

ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА УГЛЕВОДОРОДОВ ПО МЕТОДУ ФИШЕРА–ТРОПША В ПРИСУТСТВИИ ДИСПЕРСНЫХ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ СИСТЕМ С РАЗЛИЧНЫМ ДИАМЕТРОМ ЧАСТИЦ ВЗВЕШЕННОЙ ФАЗЫ

© 2018 г. М. В. Куликова^{1,*}, О. С. Дементьева¹, М. Ю. Горшкова¹

¹Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия

*E-mail: m_krylova@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 30.04.2018 г.

Изучены закономерности формирования наноразмерных железосодержащих дисперсных систем с размером частиц дисперсной фазы 2–256 нм. Установлены основные особенности получения синтетических углеводородов по методу Фишера–Тропша (ФТ) в присутствии указанных систем, влияние концентрации активной фазы в составе суспензии на селективность образования продуктов с длиной цепи C₁₁₊. Показано, что уменьшение размера частиц дисперсной системы приводит к повышению устойчивости карбидной фазы железа в синтезе углеводородов (УВ) к окислению образующимися по реакции кислородсодержащими продуктами.

Ключевые слова: наноразмерные дисперсии, синтез Фишера–Тропша, синтетические углеводороды.

DOI: 10.1134/S002824211805009X

Постоянно возрастающий интерес к наноразмерным каталитическим системам определяется их высокой активностью, которая обеспечивается большой удельной поверхностью. Поскольку свойства наночастиц в большой степени зависят от их размера, важным является обеспечение возможности контроля данного фактора на стадии их формирования. Существующие методы получения наночастиц предполагают два различных подхода – “сверху–вниз” и “снизу–вверх” [1]. Метод “сверху–вниз”, то есть подход к формированию малых частиц путем диспергирования более крупных, накладывает жесткие ограничения на возможность формирования частиц с размером менее 100 нм. Данное ограничение размера и высокая стоимость такого метода делает подход “снизу–вверх” наиболее перспективным. Метод “снизу–вверх” включает синтез наноразмерной металлсодержащей фазы, начиная с молекул металла, и стабилизацию получаемых частиц [2].

Применение подобных контактов в качестве катализаторов синтеза Фишера–Тропша возможно при реализации процесса в условиях системы газ–жидкость–твердое тело. Применение наноразмерных систем в качестве активной фазы взвешенного слоя каталитической суспензии обеспечит ее высокую стабильность к расслоению и снимет ограничения по высокой скорости подачи сырья в зону реакции [3]. Однако, формирование каталитических систем с наноразмерной дис-

персной фазой предполагает либо сложную, многоэтапную процедуру приготовления катализатора, либо использование различных стабилизирующих агентов (органических веществ), предотвращающих агломерацию частиц [4, 5]. В качестве стабилизаторов, как правило, находят применение полимерные добавки и поверхностно-активные вещества (ПАВ). Недостатком ПАВ является наличие в их составе таких гетероатомов, как сера, фосфор, кислород и пр., что делает их нежелательными компонентами многих катализаторов. Кроме того, получение устойчивых, не склонных к агломерации наноразмерных систем с достаточной концентрацией частиц для их активности в синтезе (5% и более) затруднено даже с применением стабилизирующих агентов [6–8]. В большинстве случаев формирование наночастиц ведется в специальных растворителях (ионных жидкостях, индивидуальных УВ, спиртах, ароматических соединениях и проч.), которые, по сути, не являются дисперсионной средой для взвешивания катализатора при осуществлении синтеза в трехфазном реакторе. Хотя такие системы и характеризуются высокой стабильностью, дальнейшее их применение требует извлечения частиц и перемещения их в традиционную дисперсионную среду – смесь восков или высококипящих фракций УВ. Таким образом, до сих пор не решена проблема формирования активных в синтезе УВ из СО и Н₂ наноразмерных металлсодержащих суспензий для осуществления процесса в трех-

фазном сларри-реакторе. В связи с этим значительный интерес представляет получение металлосодержащих суспендированных катализаторов, устойчивых к седиментации, без применения дополнительных, неактивных в синтезе стабилизирующих агентов, их систематическое изучение и выявление отличительных особенностей синтеза ФТ в их присутствии.

