

УДК 66.095.92

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРНЫХ МИКРОСФЕР В СИНТЕЗЕ ФИШЕРА–ТРОПША

© 2015 г. М. В. Куликова, М. И. Иванцов, Л. М. Земцов, П. А. Чернавский¹, Г. П. Карпачева, Г. Н. Бондаренко, С. Н. Хаджиев

Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева РАН, Москва

¹ *Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва*

E-mail: m_krylova@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 24.11.2014 г.

Обнаружено, что синтезированный композиционный материал на основе железосодержащих полимерных микросфер проявляет высокую каталитическую активность в синтезе Фишера–Тропша. Методом ИК-Фурье-спектроскопии изучено строение исходного формованного сополимера и синтезированного нанокompозита. Магнитные свойства материала изучены магнитометрическим методом *in situ*.

Ключевые слова: синтез Фишера–Тропша, железные катализаторы, металл-полимерные нанокompозиты.

DOI: 10.7868/S0028242115030053

Синтез Фишера–Тропша представляет собой основную стадию большинства процессов переработки альтернативного сырья (природного и попутного нефтяного газа, угля, торфа, битуминозных песков, различных видов биомассы и т.п.) в компоненты моторных топлив. Катализаторы реакции – переходные металлы VIII группы (преимущественно Co или Fe). Вне зависимости от способа приготовления катализатора и условий его последующей эксплуатации любой катализатор синтеза Фишера–Тропша, с любым размером гранул должен быть восстановлен. Вследствие высоких температур восстановления Co и Fe (400–500°C) и относительно низких температур реакции (ниже 300°C) при практической реализации процесса требуется организация отдельной стадии восстановления. Исключение процедуры восстановления катализатора и использование каталитической системы, не проявляющей пирофорных свойств при наличии в ней восстановленного металла, позволило бы существенно улучшить общую экономику процесса.

Решить эту проблему представляется возможным, используя в качестве катализаторов композиционные материалы на основе полимерной матрицы, содержащие наноразмерные частицы каталитически активных металлов. Метод ИК-пиролиза матрицы позволяет получить системы с высокой дисперсностью металлических частиц.

В данной работе изучены каталитические, физико-химические и магнитные свойства композиционных наноматериалов для синтеза Фишера–Тропша, не требующих предварительного восстановления, в которых наноразмерные частицы железа дисперсно распределены в структуре ИК-пиролизованного сополимера полистирола и дивинилбензола, сформованного в виде микросфер.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали сополимер полистирола с дивинилбензолом (ПС-ДВБ), формованный в виде микросфер. Содержание ДВБ – 4 мас. %*.

Катализаторы готовили двумя способами: 1. пропиткой сополимера полистирола с 4% дивинилбензола (ПС + ДВБ) раствором соли железа III с последующим удалением растворителя выпариванием на водяной бане; после этого производили термообработку катализатора в инертной атмосфере под действием ИК-излучения в установке импульсного фотонного отжига [1] при температуре 250°C; 2. набуханием микросферического ПС + ДВБ в присутствии раствора соли

* Полимерные микросферы предоставлены доцентом кафедры физики к.ф.-м.н. МГУТХТ им. М.В. Ломоносова Козловым А.А., которому авторы выражают свою благодарность.

