

СТРУКТУРА И АКТИВНОСТЬ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ МЕТОДОМ ОСАЖДЕНИЯ В СУБКРИТИЧЕСКОЙ ВОДЕ, В ЖИДКОФАЗНОМ СИНТЕЗЕ ФИШЕРА–ТРОПША

© 2024 г. М. Е. Маркова^{a, b, *}, А. А. Степачёва^a, А. В. Быков^a,
Ю. В. Ларичев^c, В. Ю. Долуда^a, О. П. Ткаченко^d, М. Г. Сульман^a

^aФГБОУ ВО Тверской государственный технический университет,
наб. Афанасия Никитина, 22, Тверь, 170026 Россия

^bФГБОУ ВО Тверской государственный университет, ул. Желябова, 33, Тверь, 170100 Россия

^cФИЦ ФГБУН Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
просп. Акад. Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090 Россия

^dФГБУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН,
Ленинский просп., 47, Москва, 119991 Россия

*e-mail: mashulikmarkova@gmail.com

Поступила в редакцию 25.08.2024 г.

После доработки 14.11.2024 г.

Принята к публикации 15.11.2024 г.

Современные разработки в области создания топлива из альтернативных источников направлены на получение жидких углеводородов бензинового ряда с высоким выходом. Синтез Фишера–Тропша (СФТ) – это известный более ста лет метод, позволяющий получать широкий спектр углеводородов из оксидов углерода и водорода. В настоящей работе синтезированы три металлосодержащие каталитические системы, нанесенные на сверхсшитый полистирол (СПС) (2% Fe–СПС 1% Ru–СПС и 2% Fe–1% Ru–СПС) методом осаждения в субкритической воде, и изучено их каталитическое действие в процессе жидкофазного СФТ. Добавление Ru к Fe–содержащему катализатору приводит к увеличению диспергации частиц активной фазы и, соответственно, повышению активности каталитической системы. Биметаллический катализатор 2% Fe–1% Ru–СПС показал каталитическую активность в 1.5 раза выше по сравнению с образцом 2% Fe–СПС, селективность по отношению к алканам C5–C11 составила 98.5 мол. %. На основании данных кинетических экспериментов и физико-химического исследования биметаллического катализатора в работе предложена схема процесса жидкофазного синтеза Фишера–Тропша.

Ключевые слова: синтез Фишера–Тропша, сверхсшитый полистирол, железо, рутений, осаждение в субкритической воде

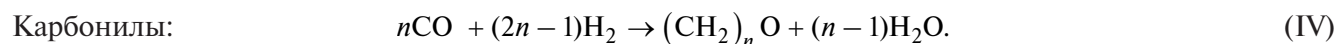
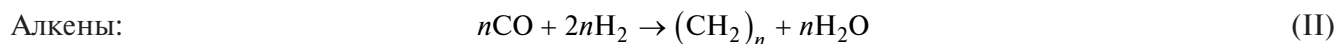
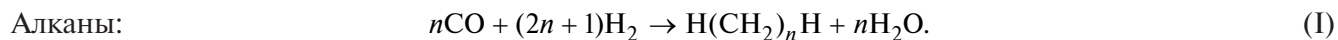
DOI: 10.31857/S0453881124050057, **EDN:** QVMMUE

ВВЕДЕНИЕ

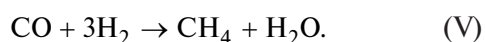
Синтез углеводородов из оксида углерода и водорода является в настоящее время одним из наиболее актуальных процессов. Процесс Фишера–Тропша (СФТ) позволяет получать газообразные, жидкие и твердые углеводороды с различным числом атомов углерода. Современные исследования сосредоточены главным образом на производстве жидких бензиновых углеводородов с высоким выходом, поэтому ученые работают над созданием новых высокоэффективных и стабильных катализаторов для СФТ [1, 2].

Хотя этот процесс был разработан более 100 лет назад, в последние десятилетия интерес к нему возрос [3–5] из-за истощения природных энергетических ресурсов и необходимости снижения экологического воздействия на окружающую среду [6–9].

Процесс СФТ представляет собой реакцию полимеризации мономерных блоков, образованных из водорода и монооксида углерода на поверхности катализатора. Состав продуктов зависит от условий проведения процесса и типа катализатора [10]. Реакции (I)–(IV) в синтезе Фишера–Тропша протекают одновременно.

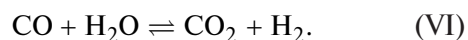


Отдельно рассматривают реакцию образования метана как нежелательного продукта синтеза Фишера–Тропша. Она протекает по уравнению (V):



С повышением температуры процесса скорость образования метана возрастает.

В процессе синтеза Фишера–Тропша также идет реакция конверсии водяного газа (уравнение (VI)), которая является обратимой и в зависимости от условий протекания процесса, соотношения H_2/CO и используемого активного металла может приводить либо к образованию воды, либо к увеличению выхода CO_2 :



Известные механизмы СФТ основаны на способностях частиц активной фазы катализатора хемосорбировать монооксид углерода в ассоциативной или диссоциативной форме. В зависимости от структуры образованных мономерных звеньев и поверхностных реакций, происходящих на каталитически активных частицах, различают карбеновый механизм, внедрение CO , гидроксикарбеновый механизмы и алкилиденный механизм [11]. В литературе эти схемы рассматриваются при использовании монометаллических катализаторов и в газофазном режиме.

В последнее время наблюдается тенденция модифицировать каталитические системы с помощью металлов. Для железосодержащих катализаторов наиболее часто используемыми промоторами являются ионы щелочных металлов, которые воздействуют на электронную структуру железа, стимулируют хемосорбцию CO и замедляют адсорбцию H_2 , снижая скорость процесса Фишера–Тропша, но увеличивая молекулярную массу получаемых продуктов и выход олефинов. Также было обнаружено, что ионы Na^+ и K^+ повышают активность железных катализаторов как

в процессе Фишера–Тропша, так и в конверсии водяного пара. Cs^+ , Rb^+ и Li^+ , в свою очередь, при низком содержании CO могут выступать в роли каталитических ядов [12–14]. Положительное влияние марганца на железные катализаторы заключается в увеличении дисперсности металла и повышении селективности в отношении легких алкенов [15, 16].

При добавлении калия в катализаторы на основе железа возрастает скорость и изменяется распределение продуктов реакции Фишера–Тропша, что приводит к росту содержания альдегидов и разветвленных углеводородов, а также подавляются процессы гидрирования и изомеризации олефинов. Кроме того, снижается образование метанола.

Введение меди и рутения увеличивает плотность активных центров, уменьшая расстояние для диффузии кислорода в кристаллической решетке Fe_2O_3 при переходе от оксида к карбиду, что обеспечивает более высокую стационарную скорость в газофазном синтезе Фишера–Тропша [17–19]. Важно отметить, что модификация поверхности этими металлами понижает температуру восстановления частиц железа, предотвращая их спекание и повышая стабильность катализатора [20–22].

Хотя допированные системы на основе железосодержащих частиц достаточно хорошо изучены в газофазном процессе, сведений о их поведении в жидкофазном синтезе недостаточно. В настоящей работе методом осаждения в субкритической воде были синтезированы три металлсодержащие каталитические системы: 1% Ru –СПС, 2% Fe –СПС, 2% Fe –1% Ru –СПС. Каталитическое действие полученных систем было изучено в процессе жидкофазного СФТ. Несмотря на широкую распространенность газофазного процесса, жидкофазный СФТ имеет множество преимуществ, среди которых возможность эффективного теплоотвода вследствие высокой экзотермичности реакции, ингибирование по-

бочных процессов и деактивации катализатора, а также возможность получения разветвленных углеводородов за счет реадсорбции низкомолекулярных продуктов и их включение в механизмы роста цепи.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез каталитических систем

Нефункционализированный сверхсшитый полистирол (СПС) MN-270 (Macronet MN-270, Purolight Inc., Великобритания), предварительно промытый ацетоном и высушенный при температуре $70 \pm 1^\circ\text{C}$ в течение 8 ч, использовали в качестве носителя для получения каталитических систем. Синтез катализаторов проводили в реакторе высокого давления Parr-4307 из нержавеющей стали ("Parr Instrument", США). В колбу реактора помещали 1.000 г подготовленного носителя с размером гранул 60–80 мкм и 15 мл дистиллированной воды с расчетными количествами прекурсора металла и минерализатора (NaHCO_3 , "Х.Ч.", "Реахим", Россия). При синтезе биметаллических систем соли-предшественники металлов загружались в реактор одновременно. В качестве прекурсоров металлов применяли гексагидрат нитрата железа(III) и дигидрат гидроксохлорида рутения(IV) (оба производства ООО "Аурат", Москва, Россия). Условия синтеза были выбраны в соответствии с нашими предыдущими работами [23, 24]. Реактор герметизировали и трижды продували азотом, а затем азот заменяли водородом. Реакционную смесь нагревали до $200 \pm 5^\circ\text{C}$ при давлении водорода 6.0 ± 0.1 МПа и перемешивали при 750 об/мин в течение 15 мин. Сразу по окончании процесса осаждения давление в реакторе снижали и охлаждали его до комнатной температуры. Реакционную массу отфильтровывали и промывали дистиллированной водой для удаления хлорид- или нитрат-ионов. Полученные каталитические системы высушивали на воздухе при температуре $120 \pm 5^\circ\text{C}$ в течение 12 ч.

