

За счет инерционности процесса разогрева в объеме катализатора создается зона высокотемпературного горения, где в автокаталитическом режиме реализуется процесс каталитического разложения паров.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Lomonosov V.A., Panasyugin A.S., Smorygo O.L. et al. Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts on cellular supports for VOC vapor neutralization// *Catalysis in Industry*, 2010, Vol. 2, No 4, pp. 387 – 392

2. Панасюгин А.С., Ломоносов В.А., Смoryго О.Л. Использование адсорбционно-каталитического метода для очистки вентвыбросов формовочных участков литейных цехов от паров фенола и формальдегида// *Литье и металлургия* 2014., № 2, с. 19-25.

3. Цыганов А.Р., Панасюгин А.С., Павловский Н.Д. и др./ Обезвреживание паров производных бензола адсорбционно-каталитическим методом// *Литье Украины*, 2019, № 6, с. 2-5.

4. Панасюгин А.С., Ломоносов В.А., Смoryго О.Л. Использование адсорбционно-каталитического метода для очистки выбросов в атмосферу, образующихся при использовании антипригарных покрытий, содержащих этиловый спирт // *Литье и металлургия* 2014, №4, с.44-46.

5. Панасюгин А.С., Цыганов А.Р., Григорьев С.В. и др./ Обезвреживание паров пропанола и изопропанола адсорбционно-каталитическим методом // *Литье Украины* 2017, №3, с.2-5.

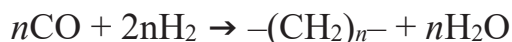
УДК 665.7

**Фейгин Е.С., Елисеев О.Л.**

(РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина)

#### **ВЛИЯНИЕ ЭФФЕКТА КАРБОНИЗАЦИИ НОСИТЕЛЯ НА СВОЙСТВА КАТАЛИЗАТОРА FE/MGAL<sub>2</sub>O<sub>4</sub> СИНТЕЗА УГЛЕВОДОРОДОВ ИЗ СО И Н<sub>2</sub>**

Каталитическое гидрирование монооксида углерода (синтез Фишера – Тропша) — перспективный метод получения экологически-чистых моторных топлив, масел и полупродуктов органического синтеза на базе нефтяного сырья — угля, природного и попутного газов, биомассы [1, 2]:



Железные катализаторы для этого процесса выгодно отличаются низкой стоимостью, широким температурным интервалом работы,

низкой селективностью метанообразования. Однако недостатком нанесенных на традиционные оксидные носители (глинозем, силикагель) катализаторов синтеза Фишера–Тропша является сильное взаимодействие металл-носитель, приводящее к формированию смешанных оксидных фаз, не восстанавливаемых в ходе активации катализатора и не активных в гидрировании СО. Активной фазой железных катализаторов являются, по современным представлениям, карбиды железа, которые образуются в процессе активации или в ходе самого синтеза, при взаимодействии оксидов железа с СО [3, 4].

В настоящей работе нами предложено карбонизировать поверхность носителя (Mg-Al шпинели) путем термического разложения предварительно нанесенной глюкозы. Полученный композит использован для нанесения активной фазы — железа и калия (промотор) путем совместной пропитки из водного раствора  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{KNO}_3$ . Такой метод приготовления катализатора, как мы показали, способствует формированию поверхностного карбида Хэгга и его большей дисперсности. В результате удельная активность резко возрастает, повышается селективность по целевым высшим углеводородам и доля олефинов в продуктах синтеза.

Содержание Fe в готовых катализаторах по данным атомно-абсорбционной спектроскопии составляло 12,5–13%, содержание калия 2%. Нанесение этих компонентов на чистую шпинель оказало незначительное влияние на текстурные свойства материала: удельная площадь поверхности по БЭТ и средний диаметр пор практически не изменились. Однако предварительная карбонизация носителя привела к резкому росту удельной поверхности, особенно для не содержащего калий образца. Характеристика катализатора представлена в таблице 1.

Магнитные свойства соединений железа (ферримагнетик магнетит  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , антиферромагнетик гематит  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , ферромагнетики Fe и  $\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$  с различными точками Кюри) позволяют различать и количественно характеризовать эти соединения в катализаторах.

**Таблица 1 – Характеристики полученных катализаторов по данным низкотемпературной адсорбции азота**

Образец	$S_{\text{уд}}, \text{ м}^2/\text{г}$	D, нм
$\text{MgAl}_2\text{O}_4$	14,8	32,3
$\text{FeK}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$	13,0	32,3
$\text{Fe}/\text{C}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$	59,5	31,6
$\text{FeK}/\text{C}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$	29,9	10,3