В настоящей работе изучены свойства полученных двумя способами наноразмерных железосодержащих частиц для осуществления синтеза УВ по методу ФТ в сларри-реакторе, для которых показано влияние размера частиц дисперсной фазы и ее концентрации в составе катализатора на селективность образования УВ с различной длиной цепи. Известно [9–11], что образование низкомолекулярных продуктов реакции и длинноцепочечных УВ происходит на активных центрах различной природы: слабо и сильно адсорбирующих СО. Так, авторами [10] показано, что продукты с большой молекулярной массой формируются на каталитических центрах, сильно связывающих СО и представляющие собой карбидные формы железа, тогда как оксидная и нольвалентная форма металла ответственна за протекание реакции водяного газа и метанообразования. Цель настоящего исследования – изучение влияния размерного фактора железосодержащих дисперсий на природу формирующейся активной фазы катализатора ФТ и установление возможности управления селективностью в отношении образования жидких УВ, а также параметров процесса, оказывающих наибольшее влияние на основные показатели синтеза в условиях трехфазной системы газ–жидкость–твердое тело.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Железосодержащие дисперсные системы для осуществления синтеза УВ по методу ФТ готовили с применением методов термического разложения растворов прекурсоров железа (термолиз) и соосаждения прекурсоров.

Термолиз прекурсора железа проводили путем введения расчетного количества нитрата железа из 40%-го водного раствора в расплавленную дисперсионную среду (смесь твердых парафинов фракции $C_{19}-C_{32}$) при 280°C при перемешивании в токе инертного газа. Образцы сформированных дисперсий объемом 100 мл содержали в своем составе 0.125–0.5 мас. % Fe-фазы в расчете на металл. Образцы, полученные методом соосаждения, формировали путем химического соосаждения смешанного оксида Fe_3O_4 из раствора хлоридов FeCl_2 и FeCl_3 в присутствии раствора щелочи под действием ультразвука. Полученный порошок промывали этанолом и высушивали. Для формирования суспензий с содержанием 0.125–0.5 мас. %

дисперсной фазы в расчете на металл расчетную навеску оксида суспендировали (распределяли в дисперсионной среде – смеси твердых парафинов фракции $C_{19}-C_{32}$).

Размер частиц синтезированных образцов определяли методом динамического светорассеяния на приборе Malvern Zetasizer Nano ZS. Пробоподготовку осуществляли растворением 0.01 г образца суспензии в 10 мл *n*-гексана с добавлением 5 мас. % ПАВ (натрия диоктилсульфосукцината).

Магнитные свойства каталитических систем исследовали в вибрационном магнитометре [12]. Навеска образца материала для анализа составляла 10–20 мг. Магнитное поле варьировали в диапазоне от –6 до 6 кЭ, величину магнитного поля регистрировали измерителем РШ1-10. Амплитуда колебаний была постоянной и составляла 0.5 мм с частотой 30 Гц. Исследования осуществлялись без нагревания образца при температуре окружающей среды.

Спектры РФА образцов получены на рентгеновской установке Rigaku Rotaflex RU-200 с вращающимся медным анодом (CuK_α -излучение, Ni-фильтр). Рентгеновская съемка проводилась с помощью горизонтального широкоугольного гониометра по схеме Брэгга–Брентано в геометрии $\theta-2\theta$. Сканирование проводилось в угловом диапазоне 10–110 градусов по 2θ со скоростью 2 град/мин и с шагом 0.04 град.

Оценку каталитической активности образцов дисперсий проводили в проточной по газу установке со сларри-ректором. Предварительно каталитические системы активировали под давлением монооксида углерода (2 МПа) в течение 12 ч при температуре 360°C . Синтез УВ осуществляли в токе синтез-газа со скоростью подачи 10 л/ч с мольным отношением $\text{CO} : \text{H}_2 = 1 : 1$ под давлением 2 МПа в интервале температур $260-320^\circ\text{C}$ с подъемом температуры на 20°C каждые 12 ч. Отбор проб газа и жидкости на анализ осуществляли для каждого температурного режима через 8–12 ч после подъема температуры. Исходный синтез-газ и газообразные продукты синтеза анализировали методом ГАХ на хроматографе “Кристаллюкс-4000” (детектор – катарометр, газ-носитель – гелий). Для разделения СО, CH_4 и N_2 применяли колонку, заполненную молекулярными ситами СаА (3 м × 3 мм), для разделения CO_2 и УВ C_2-C_4 использовали колонку, заполненную Haye Sept. Анализ жидких УВ проводили на хроматографе “Кристаллюкс-4000М”, оснащенный ПИД-детектором и капиллярной колонкой OV-351 (50 м × 0.32 мм) при температурно-программированном режиме (подача гелия – 30 мл/мин, водорода – 25 мл/мин, воздуха – 250 мл/мин)

Для оценки активности катализатора были выбраны следующие показатели: X_{CO} , % – конверсия СО (процентное отношение массы прореаги-

Таблица 1. Размер частиц каталитических суспензий

Метод приготовления	Содержание Fe, мас. %	Среднечисловой эффективный диаметр частиц, нм	
		после формирования	после СФТ
Соосаждение	0.125–0.500	256	765
Термолиз	0.125	1.9	2.2
	0.250	2.4	2.9
	0500	3.0	3.8

