The research was supported by the Riga Technical University's Doctoral Grant Programme.

This research was supported by the EU Recovery and Resilience Facility within Project No 5.2.1.1.i.0/2/24/I/CFLA/003 “Implementation of consolidation and management changes at Riga Technical University, Liepaja University, Rezekne Academy of Technology, Latvian Maritime Academy and Liepaja Maritime College for the progress towards excellence in higher education, science and innovation” academic career doctoral grant (ID 1092).

This research was supported by a research and development grant No. RTU-PA-2024/1-0052 under the EU Recovery and Resilience Facility funded project No. 5.2.1.1.i.0/2/24/I/CFLA/003 “Implementation of consolidation and management changes at Riga Technical University, Liepaja University, Rezekne Academy of Technology, Latvian Maritime Academy and Liepaja Maritime College for the progress towards excellence in higher education, science, and innovation”.



NATIONAL  
DEVELOPMENT  
PLAN 2020



EUROPEAN UNION  
European Social  
Fund



Finansē  
Eiropas Savienība  
NextGenerationEU



INVESTING IN YOUR FUTURE

## REFERENCES

- [1] S. Roy, A. Cherevotan, S. C. Peter, Thermochemical CO<sub>2</sub> Hydrogenation to Single Carbon Products: Scientific and Technological Challenges, *ACS Energy Lett.* 3 (2018) 1938–1966. <https://doi.org/10.1021/acseenergylett.8b00740>.
- [2] R. A. Sheldon, Biocatalysis and biomass conversion: Enabling a circular economy, *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 378 (2020). <https://doi.org/10.1098/rsta.2019.0274>.
- [3] C. Panzone, R. Philippe, A. Chappaz, P. Fongarland, A. Bengaouer, Power-to-Liquid catalytic CO<sub>2</sub> valorization into fuels and chemicals: focus on the Fischer–Tropsch route, *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization* 38 (2020) 314–347. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2020.02.009>.
- [4] P. Zhai, Y. Li, M. Wang, J. Liu, Z. Cao, J. Zhang, Y. Xu, X. Liu, Y.-W. Li, Q. Zhu, D. Xiao, X.-D. Wen, D. Ma, Development of direct conversion of syngas to unsaturated hydrocarbons based on Fischer–Tropsch route, *Chem* 7 (2021) 3027–3051. <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2021.08.019>.
- [5] Y. Lv, Transitioning to sustainable energy: opportunities, challenges, and the potential of blockchain technology, *Front. Energy Res.* 11 (2023). <https://doi.org/10.3389/fenrg.2023.1258044>.
- [6] B. Gajdzik, R. Wolniak, R. Nagaj, W.W. Grebski, T. Romanyshyn, Barriers to Renewable Energy Source (RES) Installations as Determinants of Energy Consumption in EU Countries, *Energies (Basel)*. 16 (2023). <https://doi.org/10.3390/en16217364>.
- [7] H. Ababneh, B. H. Hameed, Electrofuels as emerging new green alternative fuel: A review of recent literature, *Energy Convers. Manag.* 254 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2022.115213>.
- [8] H. Mahmoudi, M. Mahmoudi, O. Doustdar, H. Jahangiri, A review of Fischer Tropsch synthesis process, mechanism, surface chemistry and catalyst formulation, (2017) 11–31. <https://doi.org/10.1515/bfuel-2017-0002>.
- [9] W. Shafer, M. Gnanamani, U. Graham, J. Yang, C. Masuku, G. Jacobs, B. Davis, Fischer–Tropsch: Product Selectivity – The Fingerprint of Synthetic Fuels, *Catalysts* 9 (2019) 259. <https://doi.org/10.3390/catal9030259>.
- [10] G. P. Van Der Laan, A. A. C. M. Beenackers, Kinetics and Selectivity of the Fischer–Tropsch Synthesis: A Literature Review, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 41 (1999) 255–318. <https://doi.org/10.1081/CR-100101170>.
- [11] J. A. Schaidle, L. T. Thompson, Fischer–Tropsch synthesis over early transition metal carbides and nitrides: CO activation and chain growth, *J. Catal.* 329 (2015) 325–334. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2015.05.020>.
- [12] I. C. ten Have, B. M. Weckhuysen, The active phase in cobalt-based Fischer–Tropsch synthesis, *Chem. Catalysis* 1 (2021) 339–363. <https://doi.org/10.1016/j.cheecat.2021.05.011>.
- [13] R. P. Ye, J. Ding, W. Gong, M. D. Argyle, Q. Zhong, Y. Wang, C. K. Russell, Z. Xu, A. G. Russell, Q. Li, M. Fan, Y. G. Yao, CO<sub>2</sub> hydrogenation to high-value products via

