

УДК 66.095.92

## ВЛИЯНИЕ ПАРЦИАЛЬНОГО ДАВЛЕНИЯ СО И Н<sub>2</sub> НА ПОКАЗАТЕЛИ СИНТЕЗА ФИШЕРА–ТРОПША В СЛАРРИ-РЕАКТОРЕ В ПРИСУТСТВИИ НАНОДИСПЕРСНОГО ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩЕГО КАТАЛИЗАТОРА

© 2025 г. Я. В. Морозова\*, С. А. Сви́дерский, А. В. Борисов, И. С. Левин, М. В. Куликова

*Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева РАН, Москва, 119991 Россия  
E-mail: MorozovaYV@ips.ac.ru*

Поступила в редакцию 12.09.2025

После доработки 16.10.2025

Принята к публикации 27.10.2025

В работе впервые систематически изучено влияние парциального давления СО и Н<sub>2</sub> на показатели синтеза Фишера–Тропша в сларри-реакторе колонного типа в присутствии железосодержащей дисперсии. Показано, что, как снижение парциального давления СО, так и повышение парциального давления Н<sub>2</sub> приводит к росту конверсии СО во всем исследованном температурном интервале. Установлено, что при мольных соотношениях СО : Н<sub>2</sub> = (1 : 1.5)–(1 : 2), давлении 1.9–2.2 МПа и температурах 240–300°С с большей селективностью образуются метан и углеводороды С<sub>2</sub>–С<sub>4</sub>, а при соотношении 1 : 1, давлении 1.5–2.0 МПа и температурах 280–300°С — углеводороды С<sub>5+</sub>. Мольные соотношения (1 : 1)–(1 : 2), давление 1.5–2.2 МПа и температуры 240–260°С предпочтительны для получения оксигенатов с максимальной селективностью. Результаты исследования фазового состава отработанных катализаторов методом рентгенофазового анализа согласуются с зависимостями, выявленными в ходе каталитических испытаний.

**Ключевые слова:** железосодержащая дисперсия; нанодисперсный катализатор; синтез Фишера–Тропша; сларри-реактор

DOI: 10.56304/S2414215825020042; EDN: ODAGSP

Известно, что из СО и Н<sub>2</sub> могут быть получены смеси широкого фракционного состава (от С<sub>1</sub> до С<sub>100</sub> и выше), содержащие, в основном, алифатические углеводороды [1–2]. Следует отметить, что при этом метан образуется по двум самостоятельным реакциям:

1) как первый член ряда углеводородов, формирующихся в полимеризационном процессе;

2) как продукт непосредственного гидрирования СО на металлических центрах катализатора (т.е. по реакции  $\text{CO} + 3\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ).

В продуктах синтеза Фишера–Тропша (СФТ) всегда присутствуют вода и СО<sub>2</sub>. Образование последнего является следствием протекания побочных реакций: реакции Белла–Будуара и реакции водяного газа. Кроме того, в присутствии железных катализаторов образуются кислородсодержащие соединения [3–5].

Для проведения СФТ используют реакторы различных типов: со стационарным слоем, с псевдооживленным слоем, а также трехфазные сларри-реакторы [6, 7].

Важнейшее преимущество сларри-реакторов — отличные характеристики массо-теплопередачи [8–13]. Промышленный реактор СФТ такого типа представляет собой колонну со свободным барботажем газа [11–13].

Наряду с типом используемого реактора при проведении СФТ критически важное значение имеют применяемые катализаторы, исследования по разработке которых проводятся постоянно. В настоящее время созданы новые типы катализаторов, в частности, железные катализаторы на основе ультрадисперсных порошков (УДП) с использованием плазмохимической технологии.

В последние десятилетия большой интерес исследователей вызывают наноразмерные катализаторы на основе оксидов железа и кобальта (прекурсор катализатора, нуждающихся в активации) либо наночастицы самих этих металлов [8, 14–15].

Известно, что изменение технологических (режимных) параметров оказывает существенное влияние на процесс СФТ [16]. Повышение температуры

синтеза вместе с увеличением степени превращения СО приводит к росту селективности по газообразным продуктам и снижению данного показателя по углеводородам С<sub>5+</sub>. Вероятно, это связано с внутренней кинетической природой роста цепи, где скорости роста и обрыва цепей определяются константами скоростей, являющимися экспоненциальной функцией от температуры (аррениусовская зависимость). При повышении температуры скорость обрыва цепи увеличивается быстрее, чем скорость ее роста, что может быть вызвано несколько более высокой энергией активации при обрыве цепи. Еще один нежелательный кинетический эффект при повышении температуры — увеличение скорости реакции водяного газа, о чем свидетельствует рост выхода диоксида углерода и селективности по нему [16].

Одним из важных параметров процесса является также объемная скорость подачи синтез-газа, при увеличении которой снижается общая конверсия СО [17].

Повышение рабочего давления улучшает отвод тепла; в связи с этим давление является не менее важным параметром высокоэкзотермичного процесса СФТ [18]. Так, в работах [19–20] было изучено влияние изменения условий эксплуатации на распределение продуктов в процессе СФТ. Было установлено, что при увеличении общего давления (давления в реакторе) конверсия СО (независимо от условий его активации — СО, Н<sub>2</sub> или синтез-газ) увеличивается во всех типах реакторов с катализатором на основе железа.

Таким образом, рабочее давление процесса является ключевым параметром СФТ, определяющим степень превращения синтез-газа, селективность процесса, групповой и фракционный состав получаемых продуктов. В связи с тем, что наноразмерные каталитические дисперсии являются новым, малоизученным классом катализаторов СФТ, целесообразным становится проведение систематического изучения влияния парциального давления компонентов и состава реакционной смеси на их каталитическое поведение.

Цель настоящей работы — изучение влияния величины парциального давления СО и Н<sub>2</sub> на показатели СФТ в сларри-реакторе колонного типа в присутствии нанодисперсного железосодержащего катализатора для определения оптимальных условий достижения максимальной селективности по целевым продуктам.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

*Приготовление катализаторов.* Железосодержащую наноразмерную каталитическую дисперсию

получали капельным термолизом водного раствора Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O *in situ* (15 мин в токе аргона при 285°C с последующим охлаждением 30 мин в токе аргона) из расчета 1 г активного металла на 100 мл дисперсионной среды. В качестве последней использовали расплавленный нефтяной парафин П-2 (производства ПАО «Славнефть-ЯНОС», Россия, ГОСТ 23683-89), представляющий собой смесь высокомолекулярных углеводородов С<sub>19</sub>–С<sub>32</sub> преимущественно алифатического строения. Образцы сформированных дисперсий объемом 100 мл содержали в своем составе 1 мас.% Fe (от дисперсной фазы).

