

ВЛИЯНИЕ НОСИТЕЛЯ И МЕТОДА СИНТЕЗА НА АКТИВНОСТЬ Ru-СОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ В ПРОЦЕССЕ ЖИДКОФАЗНОГО СИНТЕЗА ФИШЕРА-ТРОПША

М.Е. Маркова, А.А. Степачёва

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

Синтез Фишера-Тропша – важный процесс получения синтетических углеводородов из синтез-газа. Однако, на данный момент он применяется в промышленности в ограниченных масштабах, что связано с низкой активностью катализаторов, их быстрой дезактивацией, а также высокой экзотермичностью реакции. Разработка новых активных и стабильных катализаторов синтеза Фишера-Тропша является важной задачей для исследователей. В данной работе проведено сравнение методов синтеза рутенийсодержащих катализаторов, а также используемых носителей, в процессе жидкофазного синтеза Фишера-Тропша.

Ключевые слова: синтез-газ, синтез Фишера-Тропша, катализатор, носитель, методы синтеза катализаторов, активность.

Синтез Фишера-Тропша представляет собой реакцию полимеризации CO и H₂ для получения n-парафинов, олефинов и оксигенатов. В промышленном масштабе установки по переработке газа в жидкость (GtL) и угля в жидкость (CtL) используют синтез Фишера-Тропша для преобразования синтез-газа, полученного в результате газификации природного газа [1] и угля в синтетические углеводороды (C₅₊) [2, 3]. Полученные C₅₊ дополнительно модернизируют для производства дизельного топлива, бензинов или авиационного топлива.

Аналогичная технология используется в экспериментальных/лабораторных процессах преобразования биомассы в жидкость (BtL) [4]. Синтез Фишера-Тропша - это каталитический процесс, в котором железо, кобальт, рутений, никель используются к качестве катализаторов. Помимо селективности по желаемым продуктам, выбор катализатора синтеза Фишера-Тропша основан на его активности в конверсии синтез-газа. Известно, что для кобальтовых и железных катализаторов выход алканов C₅₊ фракции составляет около 80-90% [5], что важно для производства высококачественного топлива.

Промышленные установки синтеза Фишера-Тропша работают с конверсией CO 20-60% за проход. Это делается главным образом для того, чтобы избежать потери активности катализатора при более высокой конверсии CO [6]. Существуют конструктивные проблемы, связанные с низкой конверсией CO за один проход и низким соотношением H₂/CO в

подаваемом синтез-газе, полученном газификацией сырья. Общая конверсия CO может быть увеличена путем использования подходов рециркуляции, а также путем разработки новых каталитических систем, которые проявляют более высокую активность и устойчивы к дезактивации.

В данной статье приводятся экспериментальные данные по определению активности рутенийсодержащих катализаторов, синтезированных с использованием различных носителей и методов синтеза. Несмотря на то, что рутений является благородным металлом и удорожает процесс производства катализаторов, он, в отличие от широко используемых железа и кобальта, устойчив к действию воды (в качестве дезактивирующего агента), а также может использоваться в гораздо меньших количествах (1-5% от массы носителя по сравнению с 15-30% для железа и кобальта).

Экспериментальная часть

Синтез катализаторов методом пропитки по влагоемкости проводили согласно процедуре, описанной в работах [7, 8]. Синтез катализаторов методом гидротермального осаждения проводили согласно процедуре, описанной в работах [9, 10]. В качестве носителей использовали сверхсшитый полистирол марки MN-270, мезопористый оксид кремния, а также сверхсшитый полистирол, модифицированный оксидом кремния [11].

Процесс жидкофазного синтеза Фишера-Тропша 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 следующих условиях: температура – 200 °С, давление синтез-газа – 2,0 МПа, растворитель – н-додекан, скорость перемешивания – 750 об/мин, масса катализатора – 0,1000 г.

