

УДК :620.9:662.92

<https://doi.org/10.15407/kataliz2025.36.018>

Розробка каталізатора синтезу компонентів моторного палива з вуглецьвмісної сировини

Андрій І. Трипольський¹, Данило С. Фатєєв¹, Костянтин Є. П'яних², Олена І. Іваненко³,
Ігор Б. Бичко¹, Ірина Л. Столярчук¹, Петро Є. Стрижак¹

¹ Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського Національної академії наук України
просп. Науки, 31, Київ, 03028, Україна, e-mail: atripolski@gmail.com

² Інституту газу Національної академії наук України
вул. Дегтярівська, 39, Київ, 03113, Україна

³ Національний технічний університет України «КПІ ім. Ігоря Сікорського»
проспект Берестейський, 37, Київ, 03056, Україна

Стаття присвячена розробці залізовмісного каталізатора синтезу рідких вуглеводнів на модульних установках (процес Фішера-Тропша) з синтез-газу, одержаного шляхом газифікації вуглецьвмісної сировини. На основі літературних даних було синтезовано 9 лабораторних зразків каталізаторів, які відрізнялись якісним і кількісним хімічним складом та методом приготування. Експериментальне дослідження каталітичних властивостей синтезованих залізовмісних каталізаторів в реакції синтезу Фішера-Тропша, дозволило вибрати каталітичний композит СЗ, на основі якого було розроблено оригінальну технологію промислового виробництва ефективного каталізатора синтезу рідких вуглеводнів з вуглецьвмісної сировини та напрацьовано дослідну партію. Розроблений промисловий каталізатор мав наступний склад: 67.6 % Fe_2O_3 , 20.0 % CuO , 2.5 % K_2O , 9.9 % Al_2O_3 , площа питомої поверхні неактивованого каталізатора складала $24.4 \text{ м}^2/\text{г}$. Такий каталізатор було охарактеризовано різними фізико-хімічними методами та досліджено його каталітичні характеристики на лабораторній установці з використанням модельного складу синтез-газу. Показано, що в процесі синтезу Фішера-Тропша в присутності розробленого промислового каталізатора утворюються карбіди заліза Fe_xC , вміст яких може становити від 2.0 до 31 % від загальної кількості компонентів. Визначено оптимальні умови процесу та проведено синтез рідких вуглеводнів з синтез-газу із використанням розробленого каталізатора. Показано, що ступінь перетворення CO в стандартних умовах ($\text{CO}:\text{H}_2 = 1:3$, об'ємна швидкість – 2400 год^{-1} , тиск – 5 атм., температура – 280°C) досягала 49.8 %, при цьому вихід рідких вуглеводнів становив $0.153 \text{ г}/(\text{г}_{\text{кат}} \cdot \text{год})$, що відповідає селективності процесу за рідкими вуглеводнями у 42 %. Проведено успішні випробування розробленого каталізатора на пілотній установці з використанням синтез-газу, одержаного шляхом газифікації деревини.

Ключові слова: каталізатор, вуглецьвмісна сировина, рідкі вуглеводні, синтез Фішера-Тропша, пілотна установка

Вступ

Розвиток паливно-енергетичного комплексу України стимулює пошук і розроблення альтернативних джерел енергії, виробництво яких базується на використанні відновлюваної сировини [1, 2]. Перспективним напрямком використання деревної сировини є виробництво синтетичного палива (BTL). Така технологія є сучасним інноваційним підходом до переробки біомаси, що включає кілька етапів, зокрема: термічну конверсію біомаси (піроліз або газифікацію), очищення та перетворення отриманого синтез-газу, а також синтез рідких вуглеводнів методом Фішера-Тропша. Така технологія дозволяє отримати синтетичні моторні палива з низьким вмістом домішок, що відповідають сучасним екологічним вимогам. Використання BTL-технології забезпечує ефективну утилізацію цих матеріалів та сприяє створенню екологічно чистих джерел енергії.

Перспектива більш широкого впровадження BTL пов'язана як з удосконаленням всіх технологічних етапів процесу, так і з підвищенням продуктивності процесу Фішера-Тропша, що визначає економічну доцільність всього ланцюжка виробництва синтетичного палива. Високопродуктивний і селективний каталізатор синтезу Фішера-Тропша дозволяє значно поліпшити економічність технології BTL в цілому і значно зменшити розміри реактора. Наразі існує світова тенденція створення невеликих мобільних установок перетворення вуглецевмісної сировини у компоненти моторного палива. Економічна ефективність такого модульного виробництва базується на технологіях, в яких виробництво цільової хімічної продукції поєднується із виробництвом електроенергії [3-4].

Технологія BTL передбачає такі стадії: перетворення відходів біомаси у синтез-газ, очищення від отруйних компонентів та подальше перетворення очищеного синтез-газу в широкий спектр вуглеводнів. [5]. Для утилізації відходів біомаси з метою отримання синтез-газу розроблено значну кількість конструкцій газифікаторів та технологій газифікації. Біомаса, на відміну від викопного палива, характеризується наявністю лігноцелюлозних структур зі змінним хімічним складом і високим вмістом домішок, що ускладнює процес її газифікації та потребує спеціалізованих підходів до процесу [6]. Газифікатори з нерухомим шаром здобули найбільший комерційний успіх завдяки простій конструкції та ефективності процесу. Склад синтез-газу, отриманого газифікацією біомаси загалом відрізняється від складу синтез-газу, отриманого шляхом риформінгу природного газу чи газифікації вугілля. Синтез-газ, отриманий з природного газу, в основному складається з H_2 та CO з невеликою кількістю CO_2 , тоді як синтез-газ, отриманий шляхом газифікації біомаси, містить набагато більше CO_2 і менше H_2 , що обумовлює низьке співвідношення H/C і високе співвідношення CO_2/CO [7-8]. Кінцевим продуктом газифікації є генераторний газ або сирий синтез-газ, який переважно складається із оксидів вуглецю та водню H_2 , а також домішок – метану (CH_4), смоли, золи, води (H_2O) азоту (N_2). Видалення твердих частинок передбачає використання циклонів, вологих скрубєрів та електрофільтрів, а для видалення смол використовують каталітичний риформінг або термічний крекінг [9-10].

Використання синтез-газу, отриманого газифікацією біомаси в процесі Фішера-Тропша, потребує нестандартних підходів до розробки каталізаторів синтезу. Відомо, що найбільш вживаними каталізаторами процесу Фішера-Тропша є перехідні метали VIII групи: Fe, Co, Ni та Ru [11]. У великотоннажному виробництві в якості основних активних компонентів для каталізаторів синтезу Фішера-Тропша використовують тільки кобальт і залізо. За участю нікелю синтез відбувається переважно з утворенням метану, що практично не представляє інтересу для синтезу Фішера-Тропша. Рутеній - занадто дорогий, а платина та іридій, крім дороговартості, є малоактивними в утворенні високомолекулярних вуглеводнів. Титан, ванадій, хром, марганець поки не знайшли застосування в синтезі Фішера-Тропша, оскільки їх оксиди важко або зовсім не відновлюються до металу за температур виробництва каталізаторів. Інформація про активність молібдену є тільки в патентній літературі [12, 13]. Для підвищення селективності та швидкості реакції використовують промотори, що впливають на текстуру каталізатора (поверхню, пористість тощо).

