

УДК 544.42

**ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ЖЕЛЕЗА В КАТАЛИЗАТОРЕ
НА ПРОЦЕСС СИНТЕЗА ФИШЕРА – ТРОПША***М.Е. Маркова, А.А. Степачева**Тверской государственный технический университет (г. Тверь)*

© Маркова М.Е., Степачева А.А., 2023

Аннотация. Изучено влияние концентрации железа в биметаллическом Fe-Ru катализаторе на процесс синтеза Фишера – Тропша (СФТ), конверсию СО и селективности продуктов. Сделан вывод, что наиболее активными в жидкофазном СФТ оказались каталитические системы с содержанием железа 2 и 3 масс. %. Найдено, что в присутствии выбранных каталитических систем конверсия СО составила 27 мольн. % за один проход, при этом селективность к жидким углеводородам C_5-C_{11} превышала 95 мольн. %.

Ключевые слова: синтез-газ, синтез Фишера – Тропша, катализатор.

DOI: 10.46573/2658-7459-2023-1-89-96**ВВЕДЕНИЕ**

Синтез Фишера – Тропша (СФТ) является одной из основных альтернатив ископаемому топливу [1, 2]. Преимуществом этого процесса выступает возможность получения чистого топлива без соединений серы и азота. Наиболее известные катализаторы, используемые в реакциях Фишера – Тропша, – это кобальт, рутений и железо [3]. Однако проблема с современными катализаторами СФТ заключается в достижении высокой селективности в отношении получения топливной фракции углеводородов, поэтому много усилий затрачивается на выбор методов синтеза, носителей, а также промоторов для улучшения реакционной способности катализаторов [4]. В последнее время большое внимание уделяется получению высокоактивных железных катализаторов [5, 6]. Увеличение активности катализатора и селективности обычно достигается путем изменения текстурных характеристик (например, диспергации частиц активной фазы) и стабилизации электронной структуры активного металла. Было показано, что использование рутениевых катализаторов в процессе СФТ для образования более тяжелых углеводородов не требует какой-либо модификации. Напротив, катализаторы на основе железа или кобальта требуют введения соответствующих промоторов. Обычно катализаторы на основе железа промотируются Ru, что изменяет электронные свойства этих систем [7]. Модификация железных катализаторов улучшает их активность и селективность. Это связано с увеличением хемосорбции СО при одновременном ингибировании хемосорбции водорода [7, 8].

В данной статье рассматривается влияние концентрации железа в катализаторе, модифицированном рутением, на его активность в процессе СФТ и на селективность к образованию жидких алканов бензиновой фракции.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Методика синтеза катализаторов

Синтез катализаторов проводили в стальном реакторе высокого давления Parr-4307 (Parr Instrument, США); 1 г носителя, предварительно измельченного до размеров частиц не более 70 мкм, обработанного ацетоном и высушенного при 70 ± 2 °С, помещали в реактор. Туда же вносили 15 мл водного раствора, содержащего предварительно рассчитанные количества нитрата железа (III) и гидроксохлорида рутения (IV), и 0,1 г гидрокарбоната натрия. Реактор подвергали герметизации и трехкратно продували азотом для удаления воздуха. Реакционную смесь нагревали до температуры 200 °С в атмосфере азота при давлении 6 МПа. Конечное давление после нагрева 7,8 МПа. Процесс синтеза катализаторов занял 15 мин при рабочих условиях. После окончания синтеза катализатор отфильтровывали, промыли 10–20 мл дистиллированной воды (до исчезновения реакции на хлорид- и нитрат-ионы), сушили при 70 ± 2 °С. Катализаторы восстанавливали в токе водорода при температуре 300 °С.

В качестве носителя использовался сверхсшитый полистирол (СПС) нефункционализированный MN-270.

