

ЭФФЕКТИВНОСТЬ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРОВ ЖИДКОФАЗНОГО СИНТЕЗА ФИШЕРА-ТРОПША

М.Е. Маркова, Н.В. Лакина, А.А. Степачёва

ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», г. Тверь

Синтез Фишера-Тропша – широко известный процесс для получения органических соединений из синтез-газа [1]. Несмотря на то, что процесс известен более 100 лет и интенсивно изучается в последние годы, одной из основных проблем остается разработка стабильного и эффективного катализатора, который позволяет получать высокий выход целевых продуктов. Одним из способов решения данной проблемы является дизайн биметаллических катализаторов, в которых используется основной металл (никель, кобальт или железо), а второй металл выступает в качестве структурного и/или энергетического промотора. В данной работе исследуется эффективность биметаллических катализаторов, синтезированных методом совместного осаждения в среде субкритической воды на носитель – сверхсшитый полистирол. Показано, что биметаллические катализаторы, в которых промотором является рутений проявляют наибольшую активность. Самым эффективным катализатором, в присутствии которого наблюдалась максимальная конверсия СО за один цикл, а также максимальная селективность к алканам бензинового ряда, оказалась рутений-железо-содержащая каталитическая система.

Ключевые слова: синтез Фишера-Тропша, синтез-газ, биметаллические катализаторы.

В последние десятилетия интерес исследователей сосредоточен на разработке методов получения альтернативных источников энергии. Большой интерес представляет ряд процессов, получивших название синтеза Фишера-Тропша (СФТ), основанных на взаимодействии монооксида углерода и водорода, приводящем к образованию углеводородов и их производных.

Современные тенденции интенсификации процесса требуют разработки новых методик, направленных на снижение температуры процесса и повышение эффективности процесса. Это может быть достигнуто за счет подбора технологического оформления и режима проведения процесса, а также разработкой каталитических систем [2].

Каталитический эффект в СФТ зависит от электронной структуры используемого металла и от характера адсорбции СО и Н₂ на поверхности металла [3]. Наиболее активными в СФТ являются металлы с 3d - и 4f-

электронной конфигурацией. Ru, Ni, Fe и Co обладают самой высокой каталитической активностью в гидрировании CO. Использование более одного металла в каталитической системе может приводить к увеличению дисперсности металла, а, следовательно, и числу активных центров катализатора [4]. Также в биметаллических катализаторах за счет синергического [5] эффекта может повышаться скорость реакции и селективность к целевым продуктам реакции [6].

В данной статье исследуется влияние биметаллических катализаторов на селективность к углеводородам C5-C11 и конверсию CO в синтезе Фишера-Тропша.

Синтез биметаллических систем (Ni-Co-СПС, Fe-Co-СПС, Ni-Fe-СПС, Ru-Fe-СПС, Ru-Ni-СПС, Ru-Co-СПС), а также монометаллической системы (Ru-СПС) проводился методом совместного осаждения в среде субкритической воды. В качестве носителя использовался нефункционализированный сверхсшитый полистирол (СПС) марки MN 270 (Purolite Inc., Великобритания), предварительно промытый ацетоном и высушенный до постоянной массы при 70 °C. В качестве минерализатора использовали 0,1 г гидрокарбонат натрия (NaHCO_3 , х.ч., Реахим, Россия). В качестве предшественников использовали: нитрат никеля шестиводный ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, х.ч., Реахим, Россия), нитрат железа девятиводный ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, х.ч., Реахим, Россия), нитрат кобальта шестиводный ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, х.ч., Реахим, Россия), гидроксотрихлорид рутения трехводный ($\text{RuOHCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, х.ч., Реахим, Россия). Синтез проводили при рабочем давлении водорода $6,0 \pm 0,5$ МПа и температуре 200 ± 10 °C в течение 15 минут. После окончания процесса смесь охлаждали до комнатной температуры, фильтровали и промывали.

