

УДК 544.461

## ВЛИЯНИЕ ТОПОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ, ПРОТЕКАЮЩИХ ПРИ СИНТЕЗЕ КАТАЛИЗАТОРОВ FeK/C, НА ИХ АКТИВНОСТЬ И СЕЛЕКТИВНОСТЬ В СИНТЕЗЕ ФИШЕРА–ТРОПША

© 2018 г. П. А. Чернавский<sup>1</sup>, \*, О. Л. Елисеев<sup>2</sup>, Р. В. Казанцев<sup>2</sup>, Г. В. Панкина<sup>1</sup>, Н. Е. Строкова<sup>1</sup>, А. Л. Лапидус<sup>3</sup>

<sup>1</sup>ФГБОУ ВО Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, ГСП-1, Ленинские горы, 1, стр. 3, Москва, 119991, Россия

<sup>2</sup>ФГБУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Ленинский просп., 47, Москва, 119991, Россия

<sup>3</sup>ФГБОУ ВО РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина, Ленинский просп., 65, Москва, 119991, Россия

\*E-mail: chern5@inbox.ru

Поступила в редакцию 05.03.2018 г.

Железосодержащие катализаторы на углеродном носителе, промотированные калием, получали путем изменения последовательности введения компонентов (железа и калия) в носитель (активированный уголь) методом пропитки. После прокаливания катализаторы содержали гематит и магнетит, причем размеры частиц оксидов железа зависели от последовательности введения промотора калия. Минимальный размер частиц наблюдался при последовательном введении сначала калия из нитрата, а затем железа. Для всех катализаторов активация в потоке CO/H<sub>2</sub> приводила к образованию карбида Хегга (Fe<sub>3</sub>C<sub>2</sub>). Показано, что наибольшей активностью в гидрировании CO обладал катализатор с наименьшим размером частиц карбида.

**Ключевые слова:** наночастицы оксидов железа, промотирование, катализатор, активированный уголь, карбиды, синтез Фишера–Тропша

**DOI:** 10.1134/S0453881118060035

### ВВЕДЕНИЕ

Синтез Фишера–Тропша (ФТ) – ключевой этап в технологиях получения жидких углеводородов из угля, природного газа или биомассы [1, 2]. Кроме того, непосредственное превращение синтез-газа (CO + H<sub>2</sub>) в легкие олефины C<sub>2</sub>–C<sub>4</sub> без промежуточных стадий, так называемый процесс Fischer–Tropsch-to-Olefins (FTO), представляет собой перспективный альтернативный способ производства высокоценных химических веществ [3, 4]. С учетом меньшей стоимости и повышенной селективности в образовании олефинов железосодержащие катализаторы синтеза ФТ предпочтительнее, чем более активные кобальтовые. Результаты исследований [5, 6] показали, что нанесенные железосодержащие катализаторы по сравнению с ненанесенными имеют неоспоримые преимущества. В свою очередь, применение углеродных носителей имеет хорошие перспективы из-за их слабого взаимодействия с каталитически активной фазой. В работах [7, 8] было сделано предположение, что распределение активного компонента катализатора и промотора влияет на

селективность процесса синтеза ФТ. В [9, 10] сообщалось, что калий способствует карбидированию железа, а также повышает вероятность роста цепи.

Простейший способ получения промотированного катализатора – совместная пропитка носителя водным раствором солей активного компонента и промотора. Однако не очевидно, что это лучший метод получения активного катализатора. В ряде исследований [11–14] было изучено влияние последовательности введения компонентов в катализатор на его активность и селективность. Способ введения промоторов и типа соединений железа играет решающую роль в разработке и изготовлении высокоактивных, селективных и стабильных композиционных систем на основе железа. В работе [11] катализатор, представляющий собой композит из углеродных нанотрубок и оксидов железа и калия, был получен путем окислительно-восстановительной реакции между углеродными нанотрубками и K<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub> с последующей термообработкой. Исследование образцов, приготовленных методом пропитки с последу-

ющей термообработкой, показало, что новый композитный катализатор обладает относительно высокой активностью, большей селективностью по углеводородам и коротким олефинам, лучшей стабильностью и повышает вероятность роста цепи.

В работе [12] катализатор – родий на диоксиде кремния – модифицировали различными оксидами переходных металлов для превращения синтез-газа в этанол. Было обнаружено, что оксид железа является эффективным промотором образования этанола. Оказалось, что способ введения  $FeO_x$  существенно влияет на конверсию и селективность. Катализатор, который был получен пропиткой композита  $FeO_x-SiO_2$ , предварительно синтезированного золь-гель-методом, водным раствором  $Rh(NO_3)_3$ , обеспечивал лучшую активность в синтезе этанола, чем образцы, приготовленные путем совместного импрегнирования. В [13] катализаторы  $CoLa/Al_2O_3$  были получены двумя способами: пропиткой солью La, затем солью Co (Co/La), и пропиткой солью Co, а затем солью La (La/Co). В образцах La/Co взаимодействие La–Co отсутствовало.

Влияние последовательности добавления фосфора и кобальта в диоксид кремния в процессе синтеза катализаторов Фишера–Тропша было исследовано Gnanamani и соотр. [14]. Обнаружено, что предварительное нанесение фосфора увеличивает дисперсность кобальта и, тем самым, способствует росту активности образца в синтезе ФТ и селективности по тяжелым углеводородам. Напротив, введение фосфора после кобальта оказывает отрицательный эффект на конверсию CO, а также на селективность по отношению к углеводородам  $C_{5+}$ .

