

Влияние зауглероживания поверхности носителя на активность Fe-катализаторов синтеза углеводородов из CO и H₂

Ф.Г. Жагфаров¹, О.Л. Елисеев^{1,2}, С.М. Сулейманов¹, П.А. Чернавский³

¹ Российский государственный университет нефти и газа (НИУ)

имени И.М. Губкина, 119991, Москва, Россия

ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-7344-015X>, E-mail: firdaus_jak@mail.ru

ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-1052-9237>, E-mail: oleg@ioc.ac.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5409-7301>,

E-mail: sultanbek.suleymanov@gmail.com

² Институт органической химии имени Н.Д. Зелинского РАН, 119991, Москва, Россия

ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-1052-9237>, E-mail: oleg@ioc.ac.ru

³ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, 119234, Москва, Россия

ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-8443-8541>, E-mail: chern5@inbox.ru

Резюме: Работа посвящена изучению влияния зауглероживания поверхности носителя Fe-катализатора на его активность. Предлагается перед нанесением железа на силикагель покрывать носитель слоем углерода. Эта процедура приводит к росту активности от 1,13 до 5,17 моль_{CO}/(моль_{Fe}×с) для непромотированных образцов. Для промотированных калием образцов разница в активности была не столь существенна, но все равно в пользу образца на модифицированном углеродом носителе. Другим важным результатом явилось снижение метанирования и повышение селективности по целевым жидким углеводородам при модификации поверхности носителя.

Ключевые слова: синтез Фишера–Тропша, парафины, зауглероживание, метанирование, селективность, гематит, силикагель.

Для цитирования: Жагфаров Ф.Г., Елисеев О.Л., Сулейманов С.М., Чернавский П.А. Влияние зауглероживания поверхности носителя на активность Fe-катализаторов синтеза углеводородов из CO и H₂ // НефтеГазоХимия. 2020. № 1. С. 50–52.

DOI:10.24411/2310-8266-2020-10108

THE EFFECT OF THE SURFACE CARBONIZATION OF THE CARRIER ON THE ACTIVITY OF FE-CATALYSTS FOR THE SYNTHESIS OF HYDROCARBONS FROM CO AND H₂

Firdavez G. Zhagfarov¹, Oleg L. Eliseev^{1,2},
Sultanbek M. Suleymanov¹, Petr A. Chernavskiy³

¹ Gubkin Russian State University of Oil and Gas (National Research University), 119991, Moscow, Russia

ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-7344-015X>, E-mail: firdaus_jak@mail.ru

ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-1052-9237>, E-mail: oleg@ioc.ac.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5409-7301>,

E-mail: sultanbek.suleymanov@gmail.com

² N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry, 119991, Moscow, Russia

ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-1052-9237>, E-mail: oleg@ioc.ac.ru

³ Lomonosov Moscow State University, Department of Chemistry, 119234, Moscow, Russia

ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-8443-8541>, E-mail: chern5@inbox.ru

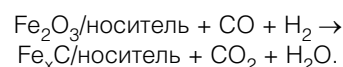
Abstract: The work is devoted to researching the effect of carbonization of the surface of the Fe-catalyst carrier on its activity. It is proposed to coat the carrier with a layer of carbon. Narrow-pore silica gel manufactured by Fuji Silysia Chemical was taken as a carrier. Pre-carbonization of the support sharply increased the activity of the Fe/support catalyst: the activity increased from 1,13 to 5,17 mol_{CO}/(mol_{Fe}×с). For potassium-promoted samples, the difference in activity was not so significant, but still in favor of the sample on a carbon-modified carrier. Another important result was a decrease in methanation and an increase in selectivity for the target liquid hydrocarbons upon modification of the surface of the carrier.

Keywords: Fischer-Tropsch synthesis, paraffins, carbonization, methanation, selectivity, hematite, silica gel.

For citation: Zhagfarov F.G., Eliseev O.L., Suleymanov S.M., Chernavskiy P.A. THE EFFECT OF CARBONIZATION OF THE SURFACE OF THE CARRIER ON THE ACTIVITY OF FE CATALYSTS FOR THE SYNTHESIS OF HYDROCARBONS FROM CO AND H₂. Oil & Gas Chemistry. 2020, no. 1, pp. 50–52.

DOI:10.24411/2310-8266-2020-10108

Железные катализаторы синтеза Фишера–Тропша отличаются низкой стоимостью, широким температурным диапазоном активности и возможностью «настройки» под различные продукты — от низших олефинов до твердых парафинов [1, 2]. В настоящее время надежно установлено, что активной фазой Fe-катализаторов являются карбиды [3, 4], образующиеся в ходе предварительной высокотемпературной обработки каталитических предшественников синтез-газом, например, из нанесенного на пористый носитель гематита по реакции:



Для получения активного катализатора важно обеспечить более полное восстановление гематита в карбид и высокодисперсное состояние последнего. Однако традиционные пористые носители (глинозем, силикагель) в процессе высокотемпературной обработки склонны взаимодействовать с нанесенными соединениями Fe(III) с образованием невосстанавливаемых алюминатов и силикатов железа. Тем самым количество активной фазы на поверхности катализатора снижается.

