

ФИЗИЧЕСКАЯ
ХИМИЯ

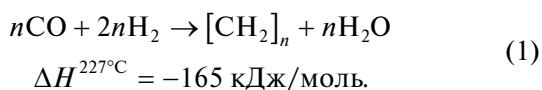
УДК 544.45:54-19:544.473-039.63:542.971.3:665.652.72

НОВЫЙ КЛАСС ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРОВ
СИНТЕЗА УГЛЕВОДОРОДОВ ИЗ СО И Н₂
НА ОСНОВЕ СВС-ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ© 2013 г. В. Н. Борщ, О. Л. Елисеев, С. Я. Жук, Р. В. Казанцев, В. Н. Санин,
Д. Е. Андреев, В. И. Юхвид, член-корреспондент РАН А. Л. Лапидус

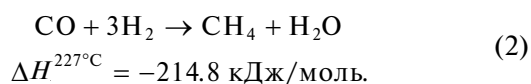
Поступило 19.02.2013 г.

DOI: 10.7868/S0869565213220143

Синтез Фишера–Тропша привлекает внимание исследователей во всем мире как альтернативный метод получения высших углеводородов на базе ненефтяного сырья — природного газа, угля, биомассы. Получаемые углеводороды характеризуются отсутствием азот- и серосодержащих примесей, ароматических углеводородов; дизельная фракция имеет цетановое число 70–75 [1–4]. Этот процесс можно рассматривать как восстановительную олигомеризацию оксида углерода, в ходе которой образуется широкая углеводородная фракция:



В присутствии кобальтовых катализаторов наиболее значимой побочной реакцией является гидрирование СО в метан:

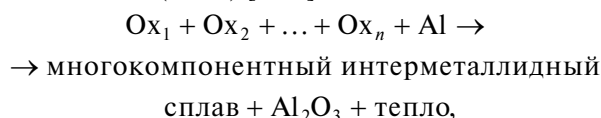


Обе эти реакции сильно экзотермичны, причем повышение температуры ведет к опережающему росту скорости реакции (2). Таким образом в реакторе возникают условия для саморазогрева каталитического слоя до весьма высоких температур, что приводит к снижению селективности по целевой реакции (1) и потере катализатором активности вследствие спекания кристаллитов кобальта и закоксуывания поверхности. Поэтому важным требованием к организации процесса является обеспечение хорошего теплоотвода из реакционной зоны. Однако традиционные катализаторы низкотемпературного синтеза Фише-

ра–Тропша готовят нанесением активных компонентов на плохо проводящие тепло пористые носители — глинозем, силикагель, цеолиты и т.д.

Нами разработаны полиметаллические катализаторы синтеза углеводородов из СО и Н₂ нового класса, характеризующиеся высоким содержанием активного компонента и хорошей теплопроводностью. Благодаря этим качествам катализаторы обладают высокой удельной активностью, а образцы на основе Со и Fe — высокой селективностью по целевым высшим углеводородам.

Катализаторы получают путем выщелачивания сложных интерметаллидов (алюминидов) на основе Fe, Со и Ni с добавками других *d*- и редкоземельных элементов, произведенных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [5–9]:



где Ox_i — оксиды металлов (компонентов сплава).

Полученные в результате алюмотермического синтеза слитки дробили с выделением фракции 0.3–0.5 мм. Ее подвергали выщелачиванию водным раствором NaOH, после чего промывали водой до нейтральной реакции, выдерживали в водном растворе Н₂О₂ для удаления адсорбированного водорода и стабилизации образцов путем образования тонкой оксидной пленки на поверхности, повторно промывали водой и сушили на воздухе.

Удельная поверхность порошков исходных СВС-интерметаллидов фракции 0.1–0.3 мм составляет порядка 1 м²/г. Поскольку монолитные частицы такого размера имеют расчетную поверхность на порядок меньше, очевидно, что синтезированные порошки обладают некоторой пористостью. В результате выщелачивания пористость и соответственно удельная поверхность возрастают до 31 м²/г. Величина последней силь-

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

Институт структурной макрокинетики
и проблем материаловедения
Российской Академии наук,
Черноголовка Московской обл.

