

УДК 542.971.3:546.262.3–31:661.716.1

ВЫСОКОСЕЛЕКТИВНЫЕ Со-ЦЕОЛИТНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ СИНТЕЗА ИЗОПАРАФИНОВ ИЗ СО И Н₂

© 2007 г. О. Л. Елисеев, А. С. Волков, В. С. Будцов, член-корреспондент РАН А. Л. Лапидус

Поступило 25.10.2006 г.

Получение углеводородов из СО и Н₂ (синтез Фишера–Тропша) в настоящее время рассматривают как один из альтернативных источников углеводородов [1, 2]. На кобальтовых катализаторах из СО и Н₂ образуется широкая углеводородная фракция, содержащая преимущественно парафины нормального строения [3, 4]. Применение бифункциональных металл-цеолитных катализаторов позволяет увеличить выход изопарафинов. Так, на катализаторах, приготовленных методом влажного смешения карбоната кобальта и пентасилов, образуются углеводороды с содержанием изопарафинов до 44%. При этом более 60 мас. % углеводородов приходилось на фракцию C₉–C₁₄ [5].

Нами предложены высокоселективные кобальт-цеолитные катализаторы синтеза Фишера–Тропша, позволяющие в мягких условиях ($P = 0.1$ МПа, $T = 200$ – 210°C) синтезировать с высокой селективностью углеводороды бензиновой фракции с содержанием в них изопарафинов до 80%.

Катализаторы готовили пропиткой синтетических цеолитов Y и ZSM-5 (производство США) водным раствором нитрата кобальта. Характеристики цеолитов приведены в табл. 1. Приготовленные на их основе катализаторы обозначены далее как **I**, **II** и **III**. Каталитические эксперименты проводили в проточной установке при следующих условиях: синтез-газ состава СО : Н₂ = 1:2 (мол.), объемная скорость подачи 100 ч⁻¹, давление 0.1 МПа, температура 160–220°C. Перед испытанием катализаторы восстанавливали в токе водорода при 450°C.

Испытания показали, что активность и селективность исследованных образцов с одинаковым содержанием металлического кобальта значительно различались. При температуре 200°C конверсия СО снижалась в ряду **II** > **I** > **III**. В этом же ряду снижались выход углеводородов C₅₊ и селективность по ним (табл. 2). Как видно из полученных данных, производительность по жидким уг-

леводородам наиболее активного контакта примерно вдвое превышала производительность наименее активного. В то же время выход метана был примерно одинаков на всех трех контактах и составлял 18–20 г/м³ при температуре 200°C. Таким образом, природа цеолита оказывает значительное влияние на протекание гидрополимеризации СО и мало влияет на метанирование. Это свидетельствует об участии носителя в процессе роста углеводородной цепи [3]. Напротив, прямое гидрирование СО осуществляется преимущественно на кристаллитах металлического кобальта и мало чувствительно к природе носителя.

Температура 200°C была оптимальной для катализаторов **I** и **II**, т.е. при этой температуре достигали наибольшего выхода целевых жидких углеводородов. Для наименее активного контакта **III** оптимальная температура 210°C, конверсия СО на ней составила 45%. При этой температуре выход метана возрос до 30 г/м³ (табл. 2).

Низкую активность катализатора **III** можно объяснить наименьшим в ряду исследованных образцов удельным объемом пор соответствующего носителя (табл. 1) и наименьшей активной поверхностью металлического кобальта по данным кислородного титрования [6] (табл. 3).

Зависимость конверсии СО от степени восстановления Со в образцах (по данным кислородного

Таблица 1. Физико-химические свойства цеолитов

Параметр	Катализатор		
	I	II	III
Тип цеолита	Y	Y	ZSM-5
Удельный объем пор, см ³ /г	0.34	0.34	0.18
Поверхность по БЭТ м ² /г	760	786	414
SiO ₂ , мас. %	72.84	67.6	93.25
Al ₂ O ₃ , мас. %	21.95	20	6.04
SiO ₂ /Al ₂ O ₃ (мольн.)	5.65	5.75	52.4
Оксиды редких земель, мас. %	–	8.33	0.01
Na, мас. %	3.79	–	0.08
Степень кристалличности, %	75	100	90–95

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского
Российской Академии наук, Москва

Таблица 2. Активность кобальт-цеолитных катализаторов в синтезе углеводородов из CO и H₂. $P = 0.1$ МПа. Объемная скорость 100 ч⁻¹

Катализатор	$T, ^\circ\text{C}$	Конверсия CO, %	Выход, г/м ³				Селективность по C ₅₊ , мольн. %
			CH ₄	C ₂ –C ₄	C ₅₊	C ₁₁₊	
I	200*	42	18	8	66	1	73
II	200*	50	20	10	79	3	74
III	200	30	18	13	37	1	60
III	210*	45	30	18	54	2	58

* Оптимальная температура синтеза.

Таблица 3. Физико-химические свойства восстановленных кобальт-цеолитных катализаторов

Катализатор	Степень восстановления Co, %	Активная поверхность Co, м ² /г	Средний диаметр кристаллитов Co ⁰ , Å	Хемосорбция NH ₃ , ммоль/г
I	69.1	9.36	93	3.68 (5.70)
II	93.1	8.32	141	1.77 (5.38)
III	40.6	6.16	83	2.42 (5.59)

Примечание. В скобках сорбция NH₃ на чистом носителе.