ровавшего СО к массе СО, вошедшего в реакционную зону), выход продуктов Y_N , г/м³ – количество граммов продукта N, полученное при пропускании через катализатор 1 м³ синтез-газа, приведенного к нормальным условиям, селективность по продуктам S_N , % – процентное отношение углерода, пошедшего на образование продукта, к общему количеству прореагировавшего углерода.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Образцы катализаторов, полученные методом соосаждения и капельного термолиза с массовым содержанием железа в составе суспензии, равным 0.5 мас. %, были изучены методом рентгенофазового анализа (РФА). Предварительно каталитические суспензии были активированы в токе монооксида углерода и исследованы в синтезе УВ по методу ФТ в интервале температур 260–320°C. Показано, что контакт, сформированный методом соосаждения, представлен металлосодержащими частицами, состоящих из Fe₃O₄ и Fe_{2,5}C с преимущественным преобладанием фазы магнетита, исходя из чего можно предположить, что реакция гидрирования оксида углерода в его присутствии протекает с участием оксидной формы железа (рис. 1). Дифрактограмма образца, полученного методом капельного термолиза, характеризуется рефлексами, характерными для карбида состава Fe₇C₃ и оксида железа Fe₂O₃.

Рефлексы при малых углах ($2\theta = 20^\circ - 25^\circ$) относятся к фазе парафина, который является дисперсионной средой каталитических суспензий.

Изучение образцов методом динамического рассеяния света позволило установить размер частиц взвешенной металлосодержащей фазы каталитической дисперсии. Так, диаметр Fe-фазы, сформированной методом соосаждения и распределенной в дисперсионной среде, составлял 256 нм, тогда как система, приготовленная термолизом раствора прекурсора металла в углеводородной среде и содержащая 0.5 мас. % активного компонента, характеризовалась взвешенными частицами размером около 3 нм (рис. 2). Снижение концентрации железосодержащего компонента в составе суспензии на стадии ее пригото-

вления методом термолиза до 0.25 и 0.125 мас. % приводило к уменьшению диаметра дисперсионной фазы до 2.5 и 1.9 нм, соответственно.

Изучение стабильности каталитических систем и их склонности к укрупнению показало, что размер частиц в составе образцов, полученных методом термического разложения, в ходе синтеза ФТ изменяется незначительно: диаметр дисперсионной фазы увеличивается не более, чем на 27% (табл. 1). Контакты, сформированные с применением железосодержащих частиц, синтезированных методом соосаждения, показали практически трехкратное увеличение размера суспендированной фазы – от 256 до 765 нм.

Для образцов, содержащих 0.5 мас. % железосодержащих частиц в своем составе, было проведено сравнение магнитных свойств металлосодержащей фазы каталитически активных дисперсий. Оксид железа, образующийся при синтезе Fe-катализаторов из растворов солей методом термического разложения либо соосаждения, подлежит стадии предварительной активации путем высокотемпературной обработки в токе монооксида углерода для формирования карбида железа (Fe_{2,5}C), проявляющего активность в реакции образования углеводородов из СО и Н₂. В ходе синтеза УВ происходит частичное окисление Fe_{2,5}C до оксида образующимися по реакции водой и СО₂ с одновременно протекающим восстановлением до карбида при взаимодействии с непрерывно поступающим сырьевым газом, содержащим монооксид углерода, в результате чего происходит перераспределение содержания оксидной и карбидной фаз, относительная концентрация которых при установившемся равновесии зависит от каталитической активности катализатора, его состава и размера частиц катализатора. Для установления свойств каталитически активного компонента непосредственно в реакции взаимодействия монооксида углерода и водорода, магнитометрические измерения осуществляли на системах после их изучения в синтезе ФТ.

Для образца, приготовленного методом термолиза, значения намагниченности в области высоких значений магнитного поля ($H \sim 6$ кОе) не выходят на постоянное значение, так как не наблюдается насыщения (рис. 3). В свою очередь,