*Физико-химические исследования катализаторов.* Размер частиц наноразмерных дисперсий определяли методом динамического светорассеяния на приборе Malvern Zetasizer Nano ZS (Великобритания). Пробоподготовку осуществляли растворением 0.01 г образца суспензии в 10 мл *n*-гексана с добавлением 5 мас.% ПАВ (диоктилсульфосукцината натрия).

Фазовый состав предварительно сконцентрированных наноразмерных дисперсий исследовали методом рентгеновской дифракции (РФА) на дифрактометре Rigaku Rotaflex D/Max-RC (Япония) с вращающимся медным анодом и вторичным графитовым монохроматором (длина волны CuK<sub>α</sub>-излучения 0.1542 нм) в геометрии Брэгга–Брентано в режиме непрерывного θ–2θ сканирования в угловом диапазоне 2θ = 10°–90°; скорость сканирования 2°/мин, шаг сканирования – 0.04°. Обработку экспериментальных дифрактограмм вели в программе MDI Jade 6.5, фазовый состав был идентифицирован с использованием базы дифракционных данных ICDD PDF-2.

*Каталитические испытания.* Оценку каталитической активности Fe-содержащей наноразмерной дисперсии в реакции СФТ проводили в трехфазном реакторе колонного типа.

Барботажный колонный реактор имел высоту внутреннего пространства 300 мм, диаметр 30 мм. Реактор равномерно обогревали по высоте электропечью; в него были введены две термопары: задающая — размещалась на фиксированном расстоянии от дна колонны; контролирующая — могла перемещаться по высоте кармана. Газовый диспергатор представлял собой пластину с одиночным отверстием по центру диаметром 2 мм.

Предварительно дисперсию активировали под давлением СО (2 МПа) в течение 12 ч при температуре 360°C.

Синтез углеводородов осуществляли в токе синтез-газа с объемной скоростью его подачи 100 ч<sup>-1</sup> при содержании СО в реакционной смеси 31, 38 .4

и 48 об.% под давлением 1.5–2.2 МПа в интервале температур 240–300°C с подъемом температуры на 20°C каждые 12 ч. Объемную скорость подачи синтез-газа (О. С.) рассчитывали как отношение объема синтез-газа, пропущенного через объем дисперсионной среды в единицу времени по формуле:

$$\text{О.С.}_{\text{синтез-газа}} = \frac{V_{\text{(синтез газа при н.у.)вх в час}}}{V_{\text{дисперсионной среды}}} \quad (1)$$

Отбор проб газа на анализ осуществляли для каждого температурного режима через 8–12 ч после подъема температуры.

*Анализ реагентов и продуктов реакции.* Исходный синтез-газ и газообразные продукты синтеза анализировали методом газо-адсорбционной хроматографии на хроматографе Кристаллюкс-4000 (Россия). Детектор — катарометр, газ-носитель — гелий. Использовали две хроматографические колонки: для разделения CO и N<sub>2</sub> применяли колонку, заполненную молекулярными ситами СаА (3 м × 3 мм), при изотермическом режиме 80°C; для разделения CO<sub>2</sub> и углеводородов C<sub>1</sub>–C<sub>4</sub> — колонку, заполненную адсорбентом (США) Haye Sep R (3 м × 3 мм.); температурно-программированный режим 80–200°C, 8°C/мин.

Углеводороды C<sub>5+</sub> анализировали методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ) на хроматографе Кристаллюкс-4000 М, оснащенный пламенно-ионизационным детектором. Использовали капиллярную колонку 50 м × 0.32 мм, заполненную фазой OV-351. Температурно-программированный режим: 50°C (2 мин); 50–260°C, 6°C/мин; 260–270°C, 5°C/мин; 270°C (10 мин). По результатам ГЖХ-исследования определяли относительное массовое содержание компонентов (*n*-парафины, *изо*-парафины, олефины) и фракционный состав (C<sub>5</sub>–C<sub>10</sub>, C<sub>11</sub>–C<sub>18</sub>, C<sub>19+</sub>).

Оксигенаты в водной фазе также анализировали методом ГЖХ на хроматографе Кристаллюкс-4000 М, снабженном пламенно-ионизационным детектором. Использовали капиллярную колонку 50 м × 0.32 мм, заполненную НР-FFAP (нитротерифталевый модифицированный полиэтиленгликоль). Термопрограммированный режим: 70°C (8 мин); 70–110°C, 10°C/мин; 110–220°C, 15°C/мин; 220°C (10 мин). В качестве внутреннего стандарта применяли изобутиловый спирт.

*Обработка результатов.* Оценка активности наноразмерной дисперсии проводили по следующим показателям:

**конверсия CO**, K<sub>CO</sub> (%) — процентное отношение массы прореагировавшего CO к массе CO, входящего в реакцию в зону:

$$K_{\text{CO}} = \frac{m(\text{CO})_{\text{вх}} - m(\text{CO})_{\text{вых}}}{m(\text{CO})_{\text{вх}}} \cdot 100\%; \quad (2)$$

**селективность по продуктам**, S<sub>пр i</sub> (мас.%) — процентное отношение углерода, пошедшего на образование продукта, к общему количеству прореагировавшего углерода:

$$S_{\text{пр } i} = \frac{m(\text{C})_{\text{пр } i}}{m(\text{C в CO})_{\text{вх}} - m(\text{C в CO})_{\text{вых}}} \cdot 100\%. \quad (3)$$

Оценку погрешности экспериментальных данных получали путем оценки погрешности в каждом члене расчета по правилам расчета косвенных погрешностей.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