Методика СФТ

Эксперименты проводились в стальном реакторе, упомянутом выше, в присутствии додекана (растворителя). В качестве синтез-газа использовалась смесь CO и H₂ в объемном соотношении 1:4. Температура процесса составляла 225 °С, общее давление в реакторе – 2 МПа. Жидкую фазу анализировали методом газовой хроматографии масс-спектрометрии с применением газового хроматографа GC-2010 и масс-спектрометра GCMS-QP2010S (Shimadzu, Япония). Анализ газовой фазы проводился методом газовой хроматографии с использованием газового хроматографа «Кристалюкс-4000». Количественное определение компонентов реакционной среды осуществлялось с учетом калибровочных графиков и внешнего стандарта.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для оценки влияния концентрации железа в биметаллических каталитических системах, синтезированных совместным осаждением в среде субкритической воды, были протестированы образцы 1%Fe-1%Ru-СПС-СВ, 2%Fe-1%Ru-СПС-СВ, 3%Fe-1%Ru-СПС-СВ, 5%Fe-1%Ru-СПС-СВ и 10%Fe-1%Ru-СПС-СВ. Полученные кинетические кривые влияния концентрации железа в катализаторах на конверсию CO и образование CH₄ представлены на рис. 1.

Можно отметить, что изменение концентрации железа в катализаторе практически не оказывает влияния на механизм конверсии CO, но изменяет их активность и распределение продуктов реакции. Так, для катализаторов с содержанием железа 2 и 3 масс. % отмечена высокая степень конверсии CO, но при этом скорость образования метана также увеличивается. Катализатор с содержанием железа 1 масс. % показывает активность, которая несколько ниже, чем у 2%Fe-1%Ru-СПС-СВ. Предположительно, полученные результаты обусловлены малой концентрацией активных центров железа на поверхности носителя. Кривые образцов 5%Fe-1%Ru-СПС-СВ и 10%Fe-1%Ru-СПС-СВ также демонстрируют слабую активность в процессе СФТ по сравнению с 2%Fe-1%Ru-СПС-СВ и 3%Fe-1%Ru-СПС-СВ, что может быть объяснено уменьшением доступности активных центров железа из-за образования крупных агломератов Fe₃O₄ и низкого соотношения Fe-Ru на поверхности носителя.