Відомо, що склад продуктів гідрування CO залежить від температури і тиску, за яких здійснюється процес. Сьогодні єдиним промисловим процесом є так званий «Sasol», що здійснюється на залізистому каталізаторі при тиску 24-25 атм і температурі 220-340 °C з виходом вуглеводнів 75-95 %, з яких близько 60 % складають олефіни. Кобальтові каталізатори

використовуються за нормального тиску і температури 200-300 °С (продукти - олефіни) або помірного тиску 5-30 атм і 180-250 °С (вміст олефінів знижується, за рахунок збільшення частки парафінів, також спостерігається утворення незначної кількості спиртів) [14-15].

Залізовмісні каталізатори синтезу Фішера-Тропша характеризуються такими особливостями як: функціонування за підвищених температур (250-300 °С); утворення переважно низькомолекулярних вуглеводнів ($\alpha = 0.6-0.8$) [16]; підвищений вмісту олефінів в продуктах реакції (до 80-90 %); більша селективність у формуванні ізоструктури вуглеводнів (до 5-10 % порівняно з 2 % для Со-місних каталізаторів); значна активність у перетворенні водяного газу, через що рекомендується в синтез-газі співвідношення $\text{CO}:\text{H}_2 = 1:1$, щоб уникнути різкого падіння виходу цільових вуглеводнів та утворення значної кількості спиртів і альдегідів. [17-19].

Метою роботи було розробка залізовмісного каталізатора для синтезу Фішера-Тропша для невеликих, модульних установок переробки біосировини у рідкі вуглеводні. Особливості таких каталізаторів є їх ефективне і стабільне функціонування з використанням синтез-газу нестабільного складу та наявності значної кількості інертних компонентів. Процес розробки каталізатора складався з двох етапів. На першому етапі було синтезовано серію лабораторних зразків залізовмісних каталізаторів різними методами та з різними добавками, та досліджено їх каталітичні характеристики в синтезі Фішера-Тропша на лабораторній установці в стандартних умовах з використанням модельного складу синтез-газу. На другому етапі розроблено технологію синтезу вибраного оптимального каталізатора і досліджено каталітичні властивості напрацьованої промислової партії каталізатора на лабораторній та пілотній установках з використанням синтез-газу, одержаного газифікацією деревини.

Експеримент

Зразки лабораторних залізовмісних каталізаторів готували методом осадження з киплячого водного розчину нітратів заліза, міді, марганцю та алюмінію, який подавали протягом 2-4 хв до водного розчину соди, також нагрітого до температури кипіння. Утворену суспензію з $\text{pH} = 7-8$ постійно інтенсивно перемішували для видалення вуглекислого газу. Потім суспензію фільтрували, тверду фазу промивали водою до повного видалення луку та іонів натрію. Осад сушили, формували і остаточно сушили до залишкового вмісту води $\sim 3\%$. Отриману масу каталізатора подрібнювали до розміру зерна 2-5 мм.

Кількості солей розраховували для отримання зразків з певним вмістом за металами Fe, Cu і оксидами K_2O , Al_2O_3 , MnO_2 . Було приготовлено 7 (позначені як C1-C7) зразків каталізаторів які відрізнялись кількісним та якісним складом. Склад приготованих лабораторних зразків Fe-вмісних каталізаторів наведено в табл. 1.

Для приготування нанесених Fe-вмісних каталізаторів в якості носія було вибрано силікагель марки КСКГ в натрієвій формі із наступними параметрами: кульки з діаметром 1-5 мм; сорбційна ємність – $1.19 \text{ см}^3/\text{г}$; питома поверхня - $338 \text{ м}^2/\text{г}$; середній діаметр пор – 7 нм. Попередньо носій промивали водним розчином соляної кислоти (1 л, $\text{pH} = 2-3$), потім дистильованою водою до повного видалення Cl^- (за AgNO_3). Промитий силікагель сушили на повітрі при 120 °С протягом 10 год, після чого прожарювали при 350 °С, 15 год. Прожарений силікагель мав сорбційний об'єм $1.28 \text{ г}/\text{см}^3$ та питому поверхню - $275 \text{ м}^2/\text{г}$.

Промитий та прожарений силікагель просочували на повну вологоємність водними розчинами азотнокислого заліза та азотнокислої міді в різному співвідношенні у перерахунку на

метали. Просочення проводили за кімнатної температури при інтенсивному перемішуванні і залишали на ніч, після чого знову перемішували, сушили на повітрі при 150 °С, 8 год та прожарювали на повітрі при 350 °С, 10 год. Охолоджену прожарену контактну масу за необхідності повторно просочували на повну вологоємність водними розчинами нітратів заліза, міді та карбонату калію за кімнатної температури з інтенсивним перемішуванням протягом 4 год. Після нічної витримки повторно перемішували, сушили на повітрі при 150 °С, 8 год та повторно прожарювали при 350 °С, 10 год. Було виготовлено 6 лабораторних зразків нанесених Fe-вмісних каталізаторів різного складу (позначені як Н1-Н6). Їх склад наведено в табл. 2.

Активність одержаних каталізаторів досліджували в лабораторній установці високого тиску в металевому проточному реакторі з нерухомим шаром каталізатора (1 см³). Відновлення проводили при 400 °С і тиску водню у 1 атм протягом 3 год. Потік синтез-газу формували за допомогою регуляторів потоку Bronkhorst El-Flow. Тиск в реакторі підтримувався за допомогою регулятор тиску Bronkhorst в межах 2-10 атм. Аналітичний блок складався з двох хроматографів NeoCHROM з детектором по теплопровідності та полум'яно-іонізаційним детектором. Аналіз газів CO, CO₂, N₂, і CH₄ відбувався з використанням колонок з поглинанням І із розміром фракції 0.35-0.5 мм та цеолітом NaX – 0.18-0.2 мм довжиною 1 м. Для аналізу продуктів синтезу Фішера-Тропша використовували капілярні колонки HP-5 30 м×0.32 мм та Supel-Q Plot 30 м×0.32 мм. В якості газа-носія в обох хроматографах використовувався водень. Температура детектора становила 200 °С.

Дослідження каталітичної активності виготовлених каталізаторів проводили таким чином. Через відновлений каталізатор безперервно пропускали синтез-газ з молярним співвідношенням CO:H₂ = 1:3 за умов процесу: об'ємна швидкість 2400 год⁻¹, тиск - 2 атм в інтервалі температур 280-300 °С.

Напрацьовану промислову партію розробленого каталізатора для використання в пілотній установці було досліджено методами рентгенофлуоресцентної та Рамановської спектроскопії, низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту (BET) та температурно-програмованого відновлення воднем (ТПВ). Фазовий склад каталізатора було досліджено методом раманівської спектроскопії (спектрометр RENISHAW inVia). Для аналізу використовували інфрачервоний лазер із довжиною хвилі 633 нм та дифракційною ґраткою з густиною штрихів 1200 штр/мм.