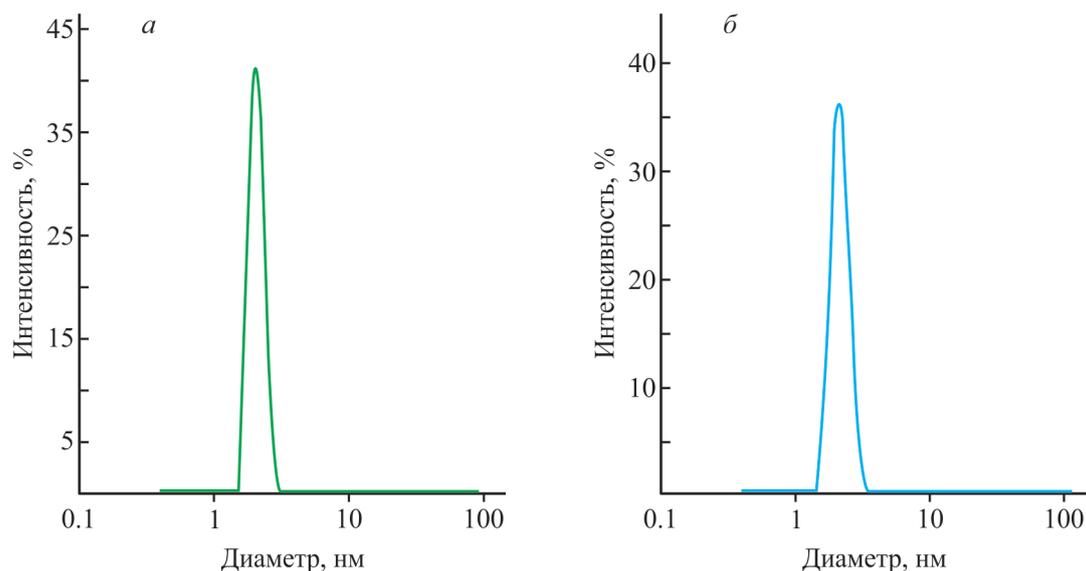
Синтезированный катализатор представлял собой дисперсию, в которой наноразмерные активные частицы железа взвешены в дисперсионной углеводородной среде сларри-реактора. Полученная каталитическая дисперсия с содержанием железа 1 мас.% была проанализирована методом динамического светорассеяния.

Показано, что размер частиц железа составлял 1.7–3.1 нм с максимумом распределения 2.0 нм: 41% от количества всех частиц (рис. 1, а).

Таким образом, исследуемый катализатор характеризовался мономодальным распределением с максимумом в области 2 нм, подтверждающем, что он представляет собой наноразмерную дисперсию. После проведенных испытаний частицы катализатора не претерпели каких-либо изменений, что отчетливо видно на рис. 1, б.

*Влияние парциального давления CO на конверсию и селективность.* Результаты испытаний по влиянию парциального давления CO на показатели процесса трехфазного СФТ в сларри-реакторе колонного типа приведены в табл. 1. Процесс проводили при различных парциальных давлениях CO (P<sub>CO</sub>): 0.96, 0.64, 0.48 МПа. Общее давление в системе (P<sub>общ</sub>) в течение экспериментов менялось и составляло 2.0, 1.7, 1.5 МПа, а содержание CO в смеси было 48.0, 38.4, 31.0 об.% (табл. 1).

Снижение парциального давления CO приводило к росту конверсии CO во всем исследованном интервале температур за счет интенсификации процессов гидрирования (табл. 1). Селективность по целевым продуктам C<sub>5+</sub> понижалась при снижении парциального давления CO во всем температурном интервале 240–300°C, а селективность по газообразным углеводородам C<sub>1</sub>–C<sub>4</sub> и диоксиду углерода при этом возрастала (табл. 1).



**Рис. 1.** Распределение частиц дисперсной фазы по размерам: *а* — свежеприготовленный катализатор, *б* — отработанный катализатор.

По-видимому, снижение парциального давления СО и повышение давления Н<sub>2</sub> приводит к снижению карбонизации поверхности катализатора, что благоприятно для образования газообразных углеводородов и отрицательно сказывается на протекании полимеризационных процессов. Следует отметить, что при парциальном давлении СО = 0.96 МПа селективность по углеводородам С<sub>5+</sub> была наибольшей и линейно снижалась во всем исследованном температурном диапазоне.

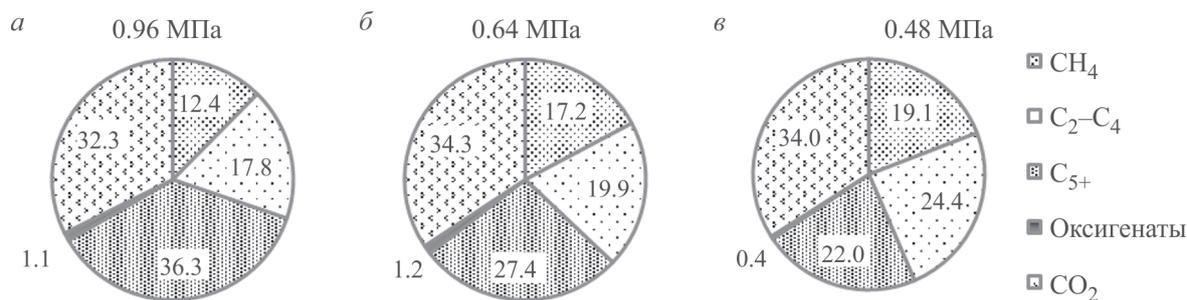
На рис. 2 представлена зависимость состава продуктов реакции от парциального давления СО при

$T = 300^{\circ}\text{C}$  в присутствии наноразмерной дисперсии при проведении СФТ в сларри-реакторе колонного типа.

При снижении парциального давления СО селективность по углеводородам С<sub>5+</sub> и оксигенатам уменьшалась, а селективность по газообразным углеводородам и диоксиду углерода возрастала (рис. 2). Наибольшая селективность по углеводородам С<sub>5+</sub> была получена при  $P_{\text{CO}} = 0.96$  МПа, а наибольшая селективность по метану при  $P_{\text{CO}} = 0.48$  МПа.

