

УДК 665.652.72+661.716.1+542.971.3

ПРОМОТИРОВАНИЕ Со-КАТАЛИЗАТОРОВ СИНТЕЗА ФИШЕРА–ТРОПША ЩЕЛОЧНЫМИ МЕТАЛЛАМИ

© 2013 г. О. Л. Елисеев^{1,*}, М. В. Цапкина¹, О. С. Дементьева², П. Е. Давыдов¹,
А. В. Казаков¹, А. Л. Лapidус¹

¹ Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва

² Российский государственный университет нефти и газа им. И.М. Губкина, Москва

*E-mail: oleg@server.ioc.ac.ru

Поступила в редакцию 20.03.2012 г.

Изучено промотирование нанесенных кобальтовых катализаторов синтеза углеводородов из СО и Н₂ щелочными металлами. Катализаторы охарактеризованы методами рентгенофазового анализа, кислородного титрования и температурно-программируемой десорбции (ТПД) СО. Каталитические испытания показали, что введение щелочных промоторов повышает селективность по высшим углеводородам, снижает селективность по метану, а также повышает содержание олефинов в бензиновой фракции продуктов. Промотирующий эффект зависит от метода приготовления катализатора. Методом ТПД СО показано, что наибольшее количество СО адсорбируется на поверхности промотированного калием катализатора, при этом прочность связывания СО на этом катализаторе максимальная. Данные ТПД СО соответствуют наивысшей селективности кобальт-калиевого катализатора в отношении образования высших углеводородов.

DOI: 10.7868/S0453881113020056

Постепенное истощение запасов нефти и рост цен на автомобильное топливо способствуют повышению интереса к процессам переработки газа и природного угля в жидкие углеводороды. Синтез Фишера–Тропша обеспечивает превращение синтез-газа в смесь углеводородов и воды в качестве побочного продукта. Каталитическую активность в этой реакции проявляют металлы VIII группы, однако промышленное применение нашли только железные и кобальтовые катализаторы [1]. К основным преимуществам Со-катализаторов относятся их активность при сравнительно низких температурах, стабильность, высокие значения конверсии сырья за проход и производительности по углеводородам и низкая активность в реакции водяного газа и высокая производительность по углеводородам. Основная задача создания активных Со-катализаторов в настоящее время состоит в повышении селективности образования углеводородов C₅₊ и подавлении реакции метанообразования.

Щелочные металлы являются традиционными промоторами Fe-катализаторов синтеза Фишера–Тропша. В их присутствии возрастает средняя молекулярная масса образующихся углеводородов и увеличивается селективность по непредельным соединениям и оксигенатам. Известно, что активность Со-катализаторов в синтезе углеводородов изменяется после введения в их состав ще-

лочных металлов, однако роль этих модификаторов еще мало изучена [2–7].

Целью данной работы являлось изучение особенностей синтеза углеводородов в присутствии кобальтовых систем с добавками щелочных металлов и установление связи между содержанием и природой щелочного металла в составе катализатора и его активностью.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление катализаторов

Катализаторы с добавками щелочных металлов готовили пропиткой в одну или две стадии γ -Al₂O₃ (“Sasol”, $S_{уд} = 204 \text{ м}^2/\text{г}$) фракции 1–3 мм водными растворами Co(NO₃)₂ · 6H₂O и MnO₃ (M = Li, Na, K, Rb и Cs) для получения итогового содержания кобальта, равного 20 мас. % и заданного отношения M : Со. После каждой пропитки образцы высушивали на водяной бане при 90°C и прокаливали в токе воздуха (400°C, 1 ч).

Обозначение катализатора содержит информацию о природе промотора, соотношении M : Со и порядке нанесения металлов. Так, образец (0.01K, Со) готовили пропиткой носителя в две стадии: на первом этапе наносили KNO₃, затем Со(NO₃)₂ · 6H₂O; мольное соотношение K : Со в образце равно 0.01. Катализатор (Со + 0.01K) готовили совместной пропиткой носителя растворами

нитратов кобальта и калия для получения соотношения $K : Co = 0.01$. Непромотируемый катализатор обозначен как Co/Al_2O_3 .