Хімічний склад розробленого каталізатора досліджували за допомогою рентгенофлуоресцентний аналізу на спектрометрі ElvaX Plus, з Rh-анодом, фільтром Al-800, напругою 50 кВ та коліматором (7.4 мм). Напруга на аноді складала 35 кВ, а напруга випромінювача 10-15 кВ, сила струму від 50 до 100 мкА. Низькотемпературну ізотерму адсорбції-десорбції азоту на синтезованому каталізаторі було одержано на AMI-Micro 300 C (Altamira Instruments). Перед аналізом зразок дегазували при 300 °С в потоці гелію протягом 5 год до постійної маси.

Для дослідження термопрограмованого відновлення (ТПВ) каталізатору використовували AMI-300Lite (Altamira Instruments). Для проведення ТПВ 0.100 г каталізатора продували аргонem (15 мл/хв) із поступовим підвищенням температури до 70 °С. В подальшому здійснювали нагрівання каталізатору до температури 600 °С з швидкістю – 10 °С/хв. Для стабілізації реактора зменшували його температуру до 50 °С, після чого надходив 10 % H₂ зі швидкістю потоку газу 30 °С/хв. Після цього здійснювали нагрівання реактора від 50 до 1000 °С з швидкістю 10 °С/хв із паралельним фіксуванням вихідного сигналу.

Результати та їх обговорення

Результати проведених досліджень каталітичних властивостей приготованих залізовмісних каталізаторів наведено в табл. 1 та 2.

Таблиця 1. Склад співосаджених Fe-вмісних каталізаторів та їх каталітичні характеристики

Зразок	Склад каталізатора, мас. %					Каталітичні характеристики		
	Fe	Cu	K ₂ O	Al ₂ O ₃	MnO ₂	X _{co} , %	C ₆ ⁺ , г/(г _к *год)	S(C ₆ ⁺), %
C1	65	5	5	25	-	18.2	0.0144	45.3
C2	80	15	5	-	-	23.1	0.0193	49.7
C3	70	10	5	15	-	32.7	0.0244	43.9
C4	85	5	5	-	5	7.7	0.0046	33.5
C5	75	10	5	-	10	8.6	0.004	24.6
C6	80	10	-	-	10	7.0	0.0035	29.1
C7	65	5	5	20	5	10.4	0.006	28.3

Таблиця 2. Склад нанесених залізовмісних каталізаторів та їх каталітичні характеристики

Зразок	Склад каталізатора, мас. %				Каталітичні характеристики		
	Fe	Cu	K ₂ O	КСКГ	X _{co} , %	C ₆ ⁺ , г/(г _к *год)	S(C ₆ ⁺), %
H1	18	10	-	72	6.9	0.004	27.7
H2	18	5	5	72	4.2	0.009	23.3
H3	25	5	5	65	11.4	0.0217	21.4
H4	25	3	2	70	1.6	0.0042	26.3
H5	30	5	5	60	2.0	0.0041	21.2
H6	30	3	2	65	1.1	0.0020	19.1

З результатів випробувань синтезованих залізовмісних каталізаторів для процесу Фішера-Тропша випливає, що за однакових стандартних умов всі зразки виявили достатньо високу активність. Загалом каталізатори, отримані методом співосадження, виявили вищу активність порівняно зі нанесеними каталізаторами. Для всіх досліджених каталізаторів збільшення загальної каталітичної активності супроводжується зменшенням селективності за вищими вуглеводнями. Тобто, ймовірність росту вуглеводневого ланцюга - параметр α у співвідношенні Шульца-Флорі - зменшується. Водночас за однакових умов ведення процесу, селективність за рідкими вуглеводнями C₆⁺ є високою також для співосаджених каталізаторів. Подальші дослідження дозволили встановити оптимальний склад співосадженого каталізатора та розробити методику його приготування для отримання максимального виходу рідких вуглеводнів.

Проведені дослідження дозволили вибрати оптимальний каталізатор C3, на основі якого було розроблено технологію приготування промислового каталізатора синтезу рідких вуглеводнів з синтез-газу. Технологія приготування каталізатора синтезу рідких вуглеводнів з синтез-газу полягала в наступному. Для одержання такого каталізатора, здійснюється співосадження водорозчинних солей, нітрат заліза(III), нітрат міді(II), нітрат алюмінію(III) за допомогою аміаку з утворення осаду. В якості водорозчинних солей можна також використовувати солі органічних кислот. Процес одержання залізовмісного каталізатору для синтезу Фішера-Тропша здійснювали використовуючи наступні стадії:

- відповідні кількості водорозчинних солей: нонагідрат нітрату заліза, тригідрат нітрату міді, нонагідрат нітрату алюмінію поміщали в реактор з мішалкою, нагрівали до температури

плавлення при перемішуванні, що призводило до утворення розплаву солей, в результаті втрати кристалізаційної води кристалогідратом; - після розчинення солей металів подавали газоподібний аміак в гарячий розчин солей за температур 80-100 °С протягом 4-6 год із постійним перемішуванням суспензії та контролем значення рН, що призводило до утворення гелеподібної пасти. Під час взаємодії розчину солей з аміаком, окрім гідроксидів та основних солей, утворювались аміакати заліза, алюмінію та міді. Перед завершенням осадження, що контролювали вимірюванням рН, до розчину додавали відповідну кількість карбонату (або гідроксиду) калію. Характерними ознаками завершення процесу осадження є утворення густої гелеподібної пасти та значення рН на рівні 7-8. Такий спосіб одержання каталізатора дозволяє уникнути стадій промивки від зайвих іонів та фільтрування осаду, які потребують надмірного використання води;

- після осадження утворену густу суспензію поміщали в муфельну піч і витримували за температури 120 °С, 10 год для видалення залишкового аміаку та вологи із розплаву. Після висушування, здійснювали програмоване нагрівання зі швидкістю 2-3 °С/хв до 400 °С для повільного розкладання гідроксидів металів, де внаслідок термічної дисоціації утворювалась активна речовина каталізатора у формі дрібних частинок відповідних оксидів із розвиненою поверхнею. Після досягнення 400 °С каталізаторну масу прожарювали 4 год. Залишковий вміст вологи в каталізаторній масі після прожарювання складав 3 %.

Одержану каталізаторну масу подрібнювали за допомогою шарового млина та таблетували на пресі TDP-6T. За розробленою технологією було виготовлено 8 кг каталізатору (рис. 1, табл. 3) та досліджено його фізико-хімічні та каталітичні параметри.



Рис. 1. Таблетований та подрібнений (фракція 2-3 мм) С3 каталізатор

Таблиця 3. Геометричні параметри таблетки синтезованого каталізатора

Параметр	Розмірність	Значення
Питома густина таблетки, ρ	г/см ³	1.92
Питома густина каталізатора, ρ_m	г/см ³	8.40
Пористість, ε		0.23

Для подальшого використання С3 каталізатору в пілотній установці, таблетки каталізатора роздроблювали і відбирали фракцію 2-3 мм (рис. 1).