- heterogeneous catalysis, *Nat. Commun.* 10 (2019). <https://doi.org/10.1038/s41467-019-13638-9>.
- [14] T. Xie, J. Wang, F. Ding, A. Zhang, W. Li, X. Guo, CO<sub>2</sub> hydrogenation to hydrocarbons over alumina-supported iron catalyst: Effect of support pore size, *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization* 19 (2017) 202–208. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2017.03.022>.
- [15] Q. Zhang, J. Kang, Y. Wang, Development of novel catalysts for Fischer–Tropsch synthesis: Tuning the product selectivity, *ChemCatChem* 2 (2010) 1030–1058. <https://doi.org/10.1002/cctc.201000071>.
- [16] L. U. Okonye, Y. Yao, D. Hildebrandt, R. Meijboom, Contributing to energy sustainability: A review of mesoporous material supported catalysts for Fischer–Tropsch synthesis, *Sustain. Energy Fuels* 5 (2021) 79–107. <https://doi.org/10.1039/d0se01442g>.
- [17] A. P. Steynberg, R. L. Espinoza, B. Jager, A. C. Vosloo, High temperature Fischer–Tropsch synthesis in commercial practice, *Appl. Catal. A Gen.* 186 (1999) 41–54. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(99\)00163-5](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(99)00163-5).
- [18] S. Zhao, X. W. Liu, C. F. Huo, Y. W. Li, J. Wang, H. Jiao, The role of potassium promoter in surface carbon hydrogenation on Hägg carbide surfaces, *Appl. Catal. A Gen.* 493 (2015) 68–76. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.01.006>.
- [19] T. Yang, X.-D. Wen, Y.-W. Li, J. Wang, H. Jiao, Interaction of alkali metals with the Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(111) Surface, *Surf. Sci.* 603 (2009) 78–83. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2008.10.020>.
- [20] G. Jacobs, V. R. R. Pendyala, M. Martinelli, W. D. Shafer, M. K. Gnanamani, S. Khalid, A. MacLennan, Y. Hu, B. H. Davis, Fischer–Tropsch Synthesis: XANES Spectra of Potassium in Promoted Precipitated Iron Catalysts as a Function of Time On-stream, *Catal. Letters* 147 (2017) 1861–1870. <https://doi.org/10.1007/s10562-017-2090-9>.
- [21] M. A. Petersen, M. J. Cariem, M. Claeys, E. Van Steen, A DFT perspective of potassium promotion of  $\chi$ -Fe<sub>5</sub>C<sub>2</sub>(1 0 0), *Appl. Catal. A Gen.* 496 (2015) 64–72. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.02.008>.
- [22] M. DRY, Heats of chemisorption on promoted iron surfaces and the role of alkali in Fischer–Tropsch synthesis, *J. Catal.* 15 (1969) 190–199. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(69\)90023-2](https://doi.org/10.1016/0021-9517(69)90023-2).
- [23] M. C. Ribeiro, G. Jacobs, B. H. Davis, D. C. Cronauer, A. J. Kropf, C. L. Marshall, Fischer–Tropsch Synthesis: An In-Situ TPR-EXAFS/XANES Investigation of the Influence of Group I Alkali Promoters on the Local Atomic and Electronic Structure of Carburized Iron/Silica Catalysts, *The Journal of Physical Chemistry C* 114 (2010) 7895–7903. <https://doi.org/10.1021/jp911856q>.
- [24] L. A. Cano, A. A. Garcia Blanco, G. Lener, S. G. Marchetti, K. Sapag, Effect of the support and promoters in Fischer–Tropsch synthesis using supported Fe catalysts, *Catal. Today* 282 (2017) 204–213. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.06.054>.
- [25] M. Muñoz, D. Flores, G. Morillo, R. Narváez, A. Marcilla, M. Rosero, Comprehensive Review of SBA-15 Mesoporous Silica: Functionalization Strategies, Diffusion Mechanisms, and Emerging Applications, *Sustainable Chemistry* 6 (2025). <https://doi.org/10.3390/suschem6040042>.