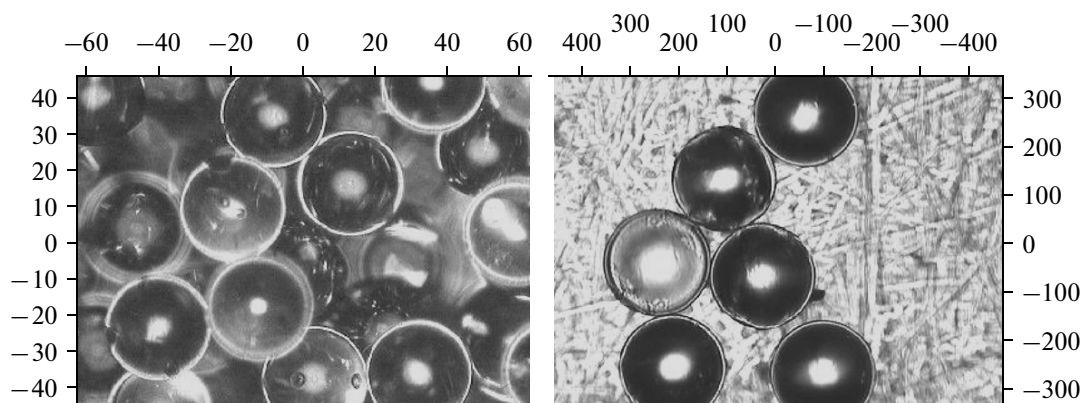


Рис. 1. Микрофотографии исходных сополимеров ПС + ДВБ (ИК-микроскоп).

железа(III) в течение 3 сут с последующей термообработкой в инертной атмосфере под действием ИК-излучения в установке импульсного фотонного отжига при температуре 250°C.

Синтез Фишера–Тропша проводили в проточной каталитической установке с фиксированным слоем катализатора в условиях непрерывной работы при давлении 2 МПа и объемной скорости подачи синтез-газа 1000 ч⁻¹ (мольное отношение CO : H₂ = 1 : 1) в интервале температур 220–400°C. Подъем температуры осуществляли ступенчато (на 20°C каждые 12 ч). В конце каждого изотермического режима осуществляли отбор проб газа и жидкости на анализ.

Каталитические испытания проводили без стадии предварительного восстановления.

Исходный синтез-газ и газообразные продукты синтеза анализировали методом ГАХ на хроматографе “Кристаллюкс-4000”. Детектор – катаметр, газ-носитель – гелий. Для разделения CO и N₂ применяли колонку, заполненную молекулярными ситами СаА (3 м × 3 мм), изотермический режим, 80°C, для разделения CO₂ и углеводородов C₁–C₄ – колонку, заполненную Naue Sep R (3 м × 3 мм), программированный температурный режим 80–200°C, 8°C/мин.

Для оценки активности катализатора использовали следующие показатели: удельная активность (количество молей CO, прореагировавших на 1 г Fe за 1 с), конверсия CO (процентное отношение массы прореагировавшего оксида углерода к массе CO, вошедшего в реакционную зону), выход продуктов (количество граммов продукта, полученного при пропускании через катализатор 1 м³ синтез-газа, приведенного к нормальным условиям), селективность (процентное отношение углерода, пошедшего на образование продукта реакции, к общему количеству углерода, введенному в зону реакции), производительность (количество продуктов, производимых 1 кг катализатора за 1 ч).

Магнитные характеристики композитов измеряли в ячейке вибрационного магнитометра по методу Фонера. Определение точки Кюри проводили на основании термомагнитной кривой, зарегистрированной в диапазоне температур 25–400°C в инертной атмосфере по скорости падения намагниченности.

Исследования ИК-спектров изучаемых образцов осуществляли двумя методами: традиционным методом регистрации спектров пропускания для образцов, перетертых и спрессованных в виде таблеток с бромистым калием; методом отражения с поверхности – ИК-микроскопия на ИК-микроскопе HYPERION-2000, сопряженным с ИК-Фурье-спектрометром IFS-66 v/s Bruker. Регистрацию спектров пропускания проводили в диапазоне 400–4000 см⁻¹ (30 сканов, разрешение 1 см⁻¹), на ИК-микроскопе в режиме ATR в диапазоне 600–4000 см⁻¹ (100 сканов, разрешение 2 см⁻¹).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Известно, что ИК-пиролизированные полимерные материалы с иммобилизованными в них наноразмерными частицами металлов VIII группы, проявляют крайне высокую активность в синтезе Фишера–Тропша [2]. Привлекательность данного метода синтеза катализаторов процесса Фишера–Тропша заключается так же в том, что он позволяет получать контакты, не требующие предварительного восстановления и не проявляющие пиррофорных свойств, что делает их особенно перспективными для последующей промышленной реализации.

Из данных рис. 1 видно, что сферы полимерного материала упорядочены и сформованы в плотную структурированную упаковку.