титрования) практически линейна (рис. 1). Это соответствует нашим представлениям о механизме процесса, согласно которым первичным актом реакции является адсорбция CO на кристаллитах Co⁰ или Co^{δ+} [3]. Высокая восстанавливаемость образца II объясняется, по-видимому, присутствием в его составе оксидов редкоземельных металлов [7].

Наиболее интересной особенностью рассматриваемых катализаторов является практически полное отсутствие в продуктах синтеза углеводородной фракции C₁₁₊ и высокое содержание в них изопарафинов. Преобладающей является бензиновая фракция C₅–C₁₀, содержание которой составляет 96–98% от общего количества жидких углеводородов (табл. 2). Следует отметить, что на аналогичных по приготовлению контактах на традиционных носителях γ-Al₂O₃, SiO₂ в тех же

условиях фракции C₁₁–C₁₈ порядка 33–38% от общего количества жидких углеводородов [2, 3, 8].

В отличие от традиционных катализаторов синтеза Фишера–Тропша, изученные контакты обладают исключительно высокой изомеризирующей способностью. Содержание изопарафинов в жидких углеводородах увеличивается в ряду II (65%) < III (69%) < I (81%). Содержание изопарафинов в узких фракциях, по хроматографическим данным, достигает наибольших значений для углеводородов C₈–C₁₁. Изомеризирующая способность контактов оказалась пропорциональной общей

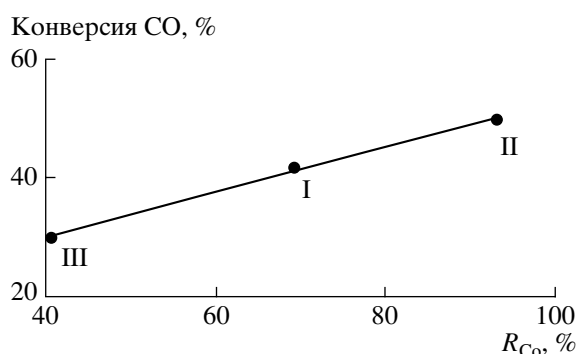


Рис. 1. Зависимость конверсии CO при $T = 200^\circ\text{C}$ от степени восстановления кобальта.

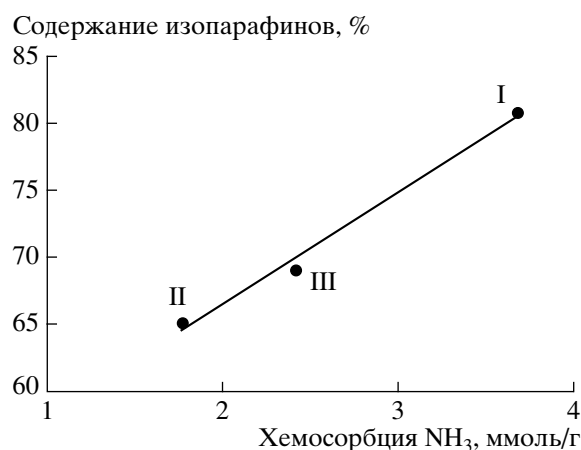


Рис. 2. Зависимость содержания изопарафинов в катализате от общей кислотности поверхности катализаторов.

кислотности катализаторов, определенной по объему хемосорбированного аммиака (табл. 3, рис. 2).

Таким образом, установлено, что новые бифункциональные катализаторы синтеза углеводородов из СО и Н₂ характеризуются высокой селективностью в отношении образования бензиновой фракции и высокой изомеризирующей способностью. Эти контакты позволяют синтезировать углеводороды бензиновой фракции с содержанием изопарафинов 65–81%, причем ароматические углеводороды, по данным ЯМР, в катализате отсутствуют. По селективности в отношении бензиновой фракции и изомеризирующей способности эти катализаторы значительно превосходят близкие по составу, но приготовленные методом влажного смешения кобальт-цеолитные катализаторы [3].

Авторы выражают благодарность И.В. Мисину за рентгенографическое исследование цеолитов и П.А. Заровному за участие в проведении эксперимента.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Adesina A.A.* // Appl. Catal. A: General. 1996. V. 138. P. 345.
2. *Dry M.E.* // Appl. Catal. A: General. 2004. V. 276. P. 1.
3. *Ланидус А.Л.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1991. № 12. С. 2681.
4. *Абрамова А.В., Сливинский Е.В., Гольдфарб Ю.Я. и др.* // Кинетика и катализ. 2005. Т. 46. № 5. С. 801.
5. *Ланидус А.Л., Крылова А.Ю., Хоанг Чонг Ием* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1983. № 1. С. 148.
6. В кн.: Экспериментальные методы адсорбции и газовой хроматографии / Под ред. А.В. Киселева, В.П. Древинга. М.: Изд-во МГУ, 1973. С. 346–348.
7. *Dyakonov A.J., Grider D.A., McCormick B.J., Kahol P.K.* // Appl. Catal. A: General. 2000. V. 192. P. 235–246.
8. *Ланидус А.Л., Крылова А.Ю., Цапкина М.В. и др.* // ХТТ. 2004 № 4. С. 40.