Характеризация образцов

Удельную площадь поверхности, пористость и распределение пор по размерам синтезированных образцов определяли методом низкотемпературной адсорбции азота с использованием Beckman Coulter™ SA 3100™ ("Coulter Corporation", США). Перед анализом образцы дегазировали в аппарате Beckman Coulter™ SA-PREP™ ("Coulter Corporation", США) при

температуре 120°C в вакууме в течение 1 ч. В ходе анализа применяли следующие модели: Ленгмюра, Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ), Баррета–Джойнера–Халенды, t -график. Распределение пор рассчитывали по уравнению Харкинса–Юра.

Для оценки размера и распределения частиц применяли метод малоуглового рассеяния рентгеновских лучей (МУРР). Для получения данных МУРР использовали микродифрактометр S3 MICRO ("Necus", США) с точечной коллимацией и медным излучением (CuK_α , 50 Вт). Рентгенограммы регистрировали в интервале векторов q от 0.01 до $0.6 \text{ \AA}^{-1}$, где $q = 4\pi\sin\theta/\lambda$. Образцы для исследования помещали в 1.5 мм стеклянный капилляр с толщиной стенок 0.01 мм. Для исключения влияния остаточного рассеяния от пористого СПС образец пропитывали по влагоемкости контрастером с заведомым избытком [25]. Для каждого образца подходящую плотность подбирали экспериментально. Полученные данные обрабатывали с помощью программного обеспечения ATSAS с использованием сферического форм-фактора.

Состав поверхности образцов определяли методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии на спектрометре ЭС 2403 М-Т (СКБ АП РАН), оснащенного анализатором энергий PHOIBOS 100-5MCD ("Specs", Германия) и источника рентгеновских лучей XR-50 ("Specs", Германия). Для фотоэлектронного возбуждения применяли характеристическое MgK_α -излучение ($h\nu = 1253.6$ эВ). Мощность источника излучения – 250 Вт. Спектры записывали при давлении 2×10^{-6} Па с предварительно дегазированных в сверхвысоком вакууме образцов [26]. В качестве референтного пика был использован пик C1s (285.0 эВ). Обзорные спектры регистрировали с шагом по энергии 0.5 эВ при энергии пропускания анализатора 40 эВ. Спектры высокого разрешения регистрировали с шагом по энергии 0.05 эВ при энергии пропускания анализатора 7 эВ, что соответствует полной ширине на половине высоты фотоэлектронного пика $\text{Ag3d}_{5/2}$ (0.85 эВ). Математическое моделирование полученных данных проводили с применением программного обеспечения Casa XPS.

Рентгенограммы были получены на дифрактометре "ARL X'TRAA" ("Thermo Fisher Scientific", Швейцария) с использованием излучения CuK_α (длина волны $1.5418 \text{ \AA}$). Анализ осуществляли в диапазоне 2θ от 10° до 90° с ин-

тервалом 0.05° . Время интегрирования составляло 5 с. Области когерентного рассеяния для нанокристаллов оценивали с помощью уравнения Шеррера.

ИК-спектры диффузного отражения СО изучали на спектрометре Protégé 460 (“Nicolet”, США) с приставкой диффузного отражения в диапазоне от 6000 до 400 см^{-1} с шагом 4 см^{-1} . Перед измерением порошкообразные образцы вакуумировали в течение 3 ч при комнатной температуре. В качестве молекулы-теста использовали монооксид углерода, который адсорбировали при комнатной температуре и давлении 20 Торр.

Хемосорбцию СО и H_2 проводили на приборе AutoChem HP (“Micromeritics Ltd.”, США). Анализ выполняли в диапазоне температур $30\text{--}300^\circ\text{C}$ при скорости нагрева $5^\circ\text{C}/\text{мин}$ с последующей выдержкой при температуре 300°C в течение 1 ч. Количество десорбированного газа оценивали по предварительно построенным калибровочным зависимостям.

Тестирование образцов в синтезе Фишера–Тропша

Тестирование синтезированных катализаторов в СФТ осуществляли в периодическом режиме с использованием н-додекана. За счет высокой температуры кипения и теплопоглощающей способности применение растворителя позволяет отводить тепло реакции от поверхности катализатора, предотвращая его спекание. Синтез проводили в реакторе Parr-4307 (“Parr Instrument”, США), соединенном с газовым хроматографом Кристаллюкс 4000М (“МетаХром”, Россия). 10 мл н-додекана и расчетное количество синтезированных образцов помещали в реакторную ячейку объемом 25 мл. В экспериментах массу катализатора варьировали в зависимости от содержания металла таким образом, чтобы обеспечить мольное соотношение $\text{СО}/\text{металл} = 273$. Реактор герметизировали, продували азотом и нагревали до 200°C при постоянном перемешивании со скоростью 150 об/мин. Затем азот в реакторе заменяли смесью СО и H_2 в мольном соотношении 1 : 4 и увеличивали скорость перемешивания до 750 об/мин. Давление синтез-газа составляло 2.0 МПа. Отбор проб производили в конце процесса с изменением времени реакции.

Образцы жидкой фазы анализировали методами газовой хроматомасс-спектрометрии с использованием хроматомасс-спектрометра QP2010S (“Shimadzu”, Япония), а также газовой хроматографии на приборе Кристаллюкс 4000М

(“МетаХром”, Россия). Концентрации компонентов жидкой фазы оценивали с помощью предварительно построенных калибровочных зависимостей по абсолютным концентрациям по основным продуктам.

Селективность продукта (S , %) была рассчитана на основе углеродного баланса по уравнению (1):

$$S = \frac{n_{\text{с(продукта)}}}{n_{\text{с(израсх)}}} \times 100\%, \quad (1)$$

где S — селективность, %; $n_{\text{с(продукта)}}$ — количество углерода в образовавшемся продукте, моль; $n_{\text{с(израсх)}}$ — количество израсходованного углерода, определяемое по формуле (2), моль.

$$n_{\text{с(израсх)}} = n_{\text{C}_0} - n_{\text{C}_\tau}, \quad (2)$$

где n_{C_0} — количество углерода, внесенного в реактор в виде СО, моль; n_{C_τ} — количество углерода в СО в момент времени τ , моль.

Конверсию СО (X , %) и начальную скорость реакции (R_0 , $\text{моль}_{\text{СО}} \Gamma_{\text{кат}}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$) рассчитывали в соответствии с уравнениями (3) и (4).

$$X = \frac{n_{\text{C}_0} - n_{\text{C}_\tau}}{n_{\text{C}_0}} \times 100\%, \quad (3)$$

$$R_0 = \frac{n_{\text{C}_0} - n_{\text{C}_3}}{m_{\text{кат}} \times \Delta\tau}, \quad (4)$$

где n_{C_3} — количество СО после 3 ч реакции, моль; $m_{\text{кат}}$ — масса катализатора, г; $\Delta\tau$ — время реакции (3 ч).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Известно, что сверхсшитый полистирол является микромезопористым материалом с преобладанием микропор [27–29]. Как сообщалось ранее, осаждение металлсодержащей фазы методом осаждения в субкритической воде приводит к изменению пористости полимера, а именно к увеличению процентного содержания мезопор и формированию бимодального распределения пор по размерам [23, 30, 31]. При нанесении Fe или Ru на СПС наблюдается незначительное снижение удельной площади поверхности на 10–20% (табл. 1) за счет формирования частиц металлсодержащей фазы в порах и на поверхности и закупорки “устьев” пор, но в меньшей степени, чем у катализаторов, полученных методом влажной пропитки [32, 33]. Для образца 2% Fe–1% Ru–СПС сокращение удельной площа-

Таблица 1. Объем пор и удельная поверхность синтезированных образцов

Образец	Общий объем пор, мл/г	Удельная площадь поверхности, м ² /г			
		модель Ленгмюра	модель БЭТ	<i>t</i> -график	
				мезо- и макропоры	микропоры
СПС	0.89	1276	1163	247	915
2% Fe–СПС	0.82	1076	948	228	749
1% Ru–СПС	0.85	1179	1048	236	806
2% Fe–1% Ru–СПС	0.88	1217	1092	264	821

ди поверхности по сравнению с исходным СПС не превышает 6% (табл. 1).