Рентгенофазовый анализ (РФА)

Спектры РФА образцов получены на дифрактометре ДРОН-4 (медное излучение с Ni-фильтром) с пошаговым сканированием с интервалом 0.024° и выдержкой в точке 1 с. Размер кристаллитов Co_3O_4 определен по пяти пикам ($2\theta = 31.3^\circ$, 36.89° , 44.87° , 59.44° и 65.32°) по уравнению Шеррера [8].

Кислородное титрование

Кислородное титрование проводили в проточной импульсной установке с U-образным трубчатым микрореактором. Газ, выходящий из реактора, анализировали газоадсорбционным методом (ГАХ) на хроматографе ЛХМ-80 (Россия) с детектором по теплопроводности (ДТП). Образец катализатора (~ 0.2 г) помещали в реактор и восстанавливали в токе водорода при $450^\circ C$ в течение 1 ч. Затем реактор продували гелием для десорбции водорода с поверхности катализатора. После охлаждения до $-78^\circ C$ через слой катализатора импульсно пропускали кислород ($10\text{--}12\%$ O_2 в токе He со скоростью 33 мл/мин) до полного насыщения поверхности (поглощение O_2 не регистрируется ДТП). Затем повышали температуру до $400^\circ C$ и вновь импульсно насыщали поверхность кислородом. Окисленный образец взвешивали и рассчитывали количество кислорода, сорбированного при -78 и $400^\circ C$. Степень восстановления определяли, полагая, что при $400^\circ C$ Co^0 окисляется до Co_3O_4 [9]. Дисперсность металлического кобальта вычисляли исходя из стехиометрии низкотемпературной адсорбции кислорода $Co^0 : O = 1 : 2$ [10].

Хемосорбция CO

Хемосорбцию CO на поверхности катализатора проводили на установке для кислородного титрования. Образец катализатора восстанавливали по вышеописанной методике с последующим охлаждением до $20^\circ C$ и продувкой гелием. Затем проводили импульсную адсорбцию CO в токе гелия (33 мл/мин) до насыщения поверхности образца. Температурно-программированную десорбцию (ТПД) CO проводили в токе He, повышая температуру до $700^\circ C$ со скоростью $20^\circ/\text{мин}$.

Методика каталитических испытаний

Синтез Фишера–Тропша проводили в проточном кварцевом реакторе (внутренний диаметр 25 мм) со стационарным слоем катализатора при

Таблица 1. Размеры кристаллитов и содержание Co_3O_4 (по данным РФА)

Катализатор	Размеры кристаллитов, нм	
	Co_3O_4	$\gamma-Al_2O_3$
Co/Al_2O_3	12.5	3.4
(0.003K,Co)	13.9	3.2
(0.01K,Co)	14.0	4.9
(0.02K,Co)	15.0	3.7
(0.05K,Co)	10.8	4.5
(0.01Cs,Co)	12.8	3.1
(0.01Rb,Co)	11.6	4.0
(0.01Na,Co)	12.5	4.5
(0.01Li,Co)	10.8	3.4

атмосферном давлении. Образец катализатора (20 г) помещали в реактор и восстанавливали в токе водорода при $450^\circ C$ (объемная скорость 2000 ч^{-1}) в течение 1 ч. Каталитические испытания вели при атмосферном давлении, подавая в реактор синтез-газ ($CO : H_2 = 1 : 2$) в интервале температур $160\text{--}200^\circ C$ с подъемом температуры на $10^\circ C$ каждые 5 ч. Жидкие продукты синтеза конденсировали последовательно в приемнике, охлаждаемом водой, при $20^\circ C$ и в ловушке, охлаждаемой до $-78^\circ C$ смесью сухого льда с ацетоном.