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 обсуждение

Для рутений-содержащих катализаторов были исследованы влияние носителя и метода синтеза каталитических систем. Для этих целей рассматривались катализаторы, полученные методом пропитки по влагоемкости (образцы 1%Ru-СПС-П, 1%Ru-Fe₃O₄-СПС-П, 1%Ru-Fe₃O₄-

SiO₂-П) и методом осаждения в условиях субкритической воды (образец 1%Ru-СПС-СВ), а также рутений-содержащий образец на основе полимерной матрицы сверхсшитого полистирола марки MN-270 модифицированной оксидом кремния (образец 1%Ru-SiO₂-СПС-СВ). Тестирование проводилось при следующих условиях: температура процесса – 200 °С, давление синтез-газа – 2,0 МПа, растворитель – н-додекан, скорость перемешивания – 750 об/мин, размер гранул катализатора менее 75 мкм, масса катализатора – 0,1000 г, состав синтез-газа – СО:Н₂ = 1:4 (об.). На рисунке 1 представлены кинетические кривые для рутений-содержащих каталитических систем.

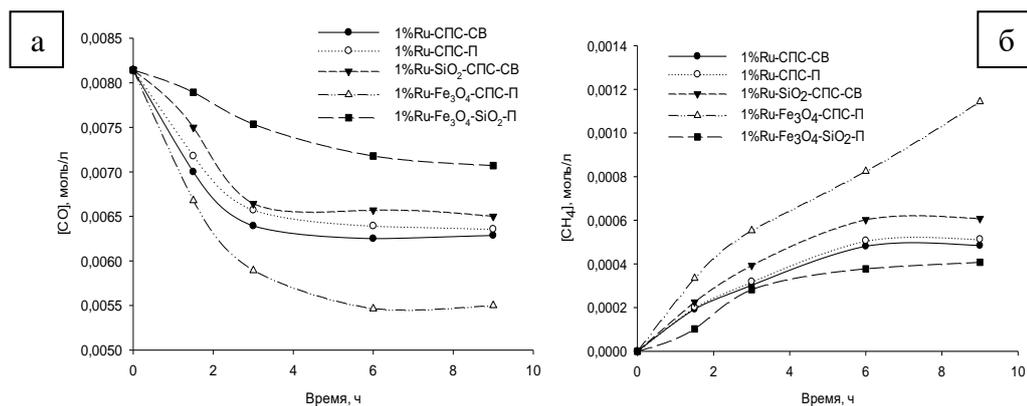


Рис. 1. Кинетические кривые расходования СО (а) и образования метана (б) в присутствии рутений-содержащих катализаторов

Для того чтобы оценить активность катализаторов, были рассчитаны относительные скорости расходования СО и образования метана по формуле 1, и построены графики зависимости относительной скорости от времени (Рис. 2).

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

$$W_r(CH_4) = \frac{C_\tau(CH_4)}{n_{Me} \cdot \tau}$$

где $W_r(CO)$ – относительная скорость расходования СО [моль(СО)·л⁻¹·моль(металла)⁻¹·ч⁻¹], $W_r(CH_4)$ – относительная скорость расходования СН₄ [моль(СН₄)·л⁻¹·моль(металла)⁻¹·ч⁻¹], C_0 – начальная концентрация СО в смеси газов [моль·л⁻¹], $C_\tau(CO)$ – концентрация СО в газовой смеси в момент времени (τ) [моль·л⁻¹], $C_\tau(CH_4)$ – концентрация СН₄ в газовой смеси в момент времени (τ) [моль·л⁻¹], n_{Me} – количество моль металла в катализаторе [моль], τ – время [ч]