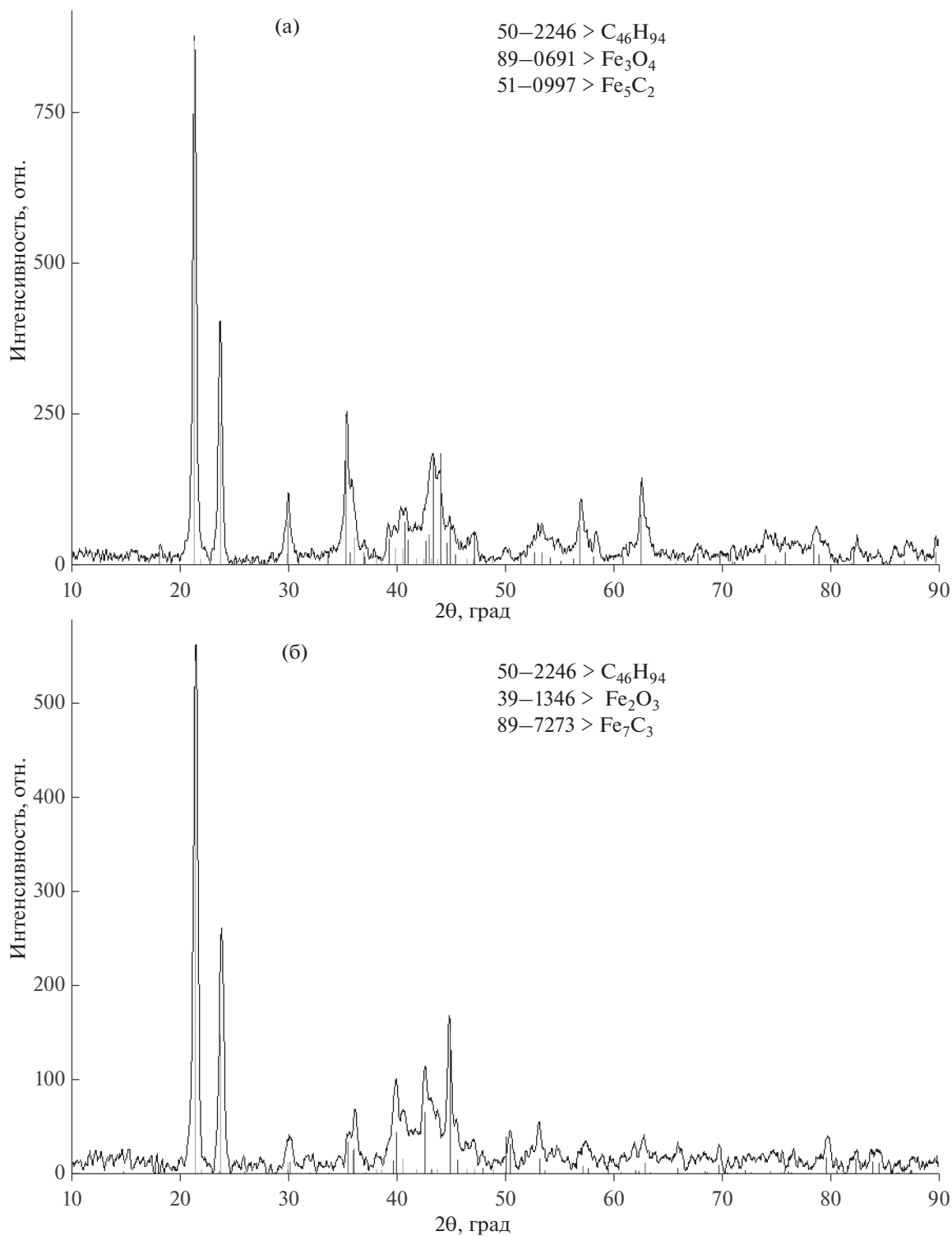


Рис. 1. Спектры РФА образцов, полученных методом (а) соосаждения (б) капельного термоллиза.

“ширина” петли свидетельствует о том, что в образце велика доля однодоменных частиц. Предположительно, именно поэтому в данном случае не наблюдается характерное “сужение” петли в

области малых полей ~ 100 Ое. Частицы, полученные методом соосаждения, первоначально характеризуются сигмоидной зависимостью удельной намагниченности от величины магнитного поля,

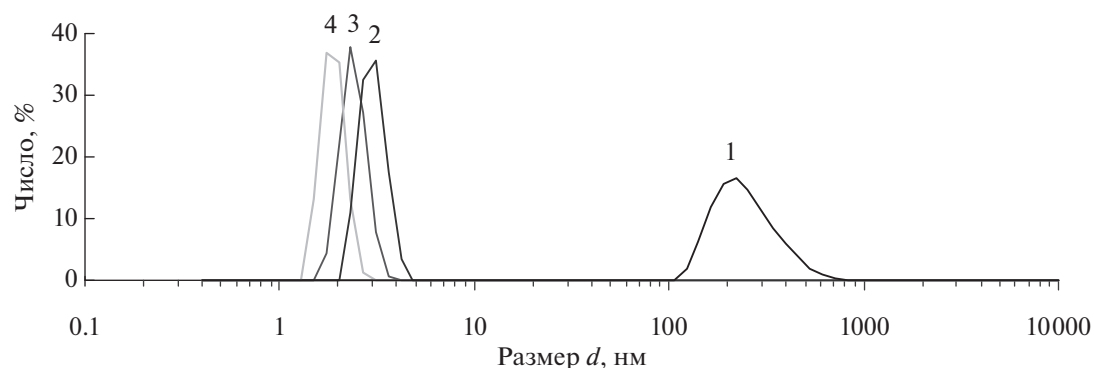


Рис. 2. Среднечисловое распределение частиц дисперсной фазы по размерам для систем, сформированных: 1 – методом соосаждения, 2–4 – методом термолиза с концентрацией частиц 0,5, 0,25 и 0,125 мас. %.