Основная цель настоящей работы заключалась в изучении влияния последовательности введения компонентов на активность и селективность катализатора FeK/C. Катализаторы были приготовлены тремя способами: совместной пропиткой носителя – активированного угля – растворами нитратов железа и калия, последовательной пропиткой растворами  $Fe(NO_3)_3$ , а затем  $KNO_3$ , и последовательной пропиткой с обратным порядком введения компонентов.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### *Приготовление катализаторов*

Процедура синтеза катализаторов включала в себя следующую последовательность операций: приготовление растворов нитрата  $KNO_3$  (ч. д. а) и нитрата железа  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  (ч. д. а.); пропитка одним из растворов активированного угля (АС марки VEB “Laborchemie Apolda”, удельная поверхность –  $820 \text{ м}^2/\text{г}$ ); сушка в роторном испарителе при  $80^\circ\text{C}$  и прокаливание при  $450^\circ\text{C}$  в те-

чение 3 ч в токе азота. Затем процедуру повторяли со вторым компонентом – нитратом железа или нитратом калия. Таким образом, были получены катализаторы с различной последовательностью внесения промотора – калия. Концентрация растворов нитратов составляла 50%, расчетное содержание в катализаторах железа – 15 мас. %, а калия – 2 мас. %. Кроме того, был приготовлен катализатор методом совместной пропитки носителя смесью нитратов железа и калия в том же процентном соотношении. Далее катализаторы обозначены как K/Fe/C, Fe/K/C, (FeK)/C, где последовательность нанесения следует читать справа налево. Также были синтезированы образцы катализаторов, содержащих только железо или только калий, и катализатор, полученный совместной пропиткой, при этом катализаторы только сушили, но не прокаливали. Эта серия образцов предназначалась для исследования методами дифференциального термического анализа (ДТА) и магнитометрии.

Элементный состав поверхности полученных катализаторов определяли методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС) на сканирующем электронном микроскопе JSM-6490LV (“JEOL”, Япония). Объемный состав катализаторов анализировали методом ICP (inductively coupled plasma) на приборе ICP-5000 (“Focused Photonics Inc.”, Южная Корея).

### *Дифференциальный термический анализ*

Исследуемый образец нагревали в термоанализаторе Netzsch STA 449 C Jupiter (“Netzsch”, Германия) в инертной среде (поток аргона, 80 мл/мин) от  $40$  до  $600^\circ\text{C}$  со скоростью  $10$  град/мин. Отходящие в процессе нагревания газы подавали в квадрупольный масс-спектрометр Aeolos QMS 403C (“Netzsch”, Германия), сканирующий ионизированные фрагменты в диапазоне  $m/z$  от  $10$  до  $50$ .

### *Магнитометрия*

Кинетические исследования образцов проводили на вибрационном магнитометре в режиме *in situ*. Образцы массой  $10$  мг помещали в измерительную ячейку вибрационного магнитометра [15], представляющую собой проточный микро-реактор объемом  $0.3 \text{ см}^3$ , и неподвижно фиксировали между двумя мембранами из пористого кварца. Для всех исходных катализаторов и катализаторов после активации в синтез-газе были получены зависимости намагнитченности от величины магнитного поля и измерены намагнитченность насыщения, остаточная намагнитченность и коэрцитивная сила. Скорость потока газа во всех экспериментах составляла  $10$  мл/мин. Газы предварительно пропускали через колонку с  $\gamma-Al_2O_3$ , на-

гретую до 300°C, для очистки от карбониллов железа. В неизотермическом эксперименте образец нагревали до заданной температуры в токе СО (или синтез-газа). Нагрев проводили со скоростью 10 град/мин до фиксированной температуры, при этом непрерывно с частотой 1 Гц измеряли изменение намагниченности. После достижения необходимой температуры образец охлаждали в токе газа СО/Н<sub>2</sub> со скоростью 10 град/мин и регистрировали зависимость намагниченности от температуры. В изотермическом эксперименте исследуемый образец нагревали до заданной температуры в токе аргона, который затем заменяли на поток СО (или синтез-газа), после чего также записывали изменение намагниченности во времени. На выходе из реактора был установлен ИК-детектор, непрерывно отображающий скорость образования СО<sub>2</sub>. В отдельных случаях, когда было необходимо точнее определить температуру Кюри, после достижения комнатной температуры исследуемый образец повторно нагревали в токе аргона и фиксировали изменение намагниченности. В результате получали термомагнитные зависимости, позволяющие с достаточной высокой точностью найти температуру Кюри образующейся фазы, которую находили как точку пересечения прямой, касательной к точке экстремума термомагнитной кривой, с осью абсцисс. Перегибы на термомагнитной кривой свидетельствуют о присутствии нескольких магнитных фаз. В этом случае по положению перегиба можно установить тип магнитной фазы по температуре Кюри. Анализ термомагнитных кривых при наличии двух магнитных фаз также дает возможность определить количественный состав магнитных фаз в исследуемом образце [16].