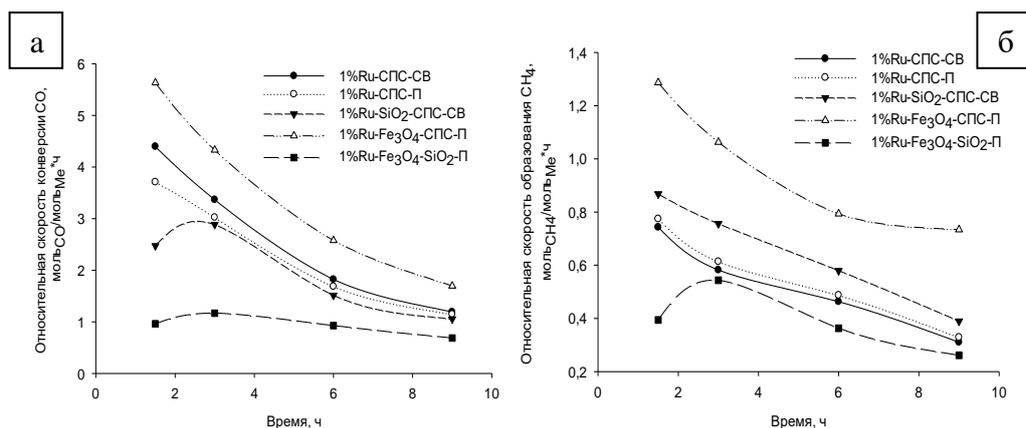


Рис. 2. Зависимость относительной скорости расходования СО (а) и образования метана (б) от времени для рутений-содержащих катализаторов

Анализ полученных зависимостей, показал, что в присутствии образцов 1%Ru-Fe₃O₄-СПС-П, 1%Ru-СПС-П и 1%Ru-СПС-СВ и кинетические кривые, и кривые зависимости скорости расходования СО схожи, что может указывать на схожий механизм синтеза Фишера-Тропша в присутствии этих систем. Более низкая активность образца 1%Ru-СПС-П, вероятно, связана с более крупными частицами активной фазы и меньшей площадью поверхности (852 м²/г против 1075 м²/г для 1%Ru-СПС-СВ). В случае 1%Ru-Fe₃O₄-СПС-П, нанесенный пропиткой магнетит, вероятно, проявляет дополнительную каталитическую активность и выступает дополнительным стабилизатором рутений-содержащих частиц. Действительно, в работах [7, 8] было показано, что при пропитке на поверхности сверхсшитого полистирола происходит образование крупных агломератов Fe₃O₄, фаза которых формирует дополнительные поры, при этом частицы соединений рутения осаждаются как в порах полимера, так и в порах железосодержащей фазы. Образование метана на катализаторах 1%Ru-Fe₃O₄-СПС-П, 1%Ru-СПС-П и 1%Ru-СПС-СВ также носит схожий характер на начальных этапах процесса.

Для катализаторов, содержащих фазу оксида кремния можно отметить отличный от 1%Ru-Fe₃O₄-СПС-П и 1%Ru-СПС-СВ механизм на начальных стадиях процесса. При этом, кривые расходования СО для 1%Ru-SiO₂-СПС-СВ и 1%Ru-Fe₃O₄-SiO₂-П также несколько похожи. В этом случае оксид кремния, в силу своей кислотности, может выступать в качестве активной фазы для протекания побочных процессов гидрокрекинга или изомеризации [8, 12]. Для катализатора 1%Ru-Fe₃O₄-SiO₂-П, однако, эти процессы значительно замедлены за счет покрытия кремнийсодержащего носителя частицами магнетита.

Количественная оценка активности рутений-содержащих систем проводилась при использовании коэффициента трансформации,

полученного путем линейного преобразования шкалы времени таким образом, чтобы полученные кинетические кривые совместились друг с другом. В этом случае коэффициент трансформации будет служить метой активности катализатора [13]. Рисунок 3 показывает совмещение начальных участков кинетических кривых во всех случаях. В качестве катализатора сравнения был выбран образец 1%Ru-СПС-СВ, для которого коэффициент трансформации был принят за 1.