Для оценки размера металлсодержащих кристаллов был проведен анализ МУРР. На рис. 1 представлены кривые распределения частиц по размерам для моно- и биметаллических систем. Все синтезированные каталитические системы характеризуются мультимодальным распределением частиц по размерам. Для 1% Ru–СПС были обнаружены частицы со средним размером 8, 20 и 34 нм с преобладанием кристаллов до 10 нм. 2% Fe–СПС, наоборот, характеризуется широким распределением частиц по размерам от 5 до 50 нм с отчетливым сдвигом в сторону более крупных агрегатов. Это хорошо согласуется с литературными данными, так как известна тенденция Fe к агрегации в процессе осаждения и сушки при синтезе катализатора. Добавление 1 мас. % Ru к системе, содержащей Fe, приводит к резкому уменьшению размера частиц до 5 нм, что способствует повышению каталитической активности. При этом наблюдается присутствие частиц со средним размером 10–20, 23 и 32 нм.

Для изучения последовательного осаждения металлсодержащих фаз в процессе синтеза катализаторов было проведено исследование методом рентгеновской дифракции. На рис. 2а представлены дифрактограммы для образцов 1% Ru–СПС и СПС. Для образца 1% Ru–СПС характерны уширенные рефлексы, которые можно отнести структуре металлического рутения. Размер ОКР для частиц Ru, определенный по формуле Шеррера, составляет 7.2 нм. На вставке рис. 3а показана разностная дифрактограмма, на которой видно наличие узкого рефлекса с положением примерно 36°, который относится к структуре RuO₂ [34, 35].

На дифрактограмме образца 2% Fe–1% Ru–СПС (рис. 2б) присутствуют рефлексы, которые

характерны для структуры Fe₃O₄ [36–40]. Размер ОКР для частиц оксида железа(III) равен 31 нм, а параметр ячейки *a* – 8.38 Å. Также на дифрактограмме имеются уширенные пики, которые можно отнести к структуре металлического рутения. Размер ОКР для частиц Ru составляет 2.8 нм.

На дифрактограмме образца с увеличенным до 10 мас. % содержанием железа обнаружены пики, соответствующие двум формам оксида железа – Fe₃O₄ (красный цвет) и γ-Fe₂O₃ (черный цвет) – в соотношении 2.7 : 1. Измеренные параметры *a* для железосодержащих образцов в нашем случае равны 8.39–8.37 Å, а размер ОКР – 37 нм. Из-за высокой интенсивности рефлексов оксидов железа рефлексы рутения и его оксида уже не идентифицируются. Это позволяет предположить, что рутений и оксид рутения представляют собой центры зародышеобразования для соединений железа. Последние в свою очередь препятствуют дальнейшему росту кристаллов рутения.

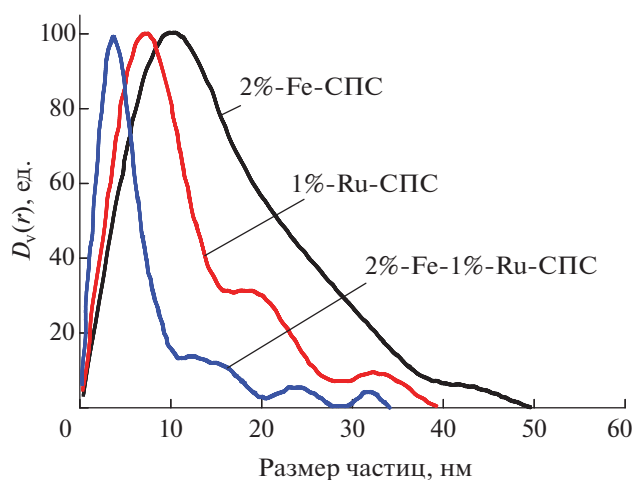


Рис. 1. Распределение частиц по размерам, полученное методом МУРР для образцов 2% Fe–СПС, 1% Ru–СПС и 2% Fe–1% Ru–СПС.

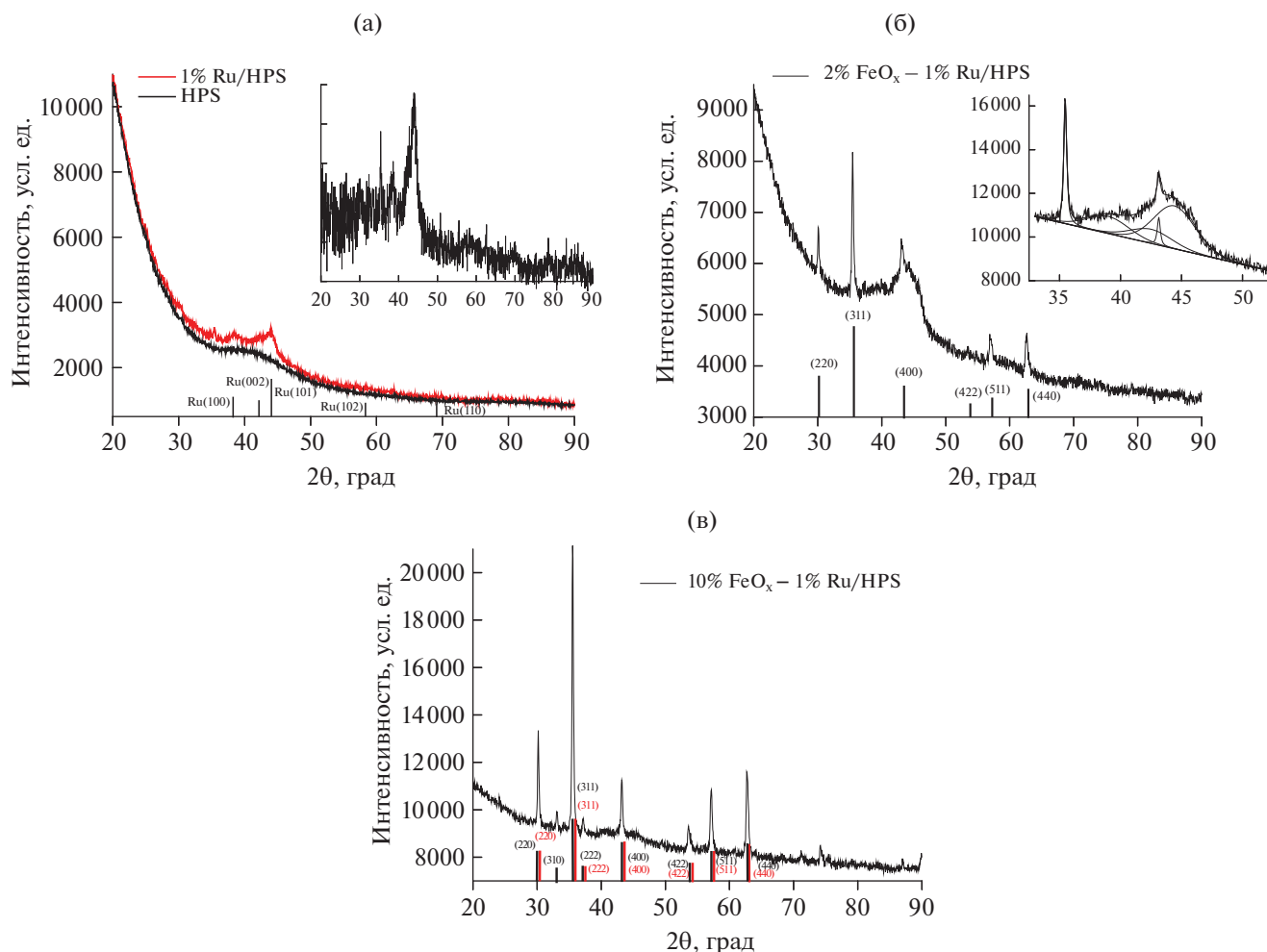


Рис. 2. Рентгенограммы образцов: СПС и 1% Ru–СПС (а), 2% Fe–1% Ru–СПС (б) и 10% Fe–1% Ru–СПС (в).

Для изучения поверхностного состава металлосодержащей фазы были проведены исследования методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (табл. 2). Поверхность исходного полимера содержит следовые количества Cl, Si, S и N, которые являются типичными загрязнителями поверхности, а также могут быть побочными продуктами синтеза полимера. В спектрах композитов зарегистрировано присутствие углерода и кислорода — основных компонентов полимерного носителя, а также Na, Fe и Ru на поверхности, полосы Cl, Si, S и N не наблюдаются. Из табл. 2 видно, что поверхностная концентрация Fe возрастает с 0.36 до 0.72 ат. % для моно- и биметаллических образцов соответственно. Это объясняется увеличением дисперсности металлосодержащей фазы при добавлении Ru к Fe в процессе синтеза. Кроме того, формирование крупных агломератов в “устьях” пор полимера, согласно анализам БЭТ и МУРР, может препятствовать их определению методом рент-

геновской спектроскопии. Для Ru, напротив, отмечается небольшое снижение поверхностной концентрации (с 1.74 до 1.65 ат. % для моно- и биметаллических образцов соответственно). Также был проанализирован биметаллический образец после жидкофазного синтеза Фишера–Тропша, для которого зафиксировано снижение концентрации обоих металлосодержащих фаз, что связано с наличием на поверхности активной фазы композита адсорбированных продуктов реакции.