Для предотвращения сильного взаимодействия металл–носитель и сопутствующего образования невосстанавливаемых соединений железа нами предложено предварительно покрывать носитель слоем углерода. В качестве носителя был взят узкопористый силикагель производства Fuji Silysia Chemical. Его пропитывали водным раствором глюкозы, после чего материал высушивали и прокалывали в токе инертного газа при 450°C. В результате на поверхности образовывался слой аморфного углерода. Удельная площадь поверхности носителя оставалась высокой. Затем готовили катализаторы, нанося железо (13% масс.) и калий (2% масс.) из водных растворов соответствующих нитратов.

Нанесение углерода на поверхность силикагеля практически не повлияло на его текстурные свойства. Несмотря на то, что снизилась поверхность по БЭТ и удельный объем пор при нанесении железа, что объясняется вероятной закупоркой мелких пор кластерами магнетита. Средний размер частиц магнетита на поверхности прокаленного катализатора составлял 3–4 нм для всех образцов, кроме FeK/C-SiO₂, для которого он был 6 нм. Размеры частиц показаны в табл. 1.

Экспериментальная часть

В качестве носителя был взят силикагель марки Q-10 (Fuji Silysia Chemical), средний размер пор которого составляет 10 нм. Силикагель пропитывали водным раствором глюкозы, затем сушили в роторном испарителе и прокаливали при 450 °С в потоке азота в течение 5 ч. Полученный углерод-кремниевый композит (обозначенный как C-SiO₂) использовали в качестве носителя для начальной пропитки водными растворами нонагидрата нитрата железа и (необязательно) нитрата калия.

Опыт проводили в нисходящем реакторе из нержавеющей стали с внутренним диаметром 14 мм с неподвижным слоем катализатора. Из-за высокой экзотермичности реакции преобразования СО в углеводороды катализаторы (0,2 г) разбавили кварцевым песком, чтобы избежать перегрева. Перед началом работы катализатор был активирован в потоке синтез-газа (СО:Н₂ = 1:1) при 400 °С и атмосферном давлении в течение 2 ч. Каталитические превращения проводились при 240 °С, 20 ат, СО:Н₂ = 1:1, объемный расход сырья 16 л/(г_{кат}·ч). Около 5% аргона было добавлено в синтез-газ в качестве внутреннего стандарта

Таблица 1

Текстурные свойства носителей и Fe-катализаторов на его основе

Образец	$S_{БЭТ}, \text{м}^2/\text{г}$	$V, \text{см}^3/\text{г}$	Размер кристаллитов Fe_2O_3 , нм
SiO ₂	320	1,0	—
C-SiO ₂	310	1,0	—
Fe/SiO ₂	240	0,8	4
FeK/SiO ₂	240	0,75	4
Fe/C-SiO ₂	255	0,735	3
FeK/C-SiO ₂	240	0,73	6

Таблица 2

Каталитические свойства образцов

Образец	Конверсия СО, %	Селективность, %				Активность $\times 10^3$, моль _{СО} /(моль _{Fe} $\times$ с)
		CH ₄	C ₂ -C ₄	C ₅ +	CO ₂	
Fe/SiO ₂	2,8	5,8	5,2	86	3	1,13
FeK/SiO ₂	14,1	6,8	17,3	64,3	11,6	5,49
Fe/C-SiO ₂	14	4	18	74	4	5,17
FeK/C-SiO ₂	18,8	4	12	78,1	5,9	7,26

газохроматографического анализа. Через 20–25 ч на потоке был достигнут псевдостационарный режим для всех катализаторов и оценена каталитическая эффективность, включая селективность по всей группе продуктов, удельную активность и состав синтезированных жидких углеводородов. Продуктовые газы (углеводороды C₁-C₄, CO₂) анализировали газовым хроматографом «ЛХМ-80» (колонки размером 1 м $\times$ 3 мм, заполненные молекулярными ситами 5А и Porapak Q, гелий в качестве газа-носителя, катаметр). Жидкие углеводороды C₅+ собирали в контейнер при температуре окружающей среды и анализировали на приборе «Биохром-1» (кварцевая капиллярная колонка 50 м $\times$ 0,25 мм, стационарная фаза OV-101, азот в качестве газа-носителя, ПИД).

