

УДК 542.971.3:665.652.72

ПРИГОТОВЛЕНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ СИНТЕЗА ФИШЕРА–ТРОПША ОСАЖДЕНИЕМ НА НОСИТЕЛЬ КОБАЛЬТА, ВОССТАНОВЛЕННОГО NaBH_4

© 2015 г. О. Л. Елисеев*, М. А. Каморин, П. Е. Давыдов, А. С. Волков,
А. В. Казаков, А. Л. Лапидус

ФГБУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Ленинский пр., 47, 119991, Москва, Россия

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

Поступила в редакцию 22.01.2015 г.

Предложен новый метод приготовления катализаторов синтеза Фишера–Тропша, который заключается в нанесении металлического кобальта на носитель в момент восстановления из солей раствором NaBH_4 . Приготовленные таким образом катализаторы устойчивы на воздухе и не требуют дальнейшей высокотемпературной активации водородом. Удельная скорость превращения CO составляла $3.4\text{--}3.7$ моль $_{\text{CO}}$ моль $_{\text{Co}}^{-1}$ ч $^{-1}$, селективность в отношении высших углеводородов до 88 мол. %, показатель роста углеводородной цепи α — до 0.87.

Ключевые слова: синтез-газ, кобальтовые катализаторы, синтез Фишера–Тропша, боргидрид натрия, алифатические углеводороды.

DOI: 10.7868/S0453881115050044

ВВЕДЕНИЕ

Низкотемпературный синтез углеводородов из CO и H_2 является ключевой стадией технологий “газ в жидкость” и “уголь в жидкость”, направленных на получение дизельных и реактивных топлив, базовых масел, твердых парафинов, полупродуктов основного органического синтеза на основе природного газа и угля [1]. В промышленно реализованных процессах применяют пропиточные или осажденные кобальтовые и железные катализаторы, получаемые из солей соответствующих металлов [1–3]. Независимо от технологии приготовления, все они требуют предварительной активации — превращения каталитического предшественника, обычно оксида или карбоната, в восстановленный металл. Стандартным методом активации служит высокотемпературная обработка в токе водорода [2, 3]. Несмотря на широкое распространение, он сопряжен с рядом технологических проблем: требуется источник чистого водорода; необходимо специальное оборудование, рассчитанное на работу при высоких температурах ($400\text{--}500^\circ\text{C}$) в атмосфере водорода; повышается пожаро- и взрывоопасность производства. Кроме того, имеется чисто химический недостаток высокотемпературной активации — в ее ходе часть металла взаимодействует с оксидным носителем, образуя трудновосстанавливаемые алюминаты и силикаты, которые инертны в синтезе углеводородов [2, 4, 5].

Альтернативным методом получения металлических катализаторов может служить восстановление солей переходных металлов боргидридом натрия [6, 7]. Это вещество промышленно производится в больших количествах (тысячи тонн в год) и имеет разнообразные применения, в том числе оно предложено в качестве химического хранилища водорода для транспорта [8, 9].

Восстановление солей Co(II) и Fe(II) растворами NaBH_4 — это сложный и еще не до конца изученный процесс, который зависит от соотношения реагентов, природы растворителя, температуры [10–12]. Восстановление ацетата кобальта и хлорида железа растворами NaBH_4 было использовано в недавних работах [13, 14] для приготовления суспензированных наночастиц металла — катализаторов синтеза Фишера–Тропша. Несмотря на высокую дисперсность металла, скорость превращения CO на полученных системах в автоклаве оказалась весьма низкой — $0.09\text{--}1.5$ моль $_{\text{CO}}$ моль $_{\text{Met}}^{-1}$ ч $^{-1}$, а селективность в отношении образования углеводородов C_{5+} не превышала 43% для железного [13] и 22% для Co-Pt [14] катализаторов.

