

КИНЕТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ЖИДКОФАЗНОГО СИНТЕЗА ФИШЕРА-ТРОПША В ПРИСУТСТВИИ РУТЕНИЙСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ

М.Е. Маркова, А.А. Степачёва, М.Г. Сульман, В.Г. Матвеева

Тверской государственный технический университет, г. Тверь

Синтез Фишера-Тропша все больше привлекает внимание ученых, так как позволяет получать широкий спектр продуктов, на выход и молекулярно-массовое распределение которых оказывает влияние как катализатор, так и условия проведения процесса. В данной работе было изучено влияние на скорость и выход целевых продуктов – жидких углеводородов таких параметров процесса, как температура, состав синтез-газа, нагрузка на катализатор. На основании полученных зависимостей были найдены основные макрокинетические параметры – энергия активации и порядок реакции синтеза Фишера-Тропша.

Ключевые слова: синтез Фишера-Тропша, рутений, энергия активации, кинетические параметры.

В последние десятилетия внимание ученых направлено на развитие технологий получения альтернативных источников энергии. Так, например, интерес исследователей вызывает ряд процессов под общим названием синтез Фишера-Тропша (СФТ), который заключается в получении углеводородов из синтез-газа (смеси СО и Н₂), полученных из каменного угля (CTL – Coal-to-liquid), природного и сопутствующих газов (GTL – Gas-to-liquid) и биомассы (BTL – Biomass-to-liquid) [1]. Синтез Фишера-Тропша представляет собой восстановительное гидрирование СО с последующим удлинением углеродной цепи. Продуктами процесса являются линейные и разветвленные алканы, алкены, циклопарафины и циклоолефины, а так же оксигенаты. Как правило, СФТ осуществляется в трехфазной системе, где в качестве газовой фазы выступает синтез-газ и легкие углеводороды, твердой фазой является катализатор, а жидкой – углеводороды C₅-C₁₂. Помимо вышеперечисленных продуктов в СФТ могут образовываться тяжелые воски. Молекулярно-массовое распределение продуктов зависит как от типа реактора и условий проведения синтеза, так и от природы и структуры катализатора.

На основании литературных данных [2, 3] можно утверждать, что переходные металлы III–VI групп Периодической таблицы не проявляют каталитической активности в СФТ. Несмотря на то, что на них довольно легко осуществляется диссоциативная адсорбция СО,

такие металлы склонны к образованию высокостабильных оксидов, которые не восстанавливаются при типичных условиях синтеза. Кроме того, металлы IB и IIB групп, а также Pt, Pd и Ir не способствуют диссоциативной адсорбции CO и, следовательно, не проявляют высокой активности в СФТ. Наибольшую каталитическую активность проявляют Ru, Ni, Co и Fe.

Рутений является наиболее активным металлом, позволяющим проводить низкотемпературный процесс ФТ. Он проявляет каталитическое действие уже при 100 °С. При повышенном давлении в присутствии рутениевого катализатора образуются парафины с высокой молекулярной массой [4, 5]. Выбор носителя, который стабилизирует наночастицы каталитически активных металлов, является одним из важнейших аспектов в синтезе Фишера-Тропша. Роль носителей сходна с ролью структурных промоторов, они обеспечивают высокую дисперсность металла и большую площадь поверхности катализатора. Структура поверхности носителя и размер его пор существенно влияют на дисперсность металла, его способность к восстановлению и коэффициент диффузии реагентов. Природа носителя и его физико-химические свойства оказывают сильное влияние на производительность катализаторов СФТ. Известно, что для катализаторов СФТ одним из ключевых факторов является слабое взаимодействие носителя с активным металлом [6, 7]. Наиболее изученными носителями для катализаторов синтеза Фишера-Тропша являются силикагель, алюмосиликаты, оксиды алюминия, титана, магния и циркония, цеолиты. В некоторых работах изучалось влияние инертных носителей – углерода и полимеров. Пористые инертные носители обладают такими преимуществами как химическая устойчивость, высокая теплопроводность, механическая стабильности, легкость в приготовлении и обработке и высокой электропроводностью. По сравнению с мезопористым оксидом кремния, такие материалы более устойчивы к потере структуры вследствие воздействия воды [8]. Кроме того такие катализаторы устойчивы к деактивации, улучшают восстанавливаемость нанесенных частиц активного металла и предотвращают агрегацию металлических частиц [9, 10].