Анализ продуктов реакции

Отходящие газы (непрореагировавший CO, углеводороды $C_1\text{--}C_4$ и CO_2) анализировали на газовом хроматографе ЛХМ-80 (ДТП, газ-носитель — гелий) на колонке ($1\text{ м} \times 3\text{ мм}$) с активированным углем SK-4 с использованием аргона в качестве внешнего стандарта. Состав жидких углеводородов определяли методом ГЖХ на хроматографе Биохром-1 (Россия, пламенно-ионизационный детектор, газ-носитель — азот) на капиллярной колонке ($50\text{ м} \times 0.25\text{ мм}$) с неподвижной фазой OV-101. Селективность по жидким продуктам C_{5+} рассчитывали из общего массового баланса с учетом селективности по газам $C_1\text{--}C_4$ и CO_2 .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены спектры РФА катализаторов Co/Al_2O_3 , (0.01M,Co) ($M = Li, Na, K, Rb$ и Cs) и (0.003–0.05K,Co). Дифрактограммы образцов практически идентичны и содержат пики, характерные для $\gamma-Al_2O_3$ и Co_3O_4 . Размер кристаллитов Co_3O_4 , определенный по уравнению Шеррера, составляет ~ 12 нм, а $\gamma-Al_2O_3$ — ~ 3 нм (табл. 1). Таким образом, введение калия в состав катализа-

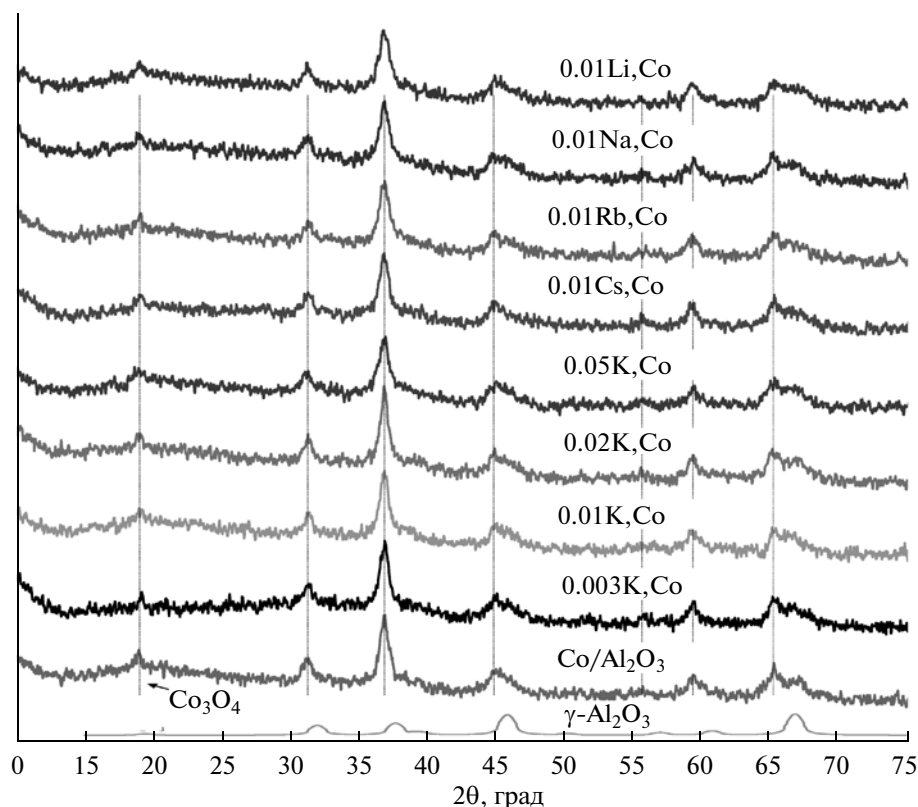


Рис. 1. Спектры РФА образцов $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $(0.01\text{M}, \text{Co})$ и $(0.003\text{--}0.05\text{K}, \text{Co})$.

тора не оказывает заметного влияния на размер поверхностных кристаллитов Co_3O_4 .