Нашей целью было определить пригодность восстановления солей Co(II) боргидридом натрия для приготовления нанесенных катализаторов синтеза углеводородов из CO и H_2 и испытания их активности и селективности в обычных условиях низкотемпературного синтеза Фишера–Тропша —

в проточном реакторе с неподвижным катализатором.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение катализаторов

Для получения катализаторов готовили растворы $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (2.11 г, 8.5 ммоль) в 15 мл воды и NaBH_4 (1 г, 26 ммоль) в 10 мл 5%-го водного раствора NaOH . В первый раствор засыпали 2 г носителя фракции 0.18–0.4 мм (силикагель марки КСК и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ марки А-64 производства Новокуйбышевского завода катализаторов) и интенсивно перемешивали полученную суспензию на магнитной мешалке 15 мин. Затем по каплям добавляли второй раствор и продолжали перемешивание еще ~30 мин до прекращения выделения газа. Полученный черный порошок сначала промывали водой до нейтральной реакции на лакмус, а затем метанолом (2×20 мл) и упаривали досуха на ротормном испарителе, поднимая температуру до 70°C . Некоторые образцы затем прогревали в токе аргона при 300°C . Далее в тексте катализаторы обозначены **Со/носитель** и **Со/носитель-300**.

Один образец был приготовлен по модифицированной методике: после пропитки носителя $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ раствором ацетата кобальта и высушивания на воздухе при 100°C материал обрабатывали водным раствором NaBH_4 .

Методы исследования катализаторов

Спектры РФА образцов получены на дифрактометре ДРОН-4 (Россия), $\text{CuK}\alpha$ излучение с Ni-фильтром в диапазоне углов $2\theta = 15\text{--}90$ град. Выполнено пошаговое сканирование с интервалом 0.024 град с выдержкой в точке 1 сек.

Термопрограммированное восстановление (ТПВ) катализаторов проводили на установке газохроматографического типа с U-образным кварцевым реактором, помещенным в трубчатую печь. Навеску катализатора 300–350 мг помещали в реактор и пропускали через него ток газа состава 10 мол. % H_2 в Ar до прекращения дрейфа нулевой линии. После этого температуру поднимали до 600°C со скоростью $20^\circ\text{C}/\text{мин}$ с помощью электронного программатора температуры. Регистрировали поглощение водорода с помощью детектора — катарометра.

Микроструктуру образцов изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с полевой эмиссией (FE-SEM) на электронном микроскопе SU8000 (“Hitachi”, Япония). Перед съемкой микрофотографий образцы помещали на поверхность алюминиевого столика диаметром 25 мм, фиксировали при помощи двусторонней проводящей липкой ленты и напыляли на них проводящий слой углерода (15 нм), который обладает менее выраженной структурой по срав-

нению с металлическим покрытием [15]. Съемку изображений вели в режиме регистрации суммарного сигнала вторичных и отраженных электронов. Исследование образцов проводили в низковольтном режиме с использованием методики торможения электронов (результатирующее напряжение 1 кВ). Рабочее расстояние составляло 23 мм.

Каталитические эксперименты

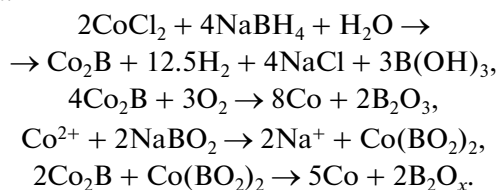
Каталитические опыты проводили в проточной установке со стальным реактором внутренним диаметром 16 мм. Навеску катализатора 1 г перемешивали с 4 см^3 кварцевой крошки и помещали в реактор. Синтез углеводородов вели при температуре 210°C и давлении 2 МПа, расход синтез-газа ($\text{CO} : \text{H}_2 = 1 : 2$) 4 нл/ч.

Газообразные продукты синтеза (CH_4 , $\text{C}_2\text{--C}_4$ и CO_2) анализировали методом газо-адсорбционной хроматографии на приборах ЛХМ-80 (Россия); колонки $1\text{ м} \times 3\text{ мм}$ с молекулярными ситами 5А (CH_4 и CO) и Porapak Q (C_2 , C_3 , C_4 и CO_2), газ-носитель гелий, детектор — катарометр. Состав жидких парафинов определяли методом газ-жидкостной хроматографии на приборе Биохром-1 (Россия); племенно-ионизационный детектор, газ-носитель азот, капиллярная колонка (50 м) с неподвижной фазой OV-101. Температурно-программированный режим: $20\text{--}220^\circ\text{C}$, нагрев со скоростью $8^\circ\text{C}/\text{мин}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Взаимодействие солей $\text{Co}(\text{II})$ с боргидридом натрия протекает с разогревом и вспениванием раствора. Мы проводили реакцию, по каплям прибавляя раствор NaBH_4 к перемешиваемой суспензии раздробленного носителя (силикагель или глинозем) в водном растворе $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$. Металлический кобальт и другие нерастворимые продукты осаждались на носителе. После завершения реакции (прекращение выделения водорода) водный раствор сливали, осадок промывали несколько раз водой с декантацией. Остатки воды смывали метанолом, после чего упаривали его досуха на ротормном испарителе.

