

Литература

1. Baerlocher C., McCusker L.B., Olson D.H. Atlas of Zeolite Framework Types. 6th ed. New York: Elsevier Inc., 2007. – 398 p.
2. Баррер Р. Гидротермальная химия цеолитов. – М.: «Мир», 1985. – 209 с.
3. Восмеригова Л.Н., Рябова Н.В., Восмериков А.В. Синтез, кислотные и каталитические свойства элементоалюмосиликатов в процессе ароматизации низших алканов // Нефтепереработка и нефтехимия. – Москва, 2008. – № 2. – С. 35 – 39.
4. Ионе К.Г., Вострикова А.А. Изоморфизм и каталитические свойства силикатов со структурой цеолитов // Успехи химии. – Москва, 1987. – № 3. – Т. 56. – С. 393 – 427.

**ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ЖЕЛЕЗНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В
СИНТЕЗЕ ФИШЕРА – ТРОПША**

Т. М. Гладченко

Научный руководитель, доцент А. И. Левашова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г.Томск, Россия

В настоящее время, одним из значимых вопросов для нефтеперерабатывающих организаций является - переработка и утилизация попутных газов. Наиболее перспективным методом переработки является - синтез газа в жидкие углеводороды по методу Фишера – Тропша [2].

Катализатор в процессе Фишера – Тропша играет ключевую роль в оформлении процесса. Выбор типа катализатора зависит, прежде всего, от потребностей рынка в конечных продуктах и исходного сырья. На сегодняшний день в качестве катализаторов используют такие активные металлы как кобальт (Co), железо (Fe), рутений (Ru) и никель (Ni). Co и Ru используются для синтеза высших углеводородов (C₅–C₆) при низких температурах и высоком давлении. Рутеневые катализаторы, не смотря на высокую каталитическую активность, не получили широкого применения, из-за дороговизны и не высоких минеральных запасов этого металла, по сравнению с кобальтом и железом. При высоком давлении, в никелевых катализаторах образуются карбонилы никеля, и при увеличении температуры увеличивается синтез метана [3]. Кобальтовые катализаторы, которые обладают высокой гидрирующей способностью, имеют больший выход среднестиллятной фракции по сравнению с железными, однако работать при низких соотношениях H₂:CO с высокой конверсией и низким выходом метана они не способны. С другой стороны, преимуществами железных катализаторов могут служить следующие факторы: низкий выход метана даже при высоких температурах, дешевизна. Кобальтовые катализаторы дороже примерно в 4,5 раза; способность работать при низком соотношении H₂:CO; высокая селективность в образовании углеводородов изостроения (до 5–10 %) [4].

Цель работы заключается в изучении физических и каталитических (методом электронного парамагнитного резонанса) свойств ультрадисперсных железных контактов на основе порошков, полученных при электрическом взрыве железных проволок в различных газовых средах.

Состав продуктов синтеза Фишера – Тропша зависят от способа приготовления, условий перевода в активное состояние катализаторов, и их свойств. В связи с тем, что каталитические реакции протекают на поверхности катализатора, применяемый катализатор должен иметь достаточно большую площадь поверхности, доступную для реагентов [5]. Исходя из этого, метод приготовления катализатора должен обеспечивать большую и доступную для реагентов площадь поверхности. Также катализатор должен обладать механической прочностью и устойчивостью, для того чтобы частицы в незначительной степени изменялись в ходе работы.

Железные катализаторы для процесса Фишера – Тропша получают различными методами: методом осаждения; нанесением (пропиткой) активного компонента на основу; методом плавления; спеканием. Проанализировав методы получения железных катализаторов выявлено, что основными недостатками данных методов являются такие характеристики как: большой расход реактивов, значительные объемы сточных вод (осаждение); ограниченная концентрация активного компонента и высокая температура разложения исходных компонентов (пропитка); малая величина удельной поверхности (плавление и спекание); не равномерное распределение активных центров по полученному катализатору (разложение солей).

Для устранения всех этих недостатков был разработан метод электрического взрыва. Катализаторы, полученные данным методом, имеют высокую поверхностную активность, стабильны, не требуют дополнительного восстановления (значит менее затратные в производстве), активные центры равномерно распределены по поверхности.

Учитывая все эти качества, в данной работе были исследованы ультрадисперсные железные катализаторы, полученные в Институте физики высоких технологий Томского политехнического университета [1,6]. В качестве газовой среды использовали: азот, оксид углерода и диоксид углерода.

Для анализа физико-химических свойств катализатора были проведены исследования гранулометрического состава, удельной поверхности, рентгенофазный анализ, сканирующая микроскопия и парамагнитный резонанс. Для исследования продуктов синтеза использовалась хроматография.