- [26] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, Galen D. Stucky, Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores, *Science* (1979). 279 (1998) 548–552. <https://doi.org/https://doi.org/10.1126/science.279.5350.548>.
- [27] Y. Liu, C. Pan, Y. Zou, F. Wu, Z. You, J. Li, Nano-Fe/SiO<sub>2</sub> catalysts prepared by facile colloidal deposition: Enhanced durability in Fischer–Tropsch synthesis, *Fuel* 333 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.126514>.
- [28] M. Lualdi, S. Lögdberg, G. Di Carlo, S. Järås, M. Boutonnet, A. M. Venezia, E. A. Blekkan, A. Holmen, Evidence for diffusion-controlled hydrocarbon selectivities in the fischer-tropsch synthesis over cobalt supported on ordered mesoporous silica, in: *Top. Catal.*, 2011: pp. 1175–1184. <https://doi.org/10.1007/s11244-011-9739-1>.
- [29] E. W. Kuipers, I. H. Vinkenburg, H. Oosterbeek, Chain length dependence of  $\alpha$ -olefin readsorption in Fischer-Tropsch synthesis, *J. Catal.* 152 (1995) 137–146. <https://doi.org/10.1006/jcat.1995.1068>.
- [30] B. Shi, L. Wu, Y. Liao, C. Jin, A. Montavon, Explanations of the formation of branched hydrocarbons during fischer-tropsch synthesis by alkylidene mechanism, *Top. Catal.* 57 (2014) 451–459. <https://doi.org/10.1007/s11244-013-0201-4>.
- [31] G. P. Van Der Laan, A. A. C. M. Beenackers, Kinetics and selectivity of the Fischer–Tropsch synthesis: A literature review, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 41 (1999) 255–318. <https://doi.org/10.1081/CR-100101170>.
- [32] T. Biswal, K. P. Shadangi, P. K. Sarangi, R. K. Srivastava, Conversion of carbon dioxide to methanol: A comprehensive review, *Chemosphere* 298 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.134299>.
- [33] K. Stangeland, H. Li, Z. Yu, CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol: the structure–activity relationships of different catalyst systems, *Energy Ecol. Environ.* 5 (2020) 272–285. <https://doi.org/10.1007/s40974-020-00156-4>.
- [34] S. Saeidi, S. Najari, V. Hessel, K. Wilson, F. J. Keil, P. Concepción, S. L. Suib, A. E. Rodrigues, Recent advances in CO<sub>2</sub> hydrogenation to value-added products – Current challenges and future directions, *Prog. Energy Combust. Sci.* 85 (2021) 100905. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.pecs.2021.100905>.
- [35] O. Tursunov, L. Kustov, A. Kustov, A Brief Review of Carbon Dioxide Hydrogenation to Methanol Over Copper and Iron Based Catalysts, *Oil & Gas Sciences and Technology – Revue d’IFP Energies Nouvelles* 72 (2017) 30. <https://doi.org/10.2516/ogst/2017027>.
- [36] J.-L. Dubois, K. Sayama, H. Arakawa, CO<sub>2</sub> Hydrogenation over Carbide Catalysts, *Chem. Lett.* 21 (1992) 5–8. <https://doi.org/10.1246/cl.1992.5>.
- [37] R. Yao, J. Wei, Q. Ge, J. Xu, Y. Han, Q. Ma, H. Xu, J. Sun, Monometallic iron catalysts with synergistic Na and S for higher alcohols synthesis via CO<sub>2</sub> hydrogenation, *Appl. Catal. B* 298 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.120556>.
- [38] D. Xu, M. Ding, X. Hong, G. Liu, Mechanistic aspects of the role of K promotion on Cu–Fe-based catalysts for higher alcohol synthesis from CO<sub>2</sub> hydrogenation, *ACS Catal.* 10 (2020) 14516–14526. <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c03575>.