**Таблица 1.** Результаты испытаний каталитической дисперсии в СФТ в сларри-реакторе колонного типа. Парциальное давление Н<sub>2</sub> = 0.96 МПа, объемная скорость подачи смеси 100 ч<sup>-1</sup>

$P_{\text{CO}}/P_{\text{общ}}$ МПа	[СО] об.%	$T$ , °С	$K_{\text{CO}}$ , %	Селективность, мас.%				
				СН <sub>4</sub>	С <sub>2</sub> -С <sub>4</sub>	С <sub>5+</sub>	СО <sub>2</sub>	оксигенаты
0.96/2.0	48.0	240	14.8	3.2	12.2	72.6	7.2	4.8
		260	18.8	5.6	13.8	63.3	13.2	4.1
		280	31.7	8.7	14.9	50.1	23.9	2.5
		300	46.2	12.4	17.8	36.3	32.3	1.1
0.64/1.7	38.4	240	19.2	9.5	17.2	57.0	12.9	3.3
		260	27.9	11.1	18.5	45.0	21.7	3.7
		280	45.4	15.3	19.7	31.1	32.0	1.8
		300	48.1	17.2	19.9	27.4	34.3	1.2
0.48/1.5	31.0	240	20.1	11.1	22.2	55.5	8.7	2.5
		260	30.2	11.4	22.4	51.3	10.1	4.9
		280	45.3	15.0	22.5	34.4	26.4	1.7
		300	55.9	19.1	24.4	22.0	34.0	0.4



**Рис. 2.** Зависимость селективности продуктов реакции от парциального давления CO при  $T = 300^\circ\text{C}$  в присутствии наноразмерной дисперсии при проведении СФТ в сларри-реакторе колонного типа: *a* — 0.96 МПа CO; *б* — 0.64 МПа CO; *в* — 0.48 МПа CO.

Изменение парциального давления CO существенно влияло на фракционный и групповой состав продуктов СФТ (табл. 2).

При снижении парциального давления CO от 0.96 МПа до 0.48 МПа доля непредельных углеводородов в продукте уменьшалась в 2.5 раза за счет их гидрирования при избыточном содержании  $\text{H}_2$  в реакционной смеси, о чем свидетельствует повышение доли нормальных алканов и снижение соотношения олефин/алкан (табл. 2).

Изменение парциального давления CO повлияло и на фракционный состав образующихся углеводородов  $\text{C}_{5+}$ . Снижение парциального давления CO приводило к увеличению доли фракций  $\text{C}_5\text{--C}_{10}$  и  $\text{C}_{11\text{--}18}$  и снижению содержания высокомолекулярных углеводородов  $\text{C}_{19+}$ .

Таким образом, при исследовании влияния парциального давления CO на показатели процесса СФТ в сларри-реакторе колонного типа на наноразмерном Fe-содержащем катализаторе было установлено, что:

- с понижением данного параметра при температурах  $240\text{--}300^\circ\text{C}$  конверсия CO возрастала за счет более эффективного протекания реакций гидрирования;
- снижение парциального давления CO способствовало интенсивному протеканию реакций гидрирования и отрицательно сказывалось на протекании полимеризационных процессов;

— наибольшая селективность по углеводородам  $\text{C}_{5+}$  была получена при  $P_{\text{CO}} = 0.96$  МПа, а наибольшая селективность по метану при парциальном давлении  $P_{\text{CO}} = 0.48$  МПа;

— во всем изученном диапазоне парциальных давлений CO на железосодержащем наноразмерном катализаторе образовывались насыщенные углеводороды (более 88 мас. %);

— снижение парциального давления CO приводило к росту доли нормальных алканов и к уменьшению доли непредельных углеводородов.

*Влияние парциального давления водорода на конверсию CO и селективность.* Результаты испытаний по воздействию парциального давления  $\text{H}_2$  на показатели процесса трехфазного СФТ в сларри-реакторе колонного типа в присутствии железосодержащей дисперсии приведены в табл. 3. Испытания проводились при различных парциальных давлениях  $\text{H}_2$  ( $P_{\text{H}_2}$ ): 0.72, 1.08, 1.44 МПа. Общее давление в системе ( $P_{\text{общ}}$ ) в течение экспериментов менялось и составляло 1.5, 1.9, 2.2 МПа, а содержание CO в смеси было 48.0, 38.4, 31.0 об. % (табл. 3).

С повышением парциального давления водорода конверсия CO возрастала на всем температурном диапазоне (табл. 3).

Селективность по целевым продуктам  $\text{C}_{5+}$  снижалась с ростом парциального давления  $\text{H}_2$  во всем температурном интервале  $240\text{--}300^\circ\text{C}$ , а селективность по газообразным углеводородам  $\text{C}_1\text{--}$

**Таблица 2.** Составы углеводородов  $\text{C}_{5+}$ , полученных в процессе СФТ в присутствии железосодержащей дисперсии при различных парциальных давлениях CO. Объемная скорость подачи смеси  $100 \text{ ч}^{-1}$ ,  $T = 300^\circ\text{C}$

$P_{\text{CO}}/P_{\text{общ}}$ МПа	Содержание CO, об. %	Групповой состав, мас. %			Фракционный состав, мас. %			Соотношение олефин/алкан
		<i>n</i> -парафины	<i>изо</i> -парафины	олефины	$\text{C}_5\text{--C}_{10}$	$\text{C}_{11\text{--}18}$	$\text{C}_{19+}$	
0.96/2.0	48.0	49.7	38.0	12.3	7.4	26	66.6	0.14
0.64/1.7	38.4	58.9	30.1	11.0	19.0	46.9	34.1	0.12
0.48/1.5	31.0	58.4	36.6	5.0	15.2	48.2	36.6	0.05

**Таблица 3.** Результаты испытаний каталитической железосодержащей дисперсии в реакции СФТ в колонном реакторе. Парциальное давление СО 0.72 МПа, объемная скорость подачи смеси 100 ч<sup>-1</sup>

$P_{\text{H}_2}/P_{\text{общ}}$ МПа	[СО] об.%	$T$ , °С	$K_{\text{СО}}$ , %	Селективность, мас.%				
				СН <sub>4</sub>	С <sub>2</sub> –С <sub>4</sub>	С <sub>5</sub> +	СО <sub>2</sub>	оксигенаты
0.72/1.5	48.0	240	12.4	10.1	19.3	48.4	18.7	3.5
		260	17.0	11.1	20.9	41.2	23.9	2.9
		280	29.2	11.3	21.0	38.2	26.8	2.6
		300	36.9	13.5	22.2	33.0	29.5	1.8
1.08/1.9	38.4	240	20.2	21.5	18.3	39.2	18.5	2.5
		260	33.8	21.8	19.1	30.0	27.5	1.6
		280	47.6	22.5	19.1	26.3	30.6	1.4
		300	57.2	23.0	20.7	23.7	31.5	1.1
1.44/2.2	31.0	240	20.6	23.2	21.3	36.4	14.2	4.9
		260	34.1	23.5	22.2	28.6	19.7	6.0
		280	55.9	23.7	22.2	20.2	29.8	4.1
		300	63.4	24.6	22.6	16.9	33.4	2.5

С<sub>4</sub> при этом возрастала (табл. 3). При повышении парциального давления Н<sub>2</sub> степень карбонизации поверхности катализатора снижается, что способствует образованию газообразных углеводородов и негативно сказывается на протекании полимеризационных процессов. Следует отметить, что при парциальном давлении Н<sub>2</sub> 0.72 МПа селективность по углеводородам С<sub>5</sub>+ была наибольшей во всем исследованном температурном диапазоне.