Первый этап исследований был посвящен образцу 20%Fe/ПС + ДВБ, приготовленному пропиткой исходного полимерного материала водным раствором соли железа с последующим ИК-

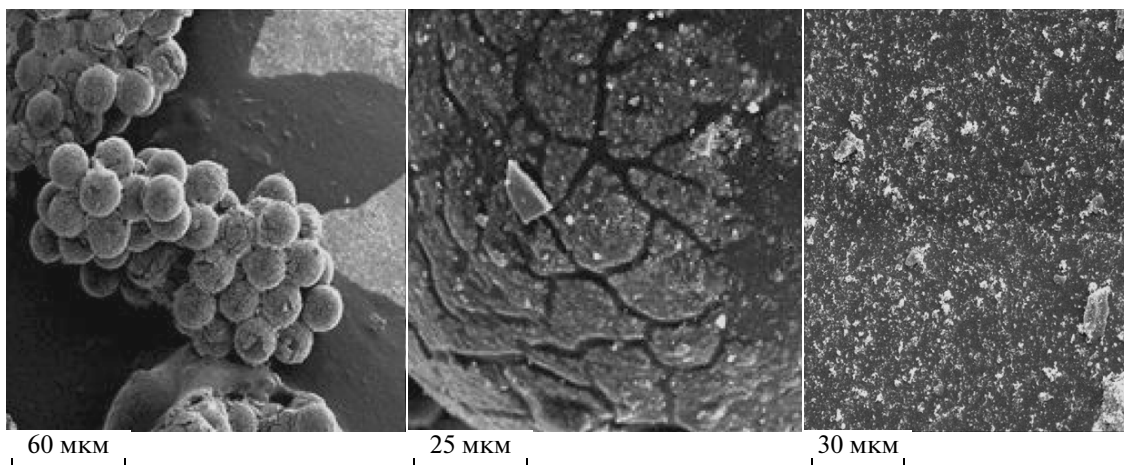


Рис. 2. Микрофотографии катализатора 20%Fe/ПС + ДВБ.

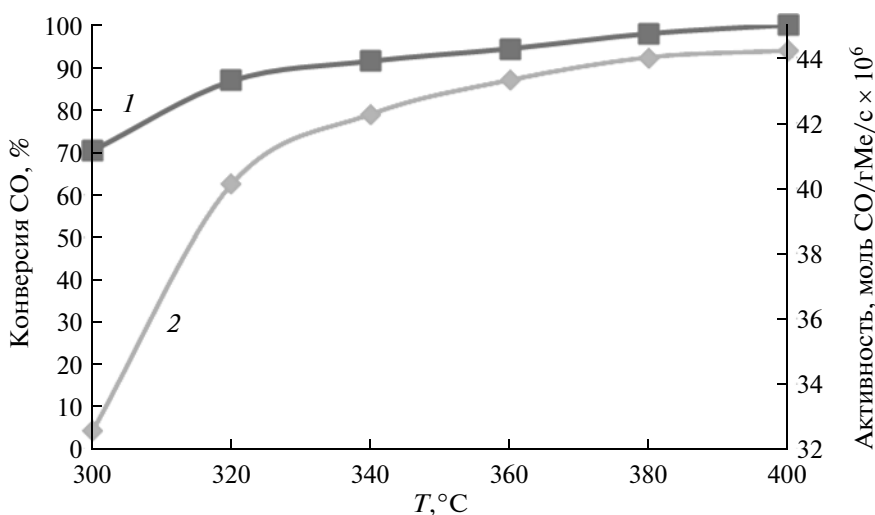


Рис. 3. Влияние температуры на активность катализатора 20%Fe/ПС + ДВБ: 1 – конверсия CO, 2 – активность.

пиролизом при 250°C. Полученный образец катализатора 20%Fe/ПС + ДВБ представлял собой гранулированный полимер с иммобилизованными на его поверхности частицами железа (рис. 2).

Катализатор 20%Fe/ПС + ДВБ проявил активность при довольно высокой температуре (выше 300°C), т.е. позволил осуществлять так называемый “высокотемпературный синтез Фишера–Тропша”. Повышение температуры с 300 до 360°C приводит к существенному увеличению удельной активности катализатора и, как следствие, конверсии CO (рис. 3).