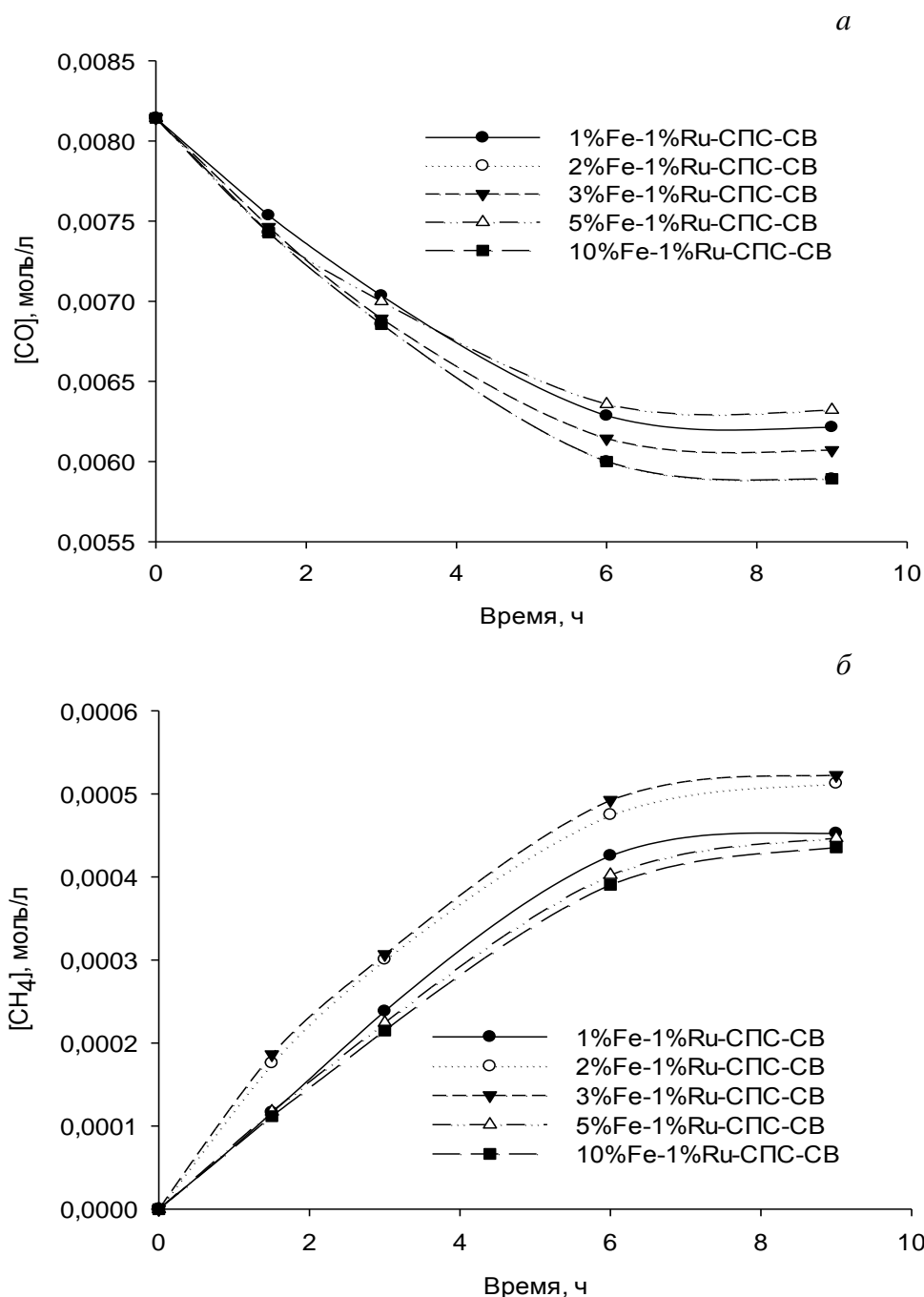


Рис. 1. Кинетические кривые влияния концентрации железа в катализаторах на расходование CO (*a*) и образование метана (*б*)

Для анализа кинетических кривых и определения относительной активности катализаторов была проведена линейная трансформация кинетических кривых (рис. 2) и рассчитан коэффициент трансформации (табл. 1). Наибольшая активность в конверсии CO отмечена для катализатора 2%Fe-1%Ru-СПС-СВ. Этот же катализатор показывает более высокое значение конверсии CO по сравнению с остальными исследуемыми системами.

