

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ ИНСТИТУТ ОРГАНИЧЕСКОЙ
ХИМИИ им. Н.Д.ЗЕЛИНСКОГО

На правах рукописи

СВИДЕРСКИЙ СЕРГЕЙ АЛЕКСАНДРОВИЧ

РЕГУЛИРОВАНИЕ СЕЛЕКТИВНОСТИ
КОБАЛЬТОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ
СИНТЕЗА УГЛЕВОДОРОДОВ ИЗ СО И Н₂

02.00.03 - Органическая химия

02.00.15 - Катализ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук



МОСКВА – 2005 г

Работа выполнена в Лаборатории каталитических реакций окислов углерода Института органической химии им. Н.Д.Зелинского РАН.

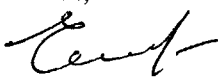
Научный руководитель: — член-корреспондент РАН
Лapidус А.Л.

Официальные оппоненты: — доктор химических наук
Харламов В.В.
— доктор химических наук, профессор
Кошелев В.Н.

Ведущая организация: — Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова

Защита состоится "28" июня 2005г в 10ч на заседании диссертационного совета К 002.222.02 по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата химических наук в Институте органической химии им. Н.Д.Зелинского РАН (117913, Москва, Ленинский проспект, 47, конференц-зал).

Автореферат разослан "27" мая 2005 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета К 002.222.02,
кандидат химических наук  Елисеєв О.Л.

2006-4
10644

2164025

1. Общая характеристика работы

Актуальность темы. Синтез углеводородов из CO и H₂ – перспективный метод получения компонентов моторных топлив и ценных химических продуктов из природного газа, угля, торфа, сланцев, биомассы. К селективным катализаторам этого процесса относятся Co-системы, в присутствии которых обычно образуются преимущественно жидкие и твердые парафины. В настоящее время большое внимание уделяется осуществлению селективного синтеза Фишера-Тропша, то есть синтеза определенных групп углеводородов (например, линейных алканов C₁₁-C₁₈, изоалканов C₅-C₁₀, твердых линейных парафинов и т.д.). Однако, при проведении процесса, наряду с целевыми продуктами, образуется ряд побочных (метан, диоксид углерода, углеводороды C₂ – C₄). В связи с этим, одной из основных задач развития синтеза углеводородов из CO и H₂ является разработка катализаторов, характеризующихся не только высокой активностью и стабильностью, но и высокой селективностью в отношении образования определенных углеводородных продуктов.

Целью работы являлось систематическое изучение способов регулирования селективности кобальтовых катализаторов синтеза углеводородов из CO и H₂.

Научная новизна и практическая ценность работы. Изучены методы регулирования селективности Co-катализаторов синтеза углеводородов из смеси CO и H₂.

Установлено влияние способа приготовления катализатора Co/SiO₂ и его предварительной обработки кислородом и аммиаком на синтез углеводородов из CO и H₂. В результате может быть существенно снижена селективность образования метана (с 13 до 7%) и повышена селективность синтеза высших углеводородов C₅₊ (с 73 до 84%).

В руководстве работой принимали участие д.х.н. Крылова А.Ю. и к.х.н. Михайлова Я.В.



Апробация работы. Отдельные результаты работы докладывались на: Международной научной конференции «Химия и природосберегающие технологии использования угля» (Звенигород, 1999г), XII Международной конференции по производству и применению химических реактивов «Реактив-99» (Уфа-Москва, 1999г), 4-ой научно-технической конференции, посвященной 300-летию инженерного образования в России (Москва, 2001г), VI международной конференции «Экология для нас и будущих поколений» (Самара, 2001), XVII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Москва, 2003г).

Объем и структура работы. Диссертация изложена на 143 страницах машинописного текста, содержит 20 таблиц и 54 рисунка. Список цитируемой литературы включает 132 наименования. Работа состоит из введения, трех глав, заключения, выводов и списка цитируемой литературы.

В главе 1 (литературном обзоре) рассмотрены данные о синтезе углеводов из CO и H₂, а также приведены сведения об используемых в настоящее время методах регулирования селективности кобальтовых катализаторов.

В главе 2 изложены методики проведения опытов, физико-химических исследований катализаторов, анализа исходных веществ и продуктов синтеза.

В главе 3 приведены экспериментальные данные и обсуждение полученных результатов.

Публикации. По полученным результатам опубликовано 2 статьи и 5 тезисов докладов.

2. Катализаторы и методики эксперимента

Для синтеза углеводов из CO и H₂ были применены катализаторы, приготовленные однократной или многократной пропиткой и содержащие 10-30 мас.% Co. В случае применения метода многократной пропитки между пропитками образцы прокаливали в токе воздуха. В качестве носителя использовали SiO₂ марки КСКГ (Россия). Во всех случаях кобальт вводили из водного раствора его нитрата.

Синтез углеводородов из СО и Н₂ проводили в проточной каталитической установке с кварцевым реактором внутренним диаметром 20 мм. Объем загружаемого катализатора составлял 20 см³. Перед синтезом все образцы восстанавливали водородом при 450°С в течение 1-5 ч. Условия синтеза: P= 0,1МПа, T= 160-220°С, СО/Н₂= 1/2 (мол.), объемная скорость подачи исходного газа (о.с.) – 100 ч⁻¹, длительность ежедневного опыта (τ) – 5 ч, общая длительность испытания каждого катализатора – 70 ч.

Эффективность протекания синтеза углеводородов из смеси СО+Н₂ оценивали по выходам продуктов в г, рассчитанным на 1 м³ пропущенного газа, приведенного к нормальным условиям.

Исходные вещества и продукты синтеза анализировали методом ГЖХ с использованием хроматографов ЛХМ - 80 и "Биохром - 1", сопряженных с ЭВМ.

Для обработки катализаторов кислородом готовили смеси О₂+Н₂ или О₂+Не. Содержание О₂ в смесях составляло 0,25-1,5 об.%. Состав всех смесей анализировался на хроматографе ЛХМ-80. Обработку проводили либо при комнатной температуре, либо при температурах 100-250°С. По истечении времени обработки подачу кислородсодержащей смеси в реактор перекрывали, одновременно начиная подачу синтез-газа. Продувка обработанного катализатора синтез-газом до начала синтеза производилась в течение 0,5ч при о.с.= 500ч⁻¹. В случае, когда обработка кислородсодержащей смесью производилась при температуре 100-250°С, нагрев и охлаждение реактора производились в токе водорода: подачу кислородсодержащей смеси начинали по достижении заданной температуры и прекращали по истечении требуемого времени обработки.