Елементний склад розробленого промислового каталізатора, визначений рентгено-флуоресцентним методом, становив: 67.6 % Fe₂O₃, 20.0 % CuO, 2.5 % K₂O, 9.9 % Al₂O₃.

За результатами низькотемпературної ізотерми адсорбції (рис. 2), були визначені наступні структурні параметри С3 каталізатора: питома поверхня за БЕТ – 24.4 м²/г, об'єм пор – 2.52 см³/г

та середній діаметр пор 16.4 нм. Отримана ізотерма азоту (рис. 2) відноситься до ізотерми IV типу за класифікацією ІЮПАК, оскільки має петлю гістерезису між гілками адсорбції та десорбції, що вказує на середній розмір пор матеріалу (від 2 до 50 нм).

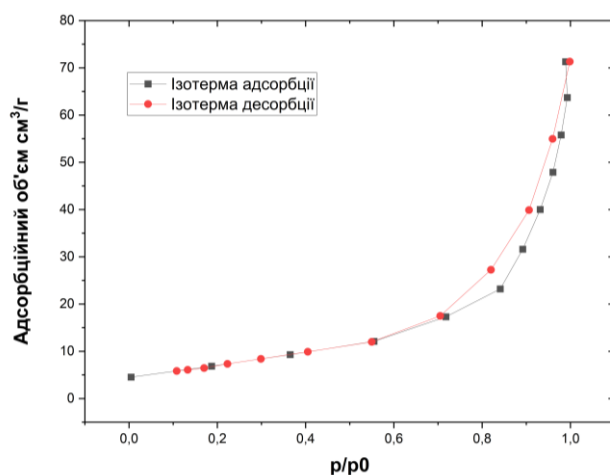


Рис. 2. Ізотерма адсорбції/десорбції азоту на С3 каталізаторі

На рис. 3 показано Раманівський спектр С3 каталізатора. Були ідентифіковані типові моди, які пов'язані із структурою альфа-гематиту $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ із довжиною смуги 227, 411.3 cm^{-1} [20] та присутність CuO або гетероструктури оксиду міді альфа-гематиту ($\text{CuO}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), що має смугу 293.6 cm^{-1} [21]. Досить чітко виражено типові моди, що пов'язують із наявністю магнетиту Fe_3O_4 із довжиною смуги 665.6 cm^{-1} [22]. Також присутня смуга 492 cm^{-1} , яка може бути пов'язаною із модою T_{2g} (482 cm^{-1}) наявністю фериту міді(II), що має структуру шпінелі CuFe_2O_4 [23].

Раманівських піків, які характерні для альфа-оксиду алюмінію(III), не було зареєстровано, що можна пояснити присутністю в каталізаторі лише $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, який характеризується слабо вираженими смугами в раманівському спектрі при 315, 410, 520, 713, 835 нм [24]. Також була помічна смуга при 1319 cm^{-1} , що показує sp^2 -гібридизовані атоми вуглецю та пов'язана із утворенням карбиду заліза в результаті навуглецювання, який має загальну формулу Fe_xC [25]. Також, ця смуга може характеризувати дефекти у на поверхні каталізатора.

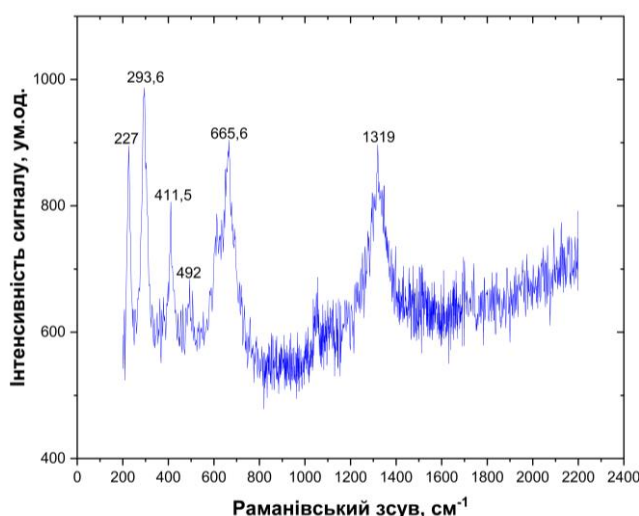


Рис. 3. Раманівський спектр С3 каталізатора

В процесі Фішера-Тропша, в присутності розробленого СЗ каталізатора, утворюються карбіди заліза Fe_xC , вміст яких може становити від 2.0 до 31 % від загальної кількості компонентів. Процес перетворення оксидів заліза до карбідів починається із відновлення гематиту (Fe_2O_3) до магнетиту (Fe_3O_4), унаслідок взаємодії з воднем. Надалі магнетит у потоці водню відновлюється до метастабільного вюститу (FeO), який потім переходить у металічне залізо ($\alpha\text{-Fe}$). Металічне залізо реагує із оксидом вуглецю CO та воднем H_2 , що призводить до утворення карбідів заліза, які підвищують активність в процесі Фішера Тропша, за рахунок утворення додаткових активних центрів на поверхні каталізатора. Зазвичай, утворюються п'ять основних карбідів заліза, що мають форму $\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$ (карбід Хегга), $\theta\text{-Fe}_3\text{C}$, $\epsilon'\text{-Fe}_{2.2}\text{C}$, $\epsilon\text{-Fe}_{2.2}\text{C}$, Fe_7C_3 [26].

В профілі ТПВ для розробленого СЗ каталізатора (рис. 4) спостерігаються піки при 277 та 354 °С, які характеризують процес відновлення воднем оксидів міді CuO [29]:

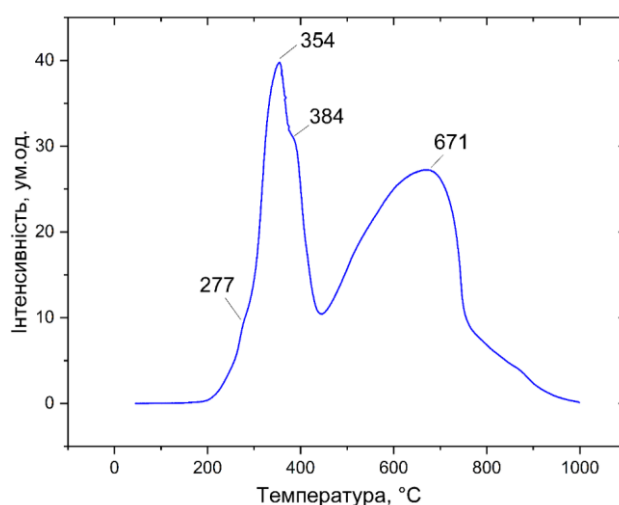


Рис. 4. Профіль ТПВ для СЗ каталізатора

Однак, процес відновлення CuO воднем здійснюється в два етапи, де на першому відбувається утворення субоксидів міді (Cu_4O_3 , Cu_2O). Подальше відновлення субоксидів міді призводить до утворення металеві міді [27, 28].