Для восстановления из водного раствора CoCl_2 в работах [10, 11] была предложена следующая схема:



Реакции с участием кислорода протекают, если вести процесс на воздухе. Применительно к синтезу катализатора они полезны, поскольку

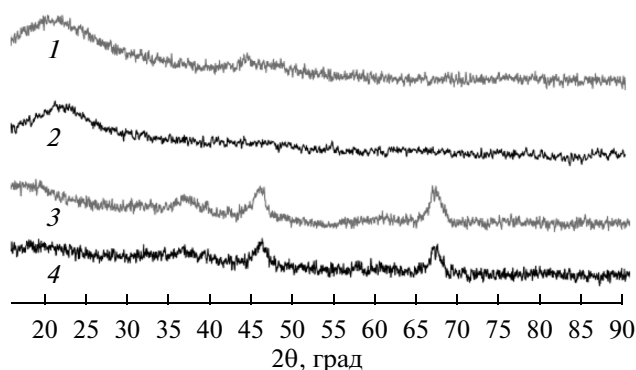


Рис. 1. Спектры РФА катализаторов $\text{Co/SiO}_2\text{-300}$ (1), Co/SiO_2 (2), $\text{Co/Al}_2\text{O}_3\text{-300}$ (3), $\text{Co/Al}_2\text{O}_3$ (4).

приводят к образованию активного компонента. Таким образом, при комнатной температуре удастся получить нанесенный металлический катализатор, не требующий активации.

Поскольку используемый водный раствор NaBH_4 стабилизировали 5% щелочи, а продукты реакции имели основную природу, по завершении реакции pH раствора был равен 9. Однако известно, что щелочные добавки значительно снижают активность кобальтовых катализаторов синтеза углеводородов из CO и H_2 [16]. Лишь небольшое строго контролируемое количество щелочи способно улучшить каталитические характеристики [17, 18]. Поэтому полученный после восстановления материал промывали водой до нейтрального значения pH.

Природа соли кобальта также имеет значение. Стандартно используемый $\text{Co(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ оказался неподходящим предшественником в силу того, что нитрат-ион является сильным окислителем. При приливании раствора NaBH_4 к раствору нитрата кобальта сначала наблюдалось образование черного осадка, который затем приобрел синюю окраску, при этом происходил значительный разогрев смеси. По-видимому, образующиеся продукты восстановления затем вновь окислялись нитрат-ионом. Таким образом, использование в качестве предшественника $\text{Co(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ нерационально, поскольку требует повышенного расхода восстановителя — NaBH_4 . Хлорид кобальта не использовался нами по причине того, что хлорид-ион является ядом для катализаторов синтеза Фишера—Тропша [19]; ацетилацетонат кобальта плохо растворим в воде. Таким образом, лишь ацетат кобальта оказался подходящим реагентом для предлагаемой методики.

Дифрактограммы образцов Co/SiO_2 и $\text{Co/SiO}_2\text{-300}$ показывают практическое отсутствие кристаллической структуры. На обоих графиках виден широкий пик в диапазоне углов $2\theta = 16\text{--}29$ град с центром около 22 град, который можно отнести к

аморфному кремнезему (JCPDS, 85-0621). После прокаливания (образец $\text{Co/SiO}_2\text{-300}$) появляется небольшой широкий пик с центром 44.6 град. Размеры частиц, определенные по уширению этого пика, равны ~ 3 нм. Однозначно связать этот пик с образованием боридов Co не удастся, поскольку главные пики должны быть при 45.8 град. На дифрактограммах образцов $\text{Co/Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Co/Al}_2\text{O}_3\text{-300}$ наблюдаются уширенные пики в области углов 2θ 31.9, 37.6, 45.8 и 66.8 град, характерные для $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ICSD, 66559). Дополнительных кристаллических фаз не обнаружено (рис. 1). Однако наблюдаемая высота пика при $2\theta = 45.8$ град несколько больше рассчитанной (кривые спектра РФА $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и Co_2B рассчитаны в программе PowderCell), что может быть обусловлено присутствием кристаллического Co_2B (JCPDF, 75-1063) с основным пиком при $2\theta = 45.8$ град.

