

СИНТЕЗ ФИШЕРА–ТРОПША В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ НЕМОДИФИЦИРОВАННЫХ ЖЕЛЕЗНЫХ РУД

© М. В. Куликова, М. В. Чудакова, А. Б. Куликов, А. Ю. Крылова

Институт нефтехимического синтеза им. А. В.Топчиева РАН,
119991, ГСП-1, г. Москва, Ленинский пр., д. 29
E-mail: m_kulikova@ips.ac.ru

Поступила в Редакцию 23 мая 2020 г.
После доработки 28 августа 2020 г.
Принята к публикации 4 сентября 2020 г.

Описано использование товарной железной руды магнетитового типа и руды типа железистых кварцитов в качестве катализаторов низкотемпературного синтеза Фишера–Тропша. По результатам химического анализа руды содержали в основном магнетит железа, углерод, а также бадделлит ($ZrO_2 + HfO_2$) и гатчеттолит ($Ta_2O_5 + Nb_2O_5 + U_3O_8$). Установлено, что образцы руд, содержащие наибольшее количество железа (48–59%) и наименьшее количество серы (0.1% и менее), проявили активность в синтезе Фишера–Тропша без дополнительного модифицирования, в товарном виде. Выход жидких продуктов составлял более $100 \text{ г} \cdot \text{м}^{-3}$ при конверсии CO около 60% при проведении синтеза на самых активных образцах рудных катализаторов. Активность руд в синтезе Фишера–Тропша может быть связана с наличием в данных природных минеральных образованиях оксидов, которые оказывают промотирующий эффект при использовании руд в качестве катализаторов.

Ключевые слова: синтез Фишера–Тропша; гетерогенный катализ; синтетические жидкие углеводороды; железосодержащие руды; магнетит

DOI: 10.31857/S0044461821010151

Традиционно синтетические углеводороды получают из таких сырьевых источников, как природный газ, уголь, горючие сланцы, торф и т. д., но из-за мировой экономической и экологической ситуации весьма актуальным становится разработка эффективного процесса переработки биомассы, в том числе различных биологических отходов,* с получением компонентов экологически чистых моторных топлив [1, 2]. Процесс переработки биомассы осуществляют

* Seifkar N., Lu Xiaoming, Malina R., Barrett S., Herzog H. Biomass to Liquid Fuels Pathways: Techno-Economic Environmental Evaluation. An MIT Energy Initiative Report. March 2015 MIT Energy Initiative, 77 Massachusetts Ave., Cambridge, MA 02139, USA. <https://sequestration.mit.edu/bibliography/BTL%20final%20compiled.pdf>

в две стадии, первая из которых — газификация твердого сырья с получением синтез-газа (смеси оксида углерода и водорода), вторая — конверсия синтез-газа в жидкие углеводороды, так называемую синтетическую нефть. Такая нефть выгодно отличается от природного аналога постоянством состава и отсутствием серо- и азотсодержащих соединений.

Основным методом получения углеводородов из синтез-газа является синтез Фишера–Тропша ($CO + H_2 = [CH_2] + H_2O$) [3, 4]. Реакция протекает в присутствии железных или кобальтовых катализаторов. В присутствии железных катализаторов образуются углеводородные смеси, обогащенные олефинами, кобальтовые катализаторы способствуют селективному образованию парафинов [5]. Следует

отметить также экономическую эффективность использования железных катализаторов, чья себестоимость заметно ниже цены кобальтовых контактов.

Железные катализаторы применяются в промышленности для реализации двух вариантов синтеза Фишера–Тропша (низко- и высокотемпературного). Высокотемпературный синтез проводят при $\sim 300^\circ\text{C}$ в псевдооживленном слое железного катализатора, который представляет собой промотированный оксид железа. Основные продукты синтеза — олефины бензиновой и дизельной фракций, которые используют как сырье для получения поверхностно-активных веществ, наполнителей и т. д.