Гранулометрический состав образцов исследовали с помощью лазерного измерителя размера частиц «HORIBA LA-950S2» (Япония).

Определение распределения частиц по размерам методом лазерной дифракции основано на измерении углового распределения интенсивности рассеянного света при прохождении лазерного луча через

диспергированный образец. Исследуемый железный катализатор представляет собой ультрадисперсный порошок 80 % частиц которого имеют диаметр равный 80 и 105 нм.

Изучив рентгенограммы образцов, было выявлено, что большая часть вещества находится в рентгеноаморфном состоянии. В составе катализатора, полученного в газовой среде оксида углерода, обнаружено присутствие монооксида железа (вюстит). Вюстит образуется при распаде оксида углерода, благодаря образовавшемуся атомарному кислороду, который легко внедряется в решетку металла. Вюстит не наблюдается в образцах, полученных в азоте и диоксиде углерода. Все образцы содержат различные модификации железа, в большей степени α - Fe. Данная модификация является наиболее активной. Благодаря образованию оксида и карбида на стадии получения катализатора, исчезает необходимость в восстановлении, что существенно снижает себестоимость катализатора. Также данные соединения повышают селективность катализатора.

Одной из наиболее важных характеристик катализатора является удельная поверхность. Результаты исследования представлены в таблице 7.

Таблица 7

Результаты исследований методом БЭТ

Металл(среда)	Fe (N)	Fe (CO)	Fe (CO ₂)
$S_{уд}, м^2/г$	5,63	8,03	8,35
Общий объем пор, $см^3/г$	1,30	2,06	2,13
Средняя ширина пор, Е	114,48	90,18	126,40
Удельный объем монослоя, $см^3/г$	1,26	1,84	1,92

Из полученных результатов видно, что данный тип катализатора относится к макропористым (более 50 нм). Наибольшую удельную поверхность и пористость имеет катализатор, полученный в присутствии диоксида углерода. Данный катализатор также имеет больше активных центров на поверхности, на это указывает больший объем монослоя.

Наиболее подробный элементный состав нам показывает сканирующая микроскопия. Результаты опыта представлены в таблице 8.

Таблица 8

Элементный состав катализаторов (%масс.)

Катализатор	Элементы, %масс					
	Fe	O	C	Mg	Cr	Al
Fe(N ₂)	89,08	6,53	—	0,29	0,23	—
Fe(CO)	94,29	6,32	следы	0,53	—	—
Fe(CO ₂)	87,23	6,60	следы	0,40	0,13	0,68

По результатам электронной микроскопии выявлено, что частицы имеют сферическую форму. Катализаторы, полученные в газовых средах азота и оксида углерода, являются проводниками, а в присутствии диоксида углерода – полупроводниками.

Парамагнитный резонанс показал, что все катализаторы высокопарамагнитны. Каждый второй электрон является неспаренным, несбалансированным противоположным спином. Число неспаренных электронов ультрадисперсного железного катализатора полученного в среде оксида углерода составило $1,162 \cdot 10^{16}$.

Катализаторы, полученные методом электрического взрыва, имеют развитую удельную поверхность, сферическую форму частиц и обладают высокой активностью и селективностью.

Из проведенных анализов можно сделать вывод, что наиболее перспективным катализатором для получения жидких углеводородов методом Фишера – Тропша является образец, полученный в процессе электровзрыва в среде оксида углерода. Он обладает высокой активностью, так как имеет наибольшее количество неспаренных электронов ($1,162 \cdot 10^{16}$). Имея в своем составе оксид и карбид железа, обладает большей избирательностью при синтезе жидких углеводородов. А также не требует восстановления, что уменьшает его себестоимость.

Литература

1. Lysenko E.N., Surzhikov A.P., The oxidation kinetics study of ultrafine iron powders by thermogravimetric analysis – J Therm Anal Calorim. 2013 – 6 p.
2. Pour A.N., Housaindokht M.R. // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 2014. № 20. P. 591 – 596.
3. Pour A. N., Housaindokht M. R., Studies on product distribution of nanostructured iron catalyst in Fischer–Tropsch synthesis: Effect of catalyst particle size - Journal of Industrial and Engineering Chemistry 20, 2013 – 6 p.
4. Schulz H., Short history and present trends of Fischer-Tropsch synthesis - Applied Catalysis A: General 186, 1999 – P. 3-12
5. Subiranas A.M. Combining Fischer-Tropsch Synthesis (FTS) and Hydrocarbon Reactions in one Reactor - Universitätsverlag Karlsruhe, 2009–186 p.
6. Левашова А.И., Дубинин В.И., Юрьев Е.М. // Фундаментальные исследования. 2013. № 8. С. 645 – 649.