Микрофотографии показали, что морфология образцов практически не зависит от природы носителя и дополнительной термической обработки. На снимках с максимальным разрешением видно, что нанесенный материал сформирован в округлые частицы размером 50–100 нм (рис. 2). Определение локального элементного состава методом энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС) подтвердило, что нанесенная фаза содержит кобальт, но не содержит кислород (рис. 3). Это указывает, что кобальт в образцах может находиться в восстановленном состоянии и в виде боридов.

Содержание кобальта в образцах ~ 20 мас. %, что практически совпадает с расчетным значением. Образец $\text{Co/Al}_2\text{O}_3$ содержит в полтора раза больше натрия, чем Co/SiO_2 — 1.15 и 0.75 мас. % соответственно. Мы объясняем это кислой природой глинозема, на котором ионы щелочного металла удерживаются сильнее, чем на поверхности нейтрального силикагеля. Еще более значительно природа носителя влияет на содержание

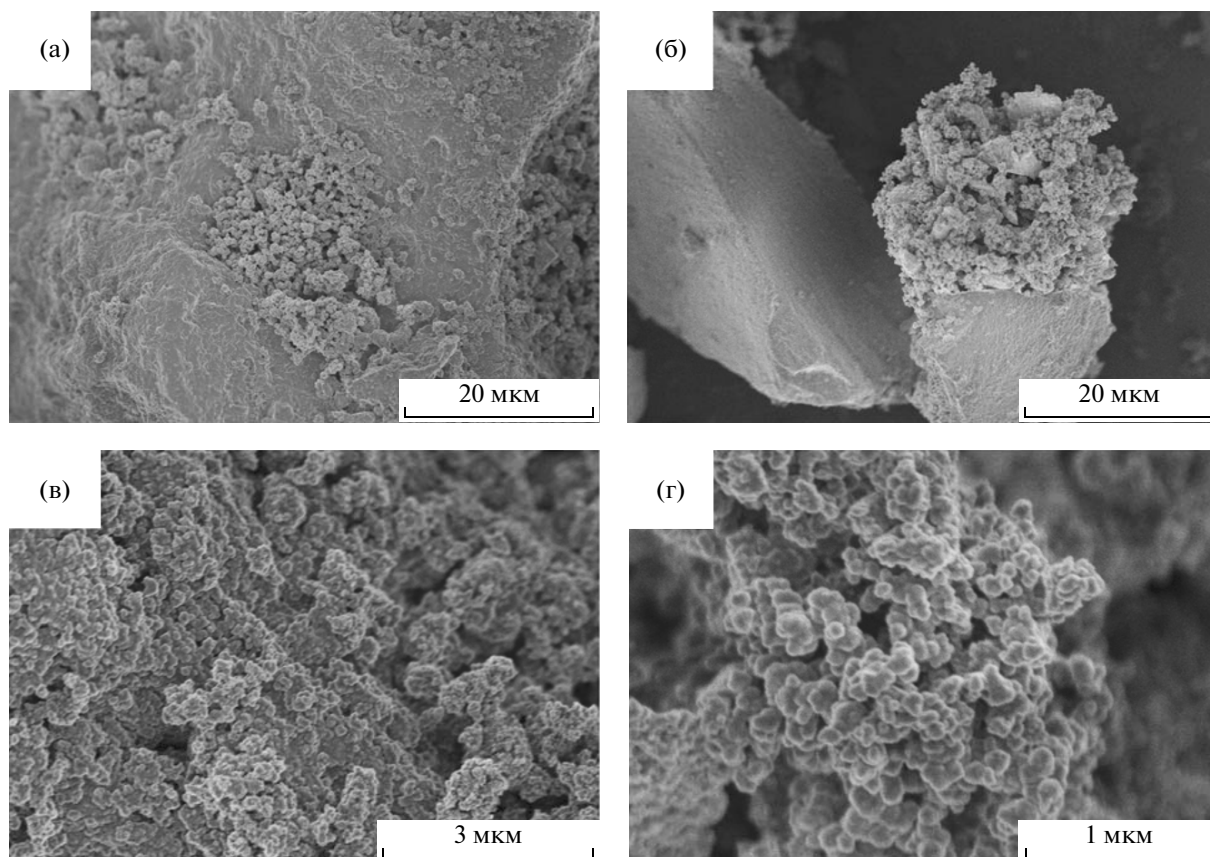
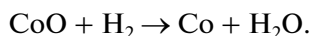
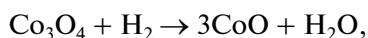


Рис. 2. Сканирующая электронная микроскопия образцов $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-300}$ (а, б) и $\text{Co}/\text{SiO}_2\text{-300}$ (в, г).