Таблица 1. Удельная поверхность полиметаллических катализаторов

Образец	Удельная поверхность, м ² /г	Образец	Удельная поверхность, м ² /г
100Ni	2.6	50Co–50Ni	11.2
90Ni–10Co	3.6	50Co–50Fe	25.5
85Ni–10Co–5Mn	8.4	95Co–5V	20.2
80Ni–10Co–10Mn	7.9	95Co–5Zr	14.7
75Ni–10Co–15Mn	31.1	95Co–5Ce	18.5
70Ni–10Co–20Mn	14.2	90Co–5Ce–5Zr	23.0
100Co	23.0		

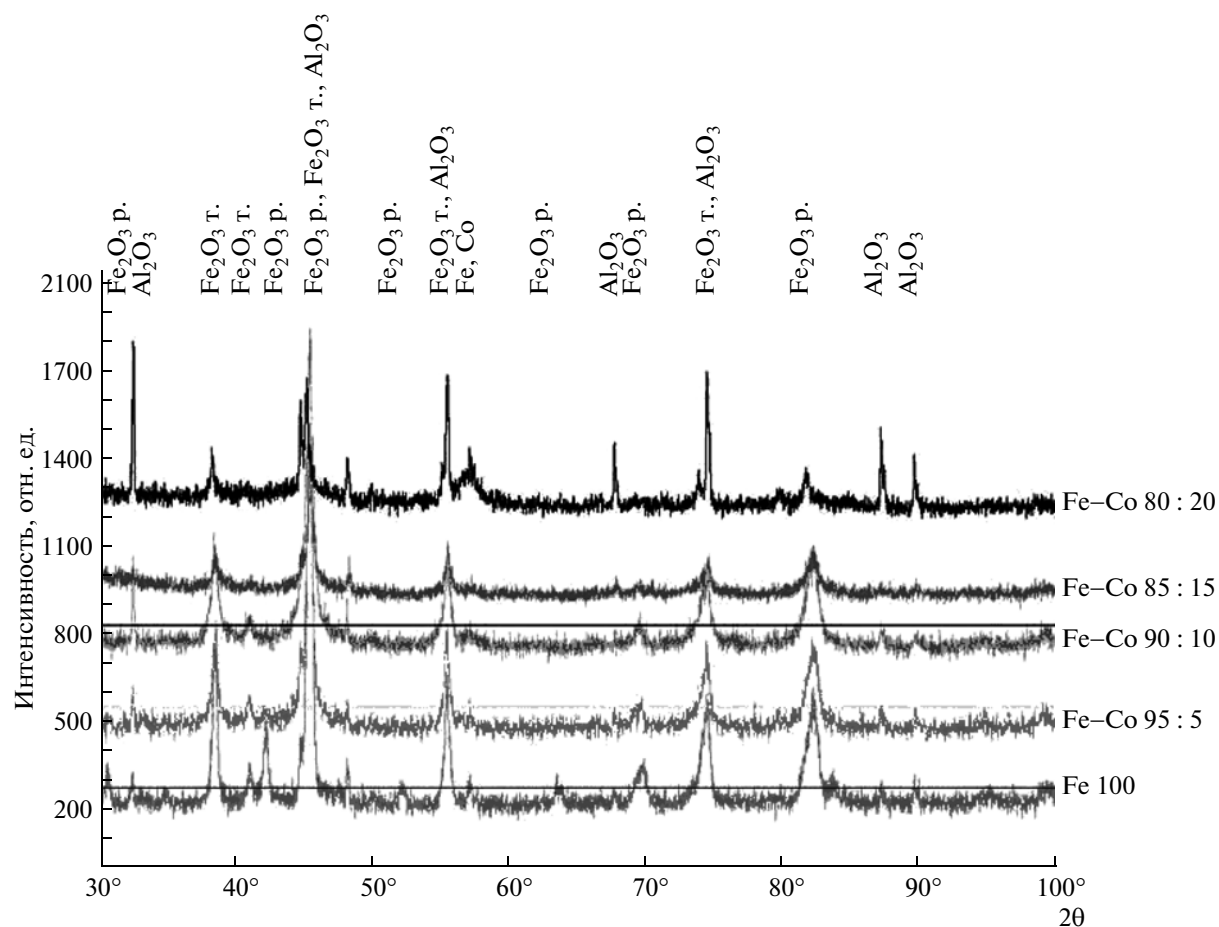
Таблица 2. Фазовый состав катализаторов на основе никеля по данным РФА