Обработка катализатора азотом производилась по методике, аналогичной обработке кислородсодержащими смесями. Особенность данной обработки - очистка подаваемого в реактор азота от кислорода. Для этого азот подавали в кварцевый реактор, содержащий 5см³ медных опилок, нагретых до 700°С. Количество медных опилок во всех случаях было достаточным для полного

улавливания кислорода.

Для обработки катализатора аммиаком использовали смесь $\text{NH}_3 + \text{H}_2$. Трехгорлая колба со щелочью устанавливалась на линии подачи водорода непосредственно перед реактором. Аммиачную воду прикапывали с помощью шприца на щелочь, находящуюся в колбе. Выделившийся аммиак с током водорода поступал в реактор. По окончании обработки реактор продували водородом в течение 0,5 ч при о.с. = 500 ч^{-1} . В случае, когда обработка аммиаком проводилась при температуре 100-250°C, нагрев и охлаждение реактора проводили (как и при обработке кислородом) в токе водорода.

Принятые сокращения:

$V_{\text{C}_{5+}}$ — выход жидких углеводородов, г/м^3 пропущенного газа;

V_{CH_4} — выход метана, г/м^3 пропущенного газа;

$S_{\text{C}_{5+}}$ — селективность в отношении образования жидких углеводородов (отношение количества монооксида углерода, превратившегося в жидкие углеводороды, к общему количеству прореагировавшего CO), %;

S_{CH_4} — селективность в отношении образования метана (отношение количества монооксида углерода, превратившегося в метан, к общему количеству прореагировавшего CO), %;

о.с. — объемная скорость (объем газа, прошедший через единицу объема катализатора за единицу времени), ч^{-1} .

$T_{\text{опт}}$ — оптимальная температура синтеза (температура, при которой образуется максимальное количество жидких продуктов), °C;

R_{Co} — степень восстановления кобальта (отношение восстановленного кобальта к общему количеству кобальта в образце), мас.%;

D_{Co} — дисперсность (отношение количества поверхностных атомов металлического кобальта к общему количеству атомов металлического кобальта в катализаторе), %;

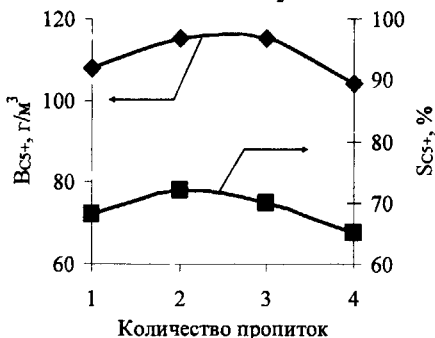
d_{Co} — средний диаметр кристаллитов кобальта (рассчитанный в предположении сферичности кристаллитов кобальта), Å.

3. Влияние различных методов регулирования селективности Со-катализа-торов синтеза углеводородов из СО и Н₂ на их свойства

В соответствии с концепцией двухцентровой модели поверхности Со-катализаторов, предложенной А. Л. Лапидусом¹, на поверхности контакта имеется два типа активных центров. На активных центрах первого типа, представляющих собой кристаллиты металлического кобальта (Со⁰), протекают реакции гидрирования СО в метан и диспропорционирования СО. На активных центрах второго типа, содержащих как частично восстановленный кобальт (Со^{δ+}), так и смесь оксидов кобальта и носителя, происходит образование углеводородов. От соотношения числа активных центров первого и второго типов зависит селективность образца по жидким углеводородам и метану. Исходя из данных представлений, регулирование селективности Со-катализатора может быть достигнуто либо изменением условий формирования активных центров (стадии приготовления образца и его активации), либо предварительной обработкой уже сформированной системы перед проведением синтеза.

3.1. Влияние метода приготовления катализатора 20%Со/SiO₂

Рис.1. Влияние количества пропиток на В_{С₅+} и S_{С₅+} катализатора 20%Со/SiO₂

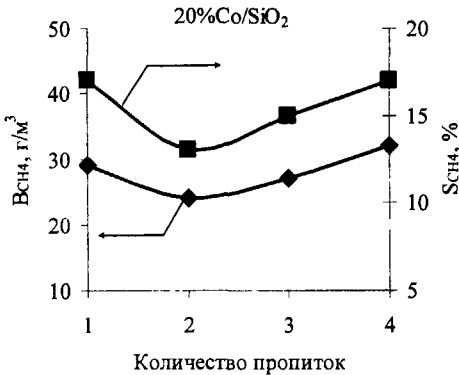


Было изучено влияние количества пропиток, использованных в процессе приготовления катализатора 20%Со/SiO₂, на его свойства в синтезе углеводородов из СО и Н₂. Увеличение количества пропиток (n) не оказывало существенного влияния на конверсию СО, однако приводило к существенному изменению выходов и состава жидких и газообразных

¹ Лапидус А. Л./Изв АН СССР Сер. хим 1991. с 2681

продуктов синтеза. При увеличении n от 1 до 2 выход жидких углеводородов и селективность их образования достигали максимума, дальнейшее увеличение n

Рис. 2. Влияние количества пропиток на $V_{C_{nH_4}}$ и $S_{C_{nH_4}}$ катализатора



до 4 приводило к снижению этого показателя (рис. 1). Выход метана проходил через минимум при $n = 2$, $S_{C_{nH_4}}$ при этом также была минимальна (13%) (рис.2). Увеличение n до 4 приводило к существенному возрастанию этих показателей.

Изменение количества пропиток также влияло на состав полученных углеводородов C_{5+} (рис.

3). Увеличение n от 1 до 4 приводило к росту доли изопарафинов в продуктах синтеза, что возможно связано с возрастанием кислотности катализатора вследствие образования при прокаливании Co_3O_4 и протеканием на нем вторичных реакций изомеризации ненасыщенных интермедиатов. Указанные изменения в составе продуктов реакции приводили к снижению отношения н-/изо почти в два раза (с 2,9 до 1,6). Также следует отметить снижение фактора роста углеводородной цепи (α) с 0,80 до 0,74. Это, вероятно, связано с изменением соотношения центров полимеризации и метанирования при многократном прокаливании катализатора.