бора в образцах — оно составляет 5.71 мас. % для катализатора на основе глинозема и 1.75 мас. % для катализатора на основе силикагеля (табл. 1).

На рис. 4 показаны кривые термопрограммированного восстановления образцов. Для сравнения приведена кривая ТПВ “стандартного” катализатора, приготовленного пропиткой $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ водным раствором $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с дальнейшим прокаливанием на воздухе при 300°C . Низкотемпературный пик с вершиной при 220°C обусловлен восстановлением остаточного нитрат-иона, два следующих пика соответствуют последовательному восстановлению оксидов кобальта [20]:



Напротив, кривые ТПВ образцов, полученных осаждением восстановленного кобальта, характеризуются низкими широкими пиками и в целом меньшим поглощением водорода (рис. 3). Широкие пики в низкотемпературной области обусловлены, вероятно, восстановительным разложением ацетата кобальта, оставшегося в небольшом количестве в порах носителя. На кривых ТПВ прокаленных образцов эти пики исчезают. Следу-

ет отметить, что исследуемые образцы хранились на воздухе. По-видимому, на их поверхности образуется тонкая пленка оксида, предотвращающая дальнейшее окисление металла.

Каталитические испытания проводили в проточном реакторе с неподвижным слоем катализатора при давлении 2 МПа и температуре 210°C . Все образцы проявили активность в синтезе углеводородов, сравнимую с активностью традиционных нанесенных катализаторов синтеза Фишера–Тропша. При этом селективность в отношении образования высших углеводородов оказалась весьма

Таблица 1. Элементный анализ катализаторов

Образец	Состав, мас. %*	
	Co	B
$\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-300}$	19.8 ± 0.2	5.71 ± 0.07
$\text{Co}/\text{SiO}_2\text{-300}$	20.9 ± 0.1	1.75 ± 0.01

* Состав определен по результатам двух измерений.