Данный катализатор продемонстрировал исключительно высокий выход жидких углеводородов 184 г/м³, что составляет 88% от стехиометрически возможного (табл. 1)

Надо также отметить высокую селективность по жидким углеводородам. При температуре

300°C и выходе 160 г/м³ этот показатель достигал 91%, и при этом продуктами синтеза были практически одни жидкие углеводороды при полном подавлении реакции метанирования. Производительность по жидким углеводородам, также была очень высокой (868–1332 г/г Fe ч) во всем изученном интервале температур, что существенно, а в последнем случае и на порядок, выше производительности современных промышленных катализаторов синтеза Фишера–Тропша.

Интересно, что в составе углеводородов C₅₊, полученных в присутствии данного контакта, практически отсутствовали непредельные углеводороды (табл. 2).

В составе жидких продуктов преобладали парафины нормального строения. Их соотношение с изопарафинами составляло 87 : 13 при величине ШФ $\alpha = 0.83$.

Таблица 1. Основные показатели синтеза Фишера–Тропша в присутствии катализатора 20%Fe/ПС + ДВБ

Температура синтеза, °С	Выход жидких углеводородов, г/м ³	Производительность по жидким углеводородам, г/г Fe ч	Селективность по жидким углеводородам*, %
300	160	1168	91
320	173	1252	84
340	180	1303	80
360	184	1332	71
380	128	926	65
400	120	868	62

* Селективность представлена без учета CO₂.

На втором этапе, для развития внутренней поверхности сополимер был обработан органическим растворителем (толуолом), что привело к его набуханию. Далее данный образец готовили тем же методом, что и вышеописанный: пропиткой набухшего полимерного материала раствором соли железа с последующим ИК-пиролизом при 250°С. Однако, вследствие эффекта набухания в образце 20%Fe/ПС + ДВБ (набухание) наблюдалось интегрирование частиц внутрь полимерного шара.

Образец проявил высокую активность в синтезе Фишера–Тропша. Конверсия СО при температуре 380°С соответствовала 98% (рис. 4).

Однако выход жидких углеводородов во всем изученном интервале температур на образце 20%Fe/ПС + ДВБ (набухание), был существенно ниже, чем этот показатель для образца 20%Fe/ПС + ДВБ (табл. 3) и не превышал 126 г/м³.

Надо отметить, однако, что и этот образец проявил достаточно высокую активность в синтезе Фишера–Тропша: производительность по жидким углеводородам при температуре 360°С соответствовала 912 г/гFe ч, а селективность процесса достигала 92% при температуре 320°С.

Состав жидких углеводородов, образовавшихся в присутствии образца 20%Fe/ПС + ДВБ (набухание), был идентичен составу жидких продуктов, полученных на катализаторе 20%Fe/ПС + ДВБ. В составе углеводородов C₅₊ также практически не

Таблица 2. Состав жидких углеводородов, полученных в присутствии катализатора 20% Fe/ПС + ДВБ

Фракционный состав	Выход, мас. %
Парафины:	100
C ₅ –C ₁₀	27
C ₁₀ –C ₁₈	53
C ₁₉₊	20
Олефины:	–

наблюдалось непредельных углеводородов. Смесь была обогащена парафинами нормального строения при аналогичном образцу 20%Fe/ПС + ДВБ распределении фракционного состава.

Для объяснения особенностей каталитической активности образцов 20%Fe/ПС + ДВБ и 20%Fe/ПС + ДВБ (набухание) были проведены физико-химические исследования синтезированных контактов: ИК-Фурье спектроскопия и магнетометрия *in situ*.

ИК-спектр чистого формованного полимера представлен на рис. 5. Регистрация спектра с поверхности на ИК-микроскопе проводилась для поверхностного слоя 0.6 мкм.

Малая интенсивность полос (рис. 5) в области 700, 730, 1493, 1600 см⁻¹ от монозамещенного фенильного кольца, характерного для звена полистирола, является признаком того, что на поверхности формованного шарообразного сополимера звенья полистирола практически не проявляются. С другой стороны, интенсивная широкая полоса в области 868 см⁻¹, соответствующая *para*-замещенному фенильному кольцу, а также высокая интенсивность полос 2943 и 2861 см⁻¹ от СН₂-групп, указывает на присутствие на поверхности звеньев дивинилбензола.