На рис. 3 приведены спектры высокого разрешения подуровней $Fe2p$, $Cl1s$ и $Ru3d$ для образцов 2% Fe–СПС, 1% Ru–СПС, 2% Fe–1% Ru–СПС, а также каталитической системы 2% Fe–1% Ru–СПС-отр после синтеза Фишера–Тропша. Данные математического моделирования подуровня $Fe2p$ (рис. 3а и 3в) указывают на то, что как в моно-, так и в биметаллическом композите железо на поверхности представлено

Таблица 2. Состав поверхности исследуемых образцов по данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии

Элемент, полоса	Содержание на поверхности, ат. %			
	СПС	2% Fe–СПС	2% Fe–1% Ru–СПС	2% Fe–1% Ru–СПС-отр
Углерод, C1s	79.18	92.63	90.15	92.20
Кислород, O1s	17.68	6.80	7.32	6.74
Хлор, Cl2p	1.35	—	—	—
Кремний, Si2p	0.43	—	—	—
Сера, S2p	0.32	—	—	—
Азот, N1s	1.04	—	—	—
Натрий, Na1s	—	0.21	0.16	0.1
Железо, Fe2p	—	0.36	0.72	0.31
Рутений, Ru3d	—	—	1.65	0.65

Прочерки означают, что соответствующие элементы не обнаружены.

Fe_3O_4 [41, 42]. Последний образуется в процессе синтеза в атмосфере водорода. Стоит отметить, что в СФТ состав поверхности железосодержащей фазы не изменяется (рис. 3д). Математическое моделирование подуровня Ru (рис. 3б, 3г) показывает наличие Ru(0), RuO₂ и Ru(OH)₃ на поверхности образцов 1% Ru–СПС и 2% Fe–1% Ru–СПС [43, 44]. На поверхности отработанного образца (рис. 3е) содержание металлического рутения увеличивается в два раза по сравнению с исходным, что связано с восстановлением оксида рутения в ходе синтеза Фишера–Тропша.

Изучение природы каталитически активных центров проводили с использованием ИК-спектроскопии диффузного отражения адсорбции СО. В ИК-спектрах композита 1% Ru–СПС (рис. 4а) обнаруживаются две широкие низкоинтенсивные полосы при 2136 и 2105 см^{–1}, соответствующие валентным колебаниям молекул СО, адсорбированных на окисленном Ru в виде комплексов Ruⁿ⁺(CO)₃ [45–47]. В спектре образца 2% Fe–СПС (рис. 4б) присутствует одна широкая низкоинтенсивная полоса поглощения при 2149 см^{–1}, отвечающая валентным колебаниям молекул СО, адсорбированных в виде трикарбонила на катионах Fe²⁺ [48]. В спектре биметаллического катализатора (рис. 4в) наблюдаются полосы поглощения, соответствующие валентным колебаниям молекул СО, адсорбированных на катионах Ru⁴⁺ (2134 и 2108 см^{–1}) и Fe²⁺ (2145 см^{–1}), в виде трикарбониллов. В отличие от монометаллических образцов, в спектре биметаллического катализатора появляется полоса при 2166 см^{–1}, принадлежащая валент-

ным колебаниям СО, адсорбированного на катионах Fe²⁺ в недиссоциированной форме [49].

Каталитическое действие синтезированных композитов в СФТ изучено в периодическом режиме с использованием н-додекана в качестве растворителя. Для этого были проведены эксперименты по указанной выше методике и построены кинетические кривые расходования СО и H₂ (рис. 5). В синтезе Фишера–Тропша помимо активности большое внимание уделяется молекулярно-массовому распределению продуктов. В рамках настоящей работы жидкие углеводороды бензинового и керосинового ряда были выбраны в качестве целевых продуктов. Для оценки эффективности исследуемых катализаторов помимо скорости процесса оценивали также суммарную селективность образования алканов C₅–C₁₁, рассчитанную по формуле (1).

Для всех образцов в течение первых 2 ч наблюдается линейное расходование реагентов во времени, после чего следует замедление скорости реакции, что характерно для процессов, проводящихся в периодическом режиме. Полная остановка реакции после 6 ч процесса может быть объяснена ингибирующим действием продуктов СФТ, в частности воды [50–52].

Различия в каталитической активности (R_0) образцов заметны при анализе начальных участков кинетических кривых. Конверсия СО и селективность были рассчитаны через 6 ч после начала процесса. Результаты представлены в табл. 3.

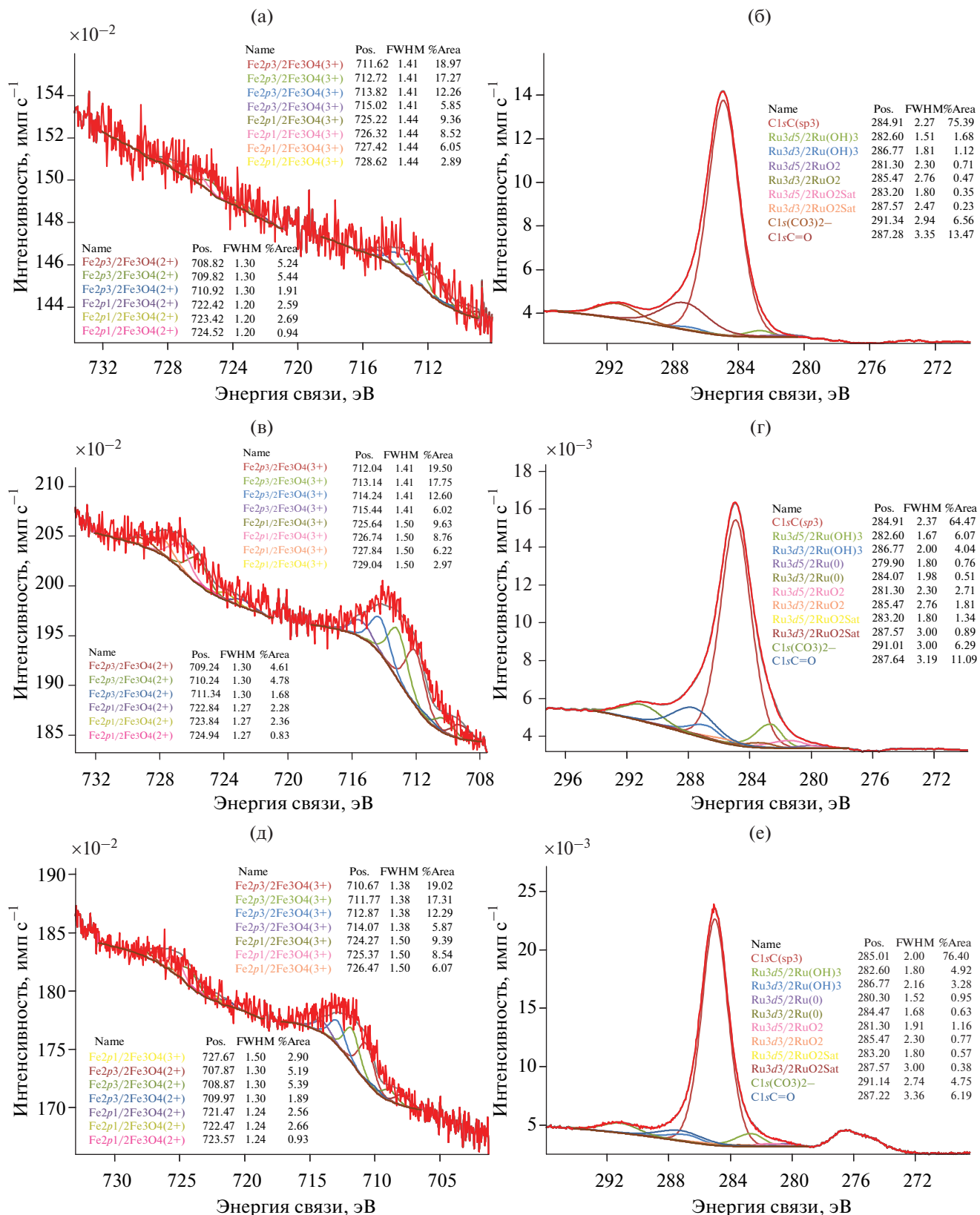


Рис. 3. Спектры высокого разрешения для подуровней Fe2p и Ru3d для образцов 2% Fe–СПС (а), 1% Ru–СПС (б), 2% Fe–1% Ru–СПС (в, г) и 2% Fe–1% Ru–СПС–отр (д, е).