#### Просвечивающая электронная микроскопия

Микроструктуру образцов изучали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на просвечивающем электронном микроскопе LEO912 AB OMEGA ("Zeiss", Германия) с разрешением изображения 0.2–0.34 нм при ускоряющем напряжении 60–120 кВ. Исследуемый образец в виде суспензии в этаноле или дистиллированной воде наносили на углеродную пленку, расположенную на медной микросетке. Распределение частиц по размерам получали методом визуального анализа микрофотографий. Найденные распределения описывались логнормальным распределением:

$$f(d) = \frac{1}{d\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(\ln d - \mu)^2}{2\sigma^2}\right],$$

а среднее значение размеров кристаллитов определяли по формуле:

$$\bar{d} = \exp\left[\mu + \frac{\sigma^2}{2}\right].$$

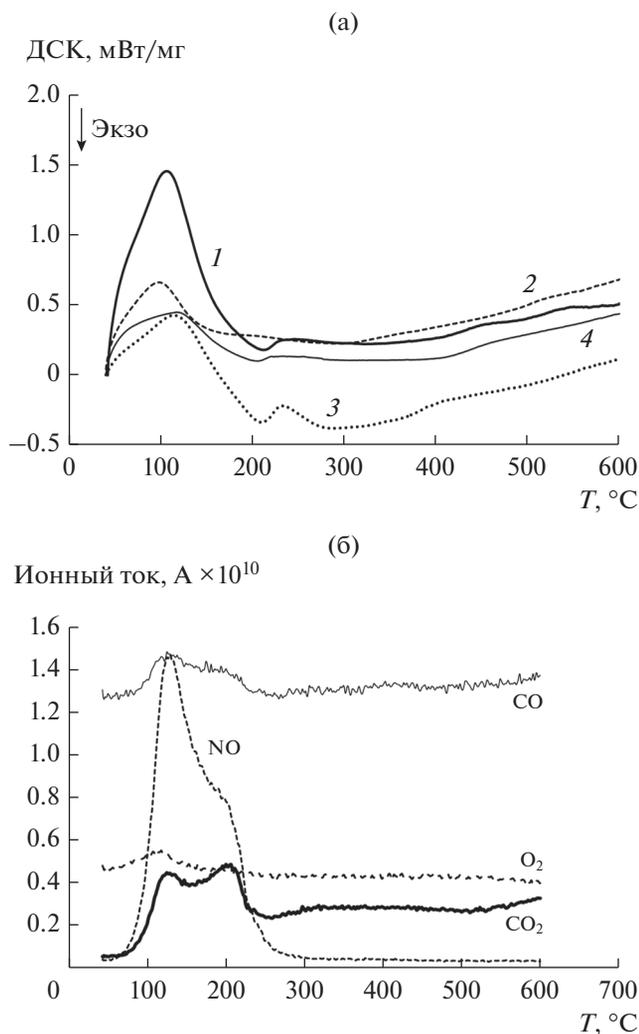
#### Каталитические испытания

Производительность катализаторов в синтезе Фишера–Тропша тестировали в стальном реакторе (внутренний диаметр 16 мм) с неподвижным слоем и нисходящим потоком. Катализатор в количестве 200 мг смешивали с 1 см<sup>3</sup> кварцевого песка для предотвращения образования горячих пятен во время синтеза углеводородов и загружали эту смесь в изотермическую зону реактора. Образцы активировали при атмосферном давлении в потоке синтез-газа (СО : Н<sub>2</sub> = 1 : 2) при 400°C в течение 2 ч, после чего испытывали в синтезе углеводородов при  $T = 240^\circ\text{C}$ ,  $P = 20$  бар; состав исходного газа – СО : Н<sub>2</sub> : Ar = 0.32 : 0.64 : 0.04,

удельный расход газа – 16 л г<sub>кат</sub><sup>-1</sup> ч<sup>-1</sup>. Каталитическую активность оценивали через 20 ч работы после достижения псевдостационарного режима. Состав газообразных продуктов (углеводороды С<sub>1</sub>–С<sub>4</sub> и СО<sub>2</sub>) определяли на газовом хроматографе ЛХМ-80 (Россия, колонки размером 1 × 3 мм, заполненные молекулярными ситами 5А и Porapak Q, газ-носитель – гелий, детектор – катарометр). Жидкие углеводороды С<sub>5+</sub> собирали в приемнике при температуре окружающей среды и анализировали на хроматографе Биохром-1 (Россия, кварцевая капиллярная колонна 50 м × 0.25 мм, стационарная фаза ОВ-101, газа-носитель – азот, пламенно-ионизационный детектор). Селективность образования продуктов С<sub>5+</sub> рассчитывали по разности от общего баланса массы углерода и количества газов С<sub>1</sub>–С<sub>4</sub> и СО<sub>2</sub>.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ результатов ДТА (рис. 1а и 1б) обнаружил значительный эндотермический эффект в диапазоне температур от 106 до 120°C для всех исследованных катализаторов, который сопровождается выделением воды и заметной потерей массы образцов. При температурах порядка 210–215°C отмечен сильный экзотермический эффект с сопутствующим образованием СО<sub>2</sub> и NO (рис. 1б). При  $T > 300^\circ\text{C}$  падает скорость потери массы и сильно замедляются процессы выделения СО<sub>2</sub> и NO (рис. 1б), а также полностью прекращается удаление воды. Общая потеря массы образцов при прокаливании при 450°C составляет ~30%. Образование СО<sub>2</sub> и NO свидетельствует о протекании окисления поверхности углеродной матрицы с возможным формированием карбоксильных групп. Термическое разложение нитрата железа представляет собой сложный многостадийный процесс [17] с сопутствующим последовательным



**Рис. 1.** а – Результаты дифференциально-термического анализа катализаторов:  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}/\text{C}$  (1),  $\text{KNO}_3/\text{C}$  (2),  $(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + \text{KNO}_3)/\text{C}$  (3),  $(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O})/\text{K}/\text{C}$  (4). б – Масс-спектр газов, выделяющихся в процессе ДТА катализатора Fe/C.