В настоящее время существует большое разнообразие катализаторов синтеза Фишера-Тропша, которые отличаются как типом активного металла, так и типом используемого носителя. Оптимизация активности и селективности катализаторов – это ключевой фактор для разработки и синтеза новых каталитически-активных систем, позволяющих получать продукты СФТ с заданными свойствами. В данной работе проведены исследования макрокинетики процесса синтеза Фишера-Тропша в присутствии биметаллического рутений-железо-содержащего катализатора.

Методы и методики

Процесс жидкофазного синтеза Фишера-Тропша в присутствии рутений-железо-содержащего катализатора проводили в стальном реакторе PARR-4307 (Parr Instrument, США) с использованием н-додекана в качестве растворителя (объем растворителя 15 мл). В качестве синтез-газа использовали смесь CO и H₂ в объемном соотношении 1:4. Высокое содержание водорода в газовой смеси было обусловлено необходимостью дополнительного гидрирования образующихся в процессе олефинов и кислородсодержащих соединений. Процесс проводили при варьировании температуры от 175 до 250 °С и общего давления в реакторе от 1.0 до 4.0 МПа.

Анализ жидкой фазы проводили с использованием газового хроматографа GC-2010 и масс-спектрометра GCMS-QP2010S (SHIMADZU, Япония). Анализ газовой фазы проводили с использованием газового хроматографа "Кристаллюкс 4000М", оснащенного пламенно-ионизационным детектором и катарометром.

Результаты и обсуждения

Для изучения макрокинетики процесса синтеза Фишера-Тропша в присутствии растворителя н-додекана был синтезирован ряд катализаторов Ru-Fe-MN-270 с различным содержанием железа. Синтез катализаторов проводился методом со-осаждения солей-предшественников металла (гидроксохлорида рутения и нитрата железа) в среде субкритической воды с использованием сверхсшитого полистирола в качестве носителя [11-13]. Было изучено влияние содержания железа в катализаторе на конверсию монооксида углерода, образование метана и групповой выход жидких и газообразных продуктов синтеза Фишера-Тропша.

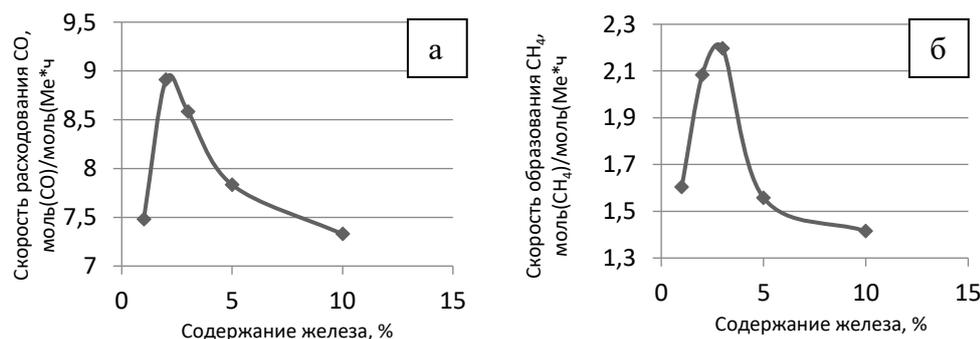


Рис. 1. Влияние содержания железа в катализаторе на скорость расходования CO (а) и формирования метана (б)