За допомогою методу ТПВ складно окремо визначити присутність оксидів міді та заліза, оскільки дані оксиди контактують між собою. Згідно літературних даних [30], відновлення оксиду міді (CuO) має характеристичний пік при 304 °С. Цей пік подібний до піку відновлення гематиту до магнетиту, тому його видно не досить чітко. Таким чином, піки 277-354 °С (рис. 4) відповідають процесу відновлення гематиту Fe_2O_3 до магнетиту Fe_3O_4 [31]. Подальше відновлення магнетиту Fe_3O_4 до метастабільного вюститу FeO реєструється на межі піків 354 та 384 °С [32]. Відновлення метастабільного FeO до металічного заліза Fe^0 відбувається в інтервалі 440 та 680 °С [33]. Процес відновлення оксидів заліз відбувається по реакціям:



За температури 440-671 °С відбувається поглинання водню, що призводить до початку реакції відновлення FeO до металічного Fe . При подальшому відновленні воднем вище 671 °С

продовжується поглинання водню активною поверхнею каталізатора. Вагому роль у відновленні оксидів заліза до металічного стану має присутність $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в складі каталізатора, що сприяє уповільненню відновлення FeO до металічного заліза Fe^0 [34].

Активність розробленого промислового каталізатора в реакції синтезу вуглеводнів за процесом Фішера-Тропша було досліджено в лабораторній установці в стандартних умовах ($\text{CO}:\text{H}_2 = 1:3$, об'ємна швидкість – 2400 год^{-1} , тиск - 5 атм, температура - 280°C). В результаті проведених досліджень було показано, що ступінь перетворення CO досягала 49.8 %, при цьому вихід рідких вуглеводнів становив $0.153 \text{ г}/(\text{г}_{\text{кат}} \cdot \text{год})$, що відповідає селективності процесу за рідкими вуглеводнями у 42 %. Проведені випробування синтезованого промислового каталізатору перевищують показники аналогічного лабораторного каталізатора С3. На рис. 5 наведено молекулярно-масовий розподіл виходу вуглеводнів для такого каталізатору. Апроксимація експериментально отриманого молекулярно-масового розподілу за допомогою рівняння Шульца-Флорі[35]:

$$W(C_n) = n(1-\alpha)^2 \alpha^{n-1}$$

дало змогу вирахувати коефіцієнт розподілу $\alpha \sim 0.7$. Таке значення коефіцієнта розподілу в рівнянні Шульца-Флорі характерний для залізних каталізаторів.

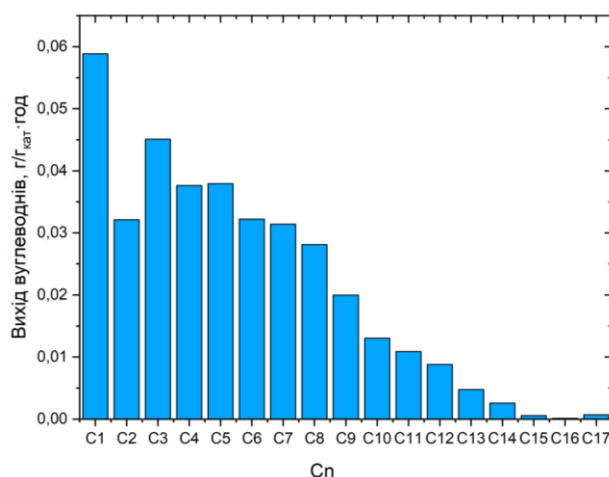


Рис. 5. Розподіл продуктів реакції Фішера-Тропша за участю розробленого С3 каталізатора

Випробування одержаного каталізатора Фішера-Тропша на пілотній установці

Отриманий промисловий С3 каталізатор (фракцію 2-3 мм) загрузали в реактор пілотної установки. Реактор синтезу Фішера-Тропша представляв собою кожухотрубний теплообмінник в трубках якого було загрузено 3 л С3 каталізатора. Реактор складається з семи труб висотою 1.5 м, зовнішнім діаметром 37 мм і товщиною 3.5 мм, прокладених в трубі з нержавіючої сталі внутрішнім діаметром 120 мм. Для підтримки температурного режиму роботи реактора в якості носія використовували воду в міжтрубному просторі. Температуру води регулювали шляхом зміни тиску насиченої пари. Головною перевагою такого реактору є його легке масштабування, простота конструкції та управління процесом.

Активацію каталізатору проводили воднем, згідно пускового регламенту, протягом 8 годин. Після активації відбувалась подача синтез-газу з газгольдера в реактор з каталізатором. Синтез-газ було отримано шляхом газифікації повітрям пелет з деревини. Склад синтез-газу, що використовувався для синтезу вуглеводнів наведено в табл. 4.

Таблиця 4. Склад генераторного газу після очистки та корегування

Компоненти	Склад синтез газу, % об.
H ₂	41.65
N ₂	36.61
CO	17.19
CH ₄	2.02
CO ₂	0.00
C ₂ H ₄	0.03
C ₂ H ₂	0.00
C ₂ H ₆	0.03
H ₂ O	2.48
Сума	100

Режим роботи реактора: тиск – 5 атм температура – 280 °С. об’ємна швидкість 1000 год⁻¹. Процес проводили протягом 8 годин. В результаті перебігу гетерогенно-каталітичної реакції синтезу вуглеводнів за Фішером-Тропша відбувалось утворенням газоподібних та рідких продуктів реакції. Газоподібні продукти направлялись на аналіз та спалювались на факелі пілотної установки. Рідкі продукти накопичувались в сепараторі.

Протягом всього часу випробування середній вихід газоподібних продуктів складав 1.2 м³/год. Усереднений склад газоподібних продуктів наведено в таблиці 5.

Таблиця 5. Результати аналізу хімічного складу газоподібних продуктів після реактору синтезу Фішера -Тропша

Компоненти	Усереднений склад газу,%
H ₂	0.909645
N ₂	60.46776
CO	3.450606
C1	5.258066
C2	3.943549
C3	2.629033
C4	1.971775
C5	1.413105
C6	0.985887
C7	0.722984
C8	0.096748
C9	0.076242
H ₂ O	18.0746

В сепараторі було накопичено за період проведення експерименту рідини, яка розділена на два шари: нижній – водний (2750 г) і верхній – вуглеводневий (735 г). Склад вуглеводневого шару наведено в таблиці 6.

За час випробування було використано 25 нм³ відкоригованого генераторного газу (розбавленого азотом синтез-газу). Отримано 0.735 кг зріджених вуглеводнів та 2.17 кг всіх вуглеводнів (з урахуванням газової фази). Ступінь перетворення монооксиду вуглецю склала 89 %.