Активной фазой в синтезе углеводородов является металлический кобальт, образующийся на поверхности при восстановлении Co_3O_4 в ходе активации катализатора водородом [11]. Измерения

адсорбции O_2 на активированных образцах показали, что степень восстановления кобальта при введении щелочного промотора изменяется в узких пределах — 57–63%. Степень восстановления Co в образцах $(0.01\text{M}, \text{Co})$ на 1–3% выше по сравнению с образцом $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Содержание промоторов и порядок их нанесения влияет на степень восстановления Co . При последовательном нанесении промоторов и кобальта с ростом соотношения $\text{K} : \text{Co}$ от 0 до 0.01 степень восстановления повышается от 58.8 до 62.8%. Дальнейшее увеличение содержания калия снижает степень восстановления до 57% для образца $(0.05\text{K}, \text{Co})$. Обратный порядок нанесения компонентов также позволяет несколько повысить восстанавливаемость кобальта — до 61.5%. Напротив, внесение калия и кобальта в одну стадию ухудшает восстанавливаемость катализатора (табл. 2).

Дисперсность металлического кобальта (доля поверхностных атомов Co^0 от общего количества восстановленного металла) мало зависит от введения промотора и варьируется в пределах 5.3–5.9% (табл. 2).

Кривые ТПД CO , полученные для катализаторов $(0.01\text{M}, \text{Co})$, где $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$ и Cs , характеризуются пиками при 200–350°C, находящимися в более низкотемпературной области по сравнению с непромоторизованным образцом. Ис-

Таблица 2. Результаты кислородного титрования и ТПД CO для $(0.003\text{--}0.01\text{M}, \text{Co})$

Катализатор	Поглощение O_2 , мкмоль/ $\Gamma_{\text{кат}}$		Степень восстанов- ления Co , %	Дисперс- ность Co^0 , %
	–78°C	400°C		
$\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$	103	1242	58.8	5.5
$(0.01\text{Li}, \text{Co})$	102	1286	60.9	5.3
$(0.01\text{Na}, \text{Co})$	111	1304	61.8	5.7
$(0.01\text{K}, \text{Co})$	114	1326	62.8	5.7
$(0.01\text{Rb}, \text{Co})$	116	1309	62.0	5.9
$(0.01\text{Cs}, \text{Co})$	109	1298	61.5	5.6
$(0.003\text{K}, \text{Co})$	108	1302	61.7	5.5
$(0.02\text{K}, \text{Co})$	111	1309	62.0	5.7
$(0.05\text{K}, \text{Co})$	99	1203	57.0	5.5
$(\text{Co} + 0.01\text{K})$	95	1203	57.0	5.3
$(\text{Co}, 0.01\text{K})$	99	1295	61.5	5.1

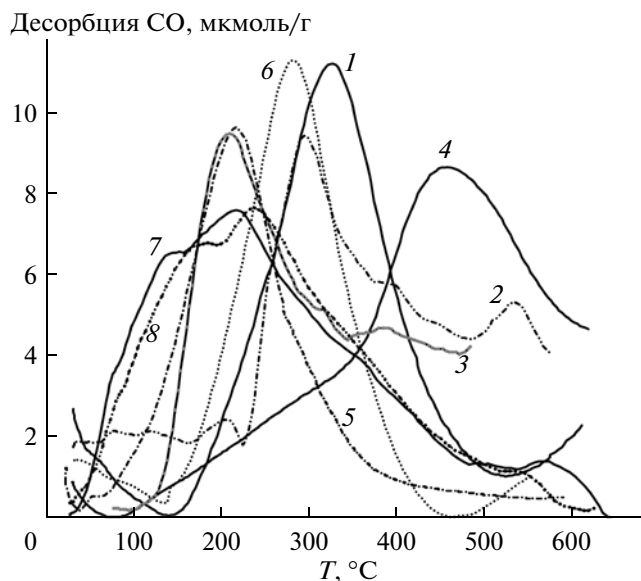


Рис. 2. Спектры ТПД CO: 1 – Co/Al₂O₃, 2 – (0.01Li,Co), 3 – (0.01Na,Co), 4 – (0.01K,Co), 5 – (0.01Rb,Co), 6 – (0.01Cs,Co), 7 – (Co+0.01K), 8 – (Co,0.01K).