- [39] K. Cheng, M. Virginie, V. V Ordonsky, C. Cordier, P. A. Chernavskii, M. I. Ivantsov, S. Paul, Y. Wang, A. Y. Khodakov, Pore size effects in high-temperature Fischer-Tropsch synthesis over supported iron catalysts, *J. Catal.* 328 (2015) 139–150. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2014.12.007>.
- [40] V. Dieterich, A. Buttler, A. Hanel, H. Spliethoff, S. Fendt, Power-to-liquid via synthesis of methanol, DME or Fischer-Tropsch-fuels: A review, *Energy Environ. Sci.* 13 (2020) 3207–3252. <https://doi.org/10.1039/d0ee01187h>.
- [41] B. Dragoi, E. Dumitriu, C. Guimon, A. Auroux, B. Dragoi, E. Dumitriu, C. Guimon, A. Auroux, Acidic and adsorptive properties of SBA-15 modified by aluminum incorporation, *Microporous and Mesoporous Materials* 121 (2009) 7–17. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2008.12.023i>.
- [42] B. Huang, Y. Chang, H. Wang, Z. Qu, Synergistic effects of acid-metal dual-site of Ag-Fe/SBA-15 catalyst boosting the elimination of formaldehyde, *Chemical Engineering Journal* 484 (2024). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.149658>.
- [43] N. Rui, Z. Wang, K. Sun, J. Ye, Q. Ge, C. jun Liu, CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol over Pd/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Effects of Pd and oxygen vacancy, *Appl. Catal. B* 218 (2017) 488–497. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.06.069>.
- [44] M. Mureddu, F. Ferrara, A. Pettinau, Highly efficient CuO/ZnO/ZrO<sub>2</sub>@SBA-15 nanocatalysts for methanol synthesis from the catalytic hydrogenation of CO<sub>2</sub>, *Appl. Catal. B* 258 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.117941>.
- [45] Z. Li, Y. Men, S. Liu, J. Wang, K. Qin, D. Tian, T. Shi, L. Zhang, W. An, Boosting CO<sub>2</sub> hydrogenation efficiency for methanol synthesis over Pd/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> catalysts by crystalline phase effect, *Appl. Surf. Sci.* 603 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.154420>.
- [46] M. C. Bacariza, D. Spataru, L. Karam, J. M. Lopes, C. Henriques, Promising catalytic systems for CO<sub>2</sub> hydrogenation into CH<sub>4</sub>: A review of recent studies, *Processes* 8 (2020) 1–45. <https://doi.org/10.3390/pr8121646>.
- [47] C. Wei, H. Ding, Z. Zhang, F. Lin, Y. Xu, W. Pan, Research progress of bimetallic catalysts for CO<sub>2</sub> hydrogenation to methane, *Int. J. Hydrogen Energy* 58 (2024) 872–891. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.01.204>.
- [48] J. F. Wu, L. Y. Liang, Z. Che, Y. T. Miao, L. Chou, Bimetallic oxide catalysts for CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol: Recent advances and challenges, *Chinese Journal of Catalysis* 73 (2025) 62–78. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(25\)64689-4](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(25)64689-4).
- [49] J. C. Navarro, C. Hurtado, M. Gonzalez-Castaño, L. F. Bobadilla, S. Ivanova, F. L. Cumbreira, M. A. Centeno, J.A. Odriozola, Spinel ferrite catalysts for CO<sub>2</sub> reduction via reverse water gas shift reaction, *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization* 68 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2022.102356>.
- [50] M. A. Almessiere, Y. Slimani, S. Guner, M. Sertkol, A. Demir Korkmaz, S. E. Shirsath, A. Baykal, Sonochemical synthesis and physical properties of Co<sub>0.3</sub>Ni<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.2</sub>EuxFe<sub>2-x</sub>O<sub>4</sub> nano-spinel ferrites, *Ultrason. Sonochem.* 58 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2019.104654>.

