



Международный журнал информационных технологий и энергоэффективности

Сайт журнала:

<http://www.openaccessscience.ru/index.php/ijcse/>



УДК 541.128

СИНТЕЗ ФИШЕРА-ТРОПША: ОБЗОР МЕХАНИЗМОВ, КАТАЛИЗАТОРОВ И РЕАКТОРОВ В КОНТЕКСТЕ УСТОЙЧИВОЙ ЭНЕРГЕТИКИ

Зиннурова О.В., ¹Фаттахов Д.А., Барахнина В.Б.

ФГБОУ ВО «КАЗАНСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМ. А.Н. ТУПОЛЕВА – КАИ», Казань, Россия (420111, Республика Татарстан, город Казань, ул. Карла Маркса, д. 10), e-mail: ¹9123250551@mail.ru

Процесс Фишера-Тропша (ФТ) есть химическая реакция, лежащая в основе синтеза жидких углеводородов из синтез-газа. Данный процесс, разработанный во время Второй мировой войны как стратегическое решение проблемы нехватки нефти, со временем стал краеугольным камнем современной химической промышленности. Его уникальная способность преобразовывать различные сырьевые материалы, такие как уголь, природный газ, биомасса и отходы, в широкий спектр продуктов — от парафинов и олефинов до ценных кислородсодержащих соединений — делает его незаменимым. В свете текущих глобальных вызовов, таких как обеспечение энергетической безопасности, ужесточение экологических норм и геополитическая нестабильность, ФТ играет особенно важную роль, поскольку дает возможность диверсифицировать энергоснабжение и производить углеродно-нейтральные виды топлива. На молекулярном уровне процесс ФТ представляет собой сложную многоступенчатую реакцию, в которой активация СО и Н₂ на поверхности металлического катализатора и последующее образование нескольких промежуточных продуктов определяют широкий спектр продуктов. Высокая экзотермичность реакции и сложность управления селективностью требуют глубокого понимания механизмов, а также тщательного проектирования катализаторов и реакторов. Вода как побочный продукт является не только ингибирующим, но и активирующим фактором, влияющим на кинетику и производительность катализатора. Выбор оптимального катализатора (железо или кобальт, в зависимости от желаемого продукта и свойств синтез-газа) и типа реактора (например, твердый или кажущийся жидким слой в случае бензина или пузырьковая колонна в случае дизельного топлива) имеет решающее значение для экономичности и устойчивости процесса. Дальнейшее развитие области ФТ зависит от разумной конструкции многокомпонентных катализаторных систем и оптимизации технологии реакторов.

Ключевые слова: Синтез Фишера-Тропша; катализаторы; углеводороды; реакторы; устойчивое развитие.

FISCHER-TROPSCH SYNTHESIS: OVERVIEW OF MECHANISMS, CATALYSTS AND REACTORS IN THE CONTEXT OF SUSTAINABLE ENERGY

Zinnurova O.V., ¹Fattakhov D.A., Barakhnina V.B.

KAZAN NATIONAL RESEARCH TECHNICAL UNIVERSITY. A.N. TUPOLEVA – KAI", Kazan, Russia (420111, Republic of Tatarstan, Kazan, Karl Marx st., 10), e-mail: ¹9123250551@mail.ru

The Fischer-Tropsch (FT) process is a chemical reaction that forms the basis for the synthesis of liquid hydrocarbons from synthesis gas. Developed during World War II as a strategic solution to the oil shortage, this process has become a cornerstone of the modern chemical industry. Its unique ability to convert various raw materials, such as coal, natural gas, biomass and waste, into a wide range of products — from paraffins and olefins to valuable oxygen-containing compounds — makes it indispensable. In light of current global challenges such as energy security, stricter environmental regulations and geopolitical instability, FT plays a particularly important role as it enables the diversification of energy supplies and the production of carbon-neutral fuels. At the molecular level, the FT process is a complex multi-step reaction in which the activation of CO and H₂ on the surface of a metal catalyst and the subsequent formation of several intermediate products determine a wide range of products.

The high exothermicity of the reaction and the complexity of controlling selectivity require a deep understanding of the mechanisms involved, as well as careful design of catalysts and reactors. Water as a by-product is not only an inhibiting factor but also an activating factor that affects the kinetics and performance of the catalyst. The choice of the optimal catalyst (iron or cobalt, depending on the desired product and synthesis gas properties) and reactor type (e.g., solid or fluidised bed in the case of petrol or bubble column in the case of diesel fuel) is crucial for the economic viability and sustainability of the process. Further development of the FT field depends on the intelligent design of multicomponent catalyst systems and the optimisation of reactor technology.

Keywords: Fischer-Tropsch synthesis; catalysts; hydrocarbons; reactors; sustainable development.