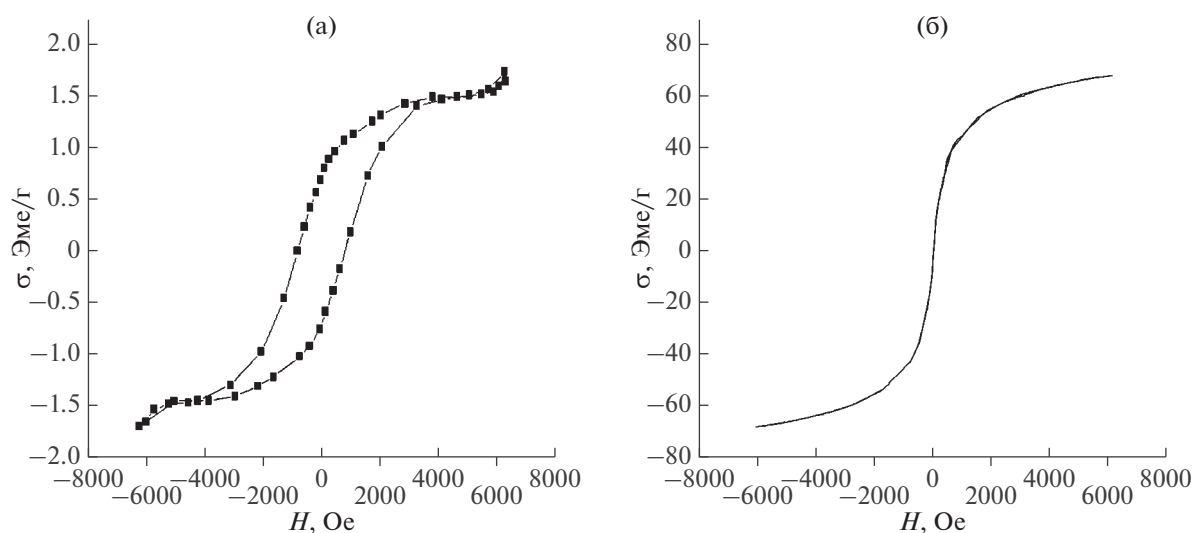


Рис. 3. Зависимости намагниченности от величины магнитного поля для образцов с концентрацией частиц 0,5 мас. %: а) сформированных методом термолиза, б) методом соосаждения.

что свидетельствует о том, что система суперпарамагнитна.

С другой стороны, в ходе синтеза УВ происходит значительное укрупнение взвешенных частиц системы, полученной соосаждением, с одновременным снижением содержания магнитной фазы в составе образца, о чем свидетельствует наблюдаемое уменьшение намагниченности насыщения от 76,10 до 0,09 Эме/г (табл. 2).

В результате проведенного исследования показано, что применение метода термического разложения раствора прекурсора металлсодержащего компонента каталитической дисперсии позволяет сформировать системы, стабильные к укрупнению частиц и снижению относительного содержания магнитной фазы в составе образца в ходе синтеза УВ по методу ФТ.

Способ формирования активной фазы каталитической суспензии оказывал значительное влияние на свойства контактов в синтезе УВ из СО и Н₂. Показано, что уменьшение концентрации металлсодержащего компонента в составе дисперсии во всех случаях приводило к сдвигу активно-

Таблица 2. Магнитные характеристики систем состава 0,5 мас. % Fe

Метод приготовления	H_c , Oe	σ_s , Эме/г
Соосаждение*	0	76,1
Соосаждение	—	0,09
Термолиз	813,5	1,65

*Магнитные свойства частиц до суспендирования.