Образец	Фазы
90Ni–5Co–5Mn	Ni, Ni ₂ Al ₃ , Co, Mn ₅ Al ₈ , Al ₂ O ₃
85Ni–10Co–5Mn	Ni, Ni ₂ Al ₃ , Co, Mn, Al ₂ O ₃
80Ni–15Co–5Mn	Ni, Ni ₂ Al ₃ , Co, Mn
70Ni–10Co–20Mn	Ni, Ni ₂ Al ₃ , Co, Mn, Mn ₃ Al ₂ , Al ₂ O ₃
90Ni–5Co–5Ce	Ni ₃ Al, Co ₄ Al ₁₃ , Al ₂ O ₃ , Co _{0.53} Al _{0.47} , CeO _{2-x} , Ni ₂ Al ₃ , Ni, Co, CeAl ₂
90Ni–5Mn–5Ce	Ni ₆ MnO ₈ , Ni, Al ₂ O ₃ , Ni ₃ Al, Mn ₅ Al ₈ , NiAl, CeNi ₄ Al, NiO
85Ni–5Co–5Mn–5Ce	Ni, Co ₃ Ni ₃ Al ₁₄ , Ni ₂ MnAl, Al ₂ O ₃ , Co, Ni ₃ Al, MnO ₂ , CeNi ₄ Al

но зависит от состава образца. В частности, введение марганца в состав сплава способствует росту удельной поверхности, но лишь до определенного предела (табл. 1).

Рентгенофазовый анализ катализаторов затруднен такими факторами, как сложный фазовый состав, высокодефектная, в значительной мере аморфная, структура, наличие на поверхно-

сти наноструктур и малые концентрации некоторых компонентов. В связи с перечисленным выше рентгенограмма имела сложную форму пиков и высокий уровень шума. Оксидную пленку, которой, по данным локального электронно-зондового микроанализа, покрыта поверхность катализаторов, идентифицировать оказалось невозможно. На рис. 1 показаны рентгенограммы серии


Рис. 1. РФА-спектры Fe–Co-катализаторов с различным содержанием компонентов.

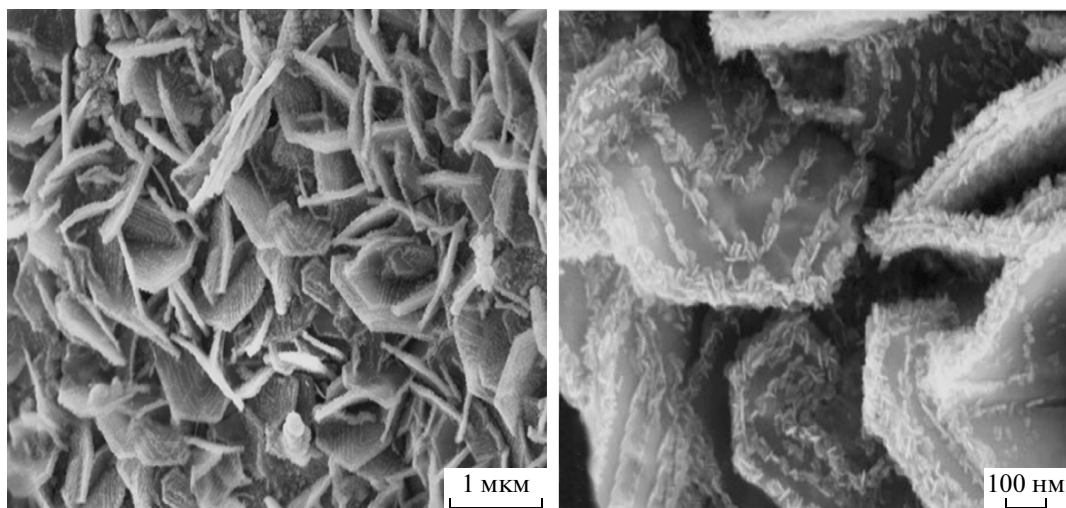


Рис. 2. Микрофотографии Со-катализатора в разном разрешении.