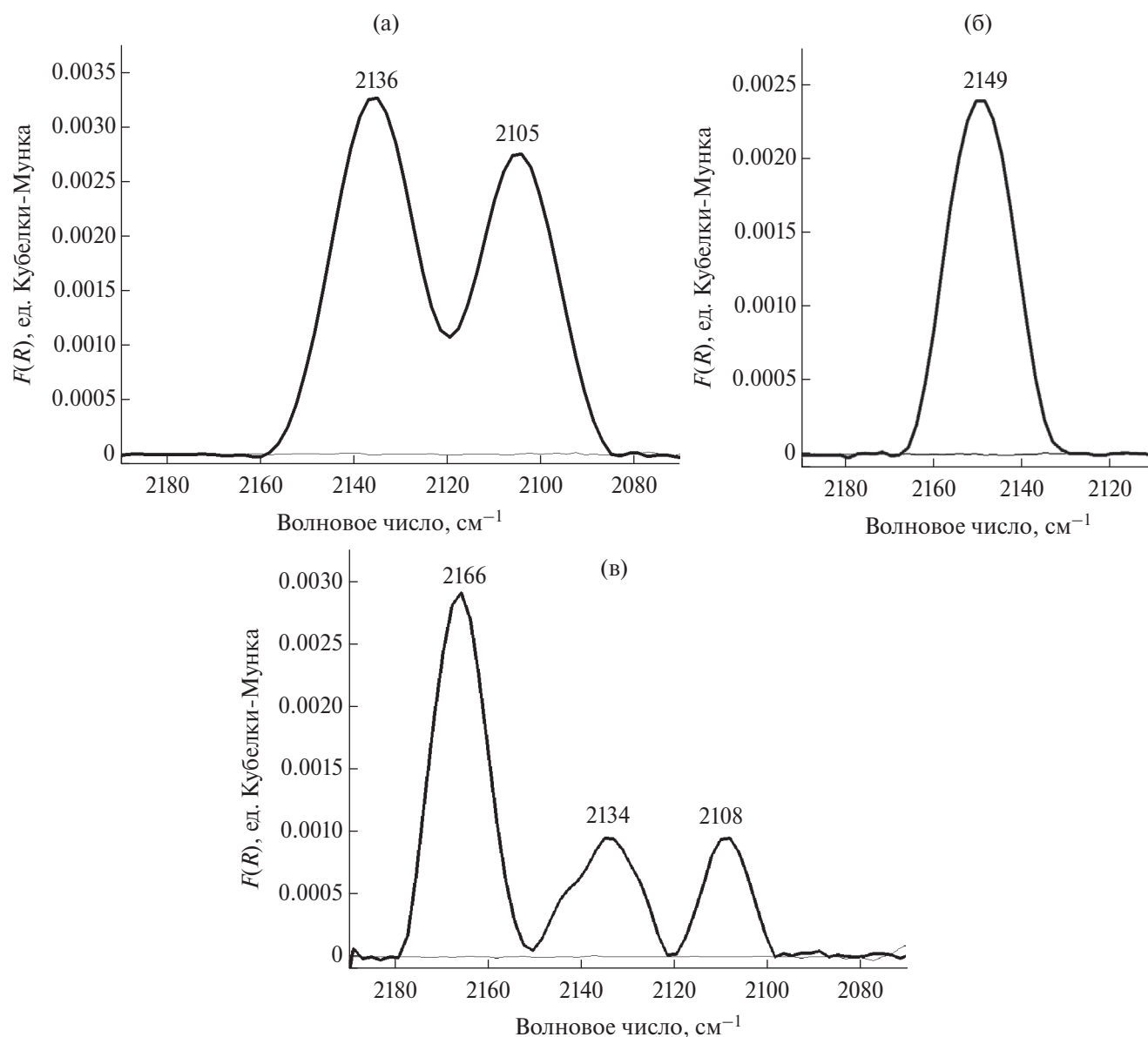


Рис. 4. ИК-спектры диффузного отражения адсорбции СО для образцов 1% Ru-СПС (а), 2% Fe-СПС (б) и 2% Fe-1% Ru-СПС (в).

Из данных табл. 3 следует, что активность монометаллического железосодержащего катализатора ниже по сравнению с таковой рутенийсодержащего и биметаллического образцов. Конверсия СО для системы 2% Fe-СПС составляет 24.5 мол. %. Кроме того, в присутствии 2% Fe-СПС в продуктах СФТ наблюдается высокая концентрация низкомолекулярных алканов (9.5 мол. %), кислородсодержащих соединений (15.8 мол. %) и олефинов (2.2 мол. %). Активность и селективность образования алканов $\text{C}_5\text{--C}_{11}$ для композита 1% Ru-СПС оказалась выше по сравнению с 2% Fe-СПС. Однако значительная концентрация парафинов в про-

дуктах, характерная для рутенийсодержащего образца, приводит к тому, что конечный продукт обладает плохими низкотемпературными свойствами. В присутствии 2% Fe-1% Ru-СПС начальная скорость реакции и конверсия СО выше по сравнению с другими образцами. Суммарная селективность образования алканов $\text{C}_5\text{--C}_{11}$ сопоставима с таковой для катализатора 1% Ru-СПС. Кроме того, наблюдается снижение концентрации кислородсодержащих продуктов и олефинов по сравнению с монометаллической железосодержащей системой, что указывает на более высокую скорость процессов гидрирования. Основные продукты СФТ в при-

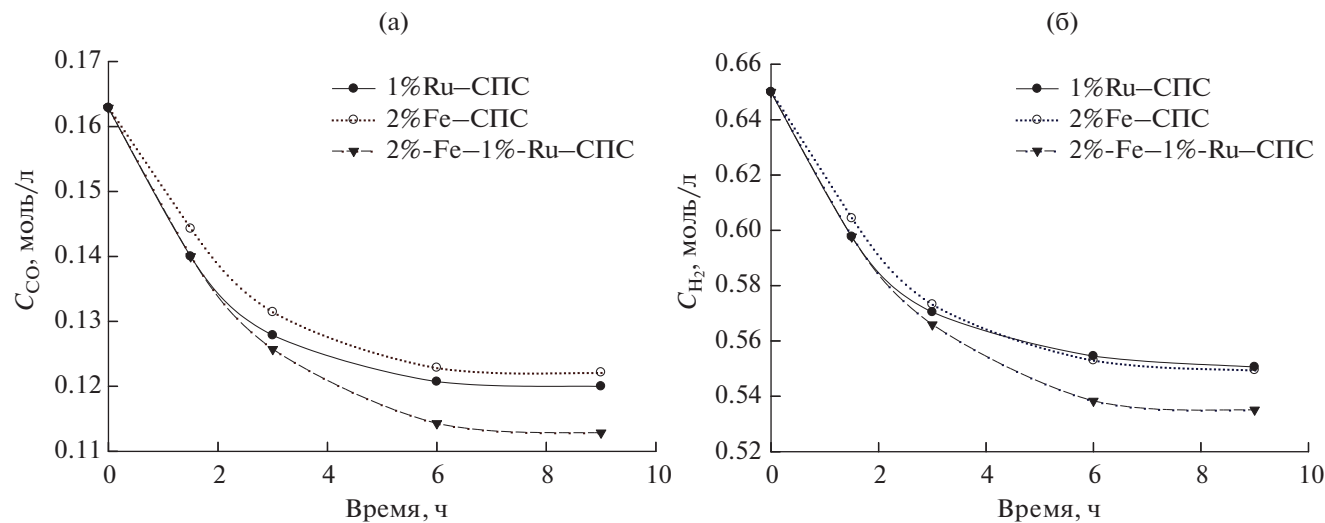


Рис. 5. Кинетические кривые расходования СО (а) и Н₂ (б) в синтезе Фишера–Тропша в присутствии катализаторов 1% Ru–СПС, 2% Fe–СПС и 2% Fe–1% Ru–СПС.

сутствии биметаллического катализатора — гексаны и октаны, получающиеся с селективностью 12.8 и 51.0 мол. % соответственно. Так как одной из главных проблем СФТ является образование линейных парафинов, необходимо отметить, что при использовании синтезированной в настоящей работе биметаллической каталитической системы в продуктах содержатся значительные количества изоалканов (17.2 мол. % от всех образовавшихся жидких углеводородов).

Для исследования превращений продуктов, происходящих в процессе синтеза Фишера–Тропша в периодическом режиме, были построены кривые образования продуктов в координатах $\lg n(\text{продукта})$ —число атомов С, учитывающие как ненасыщенные, так и кислородсодержащие соединения (рис. 6).

Анализ состава продуктов СФТ во времени показал, что железосодержащий катализатор (рис. 6а) имеет тенденцию к накоплению про-

дуктов С₂, представленных в основном кислородсодержащими соединениями, в первые 3 ч эксперимента. Также наблюдается рост концентрации метана с увеличением времени процесса. Содержание продуктов С₃–С₄ проходит через максимум на 6 ч эксперимента, после чего несколько снижается. Обнаружено, что образующиеся в течение первых 3 ч кислородсодержащие продукты (спирты, простые эфиры, карбонильные соединения) с числом атомов углерода 2–4 подвергаются дальнейшему гидрированию с повышением концентрации низкомолекулярных алканов. Для углеводородов С₅–С₁₁ отмечен рост концентрации при проведении процесса до 6 ч, после чего их содержанием практически не изменяется.