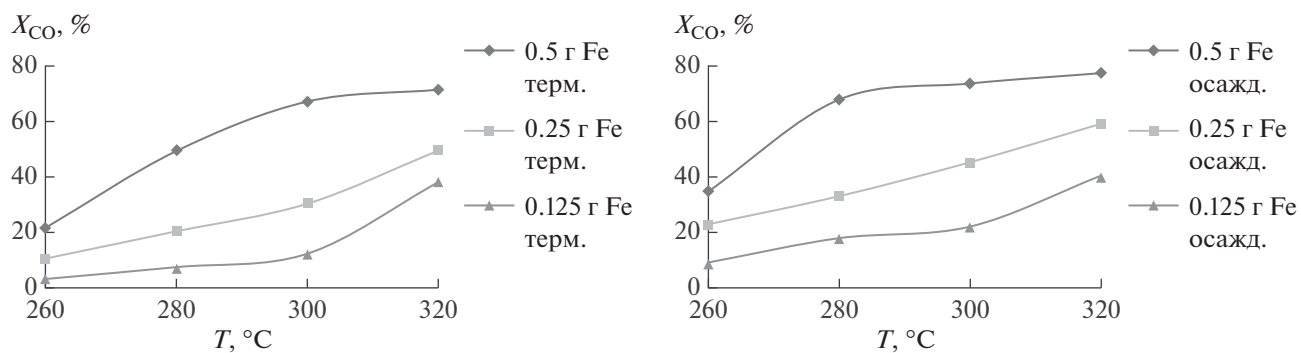


Рис. 4. Влияние концентрации активного компонента в составе каталитической суспензии на степень превращения исходного сырья.

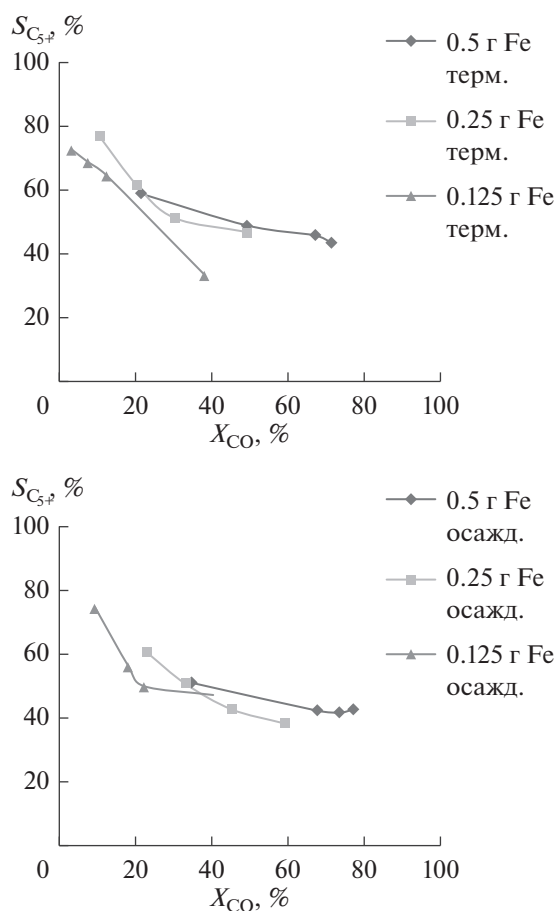


Рис. 5. Влияние степени превращения исходного сырья на селективность в отношении образования жидких углеводородов в присутствии каталитических суспензий с содержанием активного компонента 0.125–0.500 мас. %.

сти системы в область более высоких температур (рис. 4).

Стоит отметить, что применение в качестве метода приготовления дисперсных систем способа соосаждения позволило сформировать образцы, демонстрирующие большую степень превращения монооксида углерода во всем изученном температурном диапазоне. Однако, при этом указанные системы проявляли значительно более заметное снижение селективности образования целевых продуктов синтеза с повышением степени превращения исходного сырья (рис. 5).

Селективность в отношении образования газообразных УВ в присутствии дисперсий, полученных методом соосаждения металлсодержащей фазы, практически не зависела от содержания активного компонента в составе образца и равномерно увеличивалась с повышением степени превращения синтез-газа (рис. 6). Таким образом, данные системы демонстрировали высокую стабильность в отношении метанообразования (S_{CH_4} не превышала 6%, $S_{\text{C}_2-\text{C}_4}$ выходила на плато при степени превращения сырья 20%). Образцы, полученные термическим разложением прекурсоров железа, проявляли иную зависимость селективности образования легких УВ от X_{CO} . Так, снижение концентрации металлсодержащей фазы от 0.5 до 0.125 мас. % приводило к повышению метанообразования — селективность по данному продукту возрастала от 2–4 до 5–10%. Более выраженную зависимость селективности от концентрации активного компонента наблюдали для фракции УВ C_2-C_4 : двукратное уменьшение содержания Fe-фазы приводило к пропорциональному увеличению образования указанных продуктов.