Наибольшая селективность по оксигенатам достигалась при парциальном давлении водорода 1.44 МПа и составила 6 мас.% при 260°С (табл. 3).

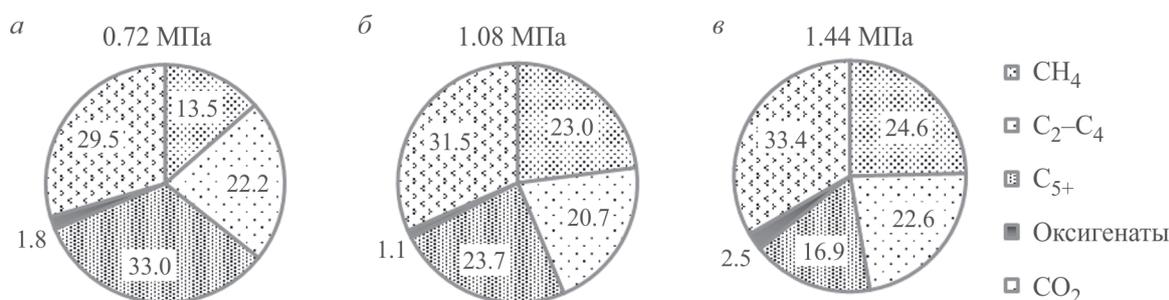
На рис. 3 представлена зависимость состава продуктов реакции от парциального давления Н<sub>2</sub> при  $T = 300^\circ\text{C}$  в присутствии наноразмерной дисперсии при проведении СФТ в сларри-реакторе колонного типа.

Полученные данные свидетельствуют о том, что с повышением парциального давления водорода

селективность по углеводородам С<sub>5</sub>+ снижается, а селективности по газообразным углеводородам — метану и С<sub>2</sub>–С<sub>4</sub> и диоксиду углерода возрастает (рис. 3). Наибольшая селективность по углеводородам С<sub>5</sub>+ была получена при  $P_{\text{H}_2}$  0.72 МПа и при температуре 240°С составляла 48.4%, а наибольшая селективность по метану — при парциальном давлении Н<sub>2</sub>, равном 1.44 МПа и температуре 300°С составляла 24.6%.

Парциальное давление водорода существенно влияло на групповой и фракционный состав продуктов СФТ (табл. 4).

При повышении парциального давления водорода от 0.72 МПа до 1.44 МПа доля непредельных углеводородов в продукте снижалась практически в 3 раза (табл. 4), т.е. при избыточном содержании Н<sub>2</sub> в реакционной смеси происходит гидрирование непредельных углеводородов, о чем свидетельствует снижение соотношения олефин/алкан (табл. 4).

**Рис. 3.** Зависимость состава продуктов реакции от парциального давления Н<sub>2</sub> при  $T = 300^\circ\text{C}$  в присутствии железосодержащей наноразмерной дисперсии при проведении СФТ в сларри-реакторе колонного типа: а — 0.72 МПа Н<sub>2</sub>; б — 1.08 МПа Н<sub>2</sub>; в — 1.44 МПа Н<sub>2</sub>.

**Таблица 4.** Составы углеводородов  $C_{5+}$ , полученных в процессе СФТ в присутствии железосодержащей дисперсии при различных парциальных давлениях  $H_2$ . Объемная скорость подачи смеси  $100 \text{ ч}^{-1}$ ,  $T = 300^\circ\text{C}$

$P_{H_2}/P_{\text{общ}}$ , МПа	[CO], об.%	Групповой состав, мас.%			Фракционный состав, мас.%			Соотношение олефин/алкан
		<i>n</i> -парафины	<i>изо</i> -парафины	олефины	$C_5-C_{10}$	$C_{11}-C_{18}$	$C_{19+}$	
0.72/1.5	48.0	54.5	30.7	14.8	18.1	29.6	52.3	0.17
1.08/1.9	38.4	57.3	33.6	9.1	17.7	43.9	38.4	0.10
1.44/2.2	31.0	52.0	42.7	5.3	18.8	41.3	40.0	0.06

Повышение парциального давления  $H_2$  приводит к увеличению доли фракции  $C_{11}-C_{18}$  и некоторому снижению доли высокомолекулярных углеводородов  $C_{19+}$ . Содержание фракции  $C_5-C_{10}$  практически не меняется и составляет около 18 мас.% (табл. 4).

Таким образом, при исследовании влияния парциального давления водорода на показатели процесса СФТ в сларри-реакторе колонного типа на наноразмерном Fe-содержащем катализаторе было установлено, что:

- с повышением данного параметра конверсия CO возрастала за счет интенсификации реакций гидрирования;
- повышение парциального давления водорода способствовало интенсивному протеканию реакций гидрирования и отрицательно сказывалось на протекании полимеризационных процессов;
- наибольшая селективность по углеводородам  $C_{5+}$  была получена при  $P_{H_2}$ , равном 0.72 МПа, а наибольшая селективность по метану – при парциальном давлении водорода 1.44 МПа;
- во всем изученном диапазоне парциальных давлений водорода на железосодержащем наноразмерном катализаторе образовывались насыщенные углеводороды (более 85 мас.%);
- повышение парциального давления  $H_2$  приводило к росту доли нормальных алканов и к уменьшению доли непредельных углеводородов.