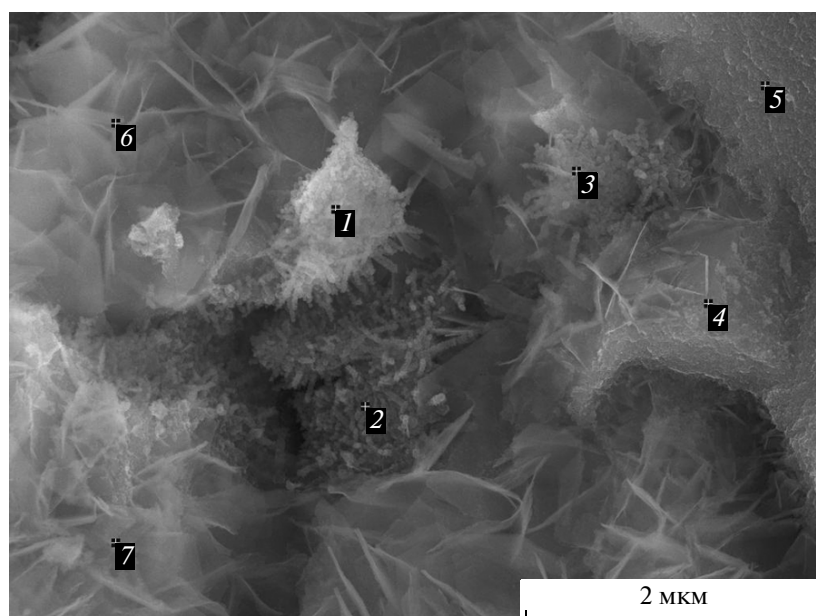


Рис. 3. Микрофотографии катализатора 95Co–5Se с участками электронного зондирования 1–7.

Fe–Со-катализаторов с различным содержанием кобальта. Общими для всех рентгенограмм являются пики примеси Al_2O_3 , металлического железа и кобальта. Образец, не содержащий кобальта, состоит в основном из тетраэдрической модификации Fe_2O_3 с небольшим количеством ромбоэдрической. Добавка кобальта подавляет образование ромбоэдрической модификации. С возрастанием количества кобальта увеличивается также и пик металлического железа. Фазовый состав образцов на основе никеля свидетельствует о том, что преобладающей фазой является металлический никель. Присутствует также значительное

количество фазы Ni_2Al_3 . В составе Ni-катализаторов обнаруживаются фаза металлического Со и небольшое количество остаточного Al_2O_3 (табл. 2).

На морфологию поверхности катализаторов сильно влияет их химический состав. На поверхности нами обнаружены наноразмерные образования неизвестного ранее специфического типа. По данным сканирующей электронной микроскопии, на Со-катализаторе они имеют вид шестиугольных пластин, причем на пластинах большего размера обнаруживаются геометрически подобные им меньшие (рис. 2). На поверхности катализатора 95Со–5Se найдены полупрозрач-