удалением молекул воды и азотной кислоты. При повышенной температуре образуется гидроксид  $\text{Fe}_4\text{O}_4(\text{OH})_4$ , который затем переходит в гематит  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . В случае нитрата калия, нанесенного на активированный уголь, в ходе прокаливании в токе Ar наблюдается выделение  $\text{CO}_2$  и NO при температурах 170–200 и 295°C. Отметим, что основная потеря массы и экзотермический эффект приходится также на эти температуры. Заметный экзотермический эффект при  $T = 120^\circ\text{C}$ , сопровождающийся потерей массы и образованием  $\text{CO}_2$  и NO, фиксируется только при наличии в системе нитрата железа. Потеря массы образцов, экзотермический эффект, а также два пика выделения  $\text{CO}_2$  и NO строго коррелируют между собой. Это обстоятельство позволяет предположить, что процесс окисления носителя – ак-

тивированного угля – с образованием  $\text{CO}_2$  протекает в двух температурных диапазонах и совпадает с появлением NO.

Согласно результатам, приведенным на рис. 1, основная часть процессов термолиза заканчивается при  $T \leq 300^\circ\text{C}$ . Однако при проведении термолиза в ячейке магнитометра можно наблюдать рост намагниченности, обусловленный образованием магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  [18]. Таким образом, в процессе термолиза нитрата железа на углеродной подложке наряду с разложением нитрата происходит частичное восстановление гематита до магнетита.

Элементный состав поверхности катализаторов существенно отличается от среднего по объему (табл. 1), в основном, что касается содержания железа. Разность между поверхностной концентрацией железа и средней по объему составляет 13 мас. % для всех катализаторов за исключением Fe/K/C (11.5 мас. %). Такое различие, по нашему мнению, обусловлено частичным гидролитическим разложением нитрата железа в устьях пор гранул носителя. Напротив, концентрация калия в катализаторах, содержащих промотор, незначительно меньше на поверхности, чем в объеме. Из данных, приведенных в табл. 1, следует, что при прокаливании наибольшее количество магнетита образуется в тех катализаторах, где железо нанесено на носитель в первую очередь (63% от теоретически возможного для Fe/C и 81% – для K/Fe/C). В образцах Fe/K/C и (FeK)/C доля магнетита существенно меньше – 48 и 31% от расчетного соответственно. Появление магнетита при прокаливании свидетельствует о протекании реакции частичного восстановления  $\text{Fe}^{3+}$  до  $\text{Fe}^{2+}$ . Восстановителем в этом случае может служить только углерод носителя, непосредственно контактирующий с оксидами железа. Предварительное нанесение калия заметно снижает количество магнетита. Мы полагаем, это связано с ингибирующим действием калия на процесс восстановления гематита до магнетита [19].

Анализ результатов просвечивающей электронной микроскопии показал закономерное сокращение среднего размера частиц оксидов железа в ряду  $\text{Fe}/\text{C} > \text{K}/\text{Fe}/\text{C} > (\text{FeK})/\text{C} > \text{Fe}/\text{K}/\text{C}$ , которому сопутствует снижение дисперсии распределения. На рис. 2 приведены гистограммы распределений частиц оксидов железа по размерам. По нашему мнению, уменьшение размера частиц оксида железа (в основном,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) обусловлено падением скорости восстановления гематита в присутствии калия. Другой причиной может служить взаимодействие поверхности носителя с нанесенным  $\text{KNO}_3$  в ходе высокотемпературной обработки. Разложение нитрат-иона, по-видимому, происходит одновременно с окислением поверхности активированного угля с об-

**Таблица 1.** Состав поверхности и содержание магнетита в исходных катализаторах

Катализатор	Состав поверхности, мас. %		Объемный состав, мас. %		Объем, мас. % Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> *	Расчетное содержание Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> **
	Fe	K	Fe	K		
Fe/C	29	—	16	0.05	14	22
K/Fe/C	26	1.0	12.5	1.06	14	17.2
Fe/K/C	20	0.7	8.5	0.9	5.6	11.7
(FeK)/C	27	1.7	14	1.85	5.9	19

\* Вычислено из измерений намагниченности насыщения.

\*\* Количество магнетита, рассчитанное из условия, что все железо содержится в форме магнетита.

Прочерк означает отсутствие соответствующего элемента.

разованием на ней кислородсодержащих групп (гидроксильной, карбоксильной и других). Адсорбция ионов Fe<sup>3+</sup> на этих группах более интенсивна, чем на чистом носителе, что ведет к появлению большего числа центров роста кристаллитов оксидов железа и, соответственно, к уменьшению их размера, чем в случае образцов Fe/C и K/Fe/C.

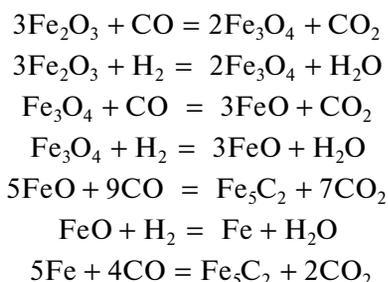
На рис. 3 приведены петли гистерезиса для исследованных катализаторов. Следует отметить наличие коэрцитивной силы, что указывает на присутствие в катализаторах несуперпарамагнитных частиц или агломератов суперпарамагнитных частиц.