Процесс Фишера-Тропша (ФТ) представляет собой ряд химических реакций, в ходе которых синтетический газ (смесь оксида углерода (CO) и водорода (H₂)) эффективно преобразуется в различные жидкие углеводороды [1-2]. Исторически коммерческое использование процесса ФТ началось в 1936 году в Германии и сыграло важную роль в производстве синтетического топлива из угля во время Второй мировой войны, когда возник дефицит нефти. Производство ФТ составляло 9 % от общего объема производства военного топлива в Германии и 25 % от производства топлива для автомобилей [3].

Значение процесса ФТ выходит далеко за рамки его исторического использования в качестве источника топлива. В научной литературе процесс ФТ часто называют «важным промежуточным этапом, на котором теоретически может основываться вся химическая промышленность». Это связано с тем, что процесс ФТ может производить не только парафины и олефины, но и кислородсодержащие углеводороды, такие как спирты. Разнообразие ассортимента продукции делает процесс ФТ незаменимым для синтеза химических продуктов и подчеркивает его глубокое влияние на развитие химической промышленности.

Текущие глобальные вызовы, такие как рост потребления энергии, ужесточение экологических норм и геополитическая нестабильность, вновь выдвигают процесс ФТ на первый план. Его способность производить синтетические углеводороды из широкого спектра сырья (природный газ (GTL), уголь (CTL), биомасса (BTL) и даже отходы) является центральным элементом стратегии диверсификации энергетического баланса [3-4].

Кроме того, ФТ является важным инструментом для сокращения выбросов CO₂ и достижения целей в области устойчивого развития. Этот процесс считается особенно перспективным средством производства углеродно-нейтральных топлив при использовании возобновляемых сырьевых материалов (биомассы и отходов) или повторного использования углекислого газа (CO₂). Это выходит за рамки чисто технических или экономических аспектов и подчеркивает политическую и стратегическую значимость этой технологии. Причина заключается в том, что ФТ во многих случаях производит высококачественные, «drop-in»-совместимые топлива из возобновляемых сырьевых материалов, тем самым непосредственно способствуя снижению геополитических рисков и достижению климатических целей. Это означает, что инвестиции в ФТ основаны не только на чисто рыночных целях, но и на долгосрочных стратегических потребностях по созданию более устойчивой и независимой энергетической системы [3].

Преобразование синтез-газа в алкилуглеводороды в процессе ФТ представляет собой многоступенчатую реакцию, которая включает в себя образование нескольких промежуточных продуктов. Рост углеводородной цепи можно визуализировать как серию повторяющихся процессов, в которых атомы водорода связываются с углеродом и кислородом, разрываются связи C–O и образуются новые связи C–C.

Начальная фаза реакции включает активацию и расщепление СО и Н₂ на поверхности металлического катализатора. Лиганд СО диссоциирует и, по-видимому, распадается на оксидный лиганд и карбальный лиганд. Молекула метил-динтрикобальтокарбоната является примером восстановленной частицы, которая, по-видимому, образуется в процессе ФТ. К потенциальным фрагментам С1, образующимся на поверхности катализатора, относятся формил, гидроксикарбен, гидроксиметил, метил, метилен, метилидинил и гидроксиметилидинил.

Многоступенчатость реакции, большое количество промежуточных продуктов и разнообразные механизмы роста цепи объясняют, почему синтез ФТ приводит к широкому распределению продуктов и почему точный контроль селективности по-прежнему остается сложной задачей. Это означает, что для достижения высокой селективности в отношении определенных продуктов, таких как дизельное топливо, необходимо глубокое понимание этих механизмов и разработка высокоспециализированных катализаторов и условий реакции.

Вода является важнейшим побочным продуктом реакции ФТ. Однако ее роль в процессе не ограничивается лишь удалением. Вода является важнейшим побочным продуктом ФТ, поскольку она является сложным веществом и не только действует как ингибитор, но и может влиять на кинетику и даже повышать активность катализатора при определенных условиях. Ее присутствие может влиять на скорость реакции, распределение продуктов и скорость деактивации катализатора. Например, в случае кобальтовых катализаторов добавление воды при определенных парциальных давлениях может привести к значительному увеличению конверсии СО, что указывает на сложный кинетический эффект воды, а не только на ингибирующий эффект. Молекулы воды могут адсорбироваться на поверхности катализатора и распадаться на активные частицы (ОН⁻, Н⁺), которые могут способствовать активации СО. Это означает, что регулирование содержания воды в реакторе — это не только способ удаления воды, но и возможность оптимизировать производительность катализатора.

В процессе Фишера-Тропша в качестве катализаторов действуют четыре переходных металла: железо (Fe), кобальт (Co), никель (Ni) и рутений (Ru). Каждый металл имеет свои уникальные свойства, которые определяют его промышленное применение.