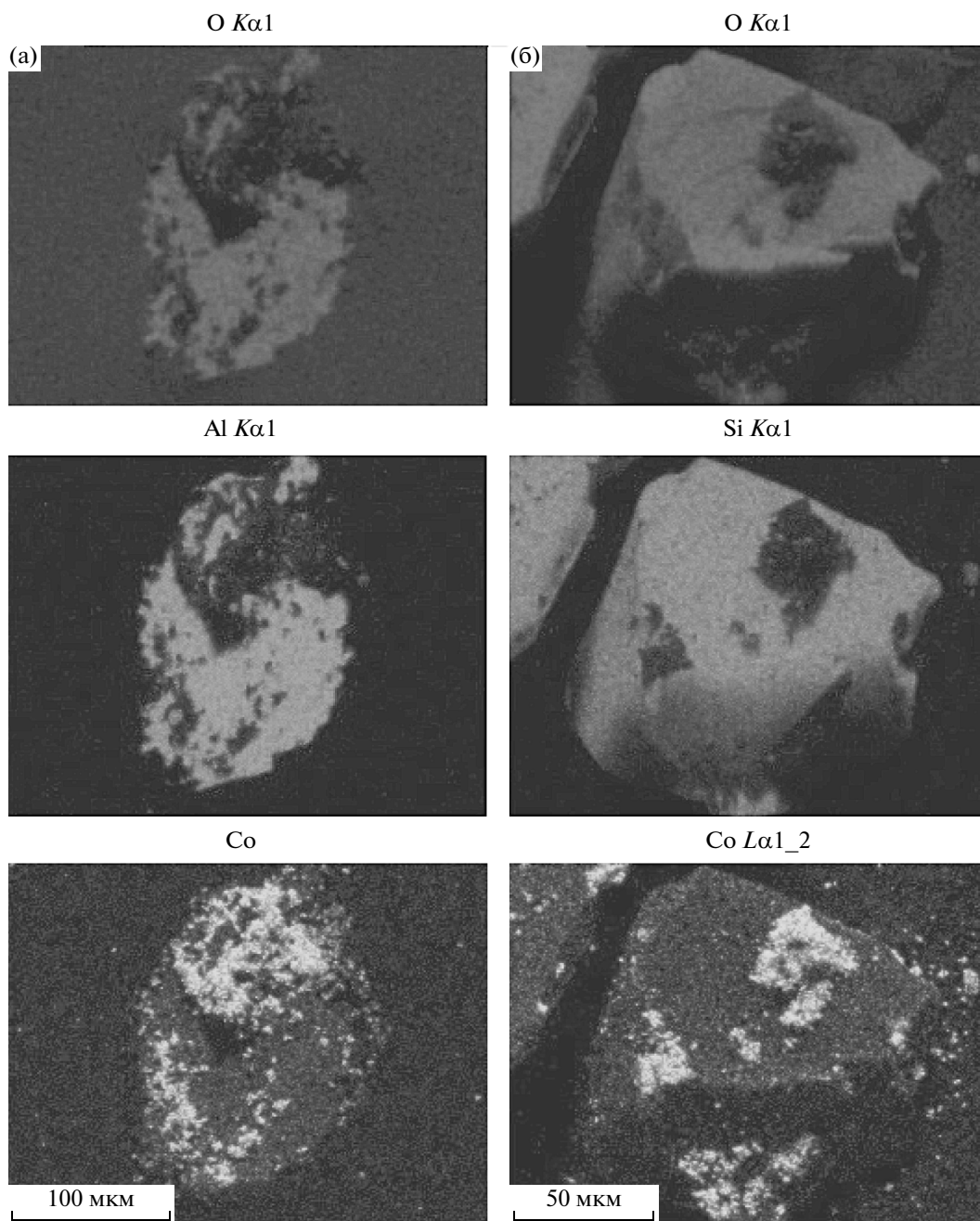


Рис. 3. Локальный элементный состав образцов $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-300}$ (а) и $\text{Co}/\text{SiO}_2\text{-300}$ (б).

высокой — 86–88 мол. %. Активность практически не зависит от природы носителя: образцы Co/SiO_2 и $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ обеспечили почти равную величину конверсии CO . Однако полимеризационная способность выше у образца на носителе Al_2O_3 , что видно из сравнения показателя роста углеводородной цепи α — 0.87 для $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и 0.81 для Co/SiO_2 . Отметим также, что предварительное прокаливание образцов в токе инертного газа приводит к некоторому снижению удельной активности (табл. 2).

Образец, приготовленный пропиткой носителя раствором $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ с последующей обработкой NaBH_4 , обладал высокой селективностью образования высших углеводородов, но его удельная активность оказалась ниже, чем у остальных катализаторов (табл. 2).

Итак, нами предложен новый метод приготовления кобальтовых катализаторов синтеза Фишера—Тропша, заключающийся в нанесении металлического кобальта на носитель в момент восстанов-

Таблица 2. Результаты каталитических испытаний образцов в синтезе Фишера–Тропша

Катализатор	Конверсия CO, %	Селективность, %			α	Удельная скорость превращения CO, моль _{CO} моль _{Co} ⁻¹ ч ⁻¹
		CH ₄	C ₂₊	CO ₂		
Co/SiO ₂	21.8	10.8	88.3	0.9	0.81	3.7
Co/SiO ₂ -300	18.6	10.7	88.0	1.3	0.81	3.1
Co/Al ₂ O ₃	20.3	11.8	88.2	0.0	0.87	3.4
Co/Al ₂ O ₃ -300	18.1	13.9	86.1	0.0	0.86	3.0
Co/Al ₂ O ₃ *	14.2	8.7	90.5	0.8	0.88	2.4

Примечание. Каталитические опыты проводили при $T = 210^\circ\text{C}$, $P = 2$ МПа, расход синтез-газа $4 \text{ лч}^{-1} \text{ г}^{-1}$.

* Катализатор приготовлен пропиткой носителя раствором $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ с последующей обработкой NaBH_4 .

ления из солей раствором NaBH_4 . Приготовленные таким образом катализаторы не требуют высокотемпературной активации и имеют активность и селективность, сравнимые с таковыми у традиционных пропиточных и осажденных катализаторов.