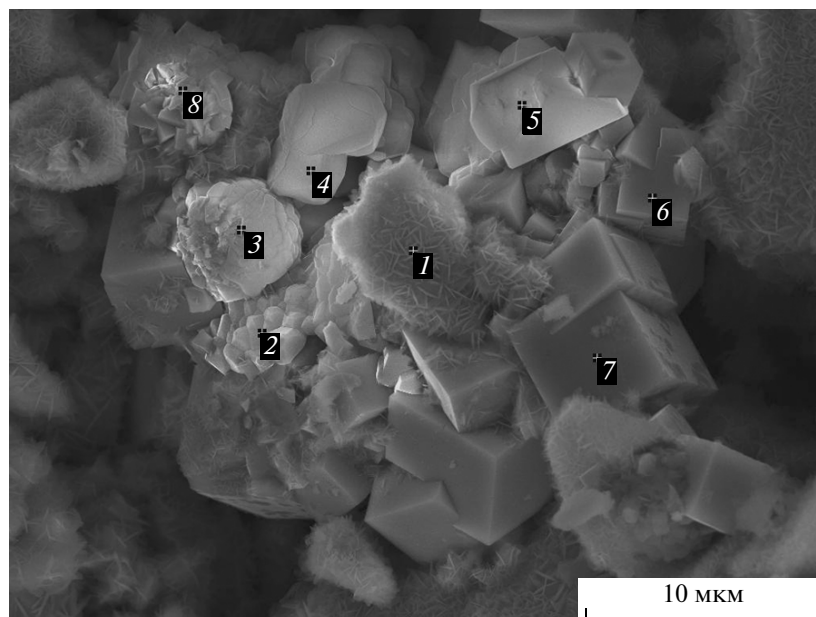


Рис. 4. Микрофотографии катализатора 90Co–5Ce–5Zr с участками электронного зондирования 1–8.

ные для электронного потока листообразные, также шестиугольные структуры. По данным электронного зондирования (микроанализатор JСХА-733 Superprobe, состав в точках определяли электронным зондом с диаметром пятна 5 мкм и глубиной проникновения 3 мкм), они состоят в основном из оксидов кобальта, в то время как церий сосредоточен на других участках поверхности (рис. 3, табл. 3). Введение в состав этого катализатора циркония приводит к дальнейшему усложнению морфологии. Дополнительно возникают структуры кубической формы, состоящие в основном из циркония (рис. 4, табл. 3).

Каталитические испытания проводили в реакторе с неподвижным слоем катализатора при давлении 2 МПа в температурном диапазоне 160–240°C, расход газа (СО 30%, Н₂ 60%, Аг 10%) 2.5 нл/(ч · г кат.). Катализатор непосредственно перед испытаниями активировали в токе водорода при 400°C в течение 1 ч. Образцы на основе Fe, Со и Ni оказались активными в синтезе углеводов, демонстрируя быстрый рост степени превращения СО с ростом температуры. Наибольшую степень превращения – 86% при 210°C – достигали на образце 50Со–50Ni. Однако этот же образец оказался наименее селективен в отношении высших углеводов, поскольку основным продуктом синтеза на нем являлся метан. Этот результат хорошо согласуется с известным фактом, что никель в условиях синтеза Фишера–Тропша является в основном катализатором метанирования [10].

Для улучшения каталитических характеристик мы вводили в состав СВС-интерметаллидов ме-

таллы, известные как промоторы кобальтовых катализаторов синтеза Фишера–Тропша: цирконий, церий, лантан, ванадий. Полученные таким путем сложные интерметаллиды после выщела-

Таблица 3. Элементный состав поверхности катализаторов по данным электронного зондирования

Участок	Состав, мас. %				
	O	Al	Co	Ce	
Катализатор 95Co–5Ce					
1	32.63	3.04	43.90	14.03	
2	20.56	1.71	57.09	16.37	
3	33.29	3.19	51.11	6.85	
4	33.79	3.85	55.81	1.38	
5	32.49	3.45	59.66	—	
6	33.78	3.89	55.92	—	
7	20.93	2.40	71.34	1.32	
Участок	Состав, мас. %				
	O	Al	Co	Zr	Ce
Катализатор 90Co–5Ce–5Zr					
1	26.06	3.41	63.81	2.73	—
2	51.31	37.31	1.48	5.23	3.36
3	50.11	40.15	1.74	1.6	4.53
4	54.64	41.4	1.56	1.07	—
5	56.41	39.87	1.85	1.03	—
6	13.45	0.97	5.19	71.01	—
7	7.63	0.75	4.36	71.18	—
8	18.1	11.43	6.41	44.46	—

Примечание. Прочерк означает отсутствие сигнала.