Низкотемпературный синтез представляет собой первую стадию синтеза средних дистиллятов из синтез-газа. Его осуществляют при $200\text{--}250^\circ\text{C}$ в стационарном слое осажденных катализаторов, содержащих в качестве промоторов оксиды K, Al, Si и др. [6]. Метод приготовления катализаторов этого типа довольно сложный и затратный. Основными продуктами являются длинноцепочечные парафины (синтетические воски), которые подвергают гидроизомеризации с целью получения средних дистиллятов (дизельного топлива и реактивного керосина).

В низкотемпературном синтезе Фишера–Тропша железорудные катализаторы в промышленной практике не используются. Без специального промотирования на железных катализаторах высокотемпературного синтеза Фишера–Тропша не образуются такие продукты, как твердые парафины (воски). Введение в руду традиционных оксидных промоторов железных

катализаторов (оксидов кремния, алюминия, магния и др.), позволяющих увеличить длину цепи образующихся углеводородов, технически затруднено и экономически не оправдано.

На территории Российской Федерации находятся крупные месторождения природных минеральных образований — руд, в составе некоторых из них содержатся соединения, которые являются промоторами для железных катализаторов синтеза Фишера–Тропша (оксиды магния, алюминия, калия и др.), поэтому катализаторы на основе природных минеральных образований могут быть перспективными для использования в процессе получения углеводородов из синтез-газа.

Цель работы — изучение влияния состава катализаторов — немодифицированных товарных железных руд месторождений России — на протекание низкотемпературного синтеза Фишера–Тропша.

Экспериментальная часть

В качестве катализаторов синтеза Фишера–Тропша использованы железные руды, химический и минеральный состав которых приведен в табл. 1 и 2. Элементный состав основных компонентов руд был определен методом атомной эмиссионной спектроскопии с возбуждением спектров в индуктивно связанной плазме (ICP-AES) с использованием атомно-эмиссионного спектрометра с индуктивно связанной плазмой Optima-4300DV (Perkin Elmer). Содержание оксида кремния определяли фотометрическим методом.

Таблица 1

Элементный состав основных компонентов железных руд (мас%)

№ образца	Fe	Mn	Si	Al	Mg	Ca	K	Na	Ti	V	P	S
1	45.4	—	13.40	3.15	2.10	4.99	—	—	—	0.10	0.13	3.70
2	19.2	0.21	12.90	5.74	2.02	4.94	0.29	1.40	5.20	0.13	0.78	0.29
3	48.2	0.33	6.95	1.56	10.5	0.38	—	—	0.10	—	0.01	0.12
4	58.8	0.47	0.81	1.60	3.14	3.22	0.2	0.12	0.64	0.10	0.10	0.02

Таблица 2

Элементный состав примесных компонентов железных руд (мас%; $\text{г}\cdot\text{г}^{-1}$)

№ образца	Ni	Cu	Zn	Sr	Ba	As	Zr	Nb	Co	C
1	60	400	700			40			50	
2	230	100	800	240	230					
3			1000			120				
4			700	500			370	160		2900

Таблица 3
Минеральный состав руды

№ образца	Минералы				Модуль основности*
	рудные		нерудные		
	главные	второстепенные	главные	второстепенные	
1	Магнетит, пирит, пирротин, мартит	Гематит, марказит, мушкетовит	Пироксен, гранат, актинолит, скаполит, эпидот	Кальцит, хлорит, апатит, цеолит	0.34 (кислая)
2	Магнетит	Гематит, мартит, пирит	Диопсид, гранат, хлорит, кальцит, галит	Серпентин, эпидот, кварц, дактолит	0.28 (кислая)
3	Мартит, железная слюдка, гидрогематит, гетит	Гематит, магнетит, сидерит, оксиды железа	Кварц, хлорит, кальцит	Доломит, бемит, гиббсит, пирит	0.96 (самофлюсующаяся)
4	Магнетит	—	Апатит, форстерит, кальцит, флогопит	Доломит, диопсид, клиногумит, серпентинит, хлорит	2.0 (основная)

* Модуль (коэффициент) основности представляет собой массовое отношение суммы оксидов щелочных земель (кальция, магния) к сумме оксидов кислых компонентов (кремния, алюминия), т. е. основность — это способность вещества реагировать с кислотами.