Таблиця 6. Склад рідких вуглеводнів після реактора синтезу Фішера -Тропша

Компонент	Масова частка, %
C3	0.067839
C4	0.135678
C5	1.356778
C6	2.225117
C7	5.676761
C8	19.97178
C9	15.73863
C10	16.00999
C11	14.65321
C12	9.226094
C13	5.02008
C14	3.12059
C15	2.184413
C16	1.492456
C17	1.221101
C18	0.949745
C19	0.542711
C20	0.271356
C21	0.135678

Висновки

На базі літературних даних та попередніх досліджень в якості активного компоненту каталізатора синтезу рідких вуглеводнів (C6+) методом Фішера-Тропша вибрано залізо. Для підбору оптимального складу каталізатору процесу гідрування монооксиду вуглецю з одержанням рідких вуглеводнів синтезовано 13 зразків поліфункціональних каталітичних систем на основі заліза, що відрізнялись методом приготування, хімічним та кількісним складом промоторів. Дослідження активності синтезованих зразків поліфункціональних каталітичних систем на основі заліза для процесу одержання рідких вуглеводнів з синтез-газу за умов: $\text{H}_2:\text{CO} = 3:1$, об'ємної швидкості 2400 год^{-1} , тиску 2 атм, в інтервалі температур 280-300 °C показало, що каталізатори, одержані методом просочення, виявляють суттєво меншу активність порівняно з каталізаторами, що синтезовані методом співосадження. Селективність співосаджених каталізаторів в реакції Фішера-Тропша за рідкими вуглеводнями істотно перевищує відповідний показник для нанесених каталізаторів.

Проведені дослідження дозволили встановити оптимальний склад C3 каталізатора та розробити технологію його одержання. На цьому каталізаторі було досягнуто вихід рідких вуглеводнів у $0.153 \text{ г}/(\text{г}_{\text{кат}} \cdot \text{год})$ з ступенем перетворення CO у 49 % за один прохід.

Література

1. How the war in Ukraine will change the way the world uses energy. <https://www.newscientist.com/article/2313010-how-the-war-in-ukraine-will-change-the-way-the-world-uses-energy>.
2. Gordon O. What the Ukraine conflict means for Europe's energy crisis. <https://www.energymonitor.ai/policy/a-ukraine-could-inflame-europes-energy-crisis>.
3. Liu Z., Shi K., Yang S., Qian Y. A novel process design and techno-economic analysis for coal-based polygeneration process of synthetic natural gas, methanol and power. *Journal of Cleaner Production*, 2022, **349**, 131388.

4. Huang R., Kang L., Liu Y. Renewable synthetic methanol system design based on modular production lines. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2022, **161**, 112379.
5. Li P., Yuan Z., Eden MR. A comparative study of Fischer-Tropsch synthesis for liquid transportation fuels production from biomass. In: Zdravko K. Milos B. editors. *Computer aided chemical engineering*. Elsevier., 2016, **38**, 2025–2030.
6. Samiran N.A., Jaafar M.N.M., Ng J.H., Lam S.S., Chong C.T. Progress in biomass gasification technique – With focus on Malaysian palm biomass for syngas production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2016, **62**, 1047–1062.
7. Maitlo G., Ali I., Mangi K.H., Ali S., Maitlo H.A., Unar I.N., Pirzada A.M. Thermochemical Conversion of Biomass for Syngas Production: Current Status and Future Trends. *Sustainability*, 2022, **14**, 2596.
8. Luque R., de la Osa A.R., Campelo J.M., Romero A.A., Valverde J.L., Sanchez P. Design and development of catalysts for Biomass-To-Liquid-Fischer-Tropsch (BTL-FT) processes for biofuels production: *Energy Environ. Sci.*, 2012, **5**(1), 5186–5202.
9. Dayton D.C., Turk B., Gupta R. Syngas Cleanup, Conditioning and Utilization. *Thermochemical Processing of Biomass: Conversion into Fuels, Chemicals and Power*, 2019, 125–174.
10. Qayyum A., Ali U., Ramzan N. Acid gas removal techniques for syngas. natural gas. and biogas clean up – a review: *Energy Sources. Part A: Recovery. Utilization. and Environmental Effects*, 2020, 1–24.
11. Martinelli M., Gnanamani M., LeViness S., Jacobs G., Shafer W. An overview of Fischer-Tropsch Synthesis: XTL processes. catalysts and reactors. *Appl. Catal. A Gen.*, 2020, **608**, 1–14.
12. Сторч Г., Голамбик П., Андерсон Р. Синтез углеводородов из окиси углерода и водорода. – М.: Издательство ИИЛ, 1954. – 516 с.
13. Anderson R.B. The Fischer-Tropsch synthesis. – Academic Press, 1984. – 301 p.
14. Vogel A. P., van Dyk B., Saib A.M. GTL using efficient cobalt Fischer-Tropsch catalysts. *Catalysis Today*, 2016, **259**, 323–330.
15. Dry M.E. Fischer-Tropsch synthesis over iron catalysts. *Catalysis Letters*, 1991, **7**(1–4), 241–251.
16. Shafer W., Gnanamani M., Graham U., Yang J., Masuku C., Jacobs G., Davis B. Fischer-Tropsch: Product Selectivity–The Fingerprint of Synthetic Fuels: *Catalyst*, 2019, **3**, 259.
17. Anderson R.B. The Fischer-Tropsch synthesis. – Academic Press, 1984. – 301 p.
18. Schulz P., Erich E., Gorre H., van Steen E. Regularities of selectivity as a key for discriminating FT-surface reactions and formation of the dynamic system. *Catal. Lett*, 1990, **7**, 157–167.
19. Reymond J., Meriaudeau P., Teichner S.J. Changes in the surface structure and composition of an iron catalyst of reduced or unreduced Fe_2O_3 during the reaction of carbon monoxide and hydrogen, *J. Catal*, 1982, **75**, 39–48.
20. de Jesús Ruíz-Baltazar Á., Reyes-López S.Y., de Lourdes MondragónSánchez M., Robles-Cortés A.I., Pérez R. Eco-friendly synthesis of Fe_3O_4 nanoparticles: Evaluation of their catalytic activity in methylene blue degradation by kinetic adsorption models. *Results Phys*, 2019, **12**, 989–995.
21. Pastrana E.C., Zamora V., Wang D., Alarcón H., Fabrication and characterization of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{CuO}$ heterostructure thin films via dip-coating technique for improved photoelectrochemical performance: *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol*, 2019, **10**(3), 035012–035021.
22. de Jesús Ruíz-Baltazar Á., Reyes-López SY., Pérez R. Magnetic structures synthesized by controlled oxidative etching: structural characterization and magnetic behavior. *Results Phys.*, 2017, **7**, 1828–1832.
23. Paz-Díaz B., Va'zquez-Olmos A.R., Almaguer-Flores A., Garcí'a-Pe'rez V.I., Sato-Berru R.Y., Almanza-Arjona Y.C., Garibay-Febles V. ZnFe_2O_4 and CuFe_2O_4 Nanocrystals: Synthesis. Characterization. and Bactericidal Application. *Journal of Cluster Science*, 2021, **34**, 111–119.
24. Koichumanova K., Sai Sankar Gupta K.B., Lefferts L., Mojet B.L., Seshan K. An *in situ* ATR-IR spectroscopy study of aluminas under aqueous phase reforming conditions. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, **17**(37), 23795–23804.