- [51] S. I. El-Dek, M. A. Ali, S. M. El-Zanaty, S.E. Ahmed, Comparative investigations on ferrite nanocomposites for magnetic hyperthermia applications, *J. Magn. Magn. Mater.* 458 (2018) 147–155. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2018.02.052>.
- [52] S. J. Salih, W.M. Mahmood, Review on magnetic spinel ferrite (MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) nanoparticles: From synthesis to application, *Heliyon* 9 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e16601>.
- [53] S. Guo, K. Lu, K. Zheng, X. Yu, P. Ren, Y. Yang, Y. W. Li, H. Chen, X. D. Wen, Atomic-level insight into the carburization process of iron-based catalysts: A ReaxFF molecular dynamics study, *J. Catal.* 438 (2024). <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2024.115719>.
- [54] L. Colelli, S. Dell'Aversano, C. Bassano, G. Vanga, K. Gallucci, G. Vilardi, Liquid e-fuels for a sustainable future: A comprehensive review of production, regulation, and technological innovation, *Energy Convers. Manag.* 347 (2026). <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2025.120529>.
- [55] R. Saththawong, N. Koizumi, C. Song, P. Prasassarakich, Light olefin synthesis from CO<sub>2</sub> hydrogenation over K-promoted Fe-Co bimetallic catalysts, *Catal. Today* 251 (2015) 34–40. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2015.01.011>.
- [56] R. Saththawong, N. Koizumi, C. Song, P. Prasassarakich, Bimetallic Fe-Co catalysts for CO<sub>2</sub> hydrogenation to higher hydrocarbons, *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization* 3–4 (2013) 102–106. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2013.10.002>.
- [57] C. Panzone, R. Philippe, A. Chappaz, P. Fongarland, A. Bengaouer, Power-to-Liquid catalytic CO<sub>2</sub> valorization into fuels and chemicals: Focus on the Fischer–Tropsch route, *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization* 38 (2020) 314–347. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2020.02.009>.
- [58] Q. Wang, K. Hu, R. Gao, L. Zhang, L. Wang, C. Zhang, Hydrogenation of Carbon Dioxide to Value-Added Liquid Fuels and Aromatics over Fe-Based Catalysts Based on the Fischer–Tropsch Synthesis Route, *Atmosphere (Basel)*. 13 (2022). <https://doi.org/10.3390/atmos13081238>.
- [59] D. B. Bukur, X. Lang, Y. Ding, Pretreatment effect studies with a precipitated iron Fischer–Tropsch catalyst in a slurry reactor, *Appl. Catal. A Gen.* 186 (1999) 255–275. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(99\)00148-9](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(99)00148-9).
- [60] T. Riedel, H. Schulz, G. Schaub, K.-W. Jun, J.-S. Hwang, K.-W. Lee, Fischer–Tropsch on Iron with H<sub>2</sub>/CO and H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> as Synthesis Gases: The Episodes of Formation of the Fischer–Tropsch Regime and Construction of the Catalyst, *Top. Catal.* 26 (2003) 41–54. <https://doi.org/10.1023/B:TOCA.0000012986.46680.28>.
- [61] E. Patanou, N. E. Tsakoumis, R. Myrstad, E. A. Blekkan, The impact of sequential H<sub>2</sub>-CO-H<sub>2</sub> activation treatment on the structure and performance of cobalt based catalysts for the Fischer–Tropsch synthesis, *Appl. Catal. A Gen.* 549 (2018) 280–288. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2017.10.007>.
- [62] Y. Gao, W. Yi, J. Yang, K. Jiang, T. Yang, Z. Li, M. Zhang, Z. Liu, B. Wu, Effect of Calcination Atmosphere on the Performance of Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst for the Selective