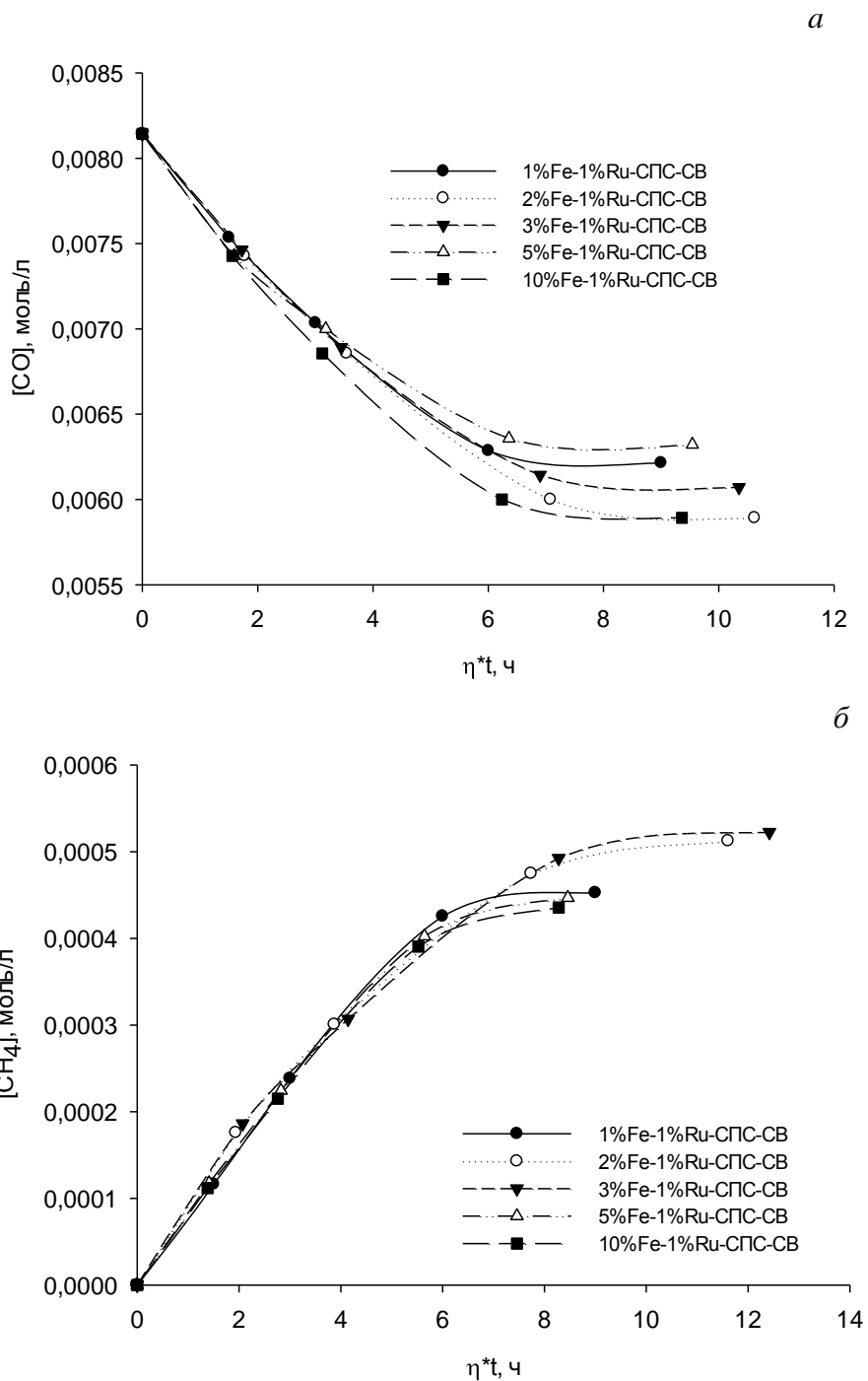


Рис. 2. Линейное преобразование кинетических кривых расхода CO (а) и образования метана (б) в присутствии катализаторов с различным содержанием железа

Таблица 1

Коэффициенты трансформации зависимостей конверсии СО и образования метана от концентрации железа в катализаторах

Образец	Коэффициент трансформации $\eta(\text{CO})$	Коэффициент трансформации $\eta(\text{CH}_4)$	Максимальная конверсия СО, %
1%Fe-1%Ru-СПС-СВ	1,00	1,00	23,68
2%Fe-1%Ru-СПС-СВ	1,18	1,29	27,63
3%Fe-1%Ru-СПС-СВ	1,15	1,38	25,44
5%Fe-1%Ru-СПС-СВ	1,06	0,94	22,37
10%Fe-1%Ru-СПС-СВ	1,04	0,92	22,37

Для большей наглядности были построены кривые зависимости относительной активности от концентрации железа в катализаторах (рис. 3). Видно, что кривые проходят через максимум, что, вероятно, связано с особенностями структуры и доступности каталитически активных центров, формируемых при изменении концентрации активных металлов.