Элементный состав примесей (содержание 10^{-5} – 10^{-6} % и менее) был определен методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS) с использованием масс-спектрометра с индуктивно-связанной плазмой Elan-6100 (Perkin Elmer). Содержание углерода определяли по выделению CO_2 , детектируемому хроматографически. Основным компонентом примеси в составе руд являлся цинк. Были идентифицированы другие компоненты, элементный состав и содержание которых в исследуемых образцах варьировались (табл. 2).

Железо в исследуемых рудах представлено в основном магнетитом (Fe_3O_4) и гематитом (Fe_2O_3) и их разновидностями (табл. 3).

Исходные руды предварительно восстанавливали водородом (1000 ч^{-1}) в течение 24 ч при 450°C и 30 атм.

Синтез Фишера–Тропша проводили в проточной каталитической установке с фиксированным слоем катализатора в условиях непрерывной работы. Условия синтеза: давление 30 атм, температура 240 – 300°C , синтез-газ $\text{CO}:\text{H}_2 = 1:1$ (мол.), объемная скорость подачи синтез-газа 1000 ч^{-1} . Подъем температуры осуществляли ступенчато (на 20°C каждые 12 ч). После каждой стадии изотермического режима при подъеме температуры осуществляли отбор проб газообразных и жидких продуктов на анализ.

Исходный синтез-газ и газообразные продукты синтеза анализировали методом газоадсорбционной хроматографии на хроматографе Кристаллюкс-4000. Детектор — катарометр, газ-носитель — гелий. При этом использовали две хроматографические колонки. Для разделения CO и N_2 применяли колонку, заполненную молекулярными ситами СаА ($3 \text{ м} \times 3 \text{ мм}$). Температурный режим — изотермический, 80°C . Для разделения CO_2 и углеводородов C_1 – C_4 применяли колонку, заполненную Hayer Sep R ($3 \text{ м} \times 3 \text{ мм}$). Температурный режим — программированный, 80 – 200°C , $8 \text{ град} \cdot \text{мин}^{-1}$.

Для оценки активности катализатора использовали следующие показатели: конверсия CO (процентное отношение массы прореагировавшего оксида углерода к массе CO , вошедшего в реакционную зону), выход (количество граммов продукта, полученного при пропускании через катализатор 1 нм^3 синтез-газа).

Обсуждение результатов

Образцы руд № 1 и 2 не проявили заметной активности в синтезе Фишера–Тропша: конверсия CO не превышала 20% в интервале температур 240 – 300°C . Образцы № 1 и 2 содержали в своем составе никель и медь, т. е. металлы, способные осуществлять превращение синтез-газа: никель является катализатором