На рис. 6 представлены спектры поверхности образцов исходного формованного сополимера, прогретых до 150 и 250°С. Можно отметить, что эти спектры идентичны друг другу, но резко отличаются от спектра поверхности исходного формованного непрогретого сополимера (рис. 5). В этих спектрах присутствуют в основном полосы, характеризующие полистирол, а полосы от звеньев дивинилбензола проявляются очень слабо.

После перетира исходного образца с бромистым калием спектр образца резко меняется (рис. 7а).

Спектр исходного перетертого образца (рис. 7а) аналогичен спектрам перетертых прогретых образцов и отражает структуру товарного неформованного сополимера состава: стирол : дивинил-

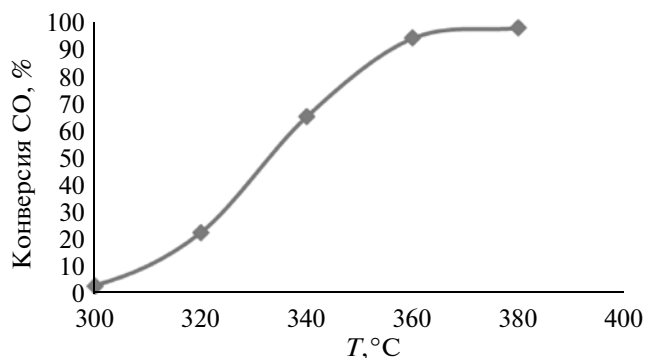


Рис. 4. Зависимость конверсии СО от температуры синтеза.

бензол (96 : 4). Очевидно, что именно шарообразная формовка данного полимерного материала и дает различия в расположении и конфигурации функциональных полимерных групп, так что на поверхности сфер реализуются в основном звенья дивинилбензола. Однако, прогревание образца или перетирание нарушает сформованную конфигурацию (рис. 7б, в).

Спектр перетертого образца, прогретого при 250 °С в присутствии соли железа, представлен на рис. 8. Видно, что он совершенно не идентичен спектру аналогичного образца без металла (рис. 7в). Самые интенсивные широкие полосы в области 1412, 1545 см^{-1} могут быть отнесены к возникающей системе сопряжения связей $-\text{C}=\text{C}(\text{Ph})-\text{CH}=\text{C}-$ (где Ph—фенильный радикал). Присутствие оксида железа в системе можно идентифицировать по наличию в спектре широкой интенсивной полосы 440–500 см^{-1} , относящейся к колебаниям связей Fe—O. Так, как в спектре рис. 8, проявляются фрагменты, идентичные спектрам чистого полистирола (полосы 697, 750, 1515, а также ряд полос в области 3000–3100 см^{-1} , характеризующие монозамещенное ароматическое кольцо), то очевидно, что координация металла происходит не на всех участках полимерной цепи.

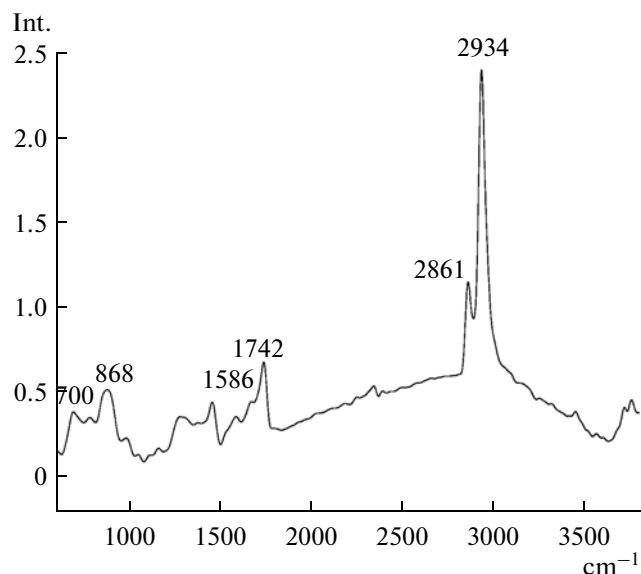


Рис. 5. Спектр отражения (ATR) исходного формованного сополимера.