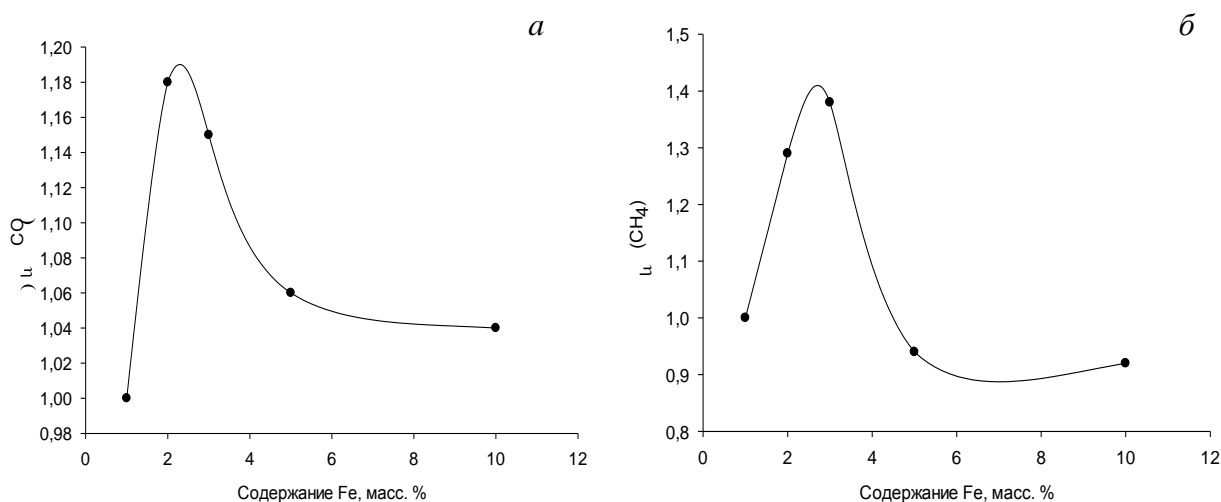


Рис. 3. Кривые зависимости коэффициентов трансформации для СО (а) и метана (б) от концентрации железа в катализаторах

Увеличение концентрации железа приводит к росту селективности по отношению к кислородсодержащим продуктам (простым и сложным эфирам с числом атомов углерода 2–6) (табл. 2). Это дает возможность предположить, что указанные продукты формируются в основном на железосодержащих активных центрах. Катализатор 1%Fe-1%Ru-СПС-СВ также показывает суммарные селективности, близкие к тем, что наблюдались в присутствии рутениевого катализатора без железосодержащей фазы.

Таблица 2

Селективность СФТ по группам продуктов в присутствии катализаторов с различным содержанием железа

Катализатор	Селективность, мольн. %					
	CH ₄	C ₂ –C ₄	C ₅ –C ₁₁	C ₁₃ –C ₁₄	Оксигенаты C ₁ –C ₅	Циклические и ароматические
1%Fe-1%Ru-СПС-СВ	0,1	0,3	94,4	2,3	0,1	2,8
2%Fe-1%Ru-СПС-СВ	0,7	3,3	95,8	0,0	0,1	0,1
3%Fe-1%Ru-СПС-СВ	1,0	4,0	94,8	0,0	0,1	0,1
5%Fe-1%Ru-СПС-СВ	0,1	4,4	89,7	0,0	5,7	0,1
10%Fe-1%Ru-СПС-СВ	0,1	4,2	89,4	0,0	6,2	0,1