На рис. 1 представлены зависимости скорости расходования СО и накопления СН₄ от концентрации железа. Исследование проводилось при температуре 200 °С и давлении 2.0 МПа. Хорошо видно, что увеличение содержания железа в каталитической системе приводит к резкому падению как скорости расходования СО, так и скорости метанообразования. Это, вероятно, связано с тем, что при увеличении содержания железа на поверхности и в порах носителя образуются крупные агрегаты активной фазы (смеси оксидов рутения (IV) и железа (II, III)). При этом значительно снижается количество доступных активных центров, что приводит к снижению активности катализатора. Увеличение концентрации железа от 1 до 3 масс. %, наоборот, приводит в росту скоростей процесса в обоих случаях. При физико-химическом анализе каталитических систем было найдено, что увеличение содержания железа в катализаторе от 1 до 2 масс. % ведет к увеличению дисперсности активной фазы и к уменьшению среднего размера частиц от 18 до 10 нм, что увеличивает общую площадь поверхности частиц каталитически активной фазы, а, следовательно, и каталитическую активность. Несмотря на то, что наибольшую активность в конверсии СО проявила система с содержанием железа 3 масс. %, для дальнейших исследований был выбран катализатор 1%Ru-2%Fe-MN-270, так как он обеспечивает меньший выход метана и больший выход жидких углеводородов бензиновой фракции (см. Табл. 1).

Таблица 1
Влияния содержания железа в катализаторе на групповой состав продуктов синтеза Фишера-Тропша

Катализатор	Селективность, %				
	C ₁ -C ₄	Цикло-алканы	C ₅ -C ₉	C ₁₀ -C ₁₁	Оксигенаты
1%Ru-1%Fe-MN-270	8	5	55	23	9
1%Ru-2%Fe-MN-270	8	6	57	27	2
1%Ru-3%Fe-MN-270	16	8	45	25	6
1%Ru-5%Fe-MN-270	9	7	51	21	12
1%Ru-10%Fe-MN-270	12	9	43	17	19

Было проведено исследование влияния температуры на процесс синтеза Фишера-Тропша в диапазоне от 150 до 250 °С. Полученные кинетические зависимости показали, что скорости расходования СО и образования метана увеличиваются с ростом температуры. По рассчитанным относительным скоростям процессов были построены графики в координатах Аррениуса ($\ln W = f(1/T)$), представленные на рис. 2. Полученные зависимости позволили рассчитать значения кажущейся энергии активации конверсии СО и образования СН₄, а также значения предэкспоненциального множителя уравнения Аррениуса (Табл. 2).

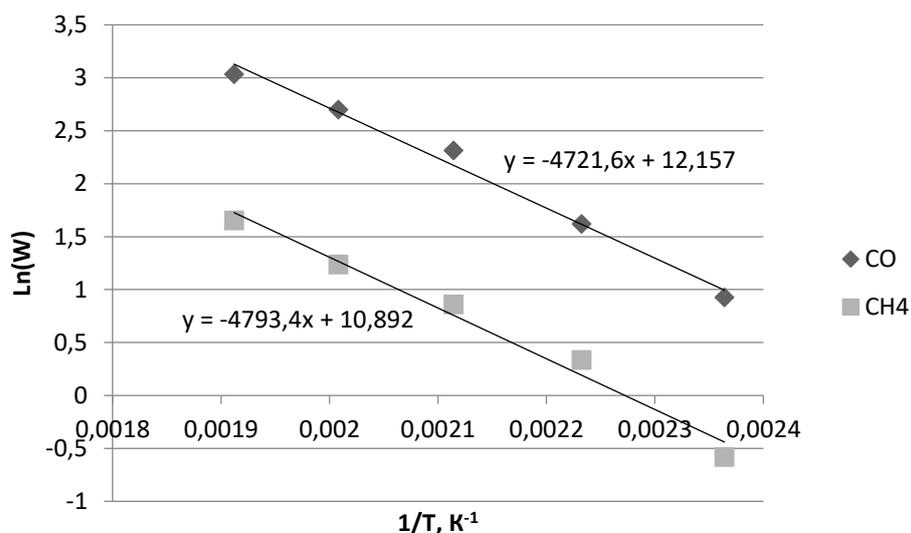


Рис. 2. Зависимости $\ln W = f(1/T)$ для конверсии СО и образования метана в синтезе Фишера-Тропша