В случае 1% Ru–СПС (рис. 6б) доля алканов С₈–С₁₁ в продуктах с увеличением продолжительности процесса растет, а содержание метана и алканов С₆–С₇ меняется незначительно. Начиная с 1.5 ч эксперимента снижается концен-

Таблица 3. Активность катализаторов и селективность по группам продуктов в СФТ через 6 ч после начала эксперимента

Образец	R_0 , моль $\Gamma_{\text{кат}}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$	X_{CO} , мол. %	S , мол. %				
			С ₁ –С ₄	С ₅ –С ₁₁	изо-С ₅ –С ₁₁	оксигенаты С ₂ –С ₄	олефины С ₅ –С ₆
1% Ru–СПС	0.0085	25.9	0.2	98.2	4.3	0.1	1.5
2% Fe–СПС	0.0063	24.5	9.5	71.7	9.6	15.8	2.2
2% Fe–1% Ru–СПС	0.0090	29.8	1.0	98.5	17.2	0.2	0.3

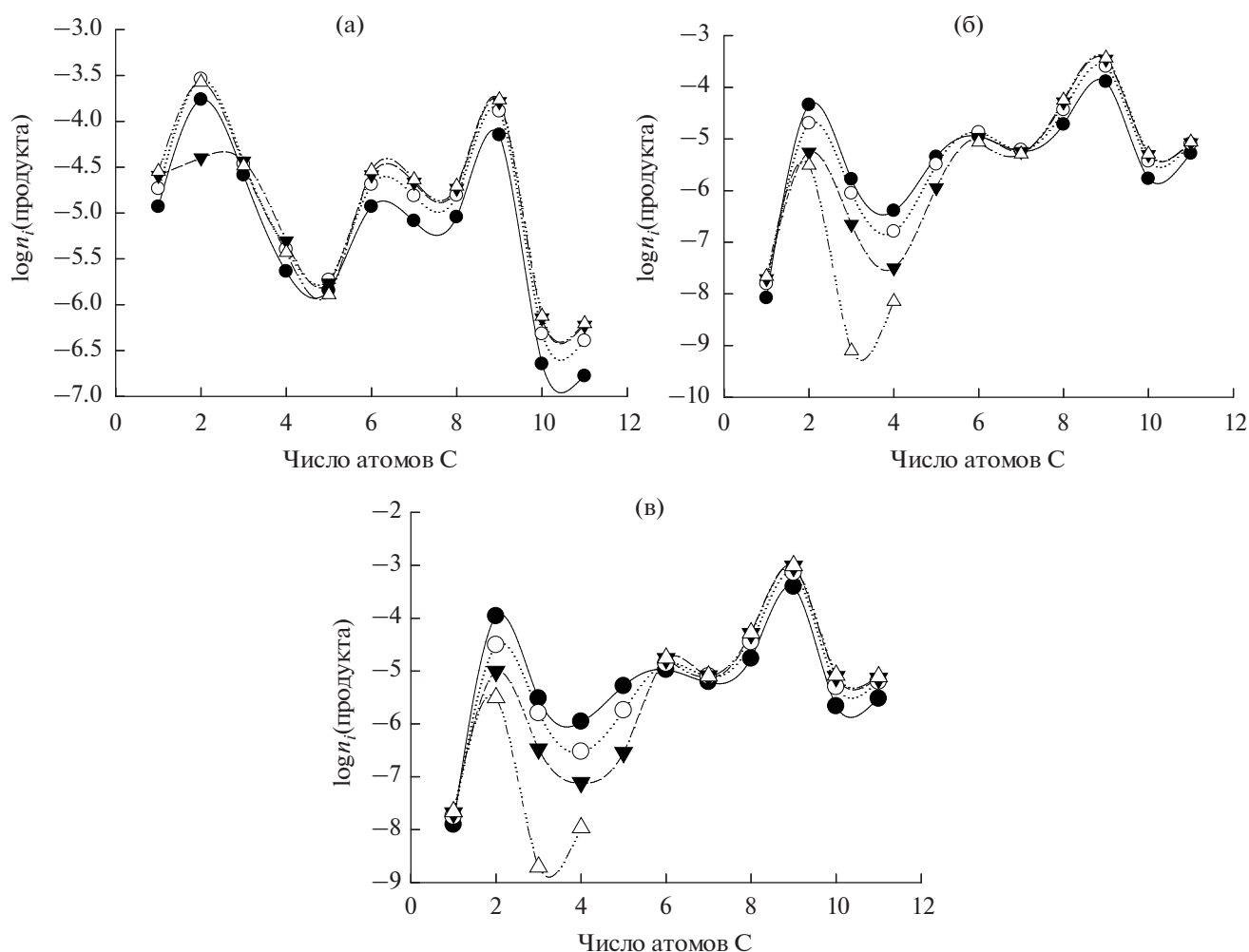


Рис. 6. Кривые образования продуктов жидкофазного синтеза Фишера–Тропша в присутствии 2% Fe–СПС (а), 1% Ru–СПС (б), 2% Fe–1% Ru–СПС (в) после 1.5 (•), 3 (○), 6 (▼) и 9 ч (Δ) с начала эксперимента.

трация продуктов с числом атомов углерода 2–5 при полном исчезновении углеводородов C_5 на 9 ч эксперимента. Это указывает на протекание вторичных реакций, основными из которых являются гидрирование олефинов и оксигенатов, а также на вовлечение этих соединений в процессы роста цепи.

Для 2% Fe–1% Ru–СПС (рис. 6в) характер распределения продуктов схож с тем, что получен для монометаллического рутенийсодержащего образца. Необходимо отметить, что на последних часах эксперимента наблюдается расходование кислородсодержащих продуктов C_2 , C_3 , C_4 и C_6 . Это преимущественно связано с их включением в процессы роста и разветвления цепи, поскольку в реакционной смеси увеличивается содержание изоалканов. Можно предположить, что в случае биметаллической системы

наибольшую роль в процессах роста цепи и образования углеводородов играет рутений.

На основании проведенных экспериментов, соотношения израсходованных количеств С и Н, изучения превращений продуктов СФТ, а также результатов физико-химического исследования катализаторов была предложена одна из наиболее вероятных схем процесса жидкофазного синтеза Фишера–Тропша (схема 1).

Согласно предложенной схеме, жидкофазный синтез Фишера–Тропша включает следующие основные стадии:

- адсорбцию реагентов на поверхности катализатора;
- активацию (образование активных частиц процесса);
- рост углеводородной цепи;
- обрыв цепи;