Несмотря на свою активность, никель не используется в промышленных масштабах, поскольку он производит слишком много метана, который является нежелательным продуктом. Рутений, напротив, очень активен и селективен по отношению к длинноцепочечным углеводородам, что делает его привлекательным для производства высококачественных жидких топлив. Однако из-за его чрезвычайно высокой стоимости его коммерческое использование очень ограничено. Поэтому промышленные ФТ-катализаторы в основном основаны на железе и кобальте, которые значительно дешевле и легче в приобретении.

Различные типы катализаторов, особенно на основе железа и кобальта, не являются взаимозаменяемыми, а их выбор зависит от стратегических целей в отношении состава продуктов и свойств исходного синтез-газа, что означает фундаментальный компромисс при проектировании катализаторов.

Катализаторы на основе железа могут быть стабильными при высоких температурах и низком парциальном давлении СО в отношении чрезмерного образования метана и сохраняют свою активность даже тогда, когда металлическое железо превращается в карбид железа. Они

склонны к образованию короткоцепочечных углеводородов и производят больше изомеризованных продуктов. Железо также активно в реакции водорода ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$), что делает его пригодным для газификации угля с целью производства синтез-газа с типично низким соотношением H_2/CO . Помимо спиртов, катализаторы на основе железа могут также производить значительные количества других кислородсодержащих соединений, таких как кислоты, альдегиды и кетоны. Внутренняя активность железа ниже, чем у кобальта. Активная фаза образуется в катализаторах, содержащих железо, в условиях реакции, часто в результате образования карбида железа (Fe_3C). Катализаторы, содержащие железо, могут иметь высокую скорость деактивации в традиционном ФТ. Проблемы износа, возникающие в реакторах, также типичны для Fe-катализаторов. Эти катализаторы могут работать как при высоких температурах (300–350 °С), так и при низких температурах (220–270 °С), что подходит для синтез-газов с низким соотношением H_2/CO [5].

Кобальтовые катализаторы преимущественно производят прямоцепочечные парафины и благоприятны для синтеза длинноцепочечных углеводородов. Их селективность чувствительна к изменениям парциальных давлений и температуры. Вероятность удлинения цепи увеличивается с ростом парциального давления CO для кобальта, но не для железа. Кобальт обладает более высокой скоростью гидрирования, что приводит к большему количеству парафинов. Его активность в реакции значительно ниже по сравнению с железом. Однако активность кобальтовых катализаторов может быть улучшена промоторами, такими как ZrO_2 и Ru . Используются преимущественно в низкотемпературном диапазоне (150–300°С, чаще 200–240°С) для предотвращения чрезмерного образования метана [5].

Также важна роль носителей и промоторов. Высокопористые материалы, такие как оксид алюминия (Al_2O_3) или диоксид кремния (SiO_2), используются в качестве носителей для диспергирования наноразмерных кристаллитов кобальта. Это позволяет минимизировать их контакт и значительно снижает вероятность спекания (коалесценции), тем самым повышая термическую стабильность катализатора [5].

Более того, наноразмерные островки носителя, например, оксида алюминия, на поверхности каталитически активного материала могут имитировать границу раздела металл-носитель. Эти взаимодействия активно влияют на активность и селективность катализатора, например, способствуя диссоциации CO в присутствии кислотных центров Льюиса, связанных с островками оксида алюминия. Промоторы и носители не являются пассивными компонентами, а активно участвуют в формировании каталитических свойств, позволяя тонко настраивать селективность, активность и стабильность катализатора. Например, добавление калия и меди к железосодержащим катализаторам или циркония и рутения к кобальтовым катализаторам может значительно улучшить их характеристики. Это указывает на то, что каталитический дизайн — это не просто выбор активного металла, а сложная задача мультикомпонентной оптимизации, где промоторы и носители изменяют электронные и структурные свойства активного металла, создавая новые активные центры или модифицируя существующие, а также влияя на дисперсию и термическую стабильность. Таким образом, дальнейший прогресс в ФТ будет тесно связан с рациональным дизайном многокомпонентных каталитических систем.

Высокая экзотермичность реакции Фишера-Тропша является определяющим фактором в проектировании промышленных реакторов, поскольку эффективный теплоотвод критически

важен для поддержания стабильности процесса и предотвращения деградации катализатора. Неэффективный теплоотвод может привести к локальным перегревам, что ускоряет спекание катализатора, отложение углерода и смещение селективности в сторону нежелательных легких углеводородов, таких как метан. Способность эффективно управлять выделяющимся теплом является определяющим фактором для долгосрочной стабильности и экономической эффективности установки ФТ. Выбор конкретного типа реактора является не просто инженерным решением, а стратегическим выбором, который напрямую определяет спектр и качество конечных продуктов синтеза Фишера-Тропша, влияя на экономическую ценность процесса. Различные типы реакторов обеспечивают различные режимы тепло- и массообмена, что, в свою очередь, влияет на температуру, давление и концентрации реагентов внутри реактора, а эти параметры критически важны для селективности катализатора и распределения продуктов [6].