25. Ding M., Yanga Y., Wu B., Xua J., Zhang C., Xiang H., Li Y. Study of phase transformation and catalytic performance on precipitated iron-based catalyst for fischer-tropsch synthesis. *J. Mol. Catal. A Chem.*, 2009, **303**(1–2), 65–71.
26. Gholami Z., Gholami F., Tişler Z., Hubáček J., Tomas M., Baćiak M., Vakili M. Production of Light Olefins via Fischer-Tropsch Process Using Iron-Based Catalysts. A Review. *Catalysts*, 2022, **12**, 174.
27. Wang Z.P., Niu Z.Z., Hao Q.A., Ban L.J., Li H.T., Zhao Y.X., Jiang Z. Enhancing the ethynylation performance of CuO-Bi₂O₃ nanocatalysts by tuning Cu-Bi interactions and phase structures. *Catalysts*, 2019, **9**(1), 35.
28. Cobb J.B.C., Bennett A., Chinchin G.C., Davies L., Heaton B.T., Iggo J.A. The characterisation of distinct adsorption sites for hydrogen on copper in copper/alumina catalysts by *in situ* ¹H NMR spectroscopy. *Journal of Catalysis*, 1996, **164**(2), 268–275.
29. Ahmadi S.J., Outokesh M., Hosseinpour M., Mousavand T. A simple granulation technique for preparing high-porosity nano copper oxide(II) catalyst beads. *Particuology*, 2011, **9**(5), 480–485.
30. Wang J., Wang C., Feng Y., Li F., Su W., Fang Y., Zhao B. Cu/CeO₂ catalysts for reverse water gas shift reactions: the effect of the preparation method. *RSC Advances*, 2024, **14**(24), 16736–16746.
31. Cho J.M., Jeong M.H., Bae J.W. Fischer-Tropsch synthesis on potassium-modified Fe₃O₄ nanoparticles. *Res. Chem Intermed.*, 2016, **42**(1), 335–350.
32. Fadlalla M.I., Nyathi T.M., Claeys M. Magnesium as a Methanation Suppressor for Iron-and Cobalt-Based Oxide Catalysts during the Preferential Oxidation of Carbon Monoxide. *Catalysts*, 2022, **12**, 118.
33. Portnyagin A.S., Golikov A.P., Drozd V.A., Avramenko V.A. An alternative approach to kinetic analysis of temperature-programmed reaction data. *RSC Adv.*, 2018, **8**(6), 3286–3295.
34. Peña D., Jensen L., Cognigni A., Myrstad R., Neumayer T., Van Beek W., Rønning M. The Effect of Copper Loading on Iron Carbide Formation and Surface Species in Iron-Based Fischer-Tropsch Synthesis Catalysts, *ChemCatChem*, 2018, **10**(6), 1300–1312.
35. Teimouri Z., Abatzoglou N., Dalai A.K. Kinetics and Selectivity Study of Fischer Tropsch Synthesis to C₅+ Hydrocarbons: A Review. *Catalysts*, 2021, **11**(3), 330.

References

1. How the war in Ukraine will change the way the world uses energy. <https://www.newscientist.com/article/2313010-how-the-war-in-ukraine-will-change-the-way-the-world-uses-energy>.
2. Gordon O. What the Ukraine conflict means for Europe's energy crisis. <https://www.energymonitor.ai/policy/a-ukraine-could-inflame-europes-energy-crisis>.
3. Liu Z., Shi K., Yang S., Qian Y. A novel process design and techno-economic analysis for coal-based polygeneration process of synthetic natural gas, methanol and power. *Journal of Cleaner Production*, 2022, **349**, 131388.
4. Huang R., Kang L., Liu Y. Renewable synthetic methanol system design based on modular production lines: *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2022, **161**, 112379.
5. Li P., Yuan Z., Eden MR. A comparative study of Fischer-Tropsch synthesis for liquid transportation fuels production from biomass. In: Zdravko K. Milos B. editors: *Computer aided chemical engineering*. Elsevier, 2016, **38**, 2025–2030.
6. Samiran N.A., Jaafar M.N.M., Ng J.H., Lam S.S., Chong C.T. Progress in biomass gasification technique – With focus on Malaysian palm biomass for syngas production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2016, **62**, 1047–1062.
7. Maitlo G., Ali I., Mangi K.H., Ali S., Maitlo H.A., Unar I.N., Pirzada A.M. Thermochemical Conversion of Biomass for Syngas Production: Current Status and Future Trends. *Sustainability*, 2022, **14**, 2596.
8. Luque. R., de la Osa A.R., Campelo J.M., Romero A.A., Valverde J.L., Sanchez P. Design and development of catalysts for Biomass-To-Liquid-Fischer-Tropsch (BTL-FT) processes for biofuels production. *Energy Environ. Sci.*, 2012, **5**(1), 5186–5202.