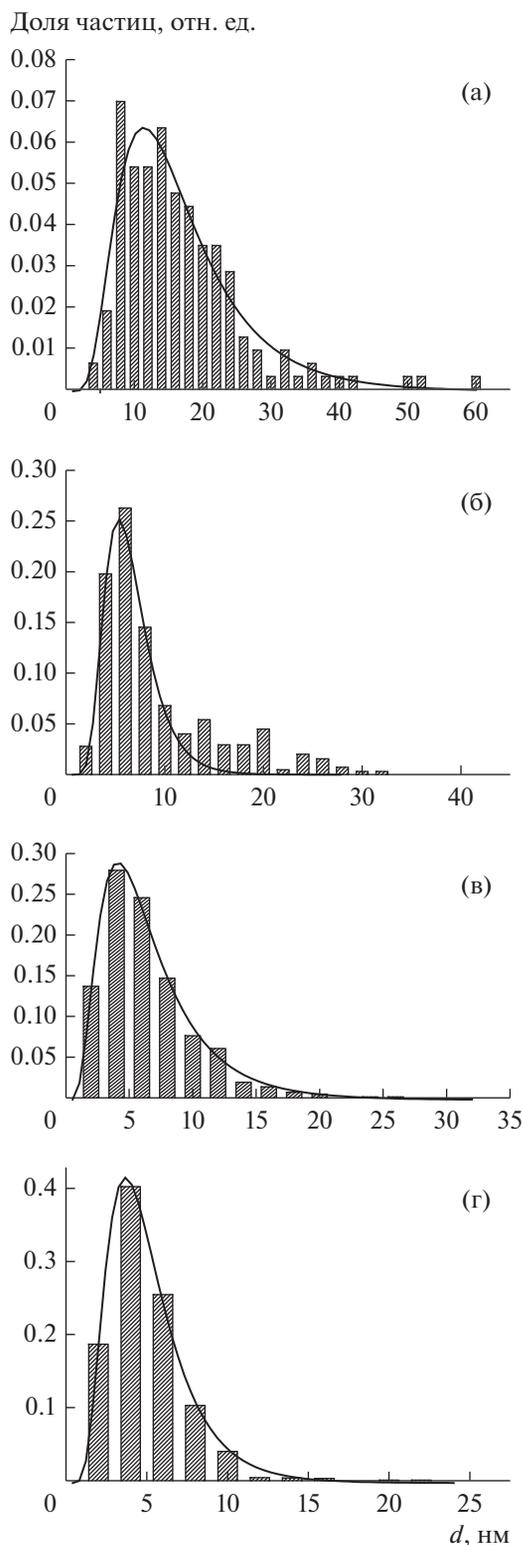
#### *Активация катализаторов при нагревании в потоке синтез-газа.*

На рис. 4 показано, как меняется намагниченность с температурой в процессе активации катализатора в потоке синтез-газа в режиме линейного нагрева. Первоначальное ее снижение вплоть до 280–290°C обусловлено зависимостью намагниченности магнетита, изначально присутствующего в катализаторах, от температуры. Однако по мере нагревания наблюдается немонотонное изменение намагниченности, связанное с конкуренцией двух процессов – падения намагниченности с ростом температуры и протекания химических реакций, сопровождающегося образованием новых фаз. Можно выделить два диапазона температур, в которых происходит возрастание намагниченности: это интервалы 300–350 и 420–550°C для катализаторов K/Fe/C и Fe/C и 270–370 и 370–570°C для катализаторов (FeK)/C и Fe/K/C. Таким образом, для всех образцов имеет место схожая картина: увеличение намагниченности, последующее падение до минимального значения, а затем опять рост. Дальнейшее повышение температуры приводит к снижению намагниченности до нуля, что соответствует достижению температуры Кюри одной из магнитных фаз. Охлаждение катализатора в потоке синтез-газа до комнатной температуры позволило получить термомагнитные

кривые, из которых были найдены температуры Кюри для образовавшихся в результате активации магнитных фаз. Температуру Кюри определяли как точку пересечения касательной к точке экстремума термомагнитной кривой с осью абсцисс.

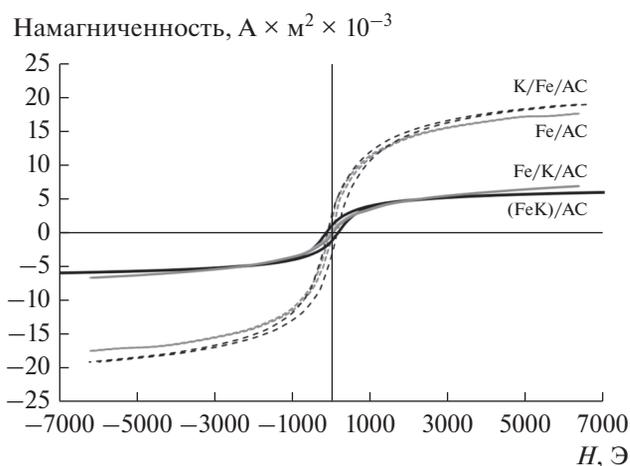
Как следует из рис. 5, для всех катализаторов наблюдается образование карбида Хэгга (Fe<sub>5</sub>C<sub>2</sub>) с характерной температурой Кюри 250 ± 5°C. Для объяснения причины немонотонного изменения намагниченности в процессе активации образцов были проведены дополнительные эксперименты. Нагрев прерывали в точках экстремума кривых и охлаждали катализатор до комнатной температуры. Последующий анализ полученных при охлаждении термомагнитных кривых показал, что первому максимуму соответствует фаза магнетита, образующегося, по-видимому, при частичном восстановлении гематита. При охлаждении от точки минимума значение намагниченности при комнатной температуре очень мало. Предположительно точка минимума соответствует формированию вюстита, являющегося антиферромагнетиком. Следующий максимум свидетельствует о наличии магнетита и карбида Хэгга χ – Fe<sub>5</sub>C<sub>2</sub>. При охлаждении от температуры, соответствующей нулевой намагниченности, для всех катализаторов было обнаружено образование карбида χ – Fe<sub>5</sub>C<sub>2</sub> с температурой Кюри, равной 250°C. Таким образом, наблюдаемая при активации зависимость намагниченности от температуры может быть описана следующей последовательностью химических реакций:





**Рис. 2.** Гистограммы распределений частиц по размерам по данным просвечивающей электронной микроскопии: Fe/C (а), K/Fe/C (б), (FeK)/C (в), Fe/K/C (г).

Количество образующегося карбида можно определить из намагниченности насыщения. В табл. 2 показано содержание (мас. %) в образ-



**Рис. 3.** Зависимость намагниченности от поля для исходных катализаторов.

цах карбида, измеренное и вычисленное из условия полного превращения железа в карбид после процесса активации. За основу расчета принимали количество железа по данным анализа ICP. Однако если воспользоваться результатами анализа поверхностного состава, то получаются другие соотношения расчетного и экспериментально найденного содержания карбида, поскольку магнитные измерения дают средние по объему значения (табл. 3). В табл. 3 приведены средние размеры частиц оксидов железа, полученные из данных ПЭМ, а также расчетная удельная поверхность частиц карбида. Последняя была вычислена из предположения, что размер частиц карбида точно такой, как и у оксидов железа, а концентрация железа в катализаторе соответствует его содержанию на поверхности. Расчетная удельная поверхность частиц карбида заметно возрастает для катализаторов Fe/K/C и (FeK)/C, т.е. в тех случаях, когда калий наносили на углеродный носитель предварительно или совместно с нитратом железа.

Результаты каталитических испытаний сведены в табл. 4 и табл. 5. Конверсия монооксида углерода и селективность по  $CO_2$  значительно увеличиваются с добавлением калия в катализатор. По-видимому, это связано как с интенсификацией реакции водяного газа, по которой образуется  $CO_2$ , так и с промотирующим влиянием щелочной добавки на образование высших углеводородов. Напротив, селективность по метану меняется с добавлением промотора незначительно.

Наиболее интересный результат представляет влияние последовательности внесения активных компонентов (железа и калия) в состав катализаторов на их удельную активность и селективность. Так, среди промотированных катализаторов активность (выраженная как количество  $CO$ , превращенное на 1 моль Fe за 1 с) макси-

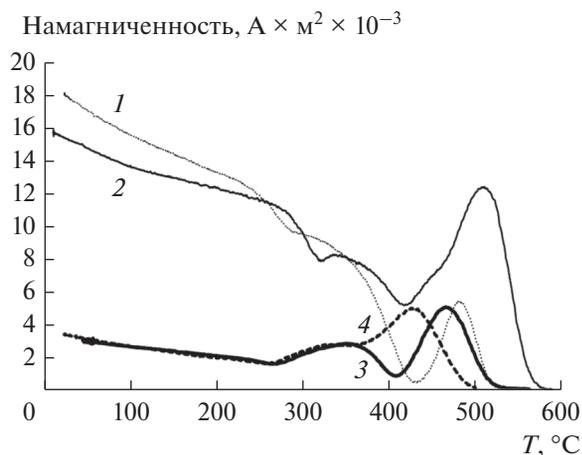


Рис. 4. Зависимость намагниченности от температуры в процессе активации катализаторов в синтез-газе: K/Fe/C (1), Fe/C (2), (FeK)/C (3), Fe/K/C (4).

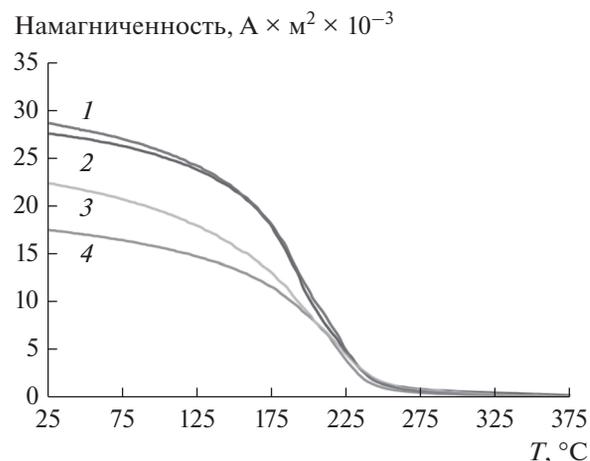


Рис. 5. Зависимость намагниченности катализаторов от температуры после их активации в синтез-газе: K/Fe/C (1), Fe/C (2), Fe/K/C (3), (FeK)/C (4).

мальна для катализатора Fe/K/C и минимальна для K/Fe/C, а полученный совместной пропиткой образец (FeK)/C имеет промежуточное значение этого показателя. Все три образца более активны, чем не содержащий промотора Fe/C (рис. 6).

Сопоставление данных по активности с распределением частиц магнетита по размерам в образцах показывает, что более “острое” распределение с малым средним размером частиц магнетита характерно для самых активных катализаторов. Напротив, образцы с широким распределением и повышенным средним размером частиц менее активны. Разумно предположить, что размер частиц карбида  $Fe_5C_2$ , образующегося на стадии активации катализатора и являющегося активной фазой в синтезе углеводородов, коррелирует с размером исходных частиц магнетита. Таким образом, увеличение удельной активной поверхности закономерно ведет к росту активности катализатора.