- Hydrogenation of Furfural to Furfuryl Alcohol, *Molecules* 29 (2024). <https://doi.org/10.3390/molecules29122753>.
- [63] X. Yang, H. Zhang, Y. Liu, W. Ning, W. Han, H. Liu, C. Huo, Preparation of Iron Carbides Formed by Iron Oxalate Carburization for Fischer–Tropsch Synthesis, *Catalysts* 9 (2019) 347. <https://doi.org/10.3390/catal9040347>.
- [64] W. Liu, S. Cheng, H. S. Malhi, X. Gao, Z. Zhang, W. Tu, Hydrogenation of CO<sub>2</sub> to Olefins over Iron-Based Catalysts: A Review, *Catalysts* 12 (2022). <https://doi.org/10.3390/catal12111432>.
- [65] J. Tu, M. Ding, Y. Zhang, Y. Li, T. Wang, L. Ma, C. Wang, X. Li, Synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-nanocatalysts with different morphologies and its promotion on shifting C<sub>5</sub>+ hydrocarbons for Fischer–Tropsch synthesis, *Catal. Commun.* 59 (2015) 211–215. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2014.10.019>.
- [66] C. Ehrhardt, M. Gjikaj, W. Brockner, Thermal decomposition of cobalt nitrate compounds: Preparation of anhydrous cobalt(II)nitrate and its characterisation by Infrared and Raman spectra, *Thermochim. Acta* 432 (2005) 36–40. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2005.04.010>.
- [67] S. Waseem Ullah, D. F. Khan, S. Burki, M. U. Khan, H. Yin, Modeling, Simulations, Predictions, Calculations and Thermodynamic Assessments of Cobalt-Ferric Binary Alloys System Using Calphad Method and Pbine Database, *Journal of Heterocyclics* (2020) 3–6. <https://doi.org/10.33805/2639-6734-109>.
- [68] W. Chen, I. A. W. Filot, R. Pestman, E. J. M. Hensen, Mechanism of Cobalt-Catalyzed CO Hydrogenation: 2. Fischer–Tropsch Synthesis, *ACS Catal.* 7 (2017) 8061–8071. <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b02758>.
- [69] Y. Zhang, J. Zhang, D. Sun, J.-M. Basset, J. Qian, L. Zhou, Effect of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> content in iron-cobalt bimetallic catalysts on the activity of methane decomposition for hydrogen production, *Int. J. Hydrogen Energy* 102 (2025) 1497–1506. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2025.01.065>.
- [70] V. Berbenni, C. Milanese, G. Bruni, A. Girella, A. Marini, Mechanochemical Solid-state Synthesis of Cobalt(II) Ferrite and Determination of its Heat Capacity by MTDSC, *Zeitschrift Für Naturforschung B* 65 (2010) 1434–1438. <https://doi.org/10.1515/znb-2010-1204>.
- [71] P. Gao, L. Zhang, S. Li, Z. Zhou, Y. Sun, Novel heterogeneous catalysts for CO<sub>2</sub> hydrogenation to liquid fuels, *ACS Cent. Sci.* 6 (2020) 1657–1670. <https://doi.org/10.1021/acscentsci.0c00976>.
- [72] J. Chen, C. Yang, Thermodynamic Equilibrium Analysis of Product Distribution in the Fischer–Tropsch Process under Different Operating Conditions, *ACS Omega* 4 (2019) 22237–22244. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b03707>.



**Agija Stanke** dzimusi 1989. gadā Rīgā. Rīgas Celtniecības koledžā ieguvusi restauratora kvalifikāciju (2011). Rīgas Tehniskajā universitātē (RTU) ieguvusi dabaszinātņu bakalaura (2019) un maģistra (2021) grādu ķīmijā. Patlaban ir RTU Dabaszinātņu un tehnoloģijas fakultātes Ķīmijas un ķīmijas tehnoloģijas institūta pētniece. Zinātniskās intereses saistītas ar oglekli saturošu izejvielu termoķīmisko pārveidi augstvērtīgos produktos.

**Agija Stanke** was born in 1989 in Riga. She obtained a Restorer Qualification (2011) from Riga Building College. She obtained a Bachelor's degree (2019) and a Master's degree (2021) in Natural Sciences in Chemistry from Riga Technical University (RTU). Currently, she is a researcher at the Institute of Chemistry and Chemical Technology of the Faculty of Natural Sciences and Technology of RTU. Her research interests focus on the thermochemical transformation of carbon-containing raw materials into high-value products.