Присутствие в спектре слабых полос в области 1944 и 1875 см^{-1} не исключает наличия в этом образце кумулированных (алленовых) или ацетиленовых связей, т.е. в присутствии металла, возможно, происходят процессы дегидрирования основной цепи полимера.

На рис. 9 приведена зависимость намагниченности катализатора 20%Fe/ПС + ДВБ, подвергнутого термообработке при 250 °С, от величины магнитного поля, до катализа. Отсутствие насыщения при величине поля, равной 6 кОе, а также практическое отсутствие коэрцитивной силы свидетельствует о наличии в катализаторе большого числа суперпарамагнитных частиц магнетита (размер частиц менее 8 нм) и, как следствие, их потенциально высокой активности, что подтверждают данные каталитических экспериментов (табл. 1, 3).

Результаты исследования зависимости намагниченности от величины магнитного поля образ-

Таблица 3. Основные показатели синтеза Фишера–Тропша в присутствии катализатора 20%Fe/ПС + ДВБ (набухание)

Температура синтеза, °С	Выход жидких углеводородов, г/м ³	Производительность по жидким углеводородам, г/г Fe ч	Селективность по жидким углеводородам*, %
300	3.0	22	70
320	59	427	92
340	110	796	71
360	126	912	65
380	122	883	59

* селективность представлена без учета CO_2 .

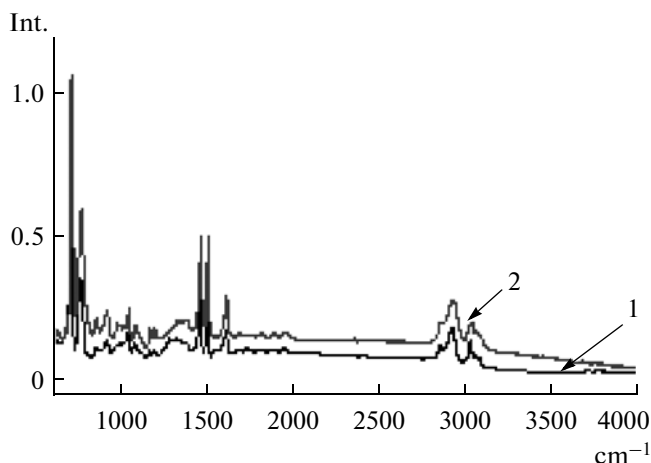


Рис. 6. ИК-спектры отражения (ATR) образцов сополимеров, прогретых при разных температурах. 1 – 150°C; 2 – 250°C.

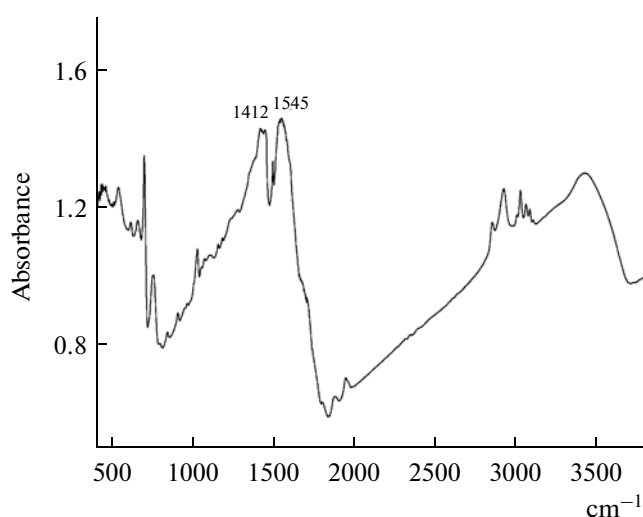


Рис. 8. ИК-спектр пропускания перетертого с КВг формованного сополимера, прогретого при 250°C в присутствии соли железа.

ца 20%Fe/ПС-ДВБ после катализа представлены на рис. 10. Зависимость имеет вид петли, из чего следует, что образец имеет гистерезисный характер перемагничивания, а, следовательно, в образце содержатся ферромагнитные частицы.

На рис. 11 представлена зависимость намагниченности образца образца 20%Fe/ПС + ДВБ после катализа от температуры (ТМК).