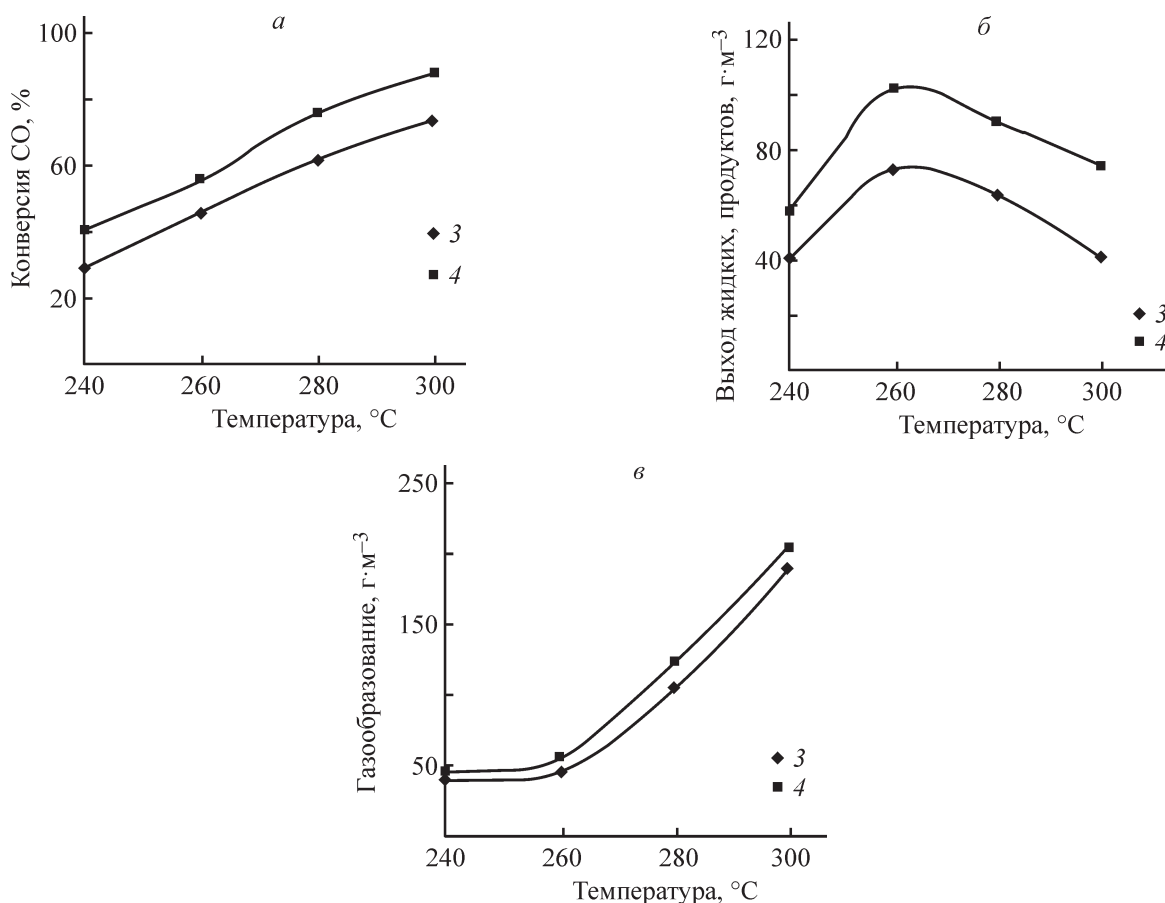


Рис. 1. Влияние температуры синтеза Фишера–Тропша на основные показатели синтеза в присутствии образцов № 3 и 4.

a — конверсия CO, *б* — выход жидких продуктов, *в* — выход газообразных продуктов.

метанирования CO [7, 8], а медь катализирует превращение синтез-газа в метанол.* Значительная часть каталитически активных металлов в катализаторах № 1 и 2 находится в виде трудновосстанавливаемых силикатов и алюминатов (таких как гранат, пероксен, актинолит, серпентин и др.), которые, по-видимому, не подвергаются восстановлению при температуре 450°C. Сера и фосфор, которые в значительном количестве содержатся в образцах № 1 и 2, дезактивируют катализаторы синтеза Фишера–Тропша. Наличие фосфора и серы в исследуемых железорудных контактах, безусловно, могло повлиять на снижение их активности.

В присутствии образцов № 3 и 4 при повышении температуры с 240 до 300°C наблюдали практически линейное увеличение конверсии CO (рис. 1, *a*). Образец № 4 был заметно активнее образца № 3,

конверсия CO на нем была выше на 10–15% во всем изученном интервале температур и при 300°C достигала почти 90%. Высокая активность образца № 4, по-видимому, объясняется большей концентрацией железа и меньшим количеством его трудновосстанавливаемых форм. Следует отметить, что образец № 4 представлял собой товарную руду (железный концентрат после обогащения), которая содержала в основном магнетит железа. Образец также содержал значительное количество магния — структурного промотора железных катализаторов синтеза Фишера–Тропша. В незначительном количестве (<1%) присутствовали промотирующие оксиды бадделеит ($ZrO_2 + HfO_2$), гатчеттолит ($Ta_2O_5 + Nb_2O_5 + U_3O_8$). Поскольку оксидные компоненты являются промоторами синтеза Фишера–Тропша, обнаружено их положительное влияние на активность катализаторов. Углерод, содержащийся в значительном количестве в образце № 4, может участвовать в формировании карбидов — активной фазы железных катализаторов синтеза Фишера–Тропша.