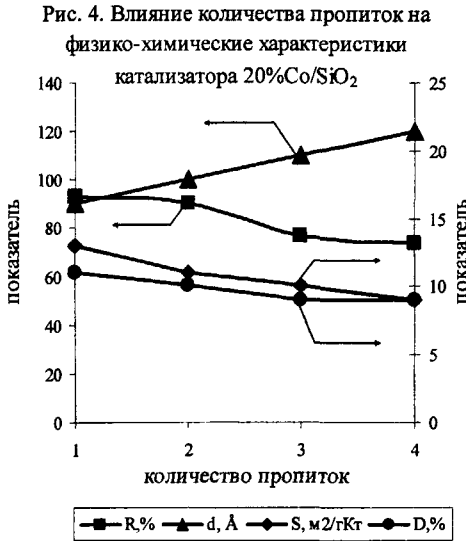
Рис. 3. Влияние количества пропиток на состав углеводородов C_{5+}



Исследование образцов методом импульсной адсорбции кислорода показало, что увеличение количества пропиток от 1 до 4 приводит к снижению

активной поверхности катализатора (с 13 до $9 \text{ м}^2/\text{г}$), его степени восстановления (с 93 до 75%) и дисперсности кобальта (с 11 до 9%), размер кристаллитов

кобальта при этом возрастает (с 90 до 120 \AA) (рис.4). Закономерности изменения всех вышеперечисленных показателей имеют линейный характер.



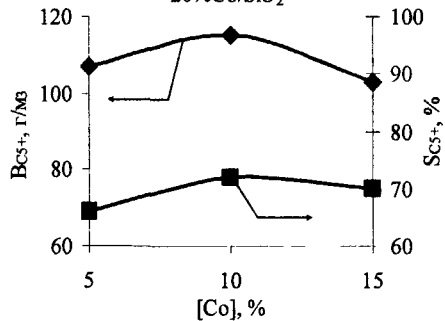
Таким образом установлено, что изменение количества пропиток на стадии приготовления катализатора оказывает значительное влияние на его свойства в синтезе углеводородов из CO и H_2 . Оптимальное сочетание

показателей процесса для катализатора $20\% \text{Co}/\text{SiO}_2$ достигается при его приготовлении методом двукратной пропитки. В этом случае выход углеводородов C_{5+} и селективность их образования максимальны, а выход метана и селективность его образования минимальны.

Для оптимизации метода приготовления исследуемой каталитической системы изучено влияние соотношения количества кобальта, нанесенного в первую и вторую пропитку, на ее свойства в синтезе углеводородов из CO и H_2 .

С ростом доли кобальта, введенного в первую пропитку, с 5 до 15%, выход жидких углеводородов проходил через максимум при $[\text{Co}] = 10 \text{ мас.}\%$.

Рис. 5. Влияние количества кобальта, нанесенного в первую пропитку, на $\text{V}_{\text{C}_{5+}}$ и $\text{S}_{\text{C}_{5+}}$ на катализаторе $20\% \text{Co}/\text{SiO}_2$



При этом достигалась и наибольшая селективность системы по углеводородам C_{5+} (72%) (рис.5). Выход метана и селективность его образования снижались, проходя через минимум при нанесении в первую пропитку 10%Co (рис. 6).

Исследование катализаторов методом импульсной адсорбции кислорода показало, что увеличение доли кобальта, нанесенной в первую пропитку, от 5 до 15%, приводит к снижению активной поверхности катализатора (с 14 до 10 m^2/g), степени восстановления (с 92 до 85%) и дисперсности кобальта (с 12 до 10%), размер кристаллитов кобальта при

Рис. 7. Влияние доли Co, нанесенной в первую пропитку, на физико-химические характеристики системы

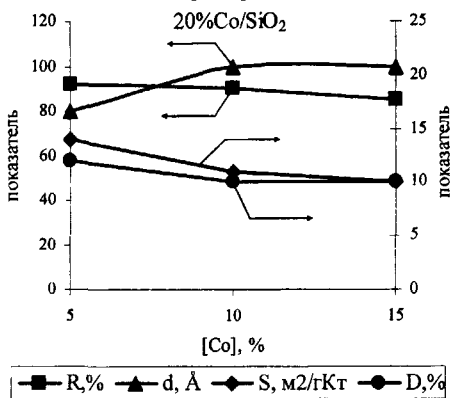
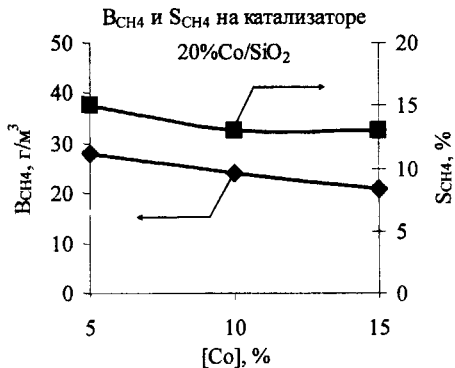


Рис. 6. Влияние количества кобальта, нанесенного в первую пропитку, на



этом возрастает (с 80 до 100Å) (рис.7).

Таким образом, оптимальное сочетание показателей процесса для катализатора 20%Co/SiO₂ достигается при нанесении по 10%Co в каждую пропитку.

Проведенные исследования показывают, что оптимизация метода введения кобальта в состав системы позволяет повысить ее селективность по целевым

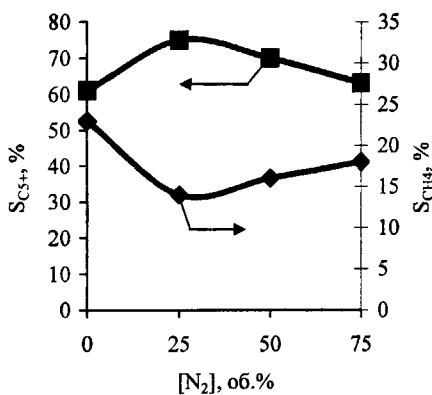
продуктам и снизить долю побочных продуктов синтеза, в частности метана.

3.2. Влияние состава газа, применяемого для предварительного восстановления катализатора 10%Co/SiO₂

Известно², что введение азота в состав газа, применяемого для восстановления Co-катализаторов при проведении синтеза углеводородов из CO и H₂, приводит к снижению выхода метана. Возможной причиной отмеченных изменений является наличие в азоте примеси кислорода, частично окисляющего активные центры образца. Для проверки данного предположения нами проведено систематическое изучение влияния разбавления водорода азотом на свойства модельной системы 10%Co/SiO₂.