9. Dayton D.C., Turk B., Gupta R. Syngas Cleanup, Conditioning and Utilization. *Thermochemical Processing of Biomass: Conversion into Fuels, Chemicals and Power*, 2019, 125–174.
10. Qayyum A., Ali U., Ramzan N. Acid gas removal techniques for syngas, natural gas, and biogas clean up – a review: *Energy Sources. Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 2020, 1–24.
11. Martinelli M., Gnanamani M., LeViness S., Jacobs G., Shafer W. An overview of Fischer–Tropsch Synthesis: XTL processes, catalysts and reactors. *Appl. Catal. A Gen.*, 2020, **608**, 1–14.
12. Storch G., Golambik P., Anderson R. Синтез углеводородов из окиси углерода и водорода. – М.: Издательство INL. 1954. – 516 p. [in Russian].
13. Anderson R.B. The Fischer-Tropsch synthesis. – Academic Press., 1984. – 301 p.
14. Vogel A. P., van Dyk B., Saib A.M. GTL using efficient cobalt Fischer-Tropsch catalysts. *Catalysis Today*, 2016, **259**, 323–330.
15. Dry M.E. Fischer-Tropsch synthesis over iron catalysts. *Catalysis Letters*, 1991, **7**(1–4), 241–251.
16. Shafer W., Gnanamani M., Graham U., Yang J., Masuku C., Jacobs G., Davis B. Fischer–Tropsch: Product Selectivity–The Fingerprint of Synthetic Fuels. *Catalyst.*, 2019, **3**, 259.
17. Anderson R.B. The Fischer-Tropsch synthesis. – Academic Press, 1984. – 301 p.
18. Schulz P., Erich E., Gorre H., van Steen E. Regularities of selectivity as a key for discriminating FT-surface reactions and formation of the dynamic system. *Catal. Lett.*, 1990, **7**, 157–167.
19. Reymond J., Meriaudeau P., Teichner S.J. Changes in the surface structure and composition of an iron catalyst of reduced or unreduced Fe_2O_3 during the reaction of carbon monoxide and hydrogen. *J. Catal.*, 1982, **75**, 39–48.
20. de Jesús Ruíz-Baltazar Á., Reyes-López S.Y., de Lourdes Mondragón Sánchez M., Robles-Cortés A.I., Pérez R. Eco-friendly synthesis of Fe_3O_4 nanoparticles: Evaluation of their catalytic activity in methylene blue degradation by kinetic adsorption models. *Results Phys.*, 2019, **12**, 989–995.
21. Pastrana E.C., Zamora V., Wang D., Alarcón H. Fabrication and characterization of a- $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CuO}$ heterostructure thin films via dip-coating technique for improved photoelectrochemical performance. *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol.*, 2019, **10**(3), 035012–035021.
22. de Jesús Ruíz-Baltazar Á., Reyes-López SY., Pérez R. Magnetic structures synthesized by controlled oxidative etching: structural characterization and magnetic behavior. *Results Phys.* 2017, **7**, 1828–32.
23. Paz-Díaz B., Va'zquez-Olmos A.R., Almaguer-Flores A., Garc'a-Pe'rez V.I., Sato-Berru R.Y., Almanza-Arjona Y.C., Garibay-Febles V. ZnFe_2O_4 and CuFe_2O_4 Nanocrystals: Synthesis, Characterization, and Bactericidal Application. *Journal of Cluster Science*, 2021, **34**, 111–119.
24. Koichumanova K., Sai Sankar Gupta K.B., Lefferts L., Mojet B.L., Seshan K. An in situ ATR-IR spectroscopy study of aluminas under aqueous phase reforming conditions. *Phys Chem Chem Phys.*, 2015, **17**(37), 23795–23804.
25. Ding M., Yanga Y., Wu B., Xua J., Zhang C., Xiang H., Li Y. Study of phase transformation and catalytic performance on precipitated iron-based catalyst for fischer-tropsch synthesis. *J. Mol. Catal. A Chem.*, 2009, **303**(1–2), 65–71.
26. Gholami Z., Gholami F., Tišler Z., Hubáček J., Tomas M., Bačciak M., Vakili M. Production of Light Olefins via Fischer-Tropsch Process Using Iron-Based Catalysts. A Review. *Catalysts*, 2022, **12**, 174.
27. Wang Z.P., Niu Z.Z., Hao Q.A., Ban L.J., Li H.T., Zhao Y.X., Jiang Z. Enhancing the ethynylation performance of $\text{CuO-Bi}_2\text{O}_3$ nanocatalysts by tuning Cu-Bi interactions and phase structures. *Catalysts*, 2019, **9**(1), 35.
28. Cobb J.B.C., Bennett A., Chinchin G.C., Davies L., Heaton B.T., Iggo J.A. The characterisation of distinct adsorption sites for hydrogen on copper in copper/alumina catalysts by *in situ* ^1H NMR spectroscopy. *Journal of Catalysis*, 1996, **164**(2), 268–275.
29. Ahmadi S.J., Outokesh M., Hosseinpour M., Mousavand T. A simple granulation technique for preparing high-porosity nano copper oxide(II) catalyst beads. *Particuology*, 2011, **9**(5), 480–485.
30. Wang J., Wang C., Feng Y., Li F., Su W., Fang Y., Zhao B. Cu/CeO_2 catalysts for reverse water gas shift reactions: the effect of the preparation method. *RSC Advances*, 2024, **14**(24), 16736–16746.

31. Cho J.M., Jeong M.H., Bae J.W. Fischer-Tropsch synthesis on potassium-modified Fe₃O₄ nanoparticles. *Res. Chem Intermed.*, 2016, **42**(1), 335–350.
32. Fadlalla M.I., Nyathi T.M., Claeys M. Magnesium as a Methanation Suppressor for Iron-and Cobalt-Based Oxide Catalysts during the Preferential Oxidation of Carbon Monoxide. *Catalysts*, 2022, **12**, 118.
33. Portnyagin A.S., Golikov A.P., Drozd V.A., Avramenko V.A. An alternative approach to kinetic analysis of temperature-programmed reaction data. *RSC Adv.*, 2018, **8**(6), 3286–3295.
34. Peña D., Jensen L., Cognigni A., Myrstad R., Neumayer T., Van Beek W., Rønning M. The Effect of Copper Loading on Iron Carbide Formation and Surface Species in Iron-Based Fischer-Tropsch Synthesis Catalysts. *ChemCatChem*, 2018, **10**(6), 1300–1312.
35. Teimouri Z., Abatzoglou N., Dalai A.K. Kinetics and Selectivity Study of Fischer Tropsch Synthesis to C₅+ Hydrocarbons: A Review. *Catalysts*, 2021, **11**(3), 330.

Надійшла до редакції 17.11.2025

Development of a catalyst for the synthesis of motor fuel components from carbon-containing feedstock

Andriy I. Trypolsky¹. Danylo S. Fatieiev¹. Kostyantyn Ye. Pyanykh². Olena I. Ivanenko³.
Ihor B. Bychko¹. Irina L. Stolyarchuk¹. Peter Ye. Strizhak¹

¹ L.V. Pisarzhevsky Institute of Physical Chemistry of the National Academy of Science of Ukraine

31 Nauky Avenue, Kyiv, 03028, Ukraine, e-mail: atripolski@gmail.com

² The Gas Institute of the National Academy of Sciences of Ukraine

39 Dehtiarivska Str., Kyiv, 03113, Ukraine

³ National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute"

37 Beresteyskyi Avenue, Kyiv, 03056, Ukraine

The article is devoted to the development of an iron-containing catalyst for the synthesis of liquid hydrocarbons over modular units (Fischer-Tropsch process) from synthesis gas obtained by gasification of carbon-containing feedstock. Based on literature data, nine laboratory catalyst samples were synthesized; they differed in both qualitative and quantitative chemical composition as well as in the preparation method. Experimental investigation of the catalytic properties of the synthesized iron-containing catalysts in the Fischer-Tropsch reaction made it possible to select the catalytic composite C3, which served as the basis for designing an original technology for industrial production of an efficient catalyst for the synthesis of liquid hydrocarbons from carbon-containing feedstock, and for producing a pilot batch. The developed industrial catalyst had the following composition: 67.6 % Fe₂O₃, 20.0 % CuO, 2.5 % K₂O, 9.9 % Al₂O₃; the specific surface area of the non-activated catalyst was 24.42 m²/g. This catalyst was characterized using various physicochemical methods, and its catalytic performance was studied in a laboratory unit using a model synthesis-gas mixture. It was shown that, during the Fischer-Tropsch synthesis in the presence of the developed catalyst, iron carbides Fe_xC are formed, with their content ranging from 2.0 to 31 % of the total amount of components. Optimal process conditions were determined, and liquid hydrocarbons were synthesized from synthesis gas using the developed catalyst. It was demonstrated that, under standard conditions (CO:H₂ = 1:3, gas hourly space velocity 2400 h⁻¹, pressure 5 atm, temperature 280 °C), the CO conversion reached 49.8 %, while the yield of liquid hydrocarbons was 0.153 g/(gcat·h), corresponding to a selectivity of 42 % toward liquid hydrocarbons. Successful tests of the developed catalyst were carried out in a pilot unit using synthesis gas produced by wood gasification.

Keywords: catalyst, carbon-containing raw materials, liquid hydrocarbons, Fischer-Tropsch synthesis, pilot plant