ключение составляет образец (0.01K,Co), пик десорбции которого сдвинут в высокотемпературную область ($T_{\max} = 456^\circ\text{C}$). Кривая ТПД этого образца содержит также сильно размытый пик в низкотемпературной области, что указывает на сложный характер адсорбции CO. Отметим, что кривые ТПД образцов (Co + 0.01K) и (Co,0.01K), несмотря на такое же соотношение K : Co, не содержат высокотемпературного пика (рис. 2).

Сопоставление каталитических свойств промотированных образцов проводили при 200°C;

для непромотированного катализатора приведены показатели синтеза при 190 и 200°C (табл. 3), что связано с его высокой активностью по сравнению с промотированными образцами.

Обнаружено, что показатели синтеза углеводородов существенно зависят от порядка нанесения металлов на носитель. Катализатор, приготовленный последовательным нанесением K и Co, оказался менее активным, чем непромотированный образец. Однако его селективность по углеводородам C₅₊ была значительно выше, а селективность по газообразным углеводородам – ниже, чем у Co/Al₂O₃ (табл. 3, №№ 1 и 3). При обратном порядке нанесения компонентов получен еще менее активный катализатор; при этом селективность образования жидких продуктов синтеза несколько снизилась (№№ 3 и 4). Наконец, совместное нанесение компонентов из одного раствора привело к катализатору, обладающему наименьшей активностью, хотя и весьма селективному (№ 5). Показатель роста углеводородной цепи α коррелировал с селективностью образования углеводородов C₅₊. Его максимальное значение (0.91) получено для образца (0.01K,Co).

Изучение влияния природы промотирующей добавки проводили на катализаторах (0.01M,Co), где M = Li, Na, K, Rb и Cs, приготовленных методом последовательной пропитки γ -Al₂O₃ раствором MnO₃ и затем Co(NO₃)₂. Конверсия CO убывает в ряду: без промотора > Li > Na > K $\approx$ Cs. Однако образец (0.01Rb,Co) выпадает из этой последовательности с конверсией CO 86% при 200°C (табл. 3, №№ 3, 6–9). Наилучшие показатели по селективности получены на K-содержащем катализаторе: селективность образования C₅₊ со-

Таблица 3. Показатели синтеза углеводородов при 200°C и объемной скорости 100 ч⁻¹

№	Образец	Конверсия CO, %	Селективность по CO, мол. %				Вероятность роста цепи α
			CO ₂	C ₁	C ₂ –C ₄	C ₅₊	
1	Co/Al ₂ O ₃	72*	4	12	9	75	0.86
2	Co/Al ₂ O ₃	94	15	29	15	41	0.68
3	(0.01K,Co)	67	1	4	3	92	0.91
4	(Co,0.01K)	59	2	9	8	81	0.84
5	(Co + 0.01K)	41	2	5	2	91	0.85
6	(0.01Li,Co)	82	5	14	10	71	0.87
7	(0.01Na,Co)	76	2	6	4	88	0.85
8	(0.01Rb,Co)	86	5	9	6	80	0.87
9	(0.01Cs,Co)	68	4	8	5	83	–
10	(0.003K,Co)	77	3	11	8	78	0.88
11	(0.02K,Co)	83	4	7	5	84	0.87
12	(0.05K,Co)	75	8	9	6	77	0.89

* При температуре синтеза 190°C.

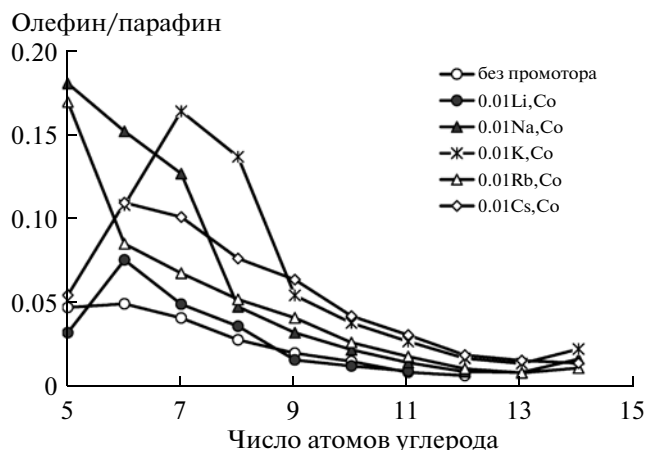


Рис. 3. Соотношение олефины : парафины во фракции C_5 – C_{14} , полученной на катализаторах (0.01M,Co).