Тестирование катализаторов проводилось при следующих условиях: температура процесса – 200 °C, давление синтез-газа – 2,0 МПа, растворитель – н-додекан, скорость перемешивания – 700 об/мин, масса катализатора – 0,1 г, состав синтез-газа – $\text{CO}:\text{H}_2 = 1:4$ (об.). Процесс проводили в периодическом режиме в реакторе высокого давления Parr 4307. Анализ жидкой и газовой фаз проводили методами газовой хроматографии (КРИСТАЛЛЮКС 4000M) и газовой хромато-масс спектрометрии (газовый хроматограф GC-2010 и масс-спектрометр GCMS-QP2010S).

На рис. 1 представлены кинетические кривые расходования CO в присутствии биметаллических катализаторов.

Можно отметить, что кинетические кривые в случае биметаллических катализаторов имеют схожий характер, что позволяет предположить сходство процессов, происходящих на поверхности активной фазы. При этом наибольший вклад в механизм вносят рутенийсодержащие частицы. Для оценки влияния промотирующего металла на механизм синтеза Фишера-Тропша по формуле 1 были

рассчитаны относительные скорости конверсии СО и построены их зависимости от времени (Рис. 2).

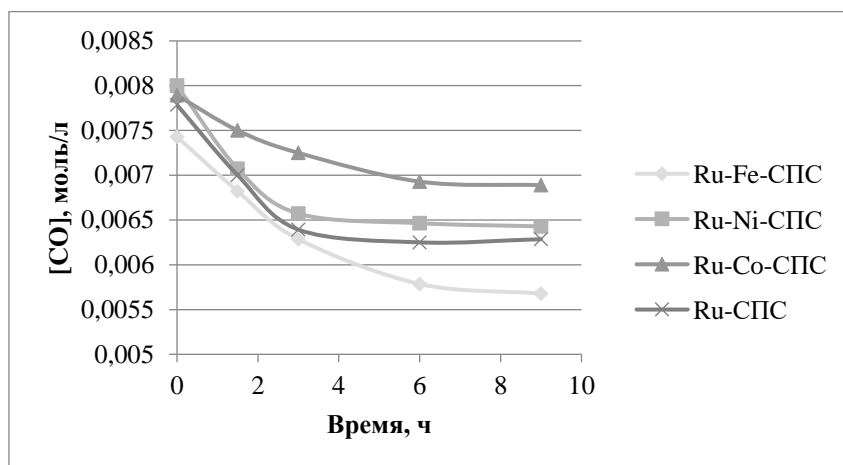


Рис. 1. Кинетические кривые конверсии СО в присутствии биметаллических каталитических систем

$$W_r(CO) = \frac{C_0 - C_\tau}{n_{Me} \cdot \tau} \quad (1)$$

Полученные кривые зависимостей относительной скорости конверсии СО от времени сопоставимы для образцов Ru-СПС, Ru-Fe-СПС и Ru-Ni-СПС. Кривая $W_r(CO) = f(t)$ для Ru-Co-СПС несколько отличается. Это, возможно, связано с тем, что на рутении, никеле и железе протекает оксигенатный механизм зарождения цепи, в то время как на частицах кобальта превалирует карбеновый механизм. То есть в случае Ru-Co-СПС кобальт является основным активным центром.