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании полученных данных можно сделать вывод, что наиболее активными в жидкофазном СФТ являются каталитические системы с содержанием железа 2 и 3 масс. %. Однако скорость образования нежелательного побочного продукта – метана – на образце 3%Fe-1%Ru-СПС-СВ выше, чем на образце 2%Fe-1%Ru-СПС-СВ. Увеличение концентрации железа также приводит к росту селективности по отношению к продуктам, содержащим кислород. При снижении концентрации железа (отклонении от оптимального значения) наблюдается формирование длинноцепочечных алаканов, что не всегда благоприятно, так как может приводить к потере каталитической активности вследствие уменьшения количества доступных активных центров и закоксовывания поверхности катализатора.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках Стипендии Президента РФ (СП-4822.2022.1).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chalupka K.A., Maniukiewicz W., Mierczynski P., Maniecki T., Rynkowski J., Dzwigaj S. The catalytic activity of Fe-containing SiBEA zeolites in Fischer – Tropsch synthesis // *Catalysis Today*. 2015. Vol. 257. Pp. 117–121.
2. Mierczynski P., Dawid B., Maniukiewicz W., Mosinska M., Zakrzewski M., Ciesielski R., Kedziora A., Dubkov S., Gromov D., Rogowski J., Witonska I., Szyrkowska M.I., Maniecki T. Fischer – Tropsch synthesis over various Fe/Al₂O₃–Cr₂O₃ catalysts // *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*. 2018. Vol. 124. Pp. 545–561.
3. Zhu C., Bollas G.M. Gasoline selective Fischer – Tropsch synthesis in structured bifunctional catalysts // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2018. Vol. 235. Pp. 92–102.
4. Park J.C., Jang S., Rhim G.B., Lee J.H., Choi H., Jeong H.-D., Youn M.H., Lee D.-W., Koo K.Y., Kang S.W., Yang J.-I., Lee H.-T., Jung H., Kim C.S., Chun D.H. A durable nanocatalyst of potassium-doped iron-carbide/alumina for significant production of linear alpha olefins via Fischer – Tropsch synthesis // *Applied Catalysis A: General*. 2018. Vol. 564. Pp. 190–198.
5. Wang D., Chen B., Duan X., Chen D., Zhou X. Iron-based Fischer – Tropsch synthesis of lower olefins: the nature of χ -Fe₅C₂ catalyst and why and how to introduce promoters // *Journal of Energy Chemistry*. 2016. Vol. 25. Pp. 911–916.

6. Cheng K., Ordonsky V.V., Virginie M., Legras B., Chernavskii P.A., Kazak V.O., Cordier C., Paul S., Wang Y., Khodakov A.Y. Support effects in high temperature Fischer – Tropsch synthesis on iron catalysts // *Applied Catalysis A: General*. 2014. Vol. 488. Pp. 66–77.
7. Bahome M.C., Jewell L.L., Padayachy K., Hildebrandt D., Glasser D., Datye A.K., Coville N.J. Fe-Ru small particle bimetallic catalysts supported on carbon nanotubes for use in Fischer – Tropsch synthesis // *Applied Catalysis A: General*. 2007. Vol. 328. Pp. 243–351.
8. Barrios A.J., Gu B., Luo Y., Peron D.V., Chernavskii P.A., Virginie M., Wojcieszak R., Thybaut J.W., Ordonsky V.V., Khodakov A.Y. Identification of efficient promoters and selectivity trends in high temperature Fischer – Tropsch synthesis over supported iron catalysts // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2020. Vol. 273. Article 119028.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

МАРКОВА Мария Евгеньевна – кандидат химических наук, преподаватель кафедры биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», 170026, Россия, г. Тверь, наб. А. Никитина, д. 22.

СТЕПАЧЕВА Антонина Анатольевна – кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», 170026, Россия, г. Тверь, наб. А. Никитина, д. 22. E-mail: a.a.stepacheva@mail.ru

БИБЛИОГРАФИЧЕСКАЯ ССЫЛКА

Маркова М.Е., Степачева А.А. Влияние концентрации железа в катализаторе на процесс синтеза Фишера – Тропша // Вестник Тверского государственного технического университета. Серия «Строительство. Электротехника и химические технологии». 2023. № 1 (17). С. 89–96.

EFFECT OF IRON CONCENTRATION IN THE CATALYST ON THE FISCHER – TROPSCH SYNTHESIS

M.E. Markova, A.A. Stepacheva
Tver State Technical University (Tver)

Abstract. The effect of iron concentration in a bimetallic Fe-Ru catalyst on the Fischer – Tropsch synthesis (FTS) process, CO conversion and product selectivity has been studied. It is concluded that the catalytic systems with an iron content of 2 and 3 wt. % were found to be the most active in liquid-phase FTS. It was revealed, that CO conversion was calculated as 27 mol. % for one cycle in the presence of the chosen catalytic systems. In this case, the selectivity toward C₅–C₁₁ liquid hydrocarbons exceeded 95 mol. %.