ставляет 92%, при селективности по CH_4 – 4% (№ 3). Близкие значения получены для образца (0.01Na,Co), но показатель α составляет только 0.85 против 0.91 для (0.01K,Co).

Синтезированные жидкие углеводороды анализировали методом ГЖХ. Массовое соотношение олефин : парафин определяли для фракции C_5 – C_{14} . Характерно снижение его значения с ростом длины цепи для всех образцов, что было отмечено и в литературе [12, 13]. В то же время для некоторых образцов наблюдали максимумы содержания фракций C_6 и C_7 . В ряду промоторов соотношение олефин : парафин растет следующим образом: без промотора < Li < Na < K. Эта зависимость также согласуется с более ранними наблюдениями [2]. Таким образом, содержание олефинов в катализате находится в обратной зависи-

мости от электроотрицательности щелочного промотора (рис. 3).

Активность образцов с различным содержанием калия оказалась ниже, чем у Co/Al_2O_3 (табл. 3, №№ 1, 3, 10–12). Селективность образования углеводородов C_{5+} , напротив, возросла. Она оказалась даже выше, чем у Co/Al_2O_3 при более низкой температуре синтеза (рис. 4). Максимальная селективность по C_{5+} отмечена у образца (0.01K,Co) с соотношением K : Co = 0.01. Для него же наблюдали минимум селективности по газообразным продуктам, включая CO_2 (рис. 4).

Известно, что селективность действия катализаторов синтеза Фишера–Тропша зависит от степени превращения CO [14]. Поэтому для более корректного сравнения образцов Co/Al_2O_3 и (0.01K,Co) мы сопоставили показатели их работы при одинаковой конверсии 51–52% и температуре 200°C, варьируя объемную скорость подачи синтез-газа. Эти испытания также показали, что промотирование калием благоприятно сказывается на селективности: введение калия повысило селективность по углеводородам C_{5+} с 83 до 87%, селективность по метану снизилась с 9 до 7%.

Промотирующий эффект калия, по литературным данным, обусловлен его сильной электроположительностью, благодаря чему он является донором электрона на 3d-орбитали кобальта [15]. Введение калия в состав катализатора приводит к увеличению количества адсорбированного углерода за счет повышения адсорбции CO [16]. Скорость гидрирования адсорбированного углерода меньше, чем в случае непромотированной поверхности; этим можно объяснить снижение скорости метанирования на промотированных калием катализаторах синтеза Фишера–Тропша [16].

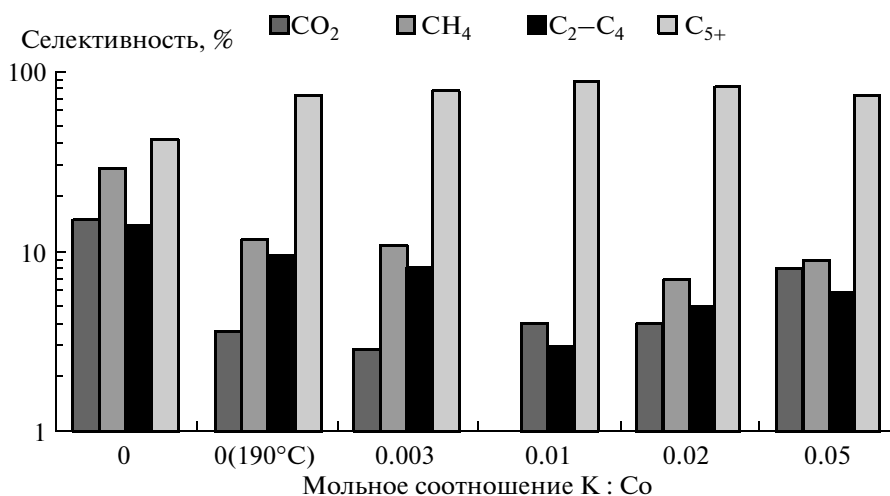


Рис. 4. Зависимость селективности Co–K-катализаторов от количества промотора.