Для изучения влияния разбавления водорода азотом при восстановлении катализатора 10%Co/SiO₂ на синтез углеводородов из CO и H₂ были испытаны две серии образцов. Образцы I серии восстанавливали смесью водорода с азотом при T= 450°C, о.с. 3000 ч⁻¹ в течение 1 ч, образцы II серии - при T= 450°C, о.с.= 100 ч⁻¹ в течение 5ч. В обоих случаях готовили восстановительные смеси, содержавшие 25, 50 и 75 об.% азота. Отметим, что во всех случаях

Рис. 8. Влияние разбавления водорода азотом на селективность системы 10%Co/SiO₂



количество пропущенного водорода существенно превышало стехиометрически необходимое для полного восстановления кобальта.

Полученные закономерности для образцов I и II серии были аналогичны, поэтому ниже приведены данные для образцов серии I.

Увеличение содержания азота в восстановительной смеси от 0 до 75 об.% приводило к

снижению конверсии CO и выходов всех продуктов синтеза. Выход основного побочного продукта - метана снижался более чем в три раза.

² Wells R P, Collier P J, Johns M, Hutchings G J // DGMK-Conference "Synthesis Gas Chemistry" Dresden 2000 P. 111.

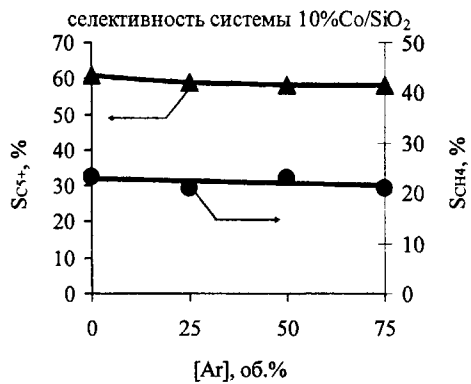
При введении в восстановительную смесь 25% азота $V_{C_{5+}}$ снижался незначительно, но $V_{C_{14}}$ при этом уменьшался в 2,2 раза, что приводило к повышению $S_{C_{5+}}$ на 14% (до 75%) и снижению S_{CH_4} в 1,6 раза (до 14%) (рис. 8). Дальнейшее повышение содержания азота в восстановительной смеси до 75 об.% приводило к снижению селективности по жидким углеводородам и возрастанию селективности по метану. Фракционный состав углеводородов C_{5+} с увеличением доли азота в восстановительной смеси от 0 до 75% изменялся незначительно, однако отношение н-парафины/изопарафины в продуктах реакции при этом существенно возрастало.

Для установления причин выявленного влияния азота на свойства катализатора был проведен аналогичный опыт с использованием аргона в качестве разбавителя водорода. Увеличение содержания аргона в

восстановительной смеси от 0 до 75 об.% приводило к снижению конверсии монооксида углерода и выходов всех продуктов синтеза. Селективность системы по жидким углеводородам при этом снижалась, селективность по метану изменялась незначительно (рис. 9).

Таким образом установлено, что разбавление водорода инертным газом при активации катализатора 10%Co/SiO₂ приводило к снижению конверсии CO и выхода жидких углеводородов. Однако аргон и азот оказывали различное влияние на селективность образца по углеводородам C_{5+} и CH_4 . При разбавлении водорода азотом наблюдали увеличение $S_{C_{5+}}$ и снижение S_{CH_4} . При разбавлении водорода аргоном данный эффект отмечен не был. Это можно объяснить наличием в составе азота примеси кислорода (0,25 об.% по данным хроматографического анализа), который способен блокировать металлические

Рис. 9. Влияние разбавления водорода аргоном на селективность



центры метанообразования, приводя к снижению выхода метана и селективности в отношении его образования. Увеличение доли азота в восстановительной смеси, а, следовательно, и количества пропущенного кислорода, приводит, по-видимому, к окислению не только кобальта, входящего в состав центров метанообразования, но и Co, участвующего в образовании центров полимеризации, что и является возможной причиной снижения выхода жидких углеводородов.

Таким образом, разбавление водорода азотом позволяет повысить селективность катализатора в отношении образования жидких углеводородов и значительно снизить селективность по основному побочному продукту – метану.

3.3. Влияние предварительной обработки свежевосстановленного катализатора 20%Co/SiO₂ кислородом

Предложенная нами обработка свежевосстановленного катализатора кислородом основана на предположении, что разные типы активных центров катализатора обладают различной реакционной способностью по отношению к кислороду. Целью исследования являлся подбор таких условий проведения обработки, при которых достигалось бы селективное окисление металлических центров метанообразования, а центры полимеризации при этом не затрагивались. Нами изучено влияния объемной скорости обработки, количества пропущенного кислорода и температуры обработки на свойства катализатора 20%Co/SiO₂ в синтезе углеводородов из CO и H₂.

Основываясь на предположении о том, что окислению способны подвергаться как Co⁰, входящий в состав центров метанообразования, так и Co^{δ+}, присутствующий в центрах полимеризации, мы предположили, что достичь селективного окисления более реакционноспособного Co⁰ во всем слое катализатора можно путем увеличения объемной скорости подачи кислородсодержащей смеси.

Обработку проводили смесью 1,5об.%O₂+N₂ при температуре 20°C.

При предварительной обработке катализатора 20%Co/SiO₂ кислород-азотной смесью с о.с. подачи 100 ч⁻¹ наблюдали некоторое ухудшение основных показателей синтеза углеводородов из CO и H₂: K_{CO}, V_{C₅+} и S_{C₅+} уменьшалась. V_{CH₄} при этом изменялся незначительно, а селективность в отношении его образования возрастала (табл. 1).