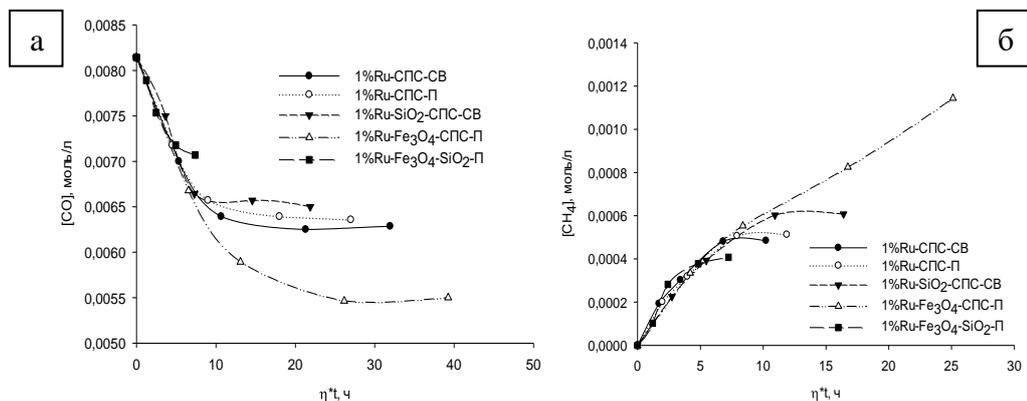


Рис. 3. Линейное преобразование кинетических кривых расхода CO (а) и образования метана (б) влияния в присутствии рутений-содержащих катализаторов

Определенные коэффициенты трансформации представлены в таблице. Из представленных данных видно, что 1%Ru- Fe_3O_4 -СПС-П, 1%Ru-СПС-П и 1%Ru-СПС-СВ показывают наибольшее увеличение скорости расхода CO . При этом магнитоотделяемый катализатор также показал вдвое большую активность в образовании метана по сравнению с рутений-содержащим образцом, полученным осаждением в субкритической воде. Такую тенденцию можно объяснить как микропористым характером носителя, приводящим к замедлению процессов роста цепи [14], так и каталитическим действием железосодержащей фазы катализатора. В присутствии катализатора 1%Ru- Fe_3O_4 - SiO_2 -П наблюдалась наименьшая скорость расхода CO , при этом скорость образования метана оказалась самой высокой. Можно отметить, что присутствие оксида кремния в катализаторе способствует образованию метана и легких углеводородов, что, вероятно, связано с высокой кислотностью носителя. Низкая активность 1%Ru- Fe_3O_4 - SiO_2 -П, по видимому, обусловлена низкой площадью поверхности носителя ($376 \text{ м}^2/\text{г}$) [8] по сравнению со сверхсшитым полистиролом ($1300 \text{ м}^2/\text{г}$), а, следовательно, с меньшей доступностью активных центров для реагирующих молекул.

Коэффициенты трансформации конверсии СО и образования метана для рутений-содержащих катализаторов

Образец	Коэффициент трансформации $\eta[\text{CO}]$	Коэффициент трансформации $\eta[\text{CH}_4]$
1% Ru-СПС-СВ	3,55	0,32
1% Ru-СПС-П	3,00	0,44
1% Ru-SiO ₂ -СПС-СВ	2,43	0,75
1% Ru-Fe ₃ O ₄ -СПС-П	4,36	0,64
1% Ru-Fe ₃ O ₄ -SiO ₂ -П	0,82	0,98

Заключение

На основании полученных данных можно заключить, что осаждение рутения в субкритической воде является более предпочтительным методом по сравнению с методом пропитки, обеспечивая более высокую активность получаемого катализатора. Катализаторы на основе сверхсшитого полистирола проявляют более высокую активность в синтезе Фишера-Тропша за счет большей площади поверхности и доступности активной фазы для молекул реагентов. Однако, присутствие фазы оксида кремния также играет значительную роль, если желаемыми продуктами являются углеводороды с более низкой молекулярной массой, так как кремнийсодержащая фаза катализирует процессы крекинга парафиновых продуктов. Присутствие железосодержащей фазы также приводит к увеличению активности катализатора в связи с активностью самого железа в синтезе Фишера-Тропша, а также за счет дополнительного структурирования активной фазы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Стипендии Президента РФ (грант СП-4822.2022.1).

Список литературы

- 1 Carlsson L., Fabricus N. From Bintulu Shell MDS to Pearl GTL in Qatar. Shell International Limited (SI), 2004. - 12 p.
- 2 Larson E., Williams R., Kreutz T., Hannula I., Lanzin, A., Liu G., Energy, environmental, and economic analyses of design concepts for the co-production of fuels and chemicals with electricity via co-gasification of coal and biomass. National Renewable Energy Laboratory, 2012. – 145 p.
- 3 Spath P.L., Dayton D.C. Preliminary Screening - Technical and Economic Assessment of Synthesis Gas to Fuels and Chemicals with Emphasis on the Potential for Biomass-Derived Syngas. National Renewable Energy Laboratory, 2003. – 161 p.