Keywords: synthesis gas, Fischer – Tropsch synthesis, catalysts.

REFERENCES

1. Chalupka K.A., Maniukiewicz W., Mierczynski P., Maniecki T., Rynkowski J., Dzwigaj S. The catalytic activity of Fe-containing SiBEA zeolites in Fischer – Tropsch synthesis. *Catalysis Today*. 2015. Vol. 257, pp. 117–121.
2. Mierczynski P., Dawid B., Maniukiewicz W., Mosinska M., Zakrzewski M., Ciesielski R., Kedziora A., Dubkov S., Gromov D., Rogowski J., Witonska I., Szykowska M.I., Maniecki T.

- Fischer – Tropsch synthesis over various Fe/Al₂O₃–Cr₂O₃ catalysts. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*. 2018. Vol. 124, pp. 545–561.
3. Zhu C., Bollas G.M. Gasoline selective Fischer – Tropsch synthesis in structured bifunctional catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2018. Vol. 235, pp. 92–102.
4. Park J.C., Jang S., Rhim G.B., Lee J.H., Choi H., Jeong H.-D., Youn M.H., Lee D.-W., Koo K.Y., Kang S.W., Yang J.-I., Lee H.-T., Jung H., Kim C.S., Chun D.H. A durable nanocatalyst of potassium-doped iron-carbide/alumina for significant production of linear alpha olefins via Fischer – Tropsch synthesis. *Applied Catalysis A: General*. 2018. Vol. 564, pp. 190–198.
5. Wang D., Chen B., Duan X., Chen D., Zhou X. Iron-based Fischer – Tropsch synthesis of lower olefins: the nature of χ -Fe₅C₂ catalyst and why and how to introduce promoters. *Journal of Energy Chemistry*. 2016. Vol. 25, pp. 911–916.
6. Cheng K., Ordonsky V.V., Virginie M., Legras B., Chernavskii P.A., Kazak V.O., Cordier C., Paul S., Wang Y., Khodakov A.Y. Support effects in high temperature Fischer-Tropsch synthesis on iron catalysts. *Applied Catalysis A: General*. 2014. Vol. 488, pp. 66–77.
7. Bahome M.C., Jewell L.L., Padayachy K., Hildebrandt D., Glasser D., Datye A.K., Coville N.J. Fe-Ru small particle bimetallic catalysts supported on carbon nanotubes for use in Fischer – Tropsch synthesis. *Applied Catalysis A: General*. 2007. Vol. 328, pp. 243–351.
8. Barrios A.J., Gu B., Luo Y., Peron D.V., Chernavskii P.A., Virginie M., Wojcieszak R., Thybaut J.W., Ordonsky V.V., Khodakov A.Y. Identification of efficient promoters and selectivity trends in high temperature Fischer – Tropsch synthesis over supported iron catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2020. Vol. 273. Article 119028.

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

MARKOVA Mariia Evgenievna – candidate of chemical sciences, lecturer of the department of biotechnology, chemistry and standardization, FSBEI HE «Tver State Technical University», 22, embankment of A. Nikitin, Tver, 170026, Russia.

STEPACHEVA Antonina Anatolyevna – candidate of chemical sciences, associate professor, associate professor of the department of biotechnology, chemistry and standardization, FSBEI HE «Tver State Technical University», 22, embankment of A. Nikitin, Tver, 170026, Russia.
E-mail: a.a.stepacheva@mail.ru

CITATION FOR AN ARTICLE

Markova M.E., Stepacheva A.A. Effect of iron concentration in the catalyst on the Fischer – Tropsch synthesis // Vestnik of Tver State Technical University. Series «Building. Electrical engineering and chemical technology». 2023. No. 1 (17), pp. 89–96.