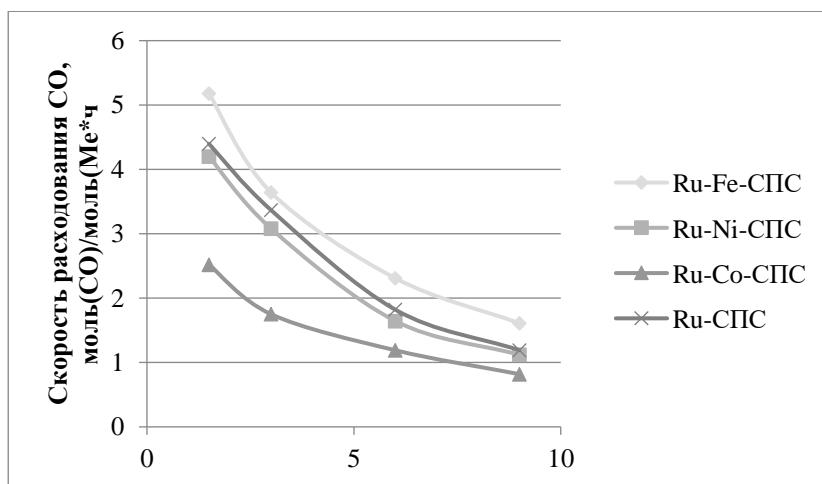


Рис. 2. Зависимость относительной скорости конверсии СО от времени для биметаллических катализаторов

Различие в механизмах можно также отметить при трансформации кинетических кривых (Рис. 3). Видно, что для Ru-СПС, Ru-Fe- СПС и Ru-Ni-СПС наблюдается практически полное совпадение кинетических кривых (особенно на начальном участке) при линейном преобразовании шкалы времени, тогда как для Ru-Co-СПС хорошо видны отклонения от общей кривой.

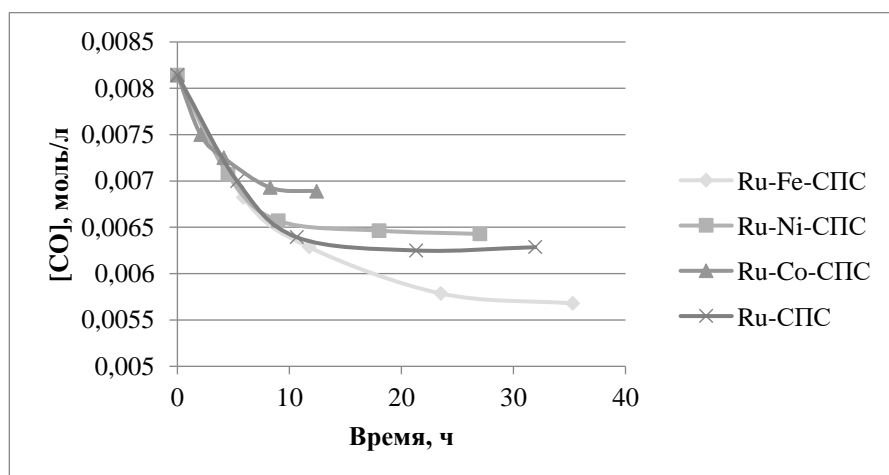


Рис. 3. Линейное преобразование кинетических кривых конверсии CO в присутствии биметаллических катализаторов

Исходя из предположения, что на Ru- СПС, Ru-Fe- СПС и Ru-Ni- СПС наблюдается одинаковый механизм конверсии CO на начальных этапах процесса, была предпринята попытка его математического описания в форме (2).

$$-\frac{d[CO]}{dt} = \frac{k_1 \Theta [CO]}{1 + K[CO]} \quad (2)$$

Из рис. 4 видно, что полученное уравнение хорошо описывает начальный период кинетической кривой, а расчетные значения хорошо коррелируют с экспериментальными точками ($R^2 = 0,9415$). Найденные значения констант уравнения 2 составили:

$$k_1 = 0,0098 \text{ ч}^{-1}$$

$$\Theta = 0,843 \text{ ч}^{-1}$$

$$K = 38,92 \text{ л/моль}$$

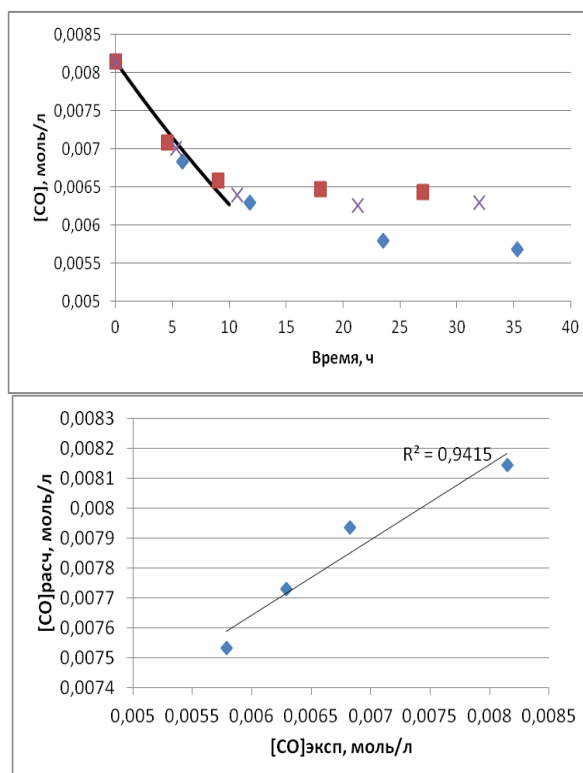


Рис. 4. Экспериментальные точки и аппроксимирующая кривая расходования СО в приведенном времени ($\tau = \eta \cdot t$) (а) и корреляция расчетных и экспериментальных значений концентрации СО (б)

Проведенный расчет коэффициентов трансформации (Таблица 1) показал, что Ru-Fe-СПС проявляет наибольшую активность в синтезе Фишера-Тропша. Стоит отметить, что биметаллический рутений-железосодержащий образец показывает достаточно низкую скорость образования метана.

Таблица 1.
Коэффициенты трансформации конверсии СО для биметаллических каталитических систем

Образец	Коэффициент трансформации $\eta[\text{CO}]$
Ru-СПС	3,55
Ru-Fe-СПС	3,92
Ru-Ni-СПС	3
Ru-Co-СПС	1,38

По результатам исследований было найдено, что на шестом часу проведения процесса синтеза Фишера-Тропша концентрация СО

выходит на постоянное значение. На рисунке 5 показано сравнение максимальных конверсий СО за один цикл на всех катализаторах.

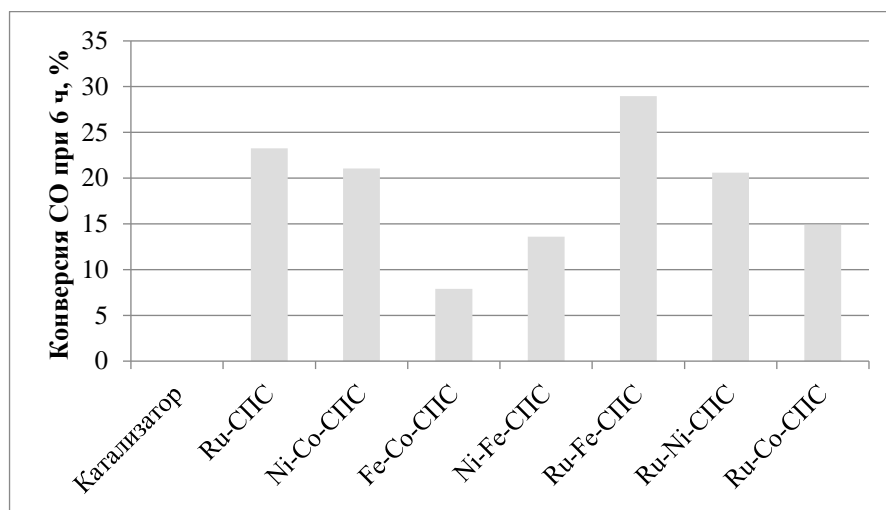


Рис. 5. Сравнение максимальных конверсий СО за один цикл

Из представленных данных видно, что наибольшая конверсия СО наблюдается при использовании образцов Ru-Fe-СПС.