Полученные закономерности можно объяснить следующим образом. Из работы [21] известно, что для железных нанесенных катализаторов преобладающим механизмом протекания СФТ является карбидный. По мнению авторов работы [21], согласно данному механизму, инициирующим мономером является  $(-CH_2-)$ . Предполагается, что CO и  $H_2$  адсорбируются диссоциативно, после чего возможно образование различных интермедиатов  $CH_x$ , таких как  $-CH$ ,  $-CH_2$  и  $-CH_3$ . Рост цепи происходит за счет введения мономера в растущую алкильную группу, и  $-CH_2$ -мономеры могут полимеризоваться с образованием длинноцепочечных углеводородов. Последним этапом является обрыв цепи, который

происходит за счет присоединения алкильного радикала  $-CH_3$  или водорода с образованием алкана, либо путем отрыва водорода с образованием алкена.

В работе [22] высказывается предположение, что активно участвуют в реакции поверхностные атомы C ( $C_s$ ) из состава карбидов железа. После удаления поверхностного атома углерода путем его гидрирования образуется вакансия C, на которой адсорбируется CO. Последующее вовлечение CO в реакцию в этом случае происходит через промежуточный продукт  $COH^*$ , в отличие от обычно считающегося предпочтительным пути  $HCO^*$ . Важная роль природы образующихся интермедиатов  $HCO^*$  и  $COH^*$  в формировании активного поверхностного карбида  $\chi-Fe_5C_2$  подчеркивается также в работе [23], где авторами предложен каталитический цикл между поверхностью с высоким содержанием углерода, на которой предпочтительно гидрирование поверхностного углерода, и вакантной (бедной углеродом) поверхностью, на которой совместная диссоциация CO и водорода восстанавливает карбидную структуру. Повышение парциального давления водорода способствует усилению гидрирования поверхностных атомов углерода из состава карбидов железа; при этом образуются вакансии C. На этой частично вакантной поверхности карбида энергетически возможна совместная диссоциация CO и водорода. При соактивации с участием водорода образование  $HCO^*$  имеет более низкий активационный барьер, чем  $COH^*$ , и для заполнения вакансий C предпочтительным является формильный (через  $HCO^*$ ) путь с диссоциацией по связи  $HC-O$ . Относительно влияния природы интермедиатов на состав продуктов авторами [23] было высказано предположение, что гидрирование  $CO^*$  до  $HCO^*$  может способствовать образованию оксигенатов. Как на частично свободной поверхности, так и на поверхности, насыщенной C, предпочтительным путем является поверхностное гидрирование углерода. Только, когда поверхность практически не содержит C, предпочтительной становится прямая диссоциация и вакансии C снова заполняются.

Таким образом, парциальное давление как Н<sub>2</sub>, так и СО является критически важным фактором, воздействующим на протекание реакций в процессе СФТ. Избыток водорода и, соответственно, недостаток СО, влечет за собой интенсивное удаление поверхностных атомов углерода из структуры карбидов железа, которое не будет в достаточной степени компенсировано возвращением в цикл атомов углерода, образующихся при диссоциации СО. Это приводит к переходу карбидной фазы в оксидную и снижению полимеризационной активности катализатора, выражающегося в повышении выхода газообразных углеводородов и уменьшению выхода углеводородов С<sub>5+</sub>.

Образцы железосодержащей дисперсии, испытанные в СФТ при различных парциальных давлениях Н<sub>2</sub>, были исследованы методом РФА. Полученные дифрактограммы представлены на рис. 4.

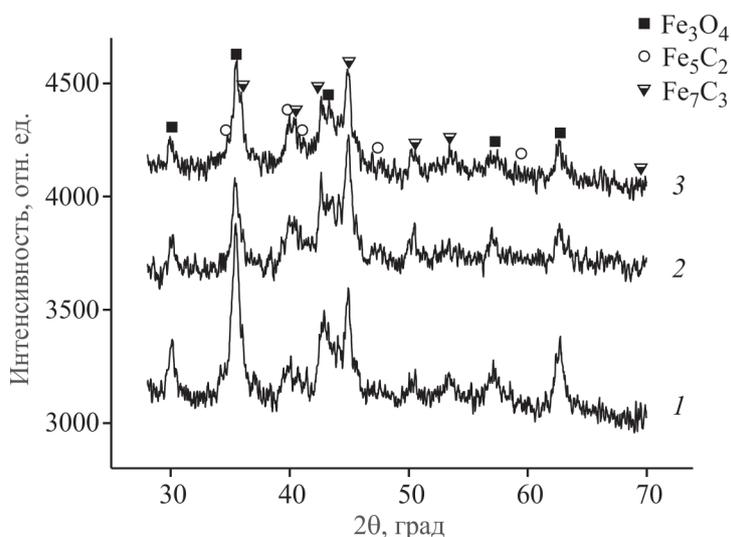
Согласно анализу данных РФА, все исследованные образцы представлены тремя окристаллизованными фазами: Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (карточка 88-0866, пики при величине угла 2θ 30.12, 35.5, 43.2, 57.0 и 62.6 градуса), Fe<sub>5</sub>C<sub>2</sub> (карточка 89-6158, пики при величине угла 2θ 33.8, 37.1, 39.4, 40.9, 41.2, 42.8, 43.5, 44.2, 44.7, 45.1, 45.8, 47.2, 50.2, 54.2 градуса) и Fe<sub>7</sub>C<sub>3</sub> (карточка 89-7273, пики при величине угла 2θ 36.0, 40.0, 42.6, 44.9, 50.1, 50.5, 53.2 градуса). Из представленных дифрактограмм видно, что относительная интенсивность характеристических пиков магнетита снижается с понижением парциального давления водорода и повышением концентрации СО в составе

реакционной смеси; при этом относительные интенсивности характеристических пиков карбидных фаз Fe<sub>5</sub>C<sub>2</sub> и Fe<sub>7</sub>C<sub>3</sub>, напротив, увеличиваются, что свидетельствует о соответствующих изменениях в фазовом составе поверхности.

Повышение концентрации СО создает благоприятные условия для карбидизации поверхности, способствуя увеличению доли карбидных фаз; снижение данного показателя, напротив, способствует частичной декарбидизации поверхности, при которой железо подвергается окислению с увеличением доли магнетита. Полученные данные согласуются с результатами каталитических испытаний — с понижением парциального давления водорода и повышением доли СО в составе реакционной смеси достигается увеличение селективности по углеводородам С<sub>5+</sub>, образующихся на карбидах железа. При повышении парциального давления водорода и снижении содержания СО наблюдается рост конверсии СО за счет значительного усиления газообразования на оксидной фазе и, как следствие, увеличение селективности по углеводородам С<sub>1</sub>–С<sub>4</sub>.