Таблица 1. Влияние о.с. обработки катализатора 20%Co/SiO₂ смесью 1,5%O₂+N₂ на его свойства в синтезе углеводородов из CO и H₂

о.с., ч ⁻¹	K _{CO} , %	Выход, г/м ³				S, %		α	н/изо
		CH ₄	C ₂ -C ₄	C ₅ +	CO ₂	C ₅ +	CH ₄		
без обработки	71	21	18	107	12	73	13	0,78	2,0
100	64	23	23	84	14	65	15	0,79	2,7
3000	66	16	13	96	9	77	11	0,83	3,5
18000	63	11	9	100	6	84	8	0,84	4,3

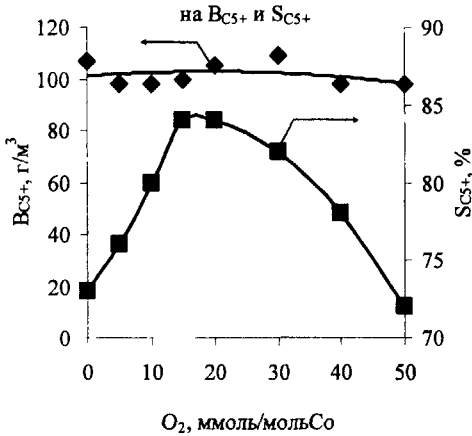
Дальнейшее повышение о.с. подачи газа до 18000ч⁻¹ приводило, напротив, к значительному улучшению каталитических свойств системы. V_{CH₄} снижался вдвое, S_{CH₄} уменьшалась в 1,6 раза. V_{C₅+} был несколько ниже исходного, но S_{C₅+} была на 11% выше. Наблюдаемое снижение K_{CO} по-видимому обусловлено изменением скоростей образования газообразных продуктов: CH₄, CO₂ и углеводородов C₂-C₄ (табл. 1).

Увеличение объемной скорости со 100 до 18000 ч⁻¹ приводило к снижению доли изопарафинов в продуктах синтеза: отношение н/изо возрастало в 1,6 раза. Вероятность роста углеводородной цепи увеличивалась при этом с 0,79 до 0,84.

Таким образом, предварительная обработка свежевосстановленного образца 20%Co/SiO₂ кислородом позволила значительно подавить метанообразование, что подтверждает предположение о наличии на

поверхности катализатора центров, имеющих разную реакционную способность по отношению к кислороду.

Рис. 10. Влияние обработки катализатора 20%Co/SiO₂ кислородом



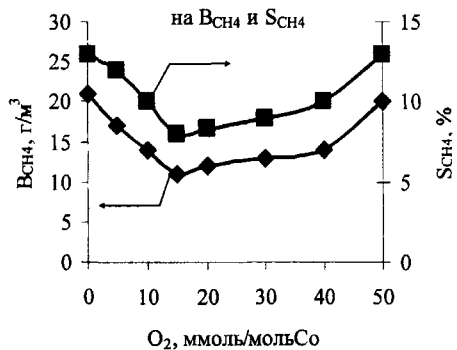
Наибольший положительный эффект был достигнут при подаче кислородно-азотной смеси с о.с., равной 18000ч⁻¹. Однако, в связи со сложностью проведения обработки в таких условиях (трудность точного контроля за временем пропускания смеси) для дальнейших исследований была

принята о.с. = 3000 ч⁻¹, при которой также было отмечено положительное влияние обработки кислородом на свойства катализатора (увеличение селективности по C₅₊ и снижение метанообразования).

Было изучено влияние количества кислорода, пропущенного через свежевосстановленный катализатор 20%Co/SiO₂, на его свойства в синтезе углеводородов из СО и Н₂. Обработку проводили смесью 1,5%O₂ + N₂ при T = 20°C и о.с. = 3000 ч⁻¹. При увеличении количества пропущенного кислорода V_{C5+} изменялся незначительно, но возрастание количества пропущенного кислорода с 0 до 15 ммоль/мольСО

привело к увеличению S_{C5+} на 9% (рис. 10). Дальнейшее повышение количества кислорода до 50 ммоль/мольСО приводило к снижению этого показателя. При

Рис. 11. Влияние обработки катализатора 20%Co/SiO₂ кислородом



этом $V_{C_{nH_4}}$ снижался в 1,9 раза, проходя через минимум при обработке 15 ммоль/моль Co , а $S_{C_{nH_4}}$ проходила через минимум 8% (рис. 11).

При увеличении количества пропущенного O_2 доля изопарафинов в продуктах синтеза значительно снижалась: для образцов, обработанных 15-30 ммоль O_2 /моль Co , отношение н-парафины/изопарафины превышало аналогичный показатель для необработанного катализатора в 2 раза (рис. 12). При увеличении количества пропущенного кислорода от 0 до 15 ммоль/моль Co фактор роста углеводородной цепи возрастал от 0,78 до 0,84, дальнейшее повышение количества пропущенного кислорода до 50 ммоль/моль Co приводило к снижению этой величины до 0,81. Предполагаемой причиной изменения состава продуктов синтеза является, возможно, изменение кислотности центров полимеризации вследствие частичного окисления

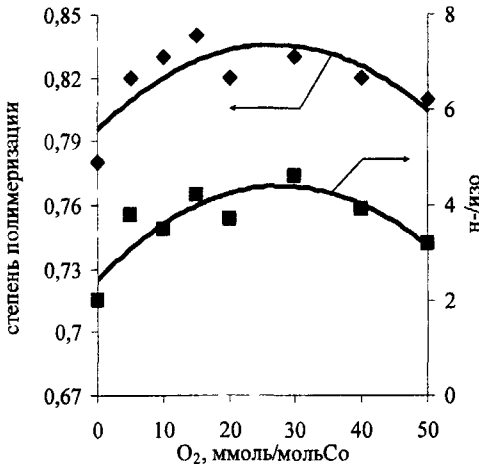
входящего в их состав металлического кобальта.

Таким образом, обработка катализатора 20% Co/SiO_2 малым количеством кислорода, приводящая к частичному окислению металлического кобальта, позволяла достичь значительного улучшения его свойств в синтезе углеводородов из CO и H_2 .

Поскольку азот не является абсолютно инертным газом по отношению к

кобальтовым системам, и способен адсорбироваться на поверхности катализатора, а, следовательно, оказывать влияние на адсорбцию кислорода, нами проведено изучение обработки образцов 20% Co/SiO_2 смесью кислорода с инертным газом – гелием – на их свойства в синтезе углеводородов из CO и H_2 .