Из вида зависимости следует, что в образце присутствуют две магнитные фазы. По результатам измерений определили характеристическую точку (точка Кюри), $T_{\text{Кюри}} = 216^\circ\text{C}$. Эта величина

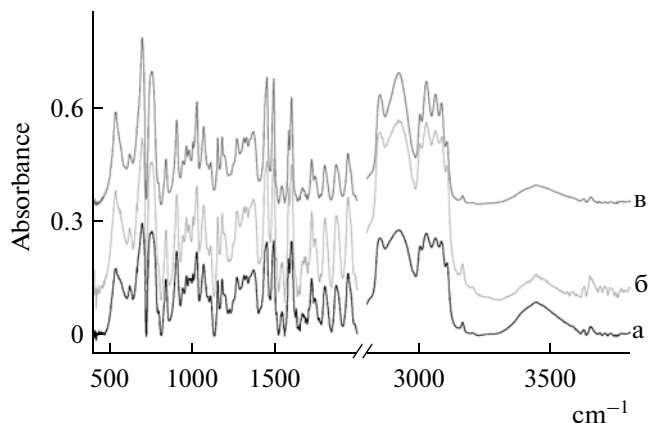


Рис. 7. Спектры пропускания образцов формованного сополимера, перетертых с КВг: (а) – исходный сополимер; (б) – исходный сополимер, прогретый до 150°C; (в) – исходный сополимер, прогретый до 250°C.

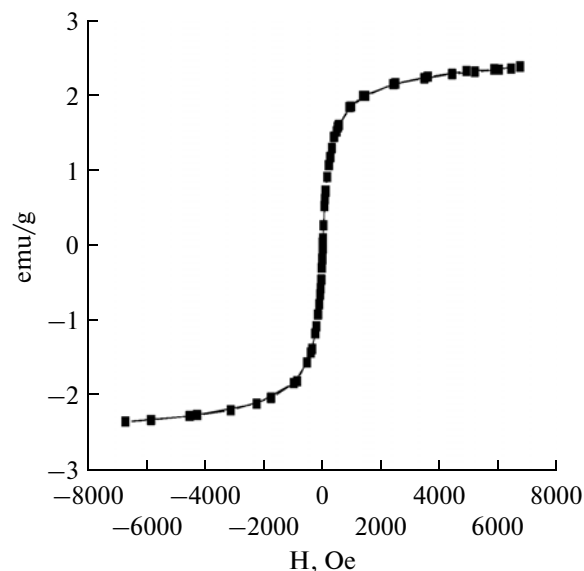


Рис. 9. Зависимость намагниченности образца 20%Fe/ПС + ДВБ после термообработки при 250°C от величины магнитного поля для.

близка к температуре Кюри χ -карбида $\text{Fe}_{2.5}\text{C}$ ($T_{\text{Кюри}} \sim 242^\circ\text{C}$).

Таким образом, в результате проведенных исследований установлена исключительная активность нанокмозитов на основе железосодержащих полимерных микросфер, приготовленных методом ИК-пириза, в синтезе жидких углеводородов из СО и H_2 . Выход жидких синтетических углеводородов, полученных в присутствии образца 20% Fe/ПС + ДВБ составлял 184 г/м³, что равно 88% от термодинамически возможного (термодинамический выход в расчете на образование группы $[-\text{CH}_2-]$ равен 208.5 г с 1 м³ пропу-

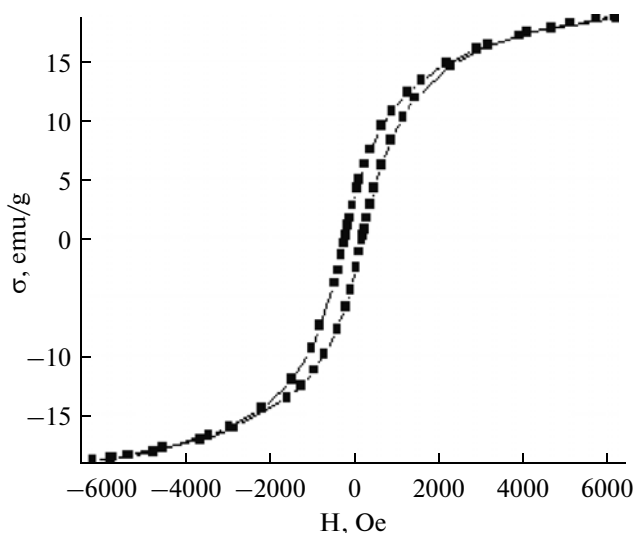


Рис. 10. Зависимость намагниченности образца 20%Fe/ПС + ДВБ после катализа от величины магнитного поля.