Таким образом, было показано, что изменением парциального давления компонентов реакционной смеси можно целенаправленно и в широких пределах управлять составом продуктов СФТ.

На основе полученных результатов определены оптимальные условия достижения максимальной селективности по целевым продуктам СФТ в сларри-реакторе колонного типа, представленные в табл. 5.



**Рис. 4.** Дифрактограммы катализаторов, испытанных при условиях: 1 — 1.44 МПа Н<sub>2</sub>, 2.2 МПа; 2 — 1.08 МПа Н<sub>2</sub>, 1.9 МПа; 3 — 0.72 МПа Н<sub>2</sub>, 1.5 МПа.

**Таблица 5.** Оптимальные условия достижения максимальной селективности по целевым продуктам СФТ в сларри-реакторе колонного типа в присутствии железосодержащей дисперсии. Объемная скорость подачи исходной смеси 100 ч<sup>-1</sup>

Продукт	Условия процесса	Селективность, мас.%
Метан	Соотношение СО/Н <sub>2</sub> — 1/1.5–1/2 (мол.); Температура 240–300°С; Давление общее 1.9–2.2 МПа	21.5–24.6
Углеводороды С <sub>2</sub> –С <sub>4</sub>	Соотношение СО/Н <sub>2</sub> — 1/1.5–1/2 (мол.); Температура 240–300°С; Давление общее 1.5–2.2 МПа	17.2–24.4
Углеводороды С <sub>5+</sub>	Соотношение СО/Н <sub>2</sub> — 1/1 (мол.); Температура 280–300°С; Давление общее 1.5–2.0 МПа	33.0–50.1
Оксигенаты	Соотношение СО/Н <sub>2</sub> — 1/1 –1/2 (мол.); Температура 240–260°С; Давление общее 1.5–2.2 МПа	2.5–6.0

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые систематически изучено влияние парциального давления СО и Н<sub>2</sub> на показатели СФТ в сларри-реакторе колонного типа в присутствии железосодержащего нанодисперсного катализатора.

При исследовании влияния парциального давления СО на показатели процесса СФТ в сларри-реакторе колонного типа на Fe-содержащем наноразмерном катализаторе было установлено, что при температурах 240–300°С с понижением данного параметра конверсия СО возрастет во всем изученном температурном интервале. При этом селективность по газообразным углеводородам СН<sub>4</sub> и С<sub>2</sub>–С<sub>4</sub> возрастает, а селективность по углеводородам С<sub>5+</sub> снижается. При температуре 300°С наибольшая селективность по углеводородам С<sub>5+</sub> была получена при P<sub>СО</sub> = 0.96 МПа и составила 36.3%, а наибольшая селективность по метану — при парциальном давлении P<sub>СО</sub> = 0.48 МПа и была равна 19.1%.

При исследовании влияния парциального давления водорода на показатели реакции СФТ в сларри-реакторе колонного типа с Fe-содержащим наноразмерным катализатором было установлено, что при температурах 240–300°С с повышением данного параметра конверсия СО повышается за счет интенсификации реакций гидрирования; при этом селективность по газообразным углеводородам СН<sub>4</sub> и С<sub>2</sub>–С<sub>4</sub> возрастает, а селективность по углеводородам С<sub>5+</sub> снижается. При температуре 300°С наибольшая селективность по углеводородам С<sub>5+</sub> была получена при P<sub>Н<sub>2</sub></sub> = 0.72 МПа и составила 33%, а наибольшая

селективность по метану — 24.6% при парциальном давлении водорода 1.44 МПа.

Во всем изученном диапазоне парциальных давлений СО и Н<sub>2</sub> на Fe-содержащем наноразмерном катализаторе образовывались насыщенные углеводороды (более 80 мас.%). Как снижение парциального давления СО, так и повышение парциального давления водорода приводит к росту доли алканов и уменьшению содержания непредельных углеводородов.

Было установлено, что изменением парциального давления компонентов реакционной смеси (СО и Н<sub>2</sub>) можно целенаправленно и в широких пределах управлять составом продуктов СФТ. Были определены оптимальные условия достижения максимальной селективности по целевым продуктам СФТ в сларри-реакторе колонного типа на Fe-содержащем наноразмерном катализаторе. Так, при мольных соотношениях СО/Н<sub>2</sub> 1/1.5–1/2, давлении 1.9–2.2 МПа и температурах 240–300°С с большей селективностью образуются метан и углеводороды С<sub>2</sub>–С<sub>4</sub>, а при соотношении 1/1, давлении 1.5–2.0 МПа и температурах 280–300°С — углеводороды С<sub>5+</sub>. Мольные соотношения 1/1–1/2, давление 1.5–2.2 МПа и температуры 240–260°С предпочтительны для получения оксигенатов с максимальной селективностью.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХХС РАН с использованием оборудования ЦКП «Аналитический центр проблем глубокой переработки нефти и нефтехимии» ИХХС РАН.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

### ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Морозова Янина Владиславовна, с.н.с., к.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0009-0006-0816-9910>

Свидерский Сергей Александрович, с.н.с., к.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1905-1946>

Левин Иван Сергеевич, в.н.с, к. ф.-м. н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0800-575X>

Борисов Антон Витальевич, инженер

ORCID: <https://orcid.org/0009-0009-5217-5527>

Куликова Майя Валерьевна, в.н.с., д.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2235-8989>