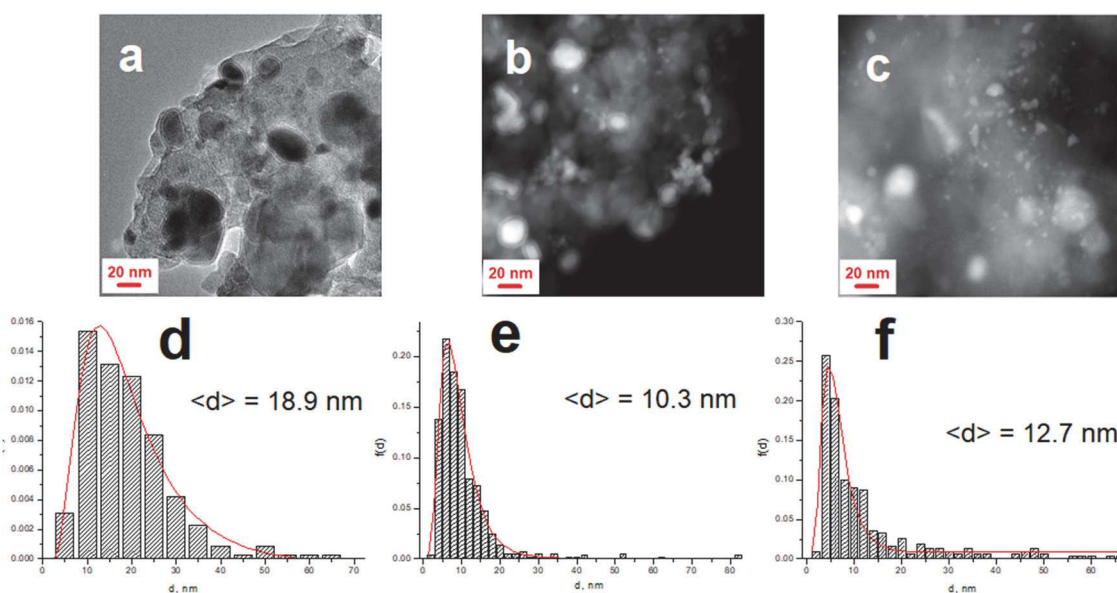
В прокаленном  $\text{FeK}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$  железо находится в виде гематита. Напротив, в  $\text{Fe}/\text{C}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$  обнаруживается магнетит, что говорит о частичном

восстановлении  $\text{Fe}^{+3} \rightarrow \text{Fe}^{+2}$  поверхностным углеродом в ходе прокаливания прекурсора. Активация образцов в синтез-газе  $\text{CO}:\text{H}_2 = 1:1$  при  $450^\circ\text{C}$  в течение 1 часа привела к образованию единственной карбидной фазы — карбида Хэгга  $\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$ . Его содержание в разных образцах было измерено, на основании чего была вычислена степень восстановления Fe в активированных катализаторах. Выяснилось, что карбидизация протекает практически полностью на предварительно карбонизированной поверхности, в отличие от образца сравнения FeK/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, не содержащего углерода. Результаты сравнения представлены в таблице 2.

**Таблица 2 – Содержание Fe в прокаленных катализаторах и степень его превращения в  $\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$  при активации в  $\text{CO}:\text{H}_2 = 1:1$  при  $450^\circ\text{C}$ .**

Образец	Содержание Fe, %	Конверсия Fe в $\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$ , %
FeK/MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	12,5	59
Fe/C/MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	12,5	100
FeK/C/MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	13,0	100

По данным просвечивающей электронной микроскопии отработанных катализаторов, карбонизация носителя приводит к повышению дисперсности активной фазы. Для FeK/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> характерно широкое распределение частиц карбида со средним размером 18,9 нм, а у карбонизированных Fe/C/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и FeK/C/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> средний размер частиц составляет 10,3 и 12,7 нм соответственно, при этом распределение более узкое, что представлено на рисунке 1.



**Рисунок 1 – Микрофотографии и гистограммы распределения частиц FeK/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (a, d), Fe/C/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (b, e), FeK/C/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (c, f)**

Каталитические испытания в течение 60 часов при температуре 210°C, давлении 2 МПа и соотношении CO:H<sub>2</sub> = 1:1 показали, что карбонизированный катализатор FeK/C/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> обладает почти вдвое более высокой активностью по сравнению с референсным образцом FeK/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. По-видимому, объяснением является большая дисперсность активной фазы в карбонизированном катализаторе. Также у него выше селективность по целевым углеводородам C<sub>5+</sub> и выше содержание олефинов в продуктах. Результаты испытаний в таблице 3.

**Таблица 3 – Показатели каталитической активности**

Катализатор	FeK/MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Fe/C/MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	FeK/C/MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
Конверсия CO, %	44	97	83
Удельная активность, ммоль/сольFe <sup>-1</sup> с <sup>-1</sup>	5,6	12,4	10,1
Селективность по углеводородам, %			
CH <sub>4</sub>	5,2	13,7	3,1
C <sub>2</sub> –C <sub>4</sub>	12,6	17,0	10,8
C <sub>5+</sub>	82,2	69,3	86,1
Олефины, %			
в C <sub>2</sub> –C <sub>4</sub>	79,3	20,8	89,0
в C <sub>5+</sub>	43,7	5,5	53,2

Сравнение каталитических свойств Fe/C/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и FeK/C/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> показывает, что промотирующее влияние калия выражается в резком снижении метанирования, росте выхода высших углеводородов и содержания в них олефинов. Однако, активность подщелоченного катализатора немного ниже.

Таким образом, промотированный калием Fe-катализатор на носителе — карбонизированной Mg-Al шпинели — демонстрирует высокие показатели в синтезе углеводородов из CO и H<sub>2</sub>.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. O.L. Eliseev, A.P. Savost'yanov, S.I. Sulima, A.L. Lapidus, Mendeleev Communication, – 2018. P. 28, 345–351.
2. A.Y. Khodakov, W. Chu, P. Fongarl, Chemical Reviews, – 2007, P. 107, 1692–1744.
3. H.M.T. Galvis, A.C. Koeken, J.H. Bitter, T. Davidian, M. Ruitenbeek, A.I. Dugulan, K.P. de Jong, J. Catalizator, – 2013, P. 303, 22–30.
4. P.P. Paalanen, S.H. van Vreeswijk, Bert M. Weckhuysen ACS Catalizator, – 2020, P. 10, 9837–9855.