- 4 Hofbauer H., Rauch R. Biomass to liquid (BtL). Encyclopedia of Sustainability Science and Technology Series (2nd edition), Springer, New York, 2019. P. 1047-1063.
- 5 Pandey U., Runningen A., Gavrilovic L., Jørgensen E.A., Putta K.R., Rout K.R., Rytter E., Blekkan E.A., Hillestad M. // *AIChE J.* 2021. V. 67 (7). Article e17234.
- 6 Tucker C.L., Bordoloi A., Steen E.V. // *Sustainable Energy and Fuels.* 2021. V. 5 (22). P. 5717–5732.
- 7 Manaenkov O.V., Kislitsa O.V., Ratkevich E.A., Sulman M.G. // *ChemChemTech.* 2020. V. 63(2). P. 59-63.
- 8 Stepacheva A.A., Lugovoy Y.V., Manaenkov O.V., Sidorov A.I., Matveeva V.G., Sulman M.G., Sulman E.M. // *Pure and Applied Chemistry.* 2020. V. 92(6). P. 817-826.
- 9 Markova M.E., Gavrilenko A.V., Stepacheva A.A., Matveeva V.G., Sulman M.G., Sulman E.M., Panfilov V.I. // *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis.* 2020. V. 130. Is 2. P. 813-823.
- 10 Маркова М.Е., Степачёва А.А., Сульман М.Г., Матвеева В.Г. // *Вестник Тверского государственного университета. Серия: Химия.* 2021. № 3 (45). С. 33-40.
- 11 Дмитриева А.А., Щипанская Е.О., Степачёва А.А., Монжаренко М.А., Маркова М.Е., Сульман М.Г., Матвеева В.Г. // *Вестник Тверского государственного университета. Серия: Химия.* 2021. № 3 (45). С. 49-57.
- 12 Ratkevich E.A., Manaenkov O.V., Matveeva V.G., Kislitsa O.V., Sulman E.M. // *ChemChemTech.* 2018. V. 61(7). P. 77-82.
- 13 Степачёва А.А. Закономерности процесса гидродеоксигенирования жирных кислот с использованием палладийсодержащих катализаторов. дисс... канд. Хим. наук: 02.00.15. – Тверь, 2013. – 160 с.
- 14 Anderson R. B., Hall W.K., Krieg A., Seligman B. // *J. Am. Chem. Soc.* 1949. V. 71. P. 183-188.

Об авторах:

МАРКОВА Мария Евгеньевна – кандидат химических наук, преподаватель кафедры биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет» (170026, г. Тверь, наб. А. Никитина, 22); e-mail: mashulikmarkova@gmail.com

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

**INFLUENCE OF THE SUPPORT AND THE SYNTHESIS METHOD
ON THE ACTIVITY OF Ru-CONTAINING CATALYSTS
IN THE LIQUID-PHASE FISCHER-TROPSCH SYNTHESIS**

M.E. Markova, A.A. Stepacheva

Tver State Technical University, Tver

Fischer-Tropsch synthesis is an important process for obtaining synthetic hydrocarbons from synthesis gas. However, at the moment, it is used in industry on a limited scale due to the low activity of catalysts, their rapid deactivation, as well as the high exothermicity of the reaction. The development of new active and stable Fischer-Tropsch synthesis catalysts is an important task for researchers. In this paper, the methods of synthesis of ruthenium-containing catalysts, as well as the catalyst supports used, were compared in the process of the liquid-phase Fischer-Tropsch synthesis.

Keywords: *synthesis gas, Fischer-Tropsch synthesis, catalyst, support, methods of catalysts synthesis, activity.*

Дата поступления в редакцию: 10.01.2023.

Дата принятия в печать: 22.02.2023.