Катализаторы, полученные путем последовательной пропитки, показали минимальную селективность по  $C_{5+}$ , тогда как совместно импре-

гнированный образец проявлял почти такую же селективность, как и не промотированный Fe/C. Добавление калия приводит к повышению доли легких олефинов, особенно для катализаторов, полученных последовательной пропиткой. Напротив, содержание олефинов в более тяжелых продуктах практически не зависит от добавления калия. Молекулярно-массовое распределение синтезированных углеводородов отвечает формуле Андерсона–Шульца–Флори (АШФ) [20]. Отмечено значительное увеличение параметра распределения  $\alpha$  при добавлении калия. Это означает, что на промотированных катализаторах формируются более тяжелые продукты (табл. 5).

Образующаяся в синтезе водная фаза была проанализирована на содержание органических продуктов. В ней обнаружены только спирты  $C_1-C_4$ , причем их количество сильно варьировало в зависимости от методики приготовления катализатора. Катализаторы, промотированные калием, дали меньшее количество спиртов, чем Fe/C (табл. 4). Спирты представлены почти исключительно ли-

Таблица 2. Содержание железа в образцах по данным ИСП и количество карбида в катализаторах после обработки в  $CO/H_2$ , определенное экспериментально и рассчитанное из данных ИСП

Катализатор	Fe, мас. % (ИСП)	$Fe_5C_2$ , мас. % теоретич.* (ИСП)	$Fe_5C_2$ , мас. % эксперимент**	Степень превращения Fe в $Fe_5C_2$
Fe/C	16	17	14	0.82
Kn/Fe/C	12.5	14	12.5	0.89
Fe/Kn/C	8.5	9.2	9.2	1
(FeKn)/C	14	15	15	1

\* Рассчитано в предположении полного превращения Fe в карбид  $Fe_5C_2$ .

\*\* Экспериментально найденное количество карбида  $Fe_5C_2$  из данных по намагниченности насыщения.

**Таблица 3.** Содержание железа в приповерхностном слое катализаторов, количество карбида в объеме образцов и размеры и удельная поверхность частиц карбида

Катализатор	Fe, мас. % поверх.*	Fe <sub>5</sub> C <sub>2</sub> , мас. % поверх. теор.**	Fe <sub>5</sub> C <sub>2</sub> , мас. % эксперимент	<i>d</i> , нм***	<i>S</i> <sub>уд</sub> , м <sup>2</sup> /г****
Fe/C	29	31.5	14	16	2.3
Kn/Fe/C	26	28	12.5	6	5.6
Fe/Kn/C	21	23	9.2	4	6.8
(FeKn)/C	28	30.4	15	6	6

\* Концентрация Fe на поверхности по данным сканирующей электронной микроскопии.

\*\* Количество карбида Fe<sub>5</sub>C<sub>2</sub> на поверхности рассчитано в предположении полного превращения поверхностного Fe в карбид Fe<sub>5</sub>C<sub>2</sub>.

\*\*\* Средний размер частиц оксидов железа из данных ПЭМ

\*\*\*\* Рассчитанная удельная поверхность частиц карбида на поверхности катализатора (\*\*).

**Таблица 4.** Показатели каталитической активности образцов в синтезе Фишера–Тропша\*

Катализатор	Конверсия CO, %	Селективность по углероду, мол. %		
		углеводороды	спирты	CO <sub>2</sub>
Fe/C	32.2	89.2	5.7	5.1
Kn/Fe/C	62.0	84.5	1.8	13.7
Fe/Kn/C	87.2	78.9	2.3	18.8
(FeKn)/C	86.1	77	4.0	19.0

\* Условия реакции:  $T = 240^\circ\text{C}$ ,  $P = 20$  бар, CO : H<sub>2</sub> : Ar = 0.32 : 0.64 : 0.04, удельный расход газа – 16 л г<sub>кат</sub><sup>-1</sup> ч<sup>-1</sup>.

нейными изомерами, определены лишь следовые количества изопропанола. Относительные количества спиртов соответствуют распределению АШФ, однако значения параметра  $\alpha$  для них значительно ниже, чем для парафинов (табл. 5). По-видимому, это объясняется различным строением поверхностных интермедиатов, участвующих в росте углеводородных цепей парафинов и спиртов.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что последовательность нанесения активного компонента в промотированные калием железные катализаторы влияет на ряд их физико-химических и каталитических свойств. Предварительное нанесение калия на углеродный носитель приводит к существенному уменьшению

**Таблица 5.** Состав продуктов синтеза Фишера–Тропша\*

Катализатор	Распределение углеводородов, мол. % в расчете на углерод					O/(O + П), % **		Параметр распределения АШФ	
	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>5+</sub>	C <sub>2</sub> –C <sub>4</sub>	C <sub>5+</sub>	$\alpha_{\text{П}}$ ***	$\alpha_{\text{С}}$ ****
Fe/C	9.3	5.2	3.2	4.6	77.8	36.6	16.2	0.787	0.284
Kn/Fe/C	9.2	5.9	8.7	4.2	72.1	50.0	16.2	0.852	0.273
Fe/Kn/C	9.7	5.8	9.6	4.6	70.3	51.2	13.0	0.830	0.380
(FeKn)/C	7.9	4.4	5.4	4.7	77.5	37.3	15.4	0.836	0.347

\* Условия:  $T = 240^\circ\text{C}$ ,  $P = 20$  бар, CO : H<sub>2</sub> : Ar = 0.32 : 0.64 : 0.04, удельный расход газа – 16 л г<sub>кат</sub><sup>-1</sup> ч<sup>-1</sup>.