Рис. 12. Влияние обработки катализатора 20% Co/SiO_2 кислородом на состав углеводородов C_{5+}



Обработка катализатора 20%Co/SiO₂ кислород-гелиевой смесью не оказывала существенного влияния на конверсию CO (табл. 2). В_{C₅+} также практически не изменялся. Однако, S_{C₅+} несколько повышалась при увеличении количества пропущенного кислорода с 0 до 5 ммоль/мольCo. Дальнейшее увеличение количества кислорода до 25 ммоль/мольCo приводило к снижению селективности по жидким углеводородам. Отмеченные изменения селективности системы по жидким углеводородам объяснялись значительным изменением выходов газообразных продуктов синтеза: В_{CH₄} снижался в 1,5 раза, S_{CH₄} проходила через минимум при обработке катализатора 5 ммольO₂/мольCo, выход углеводородов C₂-C₄ и CO₂ при этом также был

Таблица 2. Влияние количества пропущенного кислорода (смесь 0,5%O₂+He) на свойства катализатора 20%Co/SiO₂ в синтезе углеводородов из CO и H₂

O ₂ , ммоль мольCo	K _{CO} , %	Выход, г/м ³				S, %		α	н/изо
		CH ₄	C ₂ -C ₄	C ₅ +	CO ₂	C ₅ +	CH ₄		
0	71	21	18	107	12	73	13	0,78	2,0
5	73	14	16	108	10	78	9	0,82	3,7
15	72	18	18	108	16	74	11	0,81	3,0
25	73	20	21	108	17	72	12	0,80	2,9

минимален - в 2,5-2,7 раза ниже первоначальной величины. Доля изопарафинов в продуктах синтеза была минимальна для образца, обработанного 5 ммольO₂/мольCo: отношение н-парафины/изопарафины для него превышало начальное в 1,8 раза. Фактор роста углеводородной цепи при этом возрастал, проходя через максимум (0,82).

Хотя полученные закономерности сходны с наблюдавшимися при обработке системы 20%Co/SiO₂ кислород-азотной смесью, наблюдаются и существенные различия. Так, оптимальные значения селективности образца были достигнуты при обработке O₂+He втрое меньшим количеством кислорода

(5 ммоль/мольСО против 15 ммоль/мольСО соответственно). При этом достигнутая величина S_{C_5+} была ниже (78 и 84% соответственно). То есть, свойства катализатора улучшались в меньшей степени, если использовали кислород-гелиевую смесь.

Полученные данные позволяют предположить, что различие в результатах обработки кислород-азотной и кислород-гелиевой смесью обусловлено взаимодействием азота с поверхностью катализатора, т.е. подтверждают гипотезу о том, что азот в данном случае не является инертным разбавителем. Для дальнейшего уточнения характера влияния азота на свойства системы 20%Co/SiO₂ нами проведено изучение обработки данного катализатора азотом, очищенным от примеси кислорода.

Обработка катализатора азотом не оказывала существенного влияния на выходы основных продуктов синтеза. Однако, независимо от условий обработки, наблюдали изменение состава полученных углеводородов C₅₊: увеличению степени полимеризации (с 0,78 до 0,8-0,81) и доли нормальных парафинов в продуктах синтеза (отношение н/изо возрастало с более чем в 1,5 раза).

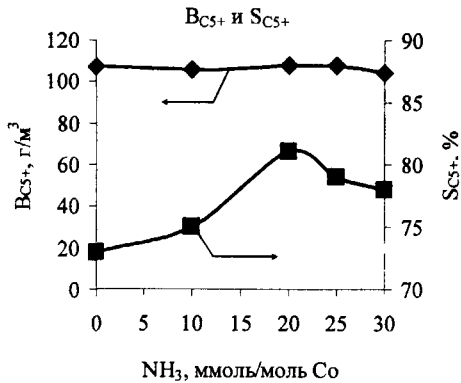
Таким образом, по-видимому, азот, адсорбируясь на поверхности катализатора, занимает центры адсорбции кислорода в ходе предварительной обработки. При этом, в случае обработки кислород-азотной смесью, влияние азота и кислорода суммируется, что позволяет достичь более высокой эффективности обработки, чем при использовании кислород-гелиевой смеси.

3.4. Влияние предварительной обработки свежевосстановленного катализатора 20%Co/SiO₂ аммиаком

Изучено влияние предварительной обработки свежевосстановленного катализатора 20%Co/SiO₂ аммиаком на его свойства в синтезе углеводородов из СО и Н₂. Обработку проводили смесью 0,4об.%NH₃+Н₂ при температуре 20°С.

Увеличение количества пропущенного аммиака от 0 до 30 ммоль/моль

Рис. 13. Влияние обработки катализатора 20%Co/SiO₂ аммиаком на



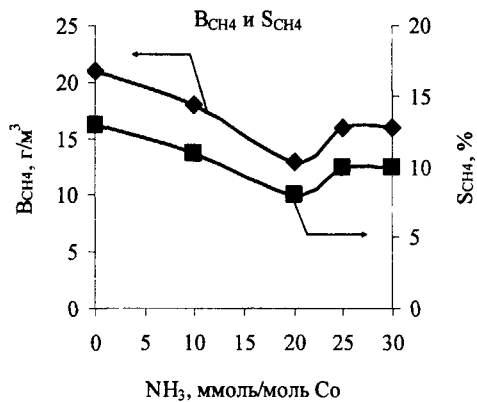
Co приводило к снижению конверсии CO, но не оказывало значительного влияния на выход углеводородов C₅₊ (рис. 13). S_{C5+} проходила через максимум 81% при обработке катализатора 20 ммольNH₃/мольCo, V_{CH₄} для этого образца был в 1,7 раза ниже исходного, S_{CH₄} проходила через минимум 8% (рис. 14).

Обработка образца аммиаком приводила к изменению фракционного и группового состава жидких продуктов синтеза. Степень полимеризации и отношение н-/изо для всех образцов, обработанных NH₃, были выше исходных (рис. 15). Предполагаемой причиной указанных изменений состава продуктов синтеза является изменение кислотности центров полимеризации вследствие адсорбции аммиака.

Таким образом установлено, что оптимальное соотношение характеристик процесса наблюдается при ее обработке 20 ммоль NH₃/моль Co.

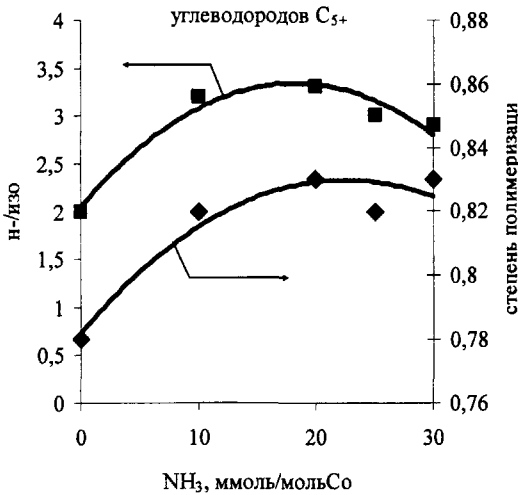
Изучено влияние концентрации аммиака в водороде (смесь 0,2-1,0об.%NH₃+H₂) при обработке свежевосстановленного катализатора 20%Co/SiO₂ на его свойства в синтезе углеводородов из CO и H₂ (табл. 3).