Таблица 2

Рассчитанные значения кинетических параметров

Параметр	Расходование СО	Образование СН ₄
E_a , кДж/моль	$39,2 \pm 0,5$	$39,9 \pm 0,5$
A	175424	49936
k_{200} , ч ⁻¹	8,11	1,98

Для определения порядка процесса синтеза Фишера-Тропша были исследованы зависимости скорости превращения СО от массы катализатора и состава синтез-газа. Состав синтез-газа варьировался в соотношении СО:Н₂ 1:1, 1:2, 1:3 и 1:4, масса катализатора варьировалась от 0.05 до 0.3 г. Были рассчитаны значения нагрузки на катализатор при допущении, что вся доступная поверхность катализатора занята определенным реагентом, а порядок по второму реагенту равен 0. По полученным значениям графическим методом (рис. 3) были рассчитаны частные порядки процесса Фишера-Тропша по используемым реагентам.

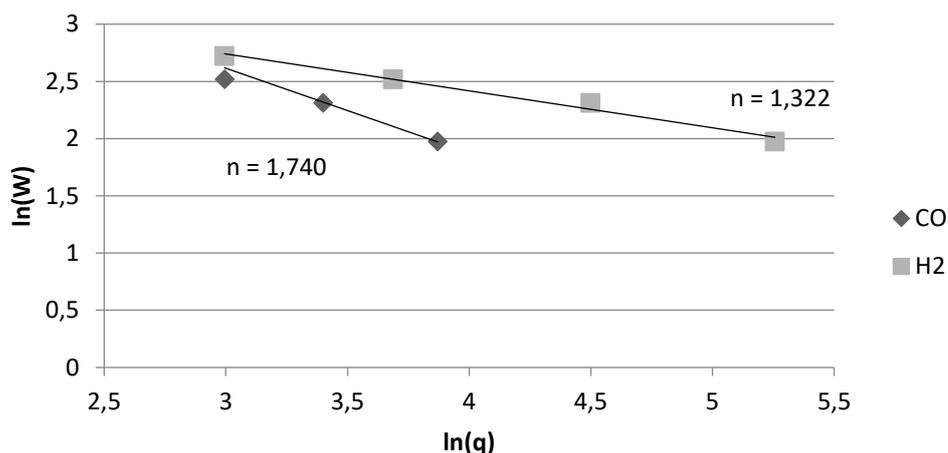


Рис. 3. Расчет частных порядков реакции синтеза Фишера-Тропша

По полученным кинетическим параметрам можно представить кинетическое уравнение процесса (1).

$$W = 8.11 \cdot P_{CO}^{1.7} \cdot P_{H_2}^{1.3} \quad (1)$$

Заключение

В данной работе было изучено влияние таких параметров процесса, как температура, состав синтез-газа, нагрузка на катализатор, на скорость расходования CO в процессе синтеза Фишера-Тропша в присутствии рутений-железо-содержащих катализаторов на полимерном носителе. На основании полученных зависимостей были найдены основные макрокинетические параметры (энергия активации, предэкспоненциальный множитель, константа скорости, порядок реакции). Кажущаяся энергия активации расходования CO составила 39.2 кДж/моль, а для образования метана – 39.9 кДж/моль. Учитывая рассчитанные кинетические параметры, было сформулировано кинетическое уравнение процесса синтеза Фишера-Тропша на изучаемом катализаторе.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы УМНИК (договор 5539ГУ/2020 от 04.07.2020).