* Methanol in ULLMANN'S Encyclopedia of Industrial Chemistry // Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2012. P. 6. https://doi.org/10.1002/14356007.a16_465.pub3

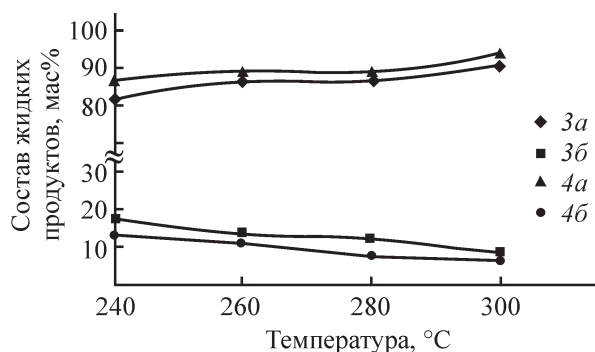


Рис. 2. Содержание жидких углеводородов (3а и 4а) и алифатических спиртов (3б и 4б) в жидких продуктах в процессе синтеза Фишера–Тропша на образцах № 3 и 4 соответственно.

Превращение синтез-газа на образцах № 3 и 4 приводило к образованию жидких (углеводородов C_{5+} и одноатомных алифатических спиртов $C_1–C_4$) и газообразных (углеводородов $C_1–C_4$ и CO_2) углеродсодержащих продуктов. Для обоих катализаторов общий выход жидких продуктов (углеводородов и спиртов) при повышении температуры достигал максимума при температуре 260°C (рис. 1, б). Во всем интервале температур более активный образец № 4 позволял получать заметно больше жидких продуктов ($102 \text{ г} \cdot \text{м}^{-3}$), чем менее активный катализатор № 3 ($64 \text{ г} \cdot \text{м}^{-3}$).

При температурах выше 260°C наблюдали заметное снижение выхода целевых продуктов синтеза на обоих катализаторах № 3 и 4 вследствие резкого усиления газообразования (рис. 1, в) в основном за счет образования диоксида углерода. Селективность в отношении метана при этом не превышала 6–7%. Увеличение выхода CO_2 явилось, по-видимому, следствием интенсификации реакции водяного газа, протекающей на оксиде железа [9]. Очевидно, что часть карбидного железа — истинного катализатора синтеза Фишера–Тропша — окисляется водой, образующейся при протекании этой реакции особенно эффективно при 260°C (температуре, оптимальной для синтеза жидких углеводородов). Вследствие изменения состава катализатора наблюдалось изменение его селективности.

Основными жидкими продуктами конверсии синтез-газа на обоих железорудных катализаторах являлись углеводороды, доля которых составляет 80–92% (рис. 2). Состав углеводородов незначительно зависит от температуры синтеза. В смеси углеводородов преобладает фракция $C_5–C_{10}$ (49–64%), содержание олефинов достигает 40%.

Железные катализаторы проявляют активность в синтезе одноатомных алифатических спиртов [10].

В синтезе Фишера–Тропша, катализаторами которого выступали образцы руд № 3 и 4, доля оксигенатов (спирты $C_1–C_5$) не превышает 20% и снижается почти вдвое при повышении температуры с 240 до 300°C. Основным компонентом спиртовой фазы во всем интервале температур синтеза является этанол.

Выводы

Показана принципиальная возможность использования товарных немодифицированных руд в качестве активных катализаторов низкотемпературного синтеза Фишера–Тропша. Руды должны быть подобраны таким образом, чтобы они содержали помимо железа элементы, которые в традиционных железных катализаторах выполняют роль промоторов (оксиды кремния, алюминия, магния и др.). Железный концентрат после обогащения — товарная руда, содержащая в своем составе в основном магнетит, катализирует образование жидких синтетических углеводородов с выходом более $100 \text{ г} \cdot \text{м}^{-3}$ при конверсии CO около 60%.

Благодарности

Исследования выполнялись с использованием оборудования ЦКП «Аналитический центр проблем глубокой переработки нефти и нефтехимии» ИНХС РАН.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания Института нефтехимического синтеза РАН.

Конфликт интересов

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

Иноформация о вкладе авторов

М. В. Куликова — анализ продуктов реакции, сведение материальных балансов опытов, объяснение полученных научных закономерностей; М. В. Чудакова — проведение экспериментальных работ по синтезу Фишера–Тропша; А. Б. Куликов — проведение химического и элементного анализа руд; А. Ю. Крылова — анализ источников литературы, постановка задачи исследований.