Рис. 14. Влияние обработки катализатора 20%Co/SiO₂ аммиаком на



Выход жидких углеводородов при изменении концентрации аммиака в

Рис. 15. Влияние обработки катализатора $20\%Co/SiO_2$ аммиаком на состав



водороде изменялся незначительно, однако увеличение концентрации NH_3 в H_2 с 0 до 0,6% приводило к возрастанию $S_{C_{5+}}$ с 73 до 82%. Дальнейшее повышение содержания NH_3 в H_2 до 1,0%об. приводило к некоторому снижению этой величины. Выход метана при $[NH_3]=0,4-0,6\%$ был минимален (в 1,8 раза ниже исходного), S_{CH_4} при этом проходила через минимум

(8%). В то же время, изменение концентрации аммиака (в диапазоне 0,2-1,0%об.) не оказывало существенного влияния на состав полученных углеводородов C_{5+} .

Таким образом, оптимальное соотношение основных характеристик процесса наблюдается при обработке образца смесью, содержащей 0,4-0,6 %об. аммиака.

Таблица 3. Влияние концентрации пропущенного аммиака на свойства катализатора $20\%Co/SiO_2$ в синтезе углеводородов из CO и H_2

$[NH_3]$, об. %	K_{CO} , %	Выход, $г/м^3$				S, %		α	н/изо
		CH_4	C_2-C_4	C_{5+}	CO_2	C_{5+}	CH_4		
0,2	68	14	11	107	15	79	9	0,83	3,3
0,4	67	13	11	108	14	81	8	0,83	3,3
0,6	62	12	10	107	10	82	8	0,83	3,4
1,0	69	15	11	108	16	79	10	0,81	3,4

4. Основные закономерности влияния различных факторов на селективность Co-катализаторов синтеза углеводородов из CO и H₂

В процессе исследования нами показано, что примененные методы позволяют эффективно регулировать селективность модельной системы Co/SiO₂ в синтезе углеводородов из CO и H₂:

1. Изменение количества пропиток и соотношение количества кобальта, нанесенного в первую и вторую пропитку, оказывают значительное влияние на формирование активных центров системы Co/SiO₂, что подтверждается как каталитическими, так и физико-химическими исследованиями. В обоих случаях имеет место изменение соотношения между количеством кобальта, предварительно закрепленным на поверхности носителя прокаливанием, и долей кобальта, не закрепленной на носителе. Не закрепленный на носителе прокаливанием кобальт легче подвергается восстановлению (степень восстановления выше 90%), однако в результате формируется меньше центров, содержащих оксидную фазу, и больше мелких кристаллитов металлического кобальта (средний размер менее 90Å), что способствует повышению выхода метана. Несмотря на более высокую активную поверхность таких катализаторов (13-14м²/г), выход целевых продуктов – углеводородов C₅₊ – в их присутствии несколько ниже. Катализаторы, в составе которых больше половины кобальта закреплено на носителе прокаливанием, имеют существенно более низкую степень восстановления (75-85%), средний размер кристаллитов кобальта на их поверхности достигает 120Å. Центры полимеризации таких систем содержат больше оксидной фазы и меньше металлического кобальта, и обладают меньшей полимеризационной активностью (степень полимеризации 0,74 против 0,8 для образцов, не содержащих предварительно закрепленной прокаливанием оксидной фазы). Оптимальное для системы 20%Co/SiO₂ соотношение закрепленной и незакрепленной предварительно форм кобальта достигается при нанесении по 10%Co в две пропитки – в этом случае система хорошо восстанавливается (степень восстановления около 90%), но при этом металл хорошо

распределяется по поверхности (дисперсность 10%), кристаллиты кобальта имеют средний размер около 100\AA , что близко к оптимальному для Со-катализаторов³. Полученный таким способом образец характеризуется наибольшей селективностью по жидким углеводородам (72%), и наименьшей селективностью по метану (13%). Таким образом подтверждено, что изменение условий формирования активных центров системы на стадии приготовления оказывает влияние на ее каталитические свойства и позволяет регулировать ее селективность по жидким углеводородам и метану.

2. Разбавление водорода при восстановлении катализатора Co/SiO_2 азотом и аргоном оказывает значительное влияние на все основные показатели синтеза углеводородов из CO и H_2 . Однако в этом воздействии имеются различия. При увеличении концентрации аргона в газе восстановления имеет место линейное снижение основных показателей процесса (конверсия CO , выходы продуктов), обусловленное, по-видимому, снижением степени восстановления кобальта вследствие уменьшения парциального давления водорода. $S_{\text{C}_5^+}$ при этом снижается, а $S_{\text{C}_{\text{H}_4}}$ несколько возрастает или изменяется незначительно (в зависимости от условий восстановления). В случае разбавления водорода азотом при увеличении его концентрации в газе также наблюдается снижение конверсии CO и выходов основных продуктов, но зависимости селективности системы от доли азота в водороде имеют экстремальный характер – $S_{\text{C}_5^+}$ проходит через максимум (75%), а $S_{\text{C}_{\text{H}_4}}$ через минимум (14-16% в зависимости от условий активации, что вдвое ниже исходного показателя). Предполагаемой причиной этого эффекта является наличие в азоте примеси кислорода (0,25 об.%), который способен блокировать металлические центры метанообразования, приводя к снижению выхода метана и селективности в отношении его образования.

Таким образом, разбавление газа восстановления азотом оказывает влияние на формирование активных центров системы, позволяя повысить ее

³ Лапидус А. Л. //Изв АН СССР. Сер. хим. 1991 с.2681

селективность в отношении образования жидких углеводородов и значительно снизить селективность по основному побочному продукту – метану.

3. Обработка свежевосстановленного катализатора Co/SiO_2 каталитическими ядами - кислородом или аммиаком - оказывает значительное влияние на его свойства в синтезе углеводородов из CO и H_2 .

Закономерности изменения основных показателей процесса для катализаторов, обработанных кислородом и аммиаком, аналогичны. В обоих случаях зависимости селективности системы от интенсивности обработки имели аналогичный экстремальный характер: селективность по метану проходила через минимум 7%, а селективность по C_5+ через максимум 84%. Исходя из этого и принимая за основу концепцию двухцентровой модели поверхности Co -катализаторов, можно предположить следующий аналогичный механизм действия каталитических ядов (кислорода и аммиака) на изученные системы Co/SiO_2 .