Состав жидких УВ в значительной степени зависел от способа формирования каталитической дисперсии. Так, применение метода термическо-

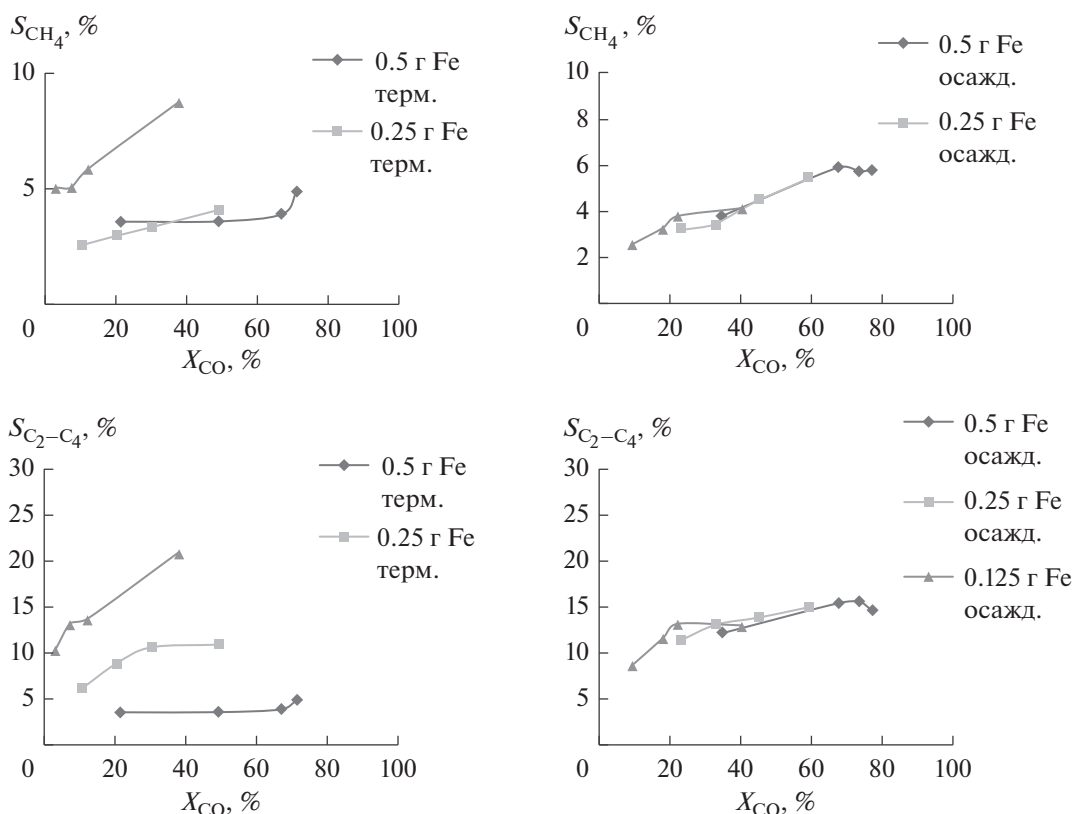


Рис. 6. Влияние степени превращения исходного сырья на селективность в отношении углеводородов фракции C_1-C_4 в присутствии каталитических суспензий с содержанием активного компонента 0.125–0.500 мас. %.

го разложения прекурсора металла способствовало увеличению доли продуктов разветвленного строения по сравнению с системой, сформированной на основе соосажденной металлсодержащей фазы (табл. 3). Стоит отметить повышенное образование УВ ненасыщенного строения, наблюдаемое в присутствии систем с концентрацией активного компонента 0.125–0.25 мас. %, полученных соосаждением: доля указанных продуктов составляла около 40 мас. %, при этом их содержание уменьшалось с увеличением температуры процесса. Для образцов, сформированных методом термолиза, наблюдали иную картину: концентрация ненасыщенных соединений увеличивалась с повышением температуры реакции.

В общем случае системы, приготовленные термическим разложением растворов прекурсоров в дисперсионной среде, обеспечивали образование продуктов с большей молекулярной массой: содержание твердых УВ в составе жидких продуктов в 2–4 превышало значения, полученные на образцах, сформированных методом соосаждения. Относительное увеличение доли УВ C_{11+} в составе продуктов реакции коррелирует с уменьшением

размера частиц дисперсной фазы образцов, полученных термолизом: изменение диаметра взвешенной фазы от 3.0 до 1.9 нм приводило к повышению максимума содержания продуктов дизельной фракции и выше от 61.6 до 67.7 мас. %. Наибольшее содержание фракции УВ C_{11+} , полученное на соосажденных контактах с размером частиц 256 нм, составляло 49.1 мас. % и зарегистрировано в присутствии образца, содержащего 0.5 мас. % металлсодержащего компонента.