Таблица 4. Показатели активности и селективности в синтезе углеводородов из CO и H₂

Образец	Активность, мкмоль CO/(с · г кат.)	Селективность, мол. %			Состав продуктов C ₅₊ (ГЖХ)	
		CH ₄	C ₅₊	CO ₂	α	изо-/н-
Co	1.29	7.2	92.8	0.0	0.90	0.18
50Co–50Ni	2.11	6.7	92.6	0.5	0.91	0.15
95Co–5V	1.27	7.1	92.9	0.0	0.92	0.16
95Co–5Zr	0.97	7.5	91.8	0.0	0.91	0.17
95Co–5Ce	4.64	12.7	73.7	1.1	0.82	0.15
95Co–5La	3.37	4.0	93.8	1.1	0.94	0.13
90Co–5Ce–5Zr	2.63	12.3	82.0	2.0	0.85	0.14
90Co–5La–5Zr	3.24	8.0	87.6	1.4	0.88	0.16
20Co–0.5Re/Al ₂ O ₃ ("стандартный")	3.95	7.0	88.0	1.5	0.83	0.25

Примечание. Условия: 2.0 МПа, 200°C, расход синтез-газа 2.5 нл/(ч · г кат.).

чивания были испытаны в синтезе углеводородов из CO и H₂. В качестве образца сравнения был взят "стандартный" кобальт-рениевый катализатор, приготовленный пропиткой γ-Al₂O₃ водными растворами Co(NO₃)₂ и NH₄ReO₄ (табл. 4).

В результате промотирования удалось получить образцы, сравнимые по удельной активности со "стандартным" катализатором. Вместе с тем катализаторы на основе интерметаллидов превосходят "стандартный" образец в отношении селективности по целевым углеводородам C₅₊ и в некоторых случаях — по метану. Для всех образцов, за исключением 95Co–5Ce, показатель распределения Андерсона–Шульца–Флори (α) [11] для синтезированных углеводородов существенно превышал таковой для Co–Re-катализатора. Это свидетельствует о получении более высокомолекулярных продуктов с большей средней молекулярной массой. Отметим также, что содержание изомерных углеводородов в продуктах синтеза на исследованных катализаторах значительно ниже, чем в полученных на "стандартном" катализаторе (табл. 4). Ароматические углеводороды, а также альдегиды, спирты и карбоновые кислоты в продуктах синтеза, по результатам ПМР-анализа, не обнаружены.

Таким образом, разработанные нами полиметаллические катализаторы нового класса на основе СВС-интерметаллидов проявили высокую активность в синтезе Фишера–Тропша, позволяя проводить процесс с высокой селективностью по

углеводородам C₅₊, с высоким значением показателя распределения Андерсона–Шульца–Флори (α) и низкой селективностью по метану. Наилучшим оказался образец 95Co–5La, который показал селективность по C₅₊ 94%, селективность по CH₄ 4% и α = 0.94.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lanudys A.L.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1991. № 12. С. 2681.
2. *Schulz H.* // Appl. Catal. A: Gen. 1999. V. 186. P. 3.
3. *Steynberg A.P., Dry M.* // Stud. Surf. Sci. Catal. 2004. V. 152. P. 1.
4. *Khodakov A.Y., Chu W., Fongarland P.* // Chem. Rev. 2007. V. 107. P. 1692.
5. *Pugacheva E.V., Borshch V.N., Zhuk S.Ya., et al.* // Intern. J. SHS. 2010. V. 19. № 1. P. 65.
6. *Merzhanov A.G., Yuxhvid V.I.* Proc. I US-Japanese Workshop on Combustion Synthesis. Tokyo. 1990. P. 1.
7. *Yuxhvid V.I., Sanin V.N., Merzhanov A.G.* In: Processing by Centrifugation. Amsterdam: Kluwer Acad., 2001. P. 185.
8. *Sanin V.N., Yuxhvid V.I.* // J. Mater. Process. Manuf. Sci. 1998. V. 7. № 1. P. 115.
9. *Yuxhvid V.I., Sanin V.N., Nersesyan M.D., Luss D.* // Intern. J. SHS. 2002. V. 11. № 1. P. 65.
10. *Adesina A.A.* // Appl. Catal. A: Gen. 1996. V. 138. P. 345.
11. *Henrici-Olive G., Olive S.* // Angew. Chem. 1976. Bd. 88. S. 144.