Таблица 2.
Суммарные селективности по продуктам синтеза Фишера-Тропша в присутствии исследуемых катализаторов

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	2	3	4	5	6	7
Ni-Co-СПС	8,67	16,22	73,75	0,73	0,36	0,27
Fe-Co-СПС	4,97	9,52	78,01	0	6,19	1,31
Ni-Fe-СПС	5,92	9,41	80,16	0	3,46	1,05
Ru-Fe-СПС	0,73	3,29	95,82	0	0,06	0,1
Ru-Ni-СПС	5,24	9,63	84,77	0,22	0,03	0,11
Ru-Co-СПС	3,45	2,13	93,74	0,52	0,01	0,15

Ru-СПС	0,06	0,22	94,08	2,33	0,72	2,59
--------	------	------	-------	------	------	------

Помимо активности, одним из важнейших показателей для катализаторов синтеза Фишера-Тропша является распределение продуктов. Так как в данной работе целевыми продуктами являются жидкие углеводороды бензинового и керосинового ряда, то эффективность катализаторов оценивалась также и по селективности к целевому продукту (Таблица 2).

Можно отметить, что Ru-Fe-СПС показал наибольшую суммарную селективность к образованию углеводородов C₅-C₁₁, при этом нужно отметить, что основными продуктами процесса являлись гексан и октан с селективностями 18,95 и 71,16 мольн. % соответственно.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант 23-23-00653).

Список литературы

1. van de Loosdrecht J., Botes F.G., Ciobică I. M., Ferreira A. C., Gibson P., Moodley D. J., Saib A. M., Visagie J., Weststrate, C. J., Niemantsverdriet H.// Publisher: Elsevier Comprehensive Inorganic Chemistry II. 2013. Edition: 2. Chapter: 7.20. P.525-557.
2. Pandey U., Putta K. R., Rout K. R., Blekkan E. A., Rytter E., Hillestad M.// Chemical Engineering Research and Design. 2022. Vol. 187. P. 276–289
3. Storch, H.H.; Golumbic N. // New York. Wiley. 1951.
4. Jahangiri H., Bennett J., Mahjoubi P., Wilson K., Gu S. // Catal. Sci. Technol. 2014. V. 4. P. 2210-2229.
5. Сливинский Е. В. // Нефтехимия. 1998. Т. 38. №. 4. С. 243-268.
6. Janani1 H., Rezvani1 A., Mirzaei1 A. A. //НЕФТЕХИМИЯ, 2020, Т. 60, № 5, с. 671–678

Об авторах:

МАРКОВА Мария Евгеньевна – кандидат химических наук, старший преподаватель кафедры биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», e-mail: mashulikmarkova@gmail.com

ЛАКИНА Наталия Валерьевна – кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», lakina@yandex.ru

СТЕПАЧЁВА Антонина Анатольевна – кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», e-mail: a.a.stepacheva@mail.ru

EFFECTIVENESS OF BIMETALLIC CATALYSTS IN LIQUID-PHASE FISCHER-TROPSCH SYNTHESIS

M.E. Markova, N.V. Lakina, A.A. Stepacheva

Tver State Technical University, Tver

Fischer-Tropsch synthesis is a well-known process for producing organic compounds from synthesis gas. Despite the fact that the process has been known for more than 100 years and has been intensively studied in recent years, one of the main problems remains the development of a stable and effective catalyst that allows a high yield of target products to be obtained. The design of bimetallic catalysts, which use a base metal (nickel, cobalt or iron) and the second metal acts as a structural and/or energy promoter is one of the ways to solve this problem. In this work, the effectiveness of bimetallic catalysts synthesized by the method of co-deposition in a subcritical water medium on a support - hypercrosslinked polystyrene is investigated. Bimetallic catalysts in which ruthenium is the promoter were shown to provide highest activity. The ruthenium-iron-containing catalytic system seems to be the most effective catalyst. In its presence, the maximum conversion of CO in one cycle, as well as the maximum selectivity to alkanes of the gasoline rang were observed.

Keywords: *synthesis gas, Fischer-Tropsch synthesis, bimetallic catalysts.*

Дата поступления в редакцию: 20.10.2023.

Дата принятия в печать: 07.11.2023.