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено влияние способа получения каталитической системы для осуществления синтеза ФТ в сларри-реакторе на размер частиц дисперсной фазы и показана возможность формирования взвешенной металлсодержащей фазы диаметром около 2 нм. Установлено, что применение метода термического разложения прекурсоров активного компонента позволяет предотвратить агломерацию диспергированного компонента в ходе осуществления реакции превращения монооксида углерода в углеводороды, а также повысить устойчивость карбидной формы железа к окислению. В присутствии систем, полученных указанным методом, образыва-

Таблица 3. Групповой и фракционный состав углеводородов, полученных в присутствии систем с содержанием активного компонента 0.125–0.5 мас. %

Образец	T, °C	Групповой состав, мас. %			Фракционный состав, мас. %		
		n-парафины	изопарафины	олефины	C ₅ –C ₁₀	C ₁₁ –C ₁₈	C ₁₉₊
0.5 г Fe осажд.	260	22.2	35.3	42.5	50.9	44.0	5.1
	280	24.1	33.9	42.0	64.3	34.5	1.2
	300	20.3	39.9	39.8	64.7	33.6	1.7
	320	16.2	46.0	37.8	63.4	35.1	1.5
0.25 г Fe осажд.	260	15.7	41.9	42.4	49.4	46.9	3.7
	280	14.6	41.8	43.6	53.4	43.6	3.0
	300	14.7	45.0	40.3	63.9	34.4	1.7
	320	15.1	45.7	39.2	70.0	29.1	1.0
0.125 г Fe осажд.	260	14.7	42.0	43.3	55.4	42.2	2.4
	280	14.8	42.5	42.7	58.3	40.1	1.6
	300	14.3	47.4	38.3	66.3	32.7	1.0
	320	12.6	48.2	39.2	71.2	27.8	1.0
0.5 г Fe терм.	260	21.1	44.2	34.7	38.9	52.1	9.0
	280	17.5	42.3	40.2	48.2	44.9	6.9
	300	14.7	42.4	42.9	54.3	42.7	3.0
	320	15.4	43.1	41.5	55.0	41.8	3.2
0.25 г Fe терм.	260	16.2	53.6	30.2	34.4	56.3	9.3
	280	12.8	53.7	33.5	46.2	46.4	7.4
	300	10.3	53.5	36.2	49.1	44.0	6.9
	320	10.6	52.4	37.0	54.1	39.9	6.0
0.125 г Fe терм.	260	13.5	58.1	28.4	32.3	58.5	9.2
	280	12.0	58.8	29.2	38.7	54.0	7.3
	300	10.5	59.4	30.1	46.2	47.1	6.7
	320	8.0	59.7	32.3	50.4	43.2	6.4

лись более высокомолекулярных в сравнении с образцами на основе металлсодержащего компонента, сформированного химическим соосаждением. Для образцов, сформированных на основе соосажденных частиц, показано отсутствие влияния концентрации активного компонента в составе катализатора на селективность образования нецелевых газообразных УВ C₁–C₄. Кроме того, установлено влияние метода приготовления катализатора в качестве определяющего фактора селективности образования углеводородов различного фракционного состава и активности контактов в отношении степени превращения СО при

варьировании концентрации активной фазы каталитической суспензии.

Работа выполнена в рамках Госзадания ИНХС РАН при финансовой поддержке ФАНО России. Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП “Новые нефтехимические процессы, полимерные композиты и адгезивы”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gual A., Godard C., Castellón S., Curulla-Ferré D., Claver C. // *Catalysis Today*. 2012. V. 183. P. 154.
2. Balzani V. // *Small*. 2005. V. 1. № 3. P. 278.

3. *Davis B.H.* // *Catal. Today*. 2002. V. 71. P. 249.
4. *Roucoux A., Schulz J., Patin H.* // *Chem. Rev.* 2002. V. 102. № 10. P. 3757.
5. *Starkey L., Finke R.G.* // *Inorg. Chem.* 2006. V. 45. P. 8382.
6. *Xiao C.X., Cai Z.P., Wang T., Kou Y., Yan N.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008. V. 47. P. 746.
7. *Delgado J.A., Claver C., Castellón S., Curulla-Ferré D., Godard C.* // *Nanomaterials*. 2017. V. 7. № 3. P. 58.
8. *Tavakoli A., Sohrabi M., Kargari A.* // *Chem. Engin. J.* 2008. V. 136. P. 358.
9. *Benziger J., Madix R.J.* // *Surf. Sci.* 1980. V. 94. P. 119.
10. *Wan H., Wu B., Zhang Ch., Xiang H., Li Y.* // *J. of Mol. Catalysis A: Chemical*. 2008. V. 283. P. 33.
11. *Zhang C., Zhao G., Liu K., Yang Y., Xiang H., Li Y.* // *J. of Mol. Catalysis A: Chemical*. 2010. V. 328. P. 35.
12. *Чернавский П.А., Лунин Б.С., Захарян Р.А., Панкина Г.В., Перов Н.С.* // *Приборы и техника эксперимента*. 2014. № 1. С. 119 [*Instruments and Exp. Techniques*. 2014. V. 57. № 1. P. 78].