При обработке катализатора кислородом сначала происходит окисление металлических центров метанообразования (Co^0), что приводит к снижению V_{CH_4} и S_{CH_4} . Одновременно происходит частичное окисление центров полимеризации ($\text{Co}^{\delta+}$ -оксид), приводящее к снижению их кислотности и подавлению протекания на них побочных реакций гидрокрекинга и изомеризации, что приводит к увеличению степени полимеризации (до 0,84) и доли n -парафинов (отношение n -/изо достигает 4,3). Дальнейшее окисление этих центров приводит, напротив, к ослаблению их полимеризующей активности (что подтверждается снижением степени полимеризации), способствует протеканию на них побочной реакции метанообразования⁴, и как следствие, приводит к возрастанию выхода метана и снижению выхода жидких углеводородов.

При обработке катализатора аммиаком протекают сходные процессы. Сначала протекают процессы блокирования аммиаком металлических центров метанообразования и его взаимодействие с кислотными центрами

⁴ Lee W.H., Bartolomew C.H. // J Catal 1989. V. 120 P 256.

полимеризации катализатора ($\text{Co}^{\delta+}$ -оксид), приводящие к снижению метанообразования и образованию продуктов с большей длиной цепи (степень полимеризации 0,83). Дальнейшее увеличение количества адсорбированного аммиака приводит к снижению полимеризующей активности центров $\text{Co}^{\delta+}$ -оксид и способствует повышению на них метанообразования.

Таким образом показано, что обработка катализатора малыми количествами каталитических ядов позволяет регулировать его селективность в синтезе углеводородов из CO и H_2 и достичь значительного подавления метанообразования.

Выводы

1. Предложены новые методы регулирования селективности Co/SiO_2 - катализаторов синтеза углеводородов из CO и H_2 .

2. Показано, что изменение числа пропиток и количества кобальта, введенного в каждой пропитке, позволяет повысить селективность системы Co/SiO_2 в отношении синтеза жидких углеводородов из CO и H_2 .

3. Установлено, что разбавление водорода азотом при предварительном восстановлении катализатора Co/SiO_2 влияет на его селективность в синтезе углеводородов из CO и H_2 . При содержании азота в водороде 25об.% отмечено повышение $S_{\text{C}_{5+}}$ и снижение $S_{\text{C}_{\text{H}_4}}$.

4. Впервые систематически изучено влияние предварительной обработки свежевосстановленного катализатора Co/SiO_2 кислородом на его свойства в синтезе углеводородов из CO и H_2 . Показано, что при этом $S_{\text{C}_{\text{H}_4}}$ снижается вдвое, а $S_{\text{C}_{5+}}$ повышается в 1,2 раза.

5. Установлено, что повышение объемной скорости обработки катализатора Co/SiO_2 смесью азот-кислород позволяет повысить его $S_{\text{C}_{5+}}$ в синтезе углеводородов из CO и H_2 и уменьшить метанообразование.

6. Установлено, что предварительная обработка азотом катализатора Co/SiO_2 влияет на его свойства в синтезе углеводородов из CO и H_2 . При обработке смесью азот-кислород отмечено совместное влияние азота и кислорода на свойства системы, что повышает эффективность обработки.

7. Изучено влияние обработки свежевосстановленного образца Co/SiO_2 аммиаком на его свойства в синтезе углеводородов из CO и H_2 и показано, что она оказывает существенное влияние на селективность процесса. При этом $S_{\text{C}_{\text{H}_4}}$ снижается вдвое, $S_{\text{C}_{5+}}$ повышается в 1,2 раза.

8. На основании полученных данных предложена модель влияния каталитических ядов на активные центры системы Co/SiO_2 в условиях синтеза углеводородов из CO и H_2 .

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Лapidус А.Л., Крылова А.Ю., Дурандина Я.В., Сви́дерский С.А., Гу́щин В.В. Влияние нитратного и ацетатного предшественника катализатора Co/SiO_2 на синтез углеводородов из CO и H_2 // ХТТ, 2002, №4, с. 72-76.
2. Лapidус А.Л., Крылова А.Ю., Дурандина Я.В., Сви́дерский С.А., Гу́щин В.В. Влияние условий восстановления катализатора $10\%\text{Co/SiO}_2$ на синтез углеводородов из CO и H_2 // Нефтехимия и нефтепереработка, 2004, №3, с. 15-19.
3. Крылова А.Ю., Цапкина М.В., Сви́дерский С.А., Елисе́ев О.Л. Влияние метода приготовления катализатора Co/SiO_2 на его свойства в синтезе Фишера-Тропша. // Тезисы докладов Международной научной конференции «Химия и природосберегающие технологии использования угля». Звенигород, 15-17 февраля 1999г.
4. Лapidус А.Л., Крылова А.Ю., Дурандина Я.В., Сви́дерский С.А., Гу́щин В.В. Влияние условий восстановления катализатора Co/SiO_2 на синтез углеводородов из CO и H_2 // Тезисы докладов XII Международной конференции по производству и применению химических реактивов «Реактив-99», Уфа-Москва, 7-9 сентября 1999г.
5. Лapidус А.Л., Крылова А.Ю., Дурандина Я.В., Сви́дерский С.А., Лепский В.Н. Влияние метода приготовления кобальтового катализатора на его свойства в синтезе углеводородов из CO и H_2 . // 4-я научно-техническая конференция,

посвященная 300-летию инженерного образования в России. Тезисы докладов. Москва, 25-26 января 2001г.

6. Крылова А.Ю., Дурандина Я.В., Свицерский С.А., Гушин В.В., Лapidус А.Л. Получение Со-катализаторов для процессов синтеза экологически чистых моторных топлив. // VI международная конференция Экология для нас и будущих поколений. Тезисы докладов. Самара, 2001.

7. Лapidус А.Л., Крылова А.Ю., Дурандина Я.В., Свицерский С.А., Гушин В.В. Влияние обработки Со-катализатора аммиаком на его свойства в синтезе углеводородов из СО и Н₂. // XVII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Тезисы докладов. Москва, 21-26 сентября 2003г.



111074

РНБ Русский фонд

2006-4

10644

Отпечатано в учебной типографии МГУ
Москва, ГСП-2, Ленинские горы, МГУ, 1-й корпус гуманитарных факультетов
Тираж 100 экз. Подписано в печать 26.05.2005