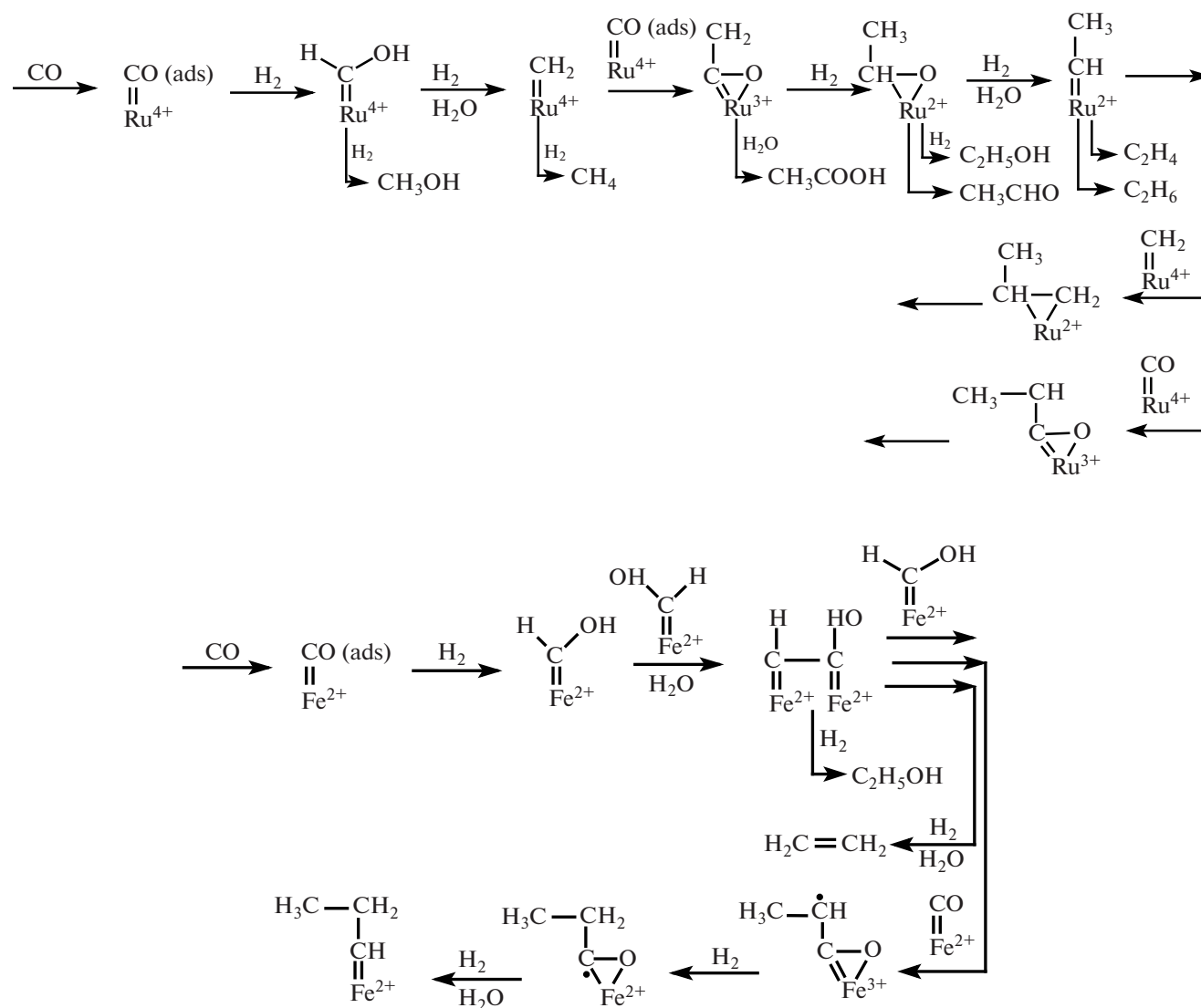


Схема 1. Схема жидкофазного синтеза Фишера–Тропша.

— десорбцию продуктов с поверхности катализатора и вторичную адсорбцию продуктов с последующими их превращениями.

Предположительно процесс зарождения углеводородной цепи начинается с одновременной хемосорбции CO и H₂ на поверхности катализатора. H₂ адсорбируется диссоциативно, а адсорбция CO носит ассоциативный характер, причем молекулярная форма ассоциата линейна. Полученные кинетические данные синтеза и соотношение израсходованных количеств C и H₂ позволяют утверждать, что в качестве лимитирующей стадии процесса выступает стадия адсорбции CO на активных центрах катализатора. Образование активных частиц происходит в результате взаимодействия адсор-

бированного CO с водородом с формированием реакционноспособного гидроксикарбена.

В зависимости от состава активного комплекса можно выделить два равновероятных механизма роста цепи:

— полимеризационно-конденсационный механизм, при котором рост цепи осуществляется за счет конденсации интермедиатов или взаимодействия двух гидроксикарбеновых единиц, находящихся на соседних активных центрах катализатора;

— диссоциативный механизм с внедрением CO в комплекс металл–карбен, который реализуется при неполном гидрировании активных частиц с генерацией реакционноспособных карбеновых фрагментов и дальнейшей их полиме-

ризацией за счет внедрения адсорбированной молекулы СО по связи металл–углерод.

Обрыв цепи происходит за счет процессов элиминирования или гидрирования. В случае полного гидрирования первичными продуктами синтеза углеводородов из СО и Н₂ являются парафины линейного строения. При неполном гидрировании кислородосодержащих фрагментов на поверхности катализатора могут образовываться спирты, альдегиды, кетоны и эфиры, относящиеся ко вторичным продуктам взаимодействия. Повышение температуры синтеза приводит к реакциям их циклизации и этерификации. При элиминировании продуктами взаимодействия являются олефины, которые участвуют во вторичных превращениях при гидрировании и могут повторно включаться в рост цепи после реадсорбции.

Стабильность — одна из основных характеристик, необходимых для создания эффективных катализаторов СФТ. Для синтезированного биметаллического катализатора ее изучали в ходе 5 последовательных циклов СФТ по указанной выше методике. Продолжительность процесса составляла 9 ч, после каждого цикла катализатор фильтровали, промывали гексаном при температуре $35 \pm 5^\circ\text{C}$ и сушили при $70 \pm 5^\circ\text{C}$ в течение 1 ч. В ходе экспериментов установлено, что биметаллический катализатор сохраняет свою активность и селективность в течение 5 последовательных циклов. Элементный анализ показывает отсутствие выщелачивания активной фазы. По данным РФЭС карбидов металла не обнаружено, что свидетельствует о низкой степени карбонизации поверхности.

Таким образом, биметаллическая система 2% Fe–1% Ru–СПС является эффективным катализатором синтеза Фишера–Тропша. Его применение приводит к увеличению как конверсии СО, так и селективности образования C₅–C₁₁ по сравнению с монометаллическими образцами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе были изучены структура, состав и каталитическая активность наночастиц Fe/Ru, нанесенных на СПС методом осаждения в субкритической воде. Было обнаружено, что добавление Ru к Fe-содержащему композиту приводит к уменьшению размера частиц в полученном образце. Частицы, содержащие Ru, предположительно являются центрами образования оксидов железа на поверхности полимера,

что приводит к высокой дисперсности и равномерному распределению металлсодержащей фазы. Допирование железосодержащей системы рутением способствует восстановлению обоих металлов, обеспечивает образование дополнительных центров для адсорбции молекул синтез-газа и, следовательно, повышает активность композита в СФТ. Биметаллический композит 2% Fe–1% Ru–СПС оказался в 1.5 раза активнее по сравнению с образцом 2% Fe–СПС. Селективность образования алканов C₅–C₁₁ составляет 98.5 мол. %, содержание изоалканов в продуктах — 17.2 мол. %. Биметаллический катализатор сохраняет свою активность в течение 5 последовательных циклов в СФТ в периодическом режиме без вымывания активной фазы при низкой карбонизации поверхности.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 23-23-00653).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *van Steen E., Claeys M.* // Chem. Eng. Technol. 2008. V. 31. P. 655.
2. *Tijmensen M.J.A., Faaij A.P.C., Hamelinck C.N., van Hardeveld M.R.M.* // Biomass Bioenergy. 2002. V. 23. P. 129.
3. *Соломоник И.Г., Грязнов К.О., Пушина Е.А., Приходько Д.Д., Мордкович В.З.* // Кинетика и катализ. 2022. Т. 63. № 3. С. 333. (*Solomonik I.G., Gryaznov K.O., Pushina E.A., Prikhodko D.D., Mordkovich V.Z.* // Kinet. Catal. 2022. V. 63. № 3. P. 279.)
4. *Яковенко Р.Е., Зубков И.Н., Нарочный Г.Б., Папета О.П., Денисов О.Д., Савостьянов А.П.* // Кинетика и катализ. 2020. Т. 61. № 2. С. 278. (*Yakovenko R.E., Zubkov I.N., Narochniy G.B., Papeta O.P., Denisov O.D., Savost'yanov A.P.* // Kinet. Catal. 2020. V. 61. 3. 2. P. 310.)
5. *Чернавский П.А., Панкина Г.В., Казанцев Р.В., Максимов С.В., Купреенко С.Ю., Харланов А.Н., Елисеев О.Л.* // Кинетика и катализ. 2022. Т. 63. № 3. С. 363. (*Chernavskii P.A., Pankina G.V., Maksimov S.V., Kupreenko S.Y., Kharlanov A.N., Kazantsev R.V., Eliseev O.L.* // Kinet. Catal. 2022. V. 63. № 3. P. 304.)
6. *Buthlezi A.S., Tucker C.L., Heeres H.J., Shoji M.L., van de Bovenkamp H.H., Niola P.* // Res. Chem. 2024. V. 9. Art. 101623.