Усиление хемосорбции СО на промотированных щелочными добавками образцах отмечали ранее [2, 5, 16]. Увеличение количества поглощенного СО, по-видимому, затрудняет адсорбцию водорода [5]. В результате снижается конверсия СО, а также скорость реакций, связанных с потреблением водорода — в первую очередь гидрирования СО в метан. Поэтому происходит наблюдаемое нами снижение селективности по метану промотированных щелочными металлами катализаторов. Уменьшение же селективности по СО₂ также можно объяснить, если учесть, что основной путь его образования в условиях низкотемпературного синтеза Фишера–Тропша — паровая конверсия СО [16]. В результате снижения конверсии СО уменьшается парциальное давление паров воды в слое катализатора, что в свою очередь приводит к подавлению реакции паровой конверсии СО.

Таким образом, промотирование Co/Al₂O₃-катализатора синтеза углеводородов из СО и H₂ щелочными металлами оказывает положительное влияние на его селективность при некотором снижении активности и увеличении содержания олефинов в продуктах реакции. Промотирующий эффект зависит от природы щелочной добавки и соотношения промотор : кобальт. Наилучшие результаты получены при промотировании калием, причем молярное соотношение К : Со равно 0.01. Наблюдаемые каталитические эффекты можно объяснить увеличением количества сильно связанного СО на поверхности катализатора.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 11-03-01038-а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ланидус А.Л. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1991. № 12. С. 2681.
2. Gaube J., Klein H.-F. // Appl. Catal. A. General. 2008. V. 350. P. 126.
3. Huffman G.P., Shah N., Zhao G.M., Huggins F.E., Hoost T.E., Halvorsen S., Goodwin J.G. Jr. // J. Catal. 1995. V. 151. P. 17.
4. Jacobs G., Das T.K., Zhang Y., Li J., Racoullet G., Davis B.H. // Appl. Catal. A. General. 2002. V. 233. P. 263.
5. Trepanier M., Tavasoli A., Dalai A.K., Abatzoglu N. // Appl. Catal. A. General. 2009. V. 353. P. 193.
6. Tavasoli A., Khodadadi A., Mortazavi Y., Sadaghiani K., Ahangari M.G. // Fuel Proc. Technol. 2006. V. 87. P. 641.
7. Ланидус А.Л., Елисеев О.Л., Цапкина М.В., Белоусова О.С., Гуцин В.В. // Изв. АН. Сер. хим. 2010. № 9. С. 1785.
8. Экспериментальные методы исследования катализа / Под ред. Андерсона Р. М.: Мир, 1972. С. 89.
9. Chin R.L., Hercules D.M. // J. Phys. Chem. 1982. V. 86. P. 360.
10. Попова Н.М., Бабенкова Л.В., Савельева Г.А. Адсорбция и взаимодействие простейших газов с металлами VIII группы. Алма-Ата: Наука, Казахская ССР, 1979. С. 208.
11. Adesina A.A. // Appl. Catal. A. General. 1996. V. 138. P. 345.
12. Davis B.H. // Ind. Eng. Chem. Res. 2007. V. 46. P. 8938.
13. Bertocini F., Marion M.C., Brodusch N., Esnault S. // Oil & Gas Sci. & Technol. 2009. V. 64. № 1. P. 79.
14. Borg Ø., Dietzel P.D.C., Spjelkavik A.I., Tvetenc E.Z., Walmsley J.C., Diplas S., Eri S., Holmen A., Rytter E. // J. Catal. 2008. V. 259. P. 161.
15. König L., Gaube J., Meisel W., Gutlich P., Gerhard W., Plog C. // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1987. V. 91. P. 116.
16. Wesner D.A., Linden G., Bonzel H.P. // Appl. Surf. Sci. 1986. V. 26. P. 335.