Информация об авторах

Куликова Майя Валерьевна, к.х.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2235-8989>

Чудакова Мария Владимировна, к.х.н.,
 ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9211-9970>
 Куликов Альберт Борисович, к.х.н.,
 ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1756-282X>
 Крылова Алла Юрьевна, д.х.н., проф.,
 ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8729-419X>

Список литературы

- [1] Chae H.-J., Jeong K.-E., Kim C.-U., Jeong S.-Y. Development status of BTL (biomass to liquid) technology // *J. Energy Eng.* 2007. V. 16. N 2. P. 83–92. <https://doi.org/10.1039/C1EE02238E>
- [2] Dahmen N., Dinjus E., Dhenrich E. Renewable energy: Sustainable concepts for the energy change. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2013. P. 61–65.
- [3] Mahmoudi H., Mahmoudi M., Doustdar O., Jahangiri H., Tsolakis A., Gu S., Wyszynsk M. L. A review of Fischer-Tropsch synthesis process, mechanism, surface chemistry and catalyst formulation // *Biofuels Eng.* 2017. V. 2. P. 11–31. <https://doi.org/10.1515/bfuel-2017-0002>
- [4] J. van de Loosdrecht, Botes F. G., Ferreira A., Gibson P., Moodley D. J., Saib A. M., Visagie J. L., Weststrate C. J., Niemantsverdriet (Hans) J. W. Fischer–Tropsch synthesis: Catalysts and chemistry // *Comprehensive Inorganic Chemistry II. From Elements to Applications. Reference Work.* Elsevier Ltd, 2013. V. 7. P. 525–557. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-097774-4.00729-4>
- [5] Крылова А. Ю. Катализаторы синтеза Фишера–Тропша — ядро стратегии получения синтетических жидких топлив // *Кинетика и катализ.* 2012. Т. 53. № 6. С. 790–795 [Krylova A. Yu. Fischer–Tropsch synthesis catalysts as the core of the strategy for obtaining synthetic liquid fuels // *Kinet. Catal.* 2012. V. 53. N 6. P. 742–746. <https://doi.org/10.1134/S0023158412060067>].
- [6] Dry M. E. The Fischer–Tropsch process: 1950–2000 // *Catal. Today.* 2002. V. 71. P. 227–241. [http://dx.doi.org/10.1016/S0920-5861\(01\)00453-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0920-5861(01)00453-9)
- [7] Minyukova T. P., Itenberg I. SH., Demeshkina M. P., Shterzer N. E., Yurieva T. M. Selective methanation of carbon monoxid to purify hydrogen for fuel elements // *J. Environ Dev.* 2005. P. 789–72. <https://doi.org/10.1134/S0023158410060170>
- [8] Sehested J., Dahl S., Jacobsen J., Rostup-Nielson J. R. Methanation of CO over nickel: Mechanism and kinetics at high H₂/CO ratios // *J. Phys. Chem.* 2005. V. 109. P. 2432–2438. <https://doi.org/10.1007/s11705-010-0528-3>
- [9] Крылова А. Ю., Лядов А. С., Куликова М. В., Хаджиев С. Н. Образование диоксида углерода в синтезе Фишера–Тропша на наноразмерных частицах железного катализатора // *Нефтехимия.* 2012. Т. 52. № 2. С. 92–96 [Krylova A. Yu., Lyadov A. S., Kulikova M. V., Khadzhiev S. N. Formation of carbon dioxide in the Fischer–Tropsch synthesis on nanosized iron catalyst particles // *Petrol. Chem.* 2012. V. 52. N 2. P. 74–78. <https://doi.org/10.1134/S0965544112010045>].
- [10] Gerber M. A., White J. F., Stevens D. J. Mixed alcohol synthesis catalyst screening / pacific northwest national laboratory Richland. WA: Pacific Northwest National Laboratory, USA, 2007. P. 1.3. https://www.pnnl.gov/main/publications/external/technical_reports/PNNL-16763.pdf