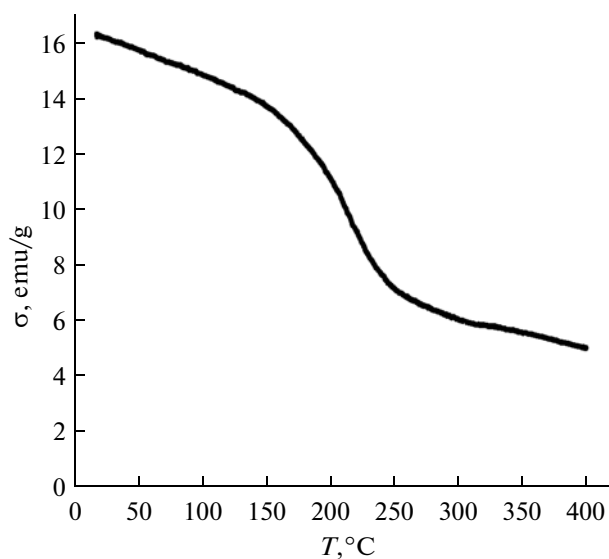


Рис. 11. Термомагнитная кривая образца 20%Fe/ПС + ДВБ после катализа.

ценного синтез-газа [3]). Данный образец продемонстрировал также высокую производительность по жидким углеводородам, которая на порядок превышает показатели современных промышленных катализаторов синтеза Фишера–Тропша. Состав жидких углеводородов, полученный на описанном образце нехарактерен для железосодержащих катализаторов синтеза Фишера–Тропша: в составе фракции C_{5+} не были обнаружены непредельные углеводороды.

Методом ИК-Фурье спектроскопии установлено, что сферическая надмолекулярная структура сополимера обусловлена существованием в его приповерхностном слое частично окисленных звеньев дивинилбензола. Перетирание образцов и прогревание их до 250°C вызывает нарушение надмолекулярной структуры полимерных микросфер, вплоть до полного их исчезновения, а прогревание в присутствии солей металла меняет структуру основной цепи сополимера с образованием сопряженных, возможно ацетиленовых, и кумулированных связей. Координация металла в полисопряженные фрагменты полимерной цепи обеспечивает формирование сильных активных центров и как следствие высокую активность всей каталитической системы.

Установлено, что свежеприготовленный катализатор обладает магнитными свойствами, что свидетельствует о присутствии в его составе маг-

нетита (оксида Fe_3O_4). Высокая активность катализатора 20% Fe-ПС + ДВБ, без предварительного восстановления связана, по-видимому, с наличием в свежеприготовленном образце магнетита, который легко образует карбиды в атмосфере СО. Известно, что именно прочностью связи Fe–C в поверхностных карбидах (в частности в χ -карбиде) объясняется образование цепи на Fe-контактах с участием карбидных фрагментов [4]; [5].

Работа выполнена в рамках Соглашения о предоставлении субсидии № 14.579.21.0065 (Уникальный идентификатор прикладных научных исследований RFMEFI57914X0065) от 20 октября 2014 г.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Земцов Л.М., Карпачева Г.П., Ефимов М.Н., Муратов Д.Г., Багдасарова К.А. // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 1. С. 977.
2. Куликова М.В., Земцов Л.М., Сагитов С.А., Ефимов М.Н., Крылова А.Ю., Карпачева Г.П., Хаджиев С.Н. // Химия твердого топлива. 2014. № 2. С. 32.
3. Химические вещества из угля. Под ред. Фальбе Ю. М.: Химия, 1980. С. 616.
4. Santen R.A., Neurock M. // Catal. Rev. Sci. Eng. 1995. V. 37. № 4. P. 557.
5. Koerts T., Santen R.A. // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1991. V. 18. P. 1281.