Список литературы

1. Хасин А.А. // Газохимия. 2008. Т. 1. №2 С. 28-36.
2. Perego C., Bortolo R., Zennaro R. // Catalysis Today. 2009. V. 142. P. 9–16.
3. James O.O., Mesubi A.M., Ako T.C., Maity S. // Fuel Processing and Technol. 2010. V. 91. P. 136–144.
4. Хенрици-Оливэ Г., Оливэ С. Химия каталитического гидрирования CO. М.: Мир, 1987.

5. Zhang S.-T., Yan H., Wei M., Evans D.G., Duan X. // RSC Advances. 2014. V. 4. P. 30241–30249.
6. Khodakov A.Y., Chu W., Fongarland P. // Chemistry Reviews. 2007. V. 107. P. 1692–1744.
7. Oh J.-H., Bae J.W., Park S.-J., Khanna P.K., Jun K.-W. // Catalysis Letters. 2009. V. 130. P. 403–409.
8. Stein A., Wang Z., Fierke M.A. // Advanced Materials. 2009. V. 21. P. 265–293.
9. Abbaslou R.M.M., Tavassoli A., Soltan J., Dalai A.K. // Applied Catalysis A. General. 2009. V. 367. P. 47–52.
10. Bartolini M., Molina J., Alvarez J., Goldwasser M., Pereira Almo P., Perez Zurita M.J. // Journal of Power Sources. 2015. V. 285 P. 1-11.
11. Markova M.E., Gavrilenko A.V., Stepacheva A.A., Molchanov V.P., Matveeva V.G., Sulman M.G., Sulman E.M. // Kinetics and Catalysis. 2019. V. 60. Is. 5. P. 618-626.
12. Markova M.E., Gavrilenko A.V., Stepacheva A.A., Matveeva V.G., Sulman M.G., Panfilov V.I., Sulman E.M. // Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis. 2020. V. 130. Is. 2. P. 813-823.

Об авторах:

МАРКОВА Мария Евгеньевна – преподаватель кафедры Биотехнологии, химии и стандартизации, Тверской государственной технической университет, г. Тверь, наб. Афанасия Никитина, д. 22, e-mail: mashulikmarkova@gmail.com

СТЕПАЧЁВА Антонина Анатольевна – кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры Биотехнологии, химии и стандартизации, Тверской государственной технической университет, г. Тверь, наб. Афанасия Никитина, д. 22, e-mail: a.a.stepacheva@mail.ru

СУЛЬМАН Михаил Геннадьевич – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой Биотехнологии, химии и стандартизации, Тверской государственной технической университет, г. Тверь, наб. Афанасия Никитина, д. 22, e-mail: sulmanmikhail@yandex.ru

МАТВЕЕВА Валентина Геннадьевна – доктор химических наук, профессор, профессор кафедры Биотехнологии, химии и стандартизации, Тверской государственной технической университет, г. Тверь, наб. Афанасия Никитина, д. 22, e-mail: matveeva@science.tver.ru

KINETIC PARAMETERS OF THE LIQUID-PHASE FISCHER-TROPSCH SYNTHESIS IN THE PRESENCE OF RU-CONTAINING CATALYSTS

M.E. Markova, A.A. Stepacheva, M.G. Sulman, V.G. Matveeva

Tver State Technical University, Tver

The Fischer-Tropsch synthesis is increasingly attracting the attention of scientists, since it allows a wide range of products to be obtained. The yield and molecular mass distribution of the products strongly depend on both the catalyst and the process conditions. In this work, the influence of such parameters as temperature, synthesis gas composition, the catalyst loading on the process rate and yield of the target products was studied. Based on the obtained dependencies, the main macrokinetic parameters were found –the activation energy and the reaction order of the Fischer-Tropsch synthesis.

Keywords: *Fischer-Tropsch synthesis, ruthenium, activation energy, kinetic parameters.*