Например, для максимизации фракции бензина оптимальным считается использование железосодержащего катализатора при высокой температуре в реакторе с неподвижным или псевдооживленным слоем. Напротив, для максимизации фракции дизельного топлива предпочтительным является использование кобальтового катализатора в барботажной колонне. Это демонстрирует, что конструкция реактора не является универсальной, а должна быть адаптирована к конкретным целям производства [5-6].

Помимо продуктовой селективности, тип реактора также влияет на общую производительность и стабильность процесса. Реакторы с псевдооживленным слоем и барботажные колонны, благодаря своей способности к эффективному теплоотводу и интенсивному массообмену, позволяют достигать более высоких конверсий и предотвращать локальные перегревы по сравнению с некоторыми конструкциями с неподвижным слоем. Таким образом, проектирование установки ФТ представляет собой комплексную задачу, где химические, каталитические и инженерные аспекты тесно взаимосвязаны, и их гармонизация определяет успех всего процесса [6].

Процесс Фишера-Тропша, который из военной необходимости превратился в ключевую технологию для устойчивой химии и энергетики, является хорошим примером того, как фундаментальные научные открытия в ответ на меняющиеся глобальные вызовы могут приобрести беспрецедентную актуальность. Универсальная применимость ФТ к широкому спектру сырья и продуктов, а также его потенциал для производства топлива с нулевым выбросом CO₂ делают его стратегическим инструментом для достижения энергетической независимости и климатических целей. Дальнейшие исследования, направленные на разработку более селективных и стабильных катализаторов, оптимизацию реакторных систем и углубление понимания сложных механизмов реакций, создают основу для реализации всего потенциала этой технологии и ее интеграции в циркулярную экономику будущего. Таким образом, инвестиции в процесс ФТ — это не просто экономический расчет, а вклад в более устойчивую и безопасную глобальную энергетическую и химическую промышленность.

Список литературы

1. Vonneau R. «Совершенствование производства синтез-газа» // «Нефтегазовые технологии». — 2010. — №9. — С. 88–96.

Зиннурова О.В., Фаттахов Д.А., Барахнина В.Б. Синтез ФИШЕРА-ТРОПША: обзор механизмов, катализаторов и реакторов в контексте устойчивой энергетики// Международный журнал информационных технологий и энергоэффективности. – 2025. – Т. 10 № 8(58) Ч.2. с. 130–135

2. Хасин А. А., Кириллов В. А. «Каталитические реакторы для процесса Фишера-Тропша» // «Катализ в промышленности». — 2002. — №2. — С. 26–38.
3. Шелдон Р. А. «Химические продукты на основе синтез-газа» // М.: Химия. — 1987. — 248 с..
4. Лыков О. П. «Производство моторных топлив из природного газа» // «Химия и технология топлив и масел». — 1996. — №3. — С. 15–24.
5. Крылова А. Ю., Куликова М. В., Лapidус А. Л. «Катализаторы синтеза Фишера-Тропша для процессов получения жидких топлив из различного сырья» // «Химия твёрдого топлива». — 2014. — №4. — С. 18–21.
6. Мордкович В. З., Синева Л. В., Кульчаковская Е. В., Асалиева Е. Ю. «Четыре поколения технологии получения синтетического жидкого топлива на основе синтеза Фишера-Тропша» // «Катализ в промышленности». — 2015. — №5. — С. 23–45.

References

1. Bonneau R. 'Improving synthesis gas production' // 'Oil and Gas Technologies'. — 2010. — No. 9. — pp. 88–96.
 2. Khasin A. A., Kirillov V. A. 'Catalytic reactors for the Fischer-Tropsch process' // Catalysis in Industry. — 2002. — No. 2. — pp. 26–38.
 3. Sheldon R. A. Chemical Products Based on Synthesis Gas // Moscow: Chemistry. — 1987. — p.248
 4. Lykov O. P. 'Production of motor fuels from natural gas' // 'Chemistry and technology of fuels and oils'. — 1996. — No. 3. — pp. 15–24.
 5. Krylova A. Yu., Kulikova M. V., Lapidus A. L. 'Fischer-Tropsch synthesis catalysts for processes of obtaining liquid fuels from various raw materials' // 'Chemistry of Solid Fuels'. — 2014. — No. 4. — pp.18–21.
 6. Mordkovich V. Z., Sineva L. V., Kulchakovskaya E. V., Asalievа E. Yu. 'Four generations of technology for producing synthetic liquid fuel based on Fischer-Tropsch synthesis' // 'Catalysis in Industry'. — 2015. — No. 5. — pp. 23–45.
-