

Краткие сообщения

УДК 665.652.72+661.716.1+542.971.3

Промотирование калием Со-катализатора синтеза Фишера—Тропша

А. Л. Липидус,^а О. Л. Елисеев,^{а*} М. В. Цапкина,^а О. С. Белоусова,^б В. В. Гуцин^а

^аИнститут органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук,
Российская Федерация, 119991 Москва, Ленинский просп., 47.

Факс: (499) 135 5328. E-mail: oleg@ioc.ac.ru

^бРоссийский государственный университет нефти и газа им. И. М. Губкина,
Российская Федерация, 119991 Москва, Ленинский просп., 65.

Факс: (499) 135 8895

Обнаружен эффект промотирования Со-катализатора синтеза Фишера—Тропша калием, который заключается в резком снижении метанообразования, повышении селективности по углеводородам C₅₊ и увеличении показателя роста цепи.

Ключевые слова: монооксид углерода, синтез Фишера—Тропша, кобальтовые катализаторы, парафины.

Синтез углеводородов из СО и Н₂ принадлежит к важнейшим альтернативным процессам производства моторных топлив и углеводородного сырья из ненефтяных источников. В промышленности нашли применение главным образом кобальтовые и железные катализаторы. Промышленные железные катализаторы содержат в своем составе щелочные добавки, роль которых заключается в усилении взаимодействия поверхности катализатора с оксидом углерода. В результате возрастает средняя молекулярная масса продуктов, снижается выход метана, увеличивается выход алкенов и кислородсодержащих соединений¹. В то же время сведений о промотировании кобальтовых катализаторов щелочными металлами мало. Показано, что добавка калия ингибирует восстановление Со водородом в катализаторе Со/SiO₂, а для Со/Al₂O₃ введение К в состав катализатора способствует реокислению Со в атмосфере синтез-газа². Степень восстановления нанесенного на оксидные носители

Со при промотировании калием снижается³, хотя эти данные^{2,3} не сопоставляли с результатами каталитических испытаний. При добавке калия к Со—Re-катализатору величина показателя роста цепи возрастает от 0.75 до 0.90, однако при этом активность катализатора падает в пять раз⁴.

Мы обнаружили, что промотирование катализатора Со/Al₂O₃ калием приводит к значительному повышению средней молекулярной массы продуктов, снижению селективности по метану без существенного снижения активности катализатора.

Катализаторы готовили пропиткой γ -Al₂O₃ (Sasol, $S_{уд} = 204 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, $d = 0.41 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$). Фракцию носителя с размером гранул 1—3 мм пропитывали водными растворами Co(NO₃)₂·6H₂O и KNO₃ с последующим прокаливанием на воздухе при 400 °С. Активные компоненты наносили или одновременно, или двумя последовательными пропитками в следующем порядке: К, затем Со. В последнем случае между пропитками

Таблица 1. Показатели работы катализаторов 20%Co—K/Al₂O₃, CO/H₂ = 1/2, P 0.1 МПа

Опыт	K/Co (моль/моль)	Порядок нанесения компонентов	T/°C*	Конверсия CO (%)	Выход C ₅₊ /г·м ⁻³	Селективность (мол.%)		α**
						CH ₄	C ₅₊	
1	0.00	Co	190	72	112	12	75	0.85
2	0.00	Co	200	94	80	29	42	0.68
3	0.01	K + Co	200	41	77	5	92	0.85
4	0.05	K + Co	200	51	93	6	86	0.86
5	0.01	(1) K, (2) Co	200	67	127	4	93	0.91
6	0.05	(1) K, (2) Co	200	75	119	9	77	0.89

* Температура синтеза. **Показатель роста цепи распределения Андерсона—Шульца—Флори определен в диапазоне углеводородов C₅—C₂₀.

материал также прокаливали на воздухе. Каталитические эксперименты проводили в реакторе с неподвижным слоем при атмосферном давлении. Перед испытанием катализаторы активировали непосредственно в реакторе, пропуская водород 1 ч с объемной скоростью 2000 ч⁻¹ при температуре 450 °C.

Результаты каталитических испытаний представлены в таблице 1. Для сравнения приведены показатели работы непрототированного образца 20%Co/Al₂O₃ (опыты 1, 2). Введение в состав катализатора 1—5 мол.% K в расчете на Co приводит к некоторому снижению конверсии CO, но к существенному повышению селективности по целевым углеводородам C₅₊ и одновременно сильному подавлению метанообразования. На каталитические свойства влияет способ нанесения активных компонентов. Конверсия CO оказывается выше на образцах, приготовленных последовательными пропитками, соответственно, возрастает выход фракции C₅₊. Показатель роста цепи α распределения Андерсона—Шульца—Флори⁵ также существенно выше для образцов, приготовленных последовательными пропитками, и достигает 0.91 для катализатора 20%Co—1%K/Al₂O₃ (опыт 5). Ранее⁶ столь высокое значение α могло быть достигнуто только при давлениях 2—4 МПа. В то же время на селек-

тивность по метану метод приготовления влияет незначительно.

Таким образом, обнаружен промотирующий эффект K на Co-катализатор в синтезе Фишера—Тропша, выражающийся в подавлении метанообразования, повышении селективности по углеводородам C₅₊ и увеличении средней молекулярной массы продуктов.

Список литературы

1. Катализ в C₁ химии, под ред. В. Кайма, Химия, Москва, 1987, с. 62 [*Catalysis in C₁ Chemistry*, ed. W. Keim, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht—Boston—Lancaster, 1983].
2. G. P. Huffman, N. Shah, J. M. Zhao, F. E. Huggins, T. E. Hoost, S. Halvorsen, J. G. Goodwin, *J. Catal.*, 1995, **151**, 17.
3. G. Jacobs, T. K. Das, Y. Zhang, J. Li, G. Racoullet, B. H. Davis, *Appl. Catal. A: General*, **233**, 1—2, 263.
4. US Pat. 4880763; *Chem. Abstr.*, 1990, **112**, 162065h.
5. R. A. Friedel, R. B. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1950, **72**, 1212, 2307.
6. B. H. Davis, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2007, **46**, 8938.

Поступило в редакцию 29 марта 2010