7. Eran T.N., Guyot J., Boffito D.C., Patience G.S. // Chem. Eng. J. 2024. Vol. 500. Art. 156796.
8. Gavrilović Lj., Kazi S.S., Oliveira A., Encinas O.L.I., Blekkan E.A. // Catal. Today. 2024. V. 432. Art. 114614.
9. Gong J., Shen L., Liu Y., Qiao E., Liu L., Min F. // Fuel. 2024. V. 364. Art. 131125.
10. Schulz H. // Appl. Catal. A: Gen. 2020. V. 602. P. 117695.
11. Shi B., Liao Y., Callihan Z.J., Shoopman B.T., Luo M. // Appl. Catal. A: Gen. 2020. V. 602. P. 117607.
12. Iglesia E., Soled S.L., Fiato R.A., Via G.H. // J. Catal. 1993. V. 143. P. 345.
13. Raje A.P., O'Brien R.J., Davis B.H. // J. Catal. 1998. V. 180. № 1. P. 36.
14. Ngantsoue-Hoc W., Zhang Y.Q., O'Brien R.J., Luo M.S., Davis B.H. // Appl. Catal. A: Gen. 2002. V. 236. P. 77.
15. Bai L., Xiang H.W., Li Y.W., Han Y.Z., Zhong B. // Fuel. 2002. V. 81. P. 1577.
16. Ma G., Wang X., Xu Ya., Wang Q., Wang J., Lin J., Wang H., Dong Ch., Zhang Ch., Ding M. // ACS Appl. Energy Mater. 2018. V. 1. № 8. P. 4304.
17. Li S., Krishnamoorthy S., Li A., Meitzner G.D., Iglesia E. // J. Catal. 2002. V. 206. P. 202.
18. Liuzzi D., Perez-Alonso F.J., Rojas S. // Fuel. 2021. V. 293. P. 120435.
19. Fraser I., Rabiua A.M., van Steen E. // Energy Procedia. 2016. V. 100. P. 210.
20. Badoga S., Kamath G., Dalai A. // Appl. Catal. A: Gen. 2020. V. 607. P. 117861.
21. Alayata A., Echeverria E., McIlroy D.N., McDonald A.G. // Fuel Proc. Technol. 2018. V. 177. P. 89.
22. Liu X., Ma C., Zhao W., Zhang J., Chen J. // J. Fuel Chem. Technol. 2021. V. 49. № 10. P. 1504.
23. Markova M.E., Stepacheva A.A., Kosivtsov Y.Y., Sidorov A.I., Matveeva V.G., Sulman M.G. // Rus. J. Phys. Chem. B. 2021. V. 15. P. 1120.
24. Маркова М.Е., Гавриленко А.В., Степачёва А.А., Молчанов В.П., Матвеева В.Г., Сульман М.Г., Сульман Э.М. // Кинетика и катализ. 2019. Т. 60. № 5. С. 624. (Markova M.E., Gavrilenko A.V., Stepacheva A.A., Molchanov V.P., Matveeva V.G., Sulman M.G., Sulman E.M. // Kinet. Catal. 2019. V. 60. № 5. P. 618.)
25. Larichev Yu.V., Tuzikov F.V. // J. Appl. Cryst. 2013. V. 46. № 3. P. 752.
26. Wagner C.D., Riggs W.M., Davis L.E., Moulder J.F., Muilenberg G.E. Handbook of X-Ray photoelectron spectroscopy. A reference book of standard data for use in X-ray photoelectron spectroscopy. Perkin-Elmer Corp., Physical Electronics Division, Eden Prairie, Minnesota, USA, 1979. 261 p.
27. Li C., Che W., Liu S.-Y., Liao G. // Mater. Today Chem. 2023. V. 29. Art. 101392.
28. Bykov A.V., Demidenko G.N., Nikoshvili L.Zh., Sulman M.G., Kiwi-Minsker L. // Chem. Eng. Technol. 2021. V. 44. № 11. P. 1955.
29. Schipanskaya E.O., Stepacheva A.A., Markova M.E., Rud D.V., Nikoshvili L.Zh., Sidorov A.I., Matveeva V.G., Sulman M.G. // Catal. Chem. Eng. Technol. 2021. V. 44. № 11. P. 2109.
30. Stepacheva A.A., Sidorov A.I., Matveeva V.G., Sulman M.G., Sulman E.M. // Chem. Eng. Technol. 2019. V. 42. № 4. P. 780.
31. Matveeva V.G., Stepacheva A.A., Shimanskaya E.I., Markova M.E., Sidorov A.I., Bykov A.V., Sul'man M.G., Sul'man E.M. // Rus. J. Phys. Chem. B. 2019. V. 13. № 6. P. 1044.
32. Manaenkov O.V., Kislitsa O.V., Matveeva V.G., Kosivtsov Y.Y., Sulman M.G. // ChemChemTech. 2023. V. 66. № 8. P. 70.
33. Stepacheva A.A., Lugovoy Y.V., Manaenkov O.V., Sidorov A.I., Matveeva V.G., Sulman M.G., Sulman E.M. // Pure Appl. Chem. 2020. V. 92. № 6. P. 817.
34. Devadas A., Baranton S., Coutanceau C. // Front. Energy Res. 2020. V. 8. Art. 571704.
35. Liu H., Xia G., Zhang R., Jiang P., Chen J., Chen Q. // RSC Adv. 2017. V. 7. P. 3686.
36. Noberi C., Kaya C. // SN Appl. Sci. 2019. V. 1. P. 947.
37. Liang C., Liu H., Zhou J., Peng X., Zhang H. // J. Chem. 2015. Art. 791829.
38. Moradi Z., Ghorbani-Choghamarani A. // Sci. Rep. 2021. V. 11. P. 23967.
39. Wang Y., Peng Z., Jiang W. // J. Mater. Sci.: Mater. Electron. 2015. V. 26. P. 4880.
40. Khoshshang H., Ghaffarinejad A., Kazemi H., Jaba-rian S. // J. Water. Environ. Nanotechnol. 2018. V. 3. № 3. P. 191.
41. Grosvenor A.P., Kobe B.A., Biesinger M.C., McIntyre N.S. // Surf. Interface Anal. 2004. V. 36. P. 1564.
42. Lesiak B., Rangam N., Jiricek P., Gordeev I., Toth J., Kover L., Mohai M., Borowicz P. // Front. Chem. 2019. V. 7. P. 642.
43. Ge X., Liu H., Ding X., Liu Y. // Nanomaterials. 2022. V. 12. № 3. P. 539.
44. Srivatsa S.C., Kumar V.P., Viswanadham B., Amirineni S. // J. Nanosci. Nanotechnol. 2015. V.15. № 7. P. 5403.
45. Hadjiivanov K., Lavalley J.-C., Lamotte J., Mauge F., Saint-Just J., Che M. // J. Catal. 1998. V. 176. P. 415.
46. McQuire M.W., Rochester C.H. // J. Catal. 1993. V. 141. P. 355.
47. Mizushima T., Tohji K., Udagawa Y., Ueno A. // J. Am. Chem. Soc. 1990. V. 112. P. 7887.
48. Kharlanov A.N., Pankina G.V., Lunin V.V. // Rus. J. Phys. Chem. 2019. V. 93. № 12. P. 1780.

49. Johnston C., Jorgensen N., Rochester C.H. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1988. V. 84. № 1. P. 309.
50. Bukur D.B., Todic B., Elbashir N. // Catal. Today. 2016. V. 275. P. 66.
51. Hibbitts D.D., Loveless B.T., Neurock M., Iglesia E. // Angew. Chem. Int. Ed. 2013. V. 52. № 47. P. 12273.
52. Carballo J.M.G., Finocchio E., García-Rodríguez S., Ojeda M., Fierro J.L.G., Busca G. // Catal. Today. 2013. V. 214. P. 2.

Structure and Activity of Catalytic Systems Synthesized by Precipitation in Subcritical Water in the Fischer–Tropsch Liquid-Phase Synthesis

M. E. Markova^{1, 2, *}, A. A. Stepacheva¹, A. V. Bykov¹,
Yu. V. Larichev³, V. Yu. Doluda¹, O. P. Tkachenko⁴, M. G. Sulman¹

¹Tver State Technical University, A. Nikitin str., 22, Tver, 170026 Russia

²Tver State University, Zhelyabova str., 33, Tver, 170100 Russia

³Boriskov Institute of Catalysis SB RAS, Acad. Lavrentieva ave., 5, Novosibirsk, 630090 Russia

⁴N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry RAS, Leninsky prosp., 47, Moscow, 119991 Russia

*e-mail: mashulikmarkova@gmail.com

Modern developments in the field of creating fuels from alternative sources are aimed at producing liquid gasoline-type hydrocarbons with high yield. Fischer–Tropsch synthesis (FTS) is a well-known method for more than a hundred years that allows to obtain a wide range of hydrocarbons from carbon and hydrogen oxides. In this work, three metal-containing catalytic systems deposited on super-crosslinked polystyrene (HPS) have been synthesized (2% Fe–HPS, 1% Ru–HPS and 2% Fe–1% Ru–HPS) by precipitation in subcritical water, and their catalytic effect in the process of liquid-phase FTS was studied. The addition of Ru to the Fe-containing catalyst leads to an increase in the dispersion of active phase particles and, consequently, an increase in the activity of the catalytic system. The bimetallic catalyst 2% Fe–1% Ru–HPS showed a catalytic activity 1.5 times higher than that of the sample 2%Fe–HPS, selectivity with respect to alkanes C₅–C₁₁ was 98.5 mol. %. Based on data from kinetic experiments and physico-chemical studies of the bimetallic catalyst, a scheme for the liquid phase process was proposed. the Fischer–Tropsch synthesis.

Keywords: Fischer–Tropsch synthesis, super-crosslinked polystyrene, iron, ruthenium, precipitation in subcritical water

FUNDING

The work is financially supported by the Russian Science Foundation (project № 23-23-00653).