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шелдон Р.А. Химические продукты на основе синтез-газа: каталитические реакции СО и Н<sub>2</sub>. Пер. с англ. С.М. Локтева. М.: Химия, 1987. 248 с.
2. Козюков Е.А., Крылова А.Ю. Искусственные горючие газы и жидкие топлива. М.: Изд-во МАИ, 2008. 224 с.
3. Torres Galvis H.M., Bitter J.H., Khare C.B., Ruitenbeek M., Dugulan A.I., De Jong K.P. Supported Iron nanoparticles as catalysts for sustainable production of lower olefins // *Science*. 2012. V. 335. № 6070. P. 835–838. <https://doi.org/10.1126/science.1215614>
4. Torres Galvis H.M., Bitter J.H., Davidian T., Ruitenbeek M., Dugulan A.I., De Jong, K.P. Iron particle size effects for direct production of lower olefins from synthesis gas // *J. Am. Chem. Soc.* 2012. V. 134. N 39. P. 16207–16215. <https://doi.org/10.1021/ja304958u>
5. Gholami Z., Zabidi N.A.M., Gholami F., Ayodele O.B., Vakiti M. The influence of catalyst factors for sustainable production of hydrocarbons via Fischer–Tropsch synthesis // *Rev. Chem. Eng.* 2016. V. 33. N 4. P. 337–358. <https://doi.org/10.1515/revce-2016-0009>
6. Martinelli M., Gnanamani M.K., LeViness S., Jacobs G., Shafer W.D. An overview of Fischer–Tropsch Synthesis: XTL processes, catalysts and reactors // *Appl. Catal. A: Gen.* 2020. V. 608. ID 117740. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2020.117740>
7. Ganjkanlou Y., Boymans E., Vreugdenhil B. Minireview: Intensified low-temperature Fischer–Tropsch reactors for sustainable fuel production // *Fuels*. 2025. V. 6. N 2. ID 24. <https://doi.org/10.3390/fuels6020024>
8. Kulikova M.V. The new Fischer–Tropsch process over ultrafine catalysts // *Catal. Today*. 2020. V. 348. P. 89–94. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.09.036>
9. Dry M.E. The Fischer–Tropsch process: 1950–2000 // *Catal. Today*. 2002. V. 71. N 3–4. P. 227–241. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(01\)00453-9](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(01)00453-9)
10. Davis B.H. Overview of reactors for liquid phase Fischer–Tropsch synthesis // *Catal. Today*. 2002. V. 71. N 3–4. P. 249–300. [http://doi.org/10.1016/S0920-5861\(01\)00455-2](http://doi.org/10.1016/S0920-5861(01)00455-2)
11. Хаджиев С.Н., Крылова А.Ю. Синтез Фишера–Тропша в трехфазной системе в присутствии наноразмерных катализаторов (обзор) // *Нефтехимия*. 2011. Т. 51. № 2. С. 84–96. [Khadzhiev S.N., Krylova A.Y. Fischer–Tropsch synthesis in a three-phase system over nanocatalysts (review) // *Petrol. Chemistry*. 2011. V. 51. P. 74–85. <https://doi.org/10.1134/S096554411102006X>]
12. Savchenko V.I., Dorokhov V.G., Makaryan I.A., Sedov I.V., Arutyunov V.S. Slurry reactor system with inertial separation for Fischer–Tropsch synthesis and other three-phase hydrogenation processes // *Can. J. Chem. Eng.* 2016. V. 94. N 3. P. 518–523. <http://dx.doi.org/10.1002/cjce.22413>
13. Куликова М.В., Кузьмин А.Е., Чуричев О.Б. Нагурное моделирование барботажа в сларри-реакторе синтеза Фишера–Тропша с наноразмерным катализатором // *Журн. прикл. химии*. 2018. Т. 91. Вып. 4. С. 528–532.
14. Kuz'min A.E., Dement'eva O.S., Kulikova M.V., Morozova Y.V., Svidersky S.A., Maksimov A.L. Behavior of nanocatalysts in Fischer–Tropsch synthesis in various types of three-phase slurry reactors // *Petrol. Chemistry*. 2024. V. 64. N 4. P. 450–457. <https://doi.org/10.1134/S096554412403006X>
15. Kuz'min A.E., Dementeva O.S., Kulikova M.V., Morozova Y.V., Svidersky S.A., Maksimov A. L. Features of the behavior of nanosized catalytic dispersions in Fischer–Tropsch synthesis in slurry reactors of the CSTR and SBCR types // *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 2025. V. 167. ID 105847. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2024.105847>
16. Todić B., Ma W., Jacobs G., Davis B.H., Bukur D.B. Effect of process conditions on the product distribution of Fischer–Tropsch synthesis over a Re-promoted cobaltalumina catalyst using a stirred tank slurry reactor // *J. Catal.* 2014. V. 311. P. 325–328. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcat.2013.12.009>
17. Teimouri Z., Abatzoglou N., Dalai A.K. Kinetics and selectivity study of Fischer–Tropsch synthesis to C<sub>5+</sub> hydrocarbons: A Review // *Catalysts*. 2021. V. 11. N 3. ID 330. <http://doi.org/10.3390/catal11030330>
18. Makhura E., Rakereng J., Rapoo O., Danha G. Effect of the operation parameters on the Fischer–Tropsch synthesis process using different reactors // *Procedia Manuf.* 2019. V. 35. P. 349–355. <https://doi.org/10.1016/j.promfg.2019.05.051>
19. Gorimbo J., Lu X., Liu X., Hildebrandt D., Glasser D. A long term study of the gas phase of low pressure Fischer–Tropsch products when reducing an iron catalyst with three different reducing gases // *Appl. Catal. A: Gen.* 2017. V. 534. P. 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2017.01.013>
20. Yao Y., Liu X., Gorimbo J., Xiong H., Fox J., Glasser D., Hildebrandt D. Fischer–Tropsch synthesis: a long term

- comparative study of the product selectivity and paraffin to olefin ratios over an iron-based catalyst activated by syngas or H<sub>2</sub> // *Appl. Catal. A: Gen.* 2020. V. 602. ID 117700.  
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2020.117700>
21. *Gholami Z., Gholami F., Tišler Z., Hubáček J., Tomas M., Bačiak M., Vakili M.* Production of light olefins via Fischer–Tropsch process using iron-based catalysts: A Review // *Catalysts*. 2022. V. 12. N 2. ID 174.  
<https://doi.org/10.3390/catal12020174>
22. *Gracia J.M., Prinsloo F.F., Niemantsverdriet J.W.* Mars–van Krevelen-like mechanism of CO hydrogenation on an iron carbide surface // *Catal. Lett.* 2009. V. 133. P. 257–261.  
<https://doi.org/10.1007/s10562-009-0179-5>
23. *Ozbek M.O., Niemantsverdriet J.W.* (Hans). Elementary reactions of CO and H<sub>2</sub> on C-terminated chi-Fe<sub>5</sub>C<sub>2</sub>(001) surfaces // *J. Catal.* 2014. V. 317. P. 158–166.  
<http://doi.org/10.1016/j.jcat.2014.06.009>
-