Рис. 1

Зависимость конверсии СО от времени испытаний

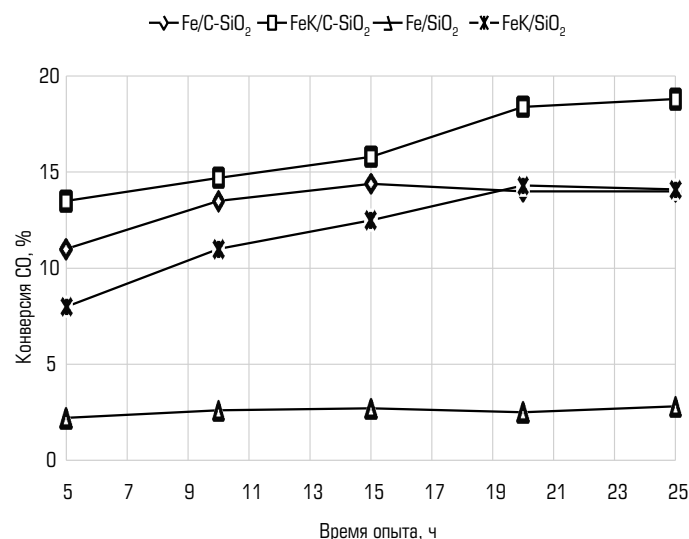
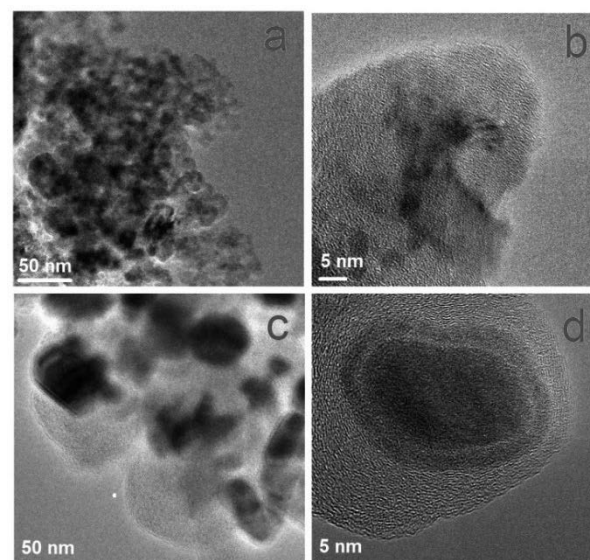


Рис. 2

ПЭМ-снимки FeK/C-SiO₂-катализатора, активированного в токе СО/Н₂ (а, б), и его же после каталитических испытаний в течение 25 ч (с, д)



В результате проведенной работы было выявлено, что предварительное зауглероживание носителя резко повысило активность Fe-катализатора: активность выросла от 1,13 до 5,17 моль_{CO}/(моль_{Fe}×с). Для промотированных калием образцов разница в активности была не столь существенна, но все равно в пользу образца на модифицированном углеродом носителе. Другим важным результатом является снижение метанирования и повышение селективности по целевым жидким углеводородам при модификации поверхности носителя. Результаты приведены в табл. 2.

На рис. 1 показана зависимость конверсии СО от времени испытаний. Через 20–25 ч катализатор вышел на псев-

достационарный режим, в котором были сняты показания активности и селективности (см. табл. 2).

Активированные в токе СО/Н₂ и отработанные катализаторы исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Оказалось, что в ходе синтеза Фишера-Тропша происходит увеличение средних размеров кристаллитов карбида железа на поверхности катализатора: от 3–4 нм для активированных образцов и до 20–30 нм для отработанных. Кроме того, на ПЭМ-снимках заметны слои аморфного углерода, окружающие частицы карбида (рис. 2).

Таким образом, модификация поверхности силикагеля аморфным углеродом положительно сказывается на активности и селективности нанесенных железных катализаторов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. E. Iglesia, *Appl. Catal. A* 1997, 161, 59–78.
2. E. van Steen, F.F. Prinsloo, *Catal. Today* 2002, 71, 327–334.
3. B.H. Davis, *Ind. Eng. Chem. Res.* 46 (2007) 8938–8945.
4. W. Chen, Z. L. Fan, X. L. Pan, X. H. Bao, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 9414–9419.

REFERENCES

1. Iglesia E. *Appl. Catal. A*, 1997, no. 161, pp. 59–78.
2. E. van Steen, Prinsloo F.F. *Catal. Today*, 2002, no. 71, pp. 327–334.
3. Davis B.H. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2007, no. 46, pp. 8938–8945.
4. Chen W., Fan Z. L., Pan X. L., Bao X. H. *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, no. 130, pp. 9414–9419.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРЕ / INFORMATION ABOUT THE AUTHOR

Жагфаров Фирдавес Гаптелфартович, д.т.н., проф., зам. завкафедры газохимии, РГУ нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина.

Елисеев Олег Леонидович, д.х.н., доцент, РГУ нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина.

Сулейманов Султанбек Муслимович, магистрант кафедры газохимии РГУ нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина.

Чернавский Петр Александрович, д.х.н., проф., химический факультет МГУ имени И.В. Ломоносова.

Firdavez G. Zhagfarov, Dr. Sci. (Tech.), Prof., Deputy Head of the Department of Gashemistry, Gubkin Russian State University of Oil and Gas (National Research University).

Oleg L. Eliseev, Dr. Sci. (Chem.), Assoc. Prof., Department of Gashemistry, Gubkin Russian State University of Oil and Gas (National Research University).

Sultanbek M. Suleymanov, Undergraduate, Department of Gashemistry, Gubkin Russian State University of Oil and Gas (National Research University).

Petr A. Chernavskii, Dr. Sci. (Chem.), Prof., Department of Chemistry, Lomonosov Moscow State University.