\*\* Доля олефинов в углеводородных фракциях.

\*\*\* Параметр распределения Андерсона–Шульца–Флори для *n*-алканов C<sub>5</sub>–C<sub>25</sub>.

\*\*\*\* Параметр распределения Андерсона–Шульца–Флори для спиртов C<sub>1</sub>–C<sub>4</sub>.

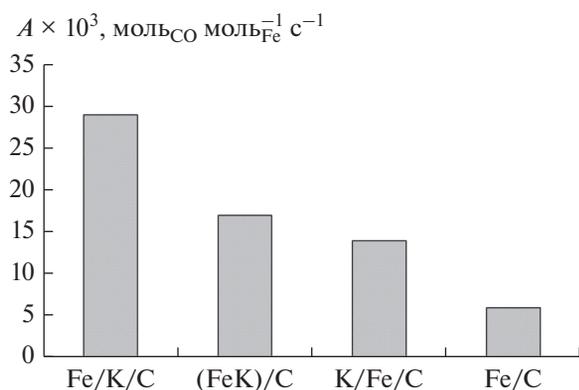


Рис. 6. Зависимость удельной активности от типа катализатора.

размера частиц магнетита, формирующегося при последующем нанесении нитрата железа и прокаливании. Обнаружено различие между содержанием железа на поверхности гранул носителя и его средней концентрации по объему. Предполагается, что этот эффект обусловлен гидролитическим термоллизом нитрата железа в приповерхностном слое гранул активированного угля в процессе синтеза катализатора. Калий тормозит процесс восстановления гематита до магнетита при активации катализатора в CO/H<sub>2</sub>, что ведет к формированию более мелких частиц магнетита. В процессе активации катализатора в атмосфере синтез-газа происходит образование карбида Хега (Fe<sub>5</sub>C<sub>2</sub>). Показано, что наибольшей активностью в синтезе Фишера–Тропша обладает катализатор с минимальным размером частиц карбида при максимальной концентрации карбида на поверхности гранулы.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке фонда РФФИ, грант № 16-03-00215-а.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Huber G.W., Iborra S., Corma A. // Chem. Rev. 2006. V. 106. P. 4044.
- van Steen E., Claeys M. // Chem. Eng. Technol. 2008. V. 31. P. 655.
- Torres Galvis H.M., de Jong K.P. // ACS Catal. 2013. V. 3. P. 2130.
- Snel R. // Catal. Rev. Sci. Eng. 1987. V. 29. P. 361.
- Torres Galvis H.M., Bitter J.H., Khare C.B., Ruitenbeek M., Dugulan A.I., de Jong K.P. // Science. 2012. V. 335. P. 835.
- Yang Z.Q., Pan X.L., Wang J.H., Bao X.H. // Catal. Today. 2012. V. 186. P. 121.
- Bezemer G.L., Radstake P.B., Falke U., Oosterbeek H., Kuipers H.P.C.E., van Vandillen A.J., de Jong K.P. // J. Catal. 2006. V. 237. P. 152.
- Morales F., Grandjean D., de Groot F.M.F., Stephan O., Weckhuysen B.M. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2005. V. 7. P. 568.
- Ribeiro M.C., Jacobs G., Davis B.H., Cronauer D.C., Kropf A.J., Marshall C.L. // J. Phys. Chem. C. 2010. V. 114. P. 7895.
- Luo M.S., O'Brien R.J., Bao S.Q., Davis B.H. // Appl. Catal. A: General. 2003. V. 239. P. 111.
- Duan X., Wang D., Qian G., Walmsley J.C., Holmen A., Chen D., Zhou X. // J. Energy Chem. 2016. V. 25. P. 311.
- Wang J., Zhang Q., Wang Y. // Catal. Today. 2011. V. 171. P. 257.
- Ledford J.S., Houalla M., Proctor A., Hercules D.M., Petrakis L. // J. Phys. Chem. 1989. V. 93. P. 6770.
- Kumaran G.M., Jacobs G., Graham U.M., Pendyala V.R.R., Martinelli M., MacLennan A., Hu Y., Davis B.H. // Appl. Catal. A: General. 2017. V. 538. P. 190.
- Чернавский П.А., Лунин Б.С., Захарян Р.А., Панкина Г.В., Перов Н.С. // Приборы и техника эксперимента. 2014. № 1. С. 119.
- Selwood P.W. Magnetochemistry. Interscience Publishing Company: N.-Y., 1943. 287 p.
- Melnikov P., Nascimento V.A., Arkhangel'sky I.V., Conso-lo Z., de Oliveira L.C.S. // J. Therm. Anal. Calorim. 2014. V. 115. P. 145.
- Чернавский П.А., Казак В.О., Панкина Г.В., Строкова Н.Е., Перфильев Ю.Д. // Кинетика и катализ. 2018. Т. 59. № 2. С. 251.
- Казак В.О., Панкина Г.В., Чернавский П.А., Лу-нин В.В. // Журн. физ. химии. 2017. Т. 91. № 5. С. 778.
- Friedel R.A., Anderson R.B. // J. Am. Chem. Soc. 1950. V. 72. P. 1212.