Авторы благодарят отдел структурных исследований ИОХ РАН за анализ образцов методом электронной микроскопии и сотрудников лаборатории микроанализа ИНЭОС РАН за проведение элементного анализа катализаторов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Advances in Fischer-Tropsch Synthesis, Catalysts, and Catalysis / Eds Davis B.H., Occelli M.L. L.-N-Y: CRC Press, Boca Raton, 2010. 403 p.
- Ланудус А.Л. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1991. № 12. С. 2681.
- Adesina A.A. // Appl. Catal. A. Gen. 1996. V. 138. P. 345.
- Kogelbauer A., Weber J.C., Goodwin J.C. // Catal. Lett. 1995. V. 34. P. 259.
- Coulter K.E., Sault A.G. // J. Catal. 1995. V. 154. P. 56.
- Schlesinger H.I., Brown H.C., Finholt A.E., Galbreath J.R., Hoekstra H.R., Hyde E.K. // J. Am. Chem. Soc. 1953. V. 75. P. 215.
- Табер А.М., Полковников Б.Д., Мальцева Н.Н., Мухеева В.И., Баландин А.А. // Докл. АН СССР. 1963. Т. 152. № 1. С. 119.
- Schlappbach L., Zuttel A. // Nature. 2001. V. 414. P. 353.
- Rittmeyer P., Wietelmann U. // "Hydrides" in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Weinheim: Wiley-VCH, 2002.
- Glaviee G.N., Klabunde K.J., Sorensen C.M., Hadjapanayis G.C. // Langmuir. 1992. V. 8. P. 771.
- Glaviee G.N., Klabunde K.J., Sorensen C.M., Hadjapanayis G.C. // Langmuir. 1993. V. 9. P. 162.
- Glaviee G.N., Klabunde K.J., Sorensen C.M., Hadjapanayis G.C. // J. Inorg. Chem. 1993. V. 32. P. 474.
- Fan X.-B., Tao Z.-Y., Xiao C.-X., Liu F., Kou Y. // Green Chem. 2010. V. 12. P. 795.
- Wang H., Wu Z., Liu J.-X. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2013. V. 135. P. 4149.
- Кашин А.С., Анаников В.П. // Изв. АН. Сер. хим. 2011. № 12. С. 2551.
- Davis B.H. // Ind. Eng. Chem. Res. 2007. V. 46. P. 8938.
- Ланудус А.Л., Елисеев О.Л., Цапкина М.В., Белоусова О.С., Гуцин В.В. // Изв. АН. Сер. хим. 2010. № 9. С. 1785.
- Елисеев О.Л., Цапкина М.В., Дементьева О.С., Давыдов П.Е., Казаков А.В., Ланудус А.Л. // Кинетика и катализ. 2013. Т. 54. № 2. С. 216.
- Dry M.E. // Stud. Surf. Sci. Catal. 2001. V. 136. P. 63.
- Borg Ø., Eri S., Blekkan E.A., Storsæter S., Wigum H., Rytter E., Holmen A. // J. Catal. 2007. V. 248. P. 89.

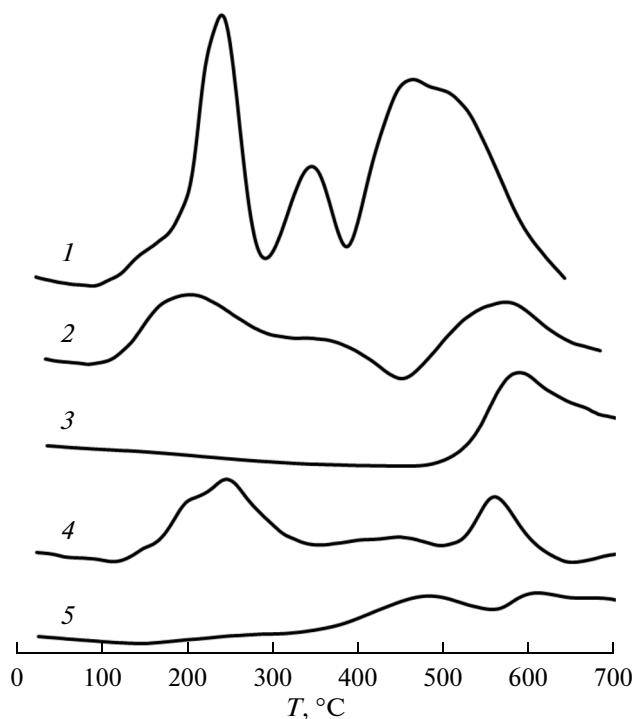


Рис. 4. Кривые ТПВ катализаторов: “стандартный” $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ (1), $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (2), $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-300}$ (3), Co/SiO_2 (4), $\text{Co}/\text{SiO}_2\text{-300}$ (5).