Свидерский Сергей Александрович. Регулирование селективности кобальтовых катализаторов синтеза углеводородов из CO и H2 : диссертация ... кандидата химических наук : 02.00.03, 02.00.15.- Москва, 2005.- 144 с.: ил. РГБ ОД, 61 05-2/529

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ ИНСТИТУТ

ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ им. Н.Д.ЗЕЛИНСКОГО

Экземпляр №

На правах рукописи

УДК 665.652.72

СВИДЕРСКИИ СЕРГЕЙ АЛЕКСАНДРОВИЧ

РЕГУЛИРОВАНИЕ СЕЛЕКТИВНОСТИ

КОБАЛЬТОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

СИНТЕЗА УГЛЕВОДОРОДОВ ИЗ СО.И Нг

02.00.03 - Органическая химия

02.00.15-Катализ

Диссертация

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:

член-корреспондент РАН Лапидус А.Л.

МОСКВА - 2005 г

Выражаю глубокую и искреннюю благодарность научному

руководителю чл.-корр. РАН Альберту Львовичу Лапидусу, а так же д.х.н.,

проф. Крыловой А.Ю., за постоянную помощь, внимание и интерес к работе.

За помощь при выполнении отдельных разделов работы и участие в

обсуждении результатов приношу глубокую благодарность к.х.н.

Михайловой Я.В., к.х.н. Цапкиной М.В., к.х.н. Ерофееву А.Б., и другим

сотрудникам Лаборатории каталитических реакций окислов углерода.

Содержание

стр.

Введение 5

Глава 1. Литературный обзор. «Синтез углеводородов из СО и Нг» 7

1.1. Общие сведения 7

1.2. Механизм 9

1.3. Молекулярно-массовое распределение 15

1.4. Катализаторы синтеза Фишера-Тропша 17

1.4.1. Каталитические центры Со-катализаторов 19

1.4.2. Особенности распределения продуктов

на кобальтовых катализаторах 23

1.4.3. Реальный состав продуктов на Со-катализаторах 25

1.5. Модельная каталитическая система Co/SЮг 29

1.5.1. Силикагель 30

1.5.2. Формирование системы Со/ЗЮг 31

1.6. Методы регулирования селективности Со-катализаторов 34

синтеза углеводородов из СО и Нг

1.6.1. Модифицирование носителя 35

1.6.2. Введение второго активного компонента 38

1.6.3. Изменение метода приготовления 40

1.6.4. Изменение условий активации 45

Глава 2. Экспериментальная часть 50

2.1. Приготовление катализаторов 50

2.1.1. Катализатор 10%Co/SiO2 50

2.1.2. Катализатор 20%Co/SiO2 50

2.1.3. Катализатор 30%Co/SiO2 51

2.2. Лабораторная установка 52

2.3. Методики обработки свежевосстановленных катализаторов 54

2.3.1. Обработка свежевосстановленного катализатора кислородом 54

2.3.2. Обработка свежевосстановленного катализатора азотом 54

2.3.3. Обработка свежевосстановленного катализатора аммиаком 55

2.4. Условия восстановления и проведения синтеза 55

2.5. Анализ продуктов реакции 57

2.5.1. Хроматографический анализ 57

2.5.2. Методика расчета молекулярно-массового распределения

жидких продуктов синтеза 60

2.6. Физико-химические исследования катализаторов методом

хемосорбции кислорода 60

2.7. Основные обозначения 64

Глава 3. Результаты и их обсуждение *66*

3.1. Влияние метода приготовления катализатора 20%Co/SiO2 на 67

его свойства в синтезе углеводородов из СО и Нг

3.1.1. Количество пропиток 67

3.1.2. Влияние количества пропиток катализатора 20%Co/SiO2 на

его физико-химические характеристики 71

3.1.3. Соотношение количества кобальта, нанесенного в первую и

вторую пропитку 74

3.1.4. Влияние соотношения количества кобальта, нанесенного

в первую и вторую пропитку на физико-химические

характеристики катализатора 20%Co/SiO2 78

3.2. Влияние метода приготовления катализатора 30%Co/SiO2

на его свойств в синтезе углеводородов из СО и Нг 80

3.2.1. Влияние метода приготовления катализатора 30%Co/SiO2

на его физико-химические характеристики 83

3.3. Влияние состава газа восстановления на свойства катализатора

10%Co/SiO2 в синтезе углеводородов из СО и Нг 85

3.3.1. Влияние разбавления водорода азотом 85

3.3.2. Влияние разбавления водорода аргоном 90

3.4. Влияние предварительной обработки катализатора 20%Co/SiO2

на его свойства в синтезе углеводородов из СО и Нг 94

3.4.1. Обработка Ог + N2 94

3.4.1.1. Влияние объемной скорости 94

3.4.1.2. Влияние количества пропущенного кислорода 98

3.4.1.3. Влияние температуры обработки 102

3.4.2. Влияние обработки 02 + Не 108

3.4.3. Обработка азотом 112

3.4.4. Влияние обработки аммиаком 116

3.4.4.1. Влияние количества пропущенного аммиака 116

3.4.4.2. Влияние концентрации аммиака 119

3.4.4.3. Влияние температуры обработки 122

3.5. Сходимость полученных результатов 125

Заключение 128

Выводы 136

Список литературы 13 7

**Введение**

Синтез углеводородов из СО и Нг (синтез Фишера-Тропша) -

перспективный промышленный метод получения компонентов моторных

топлив и ценных химических реактивов из угля, природного газа, торфа,

биомассы. Это — сложный гетерогенный каталитический процесс, протекающий

в присутствии катализаторов, содержащих переходные металлы VIII группы. К

селективным катализаторам синтеза Фишера-Тропша относятся Со-системы, в

присутствии которых образуются преимущественно жидкие и твердые

углеводороды.

В настоящее время большое внимание уделяется осуществлению

селективного синтеза Фишера-Тропша, то есть синтеза определенных групп

углеводородов (например, линейных алканов Cn-Cig, изоалканов Сз-Сю,

твердых линейных парафинов и т.д.). Однако, при проведении процесса, наряду

с целевыми продуктами, образуется ряд побочных (метан, диоксид углерода,

газообразные углеводороды Сг - С4). В связи с этим, одной из основных задач

развития синтеза углеводородов из СО и Нг является разработка катализаторов,

обладающих не только высокой активностью и стабильностью, но также и

высокой селективностью в отношении образования определенных

углеводородных продуктов.

В соответствии с концепцией двухцентровой модели поверхности Со-

катализаторов, предложенной А. Л. Лапидусом, на поверхности контакта

имеется два типа активных центров. На активных центрах первого типа,

представляющих собой кристаллиты металлического кобальта, протекают

реакции гидрирования СО в метан и диспропорционирования СО, на активных

центрах второго типа, расположенных на границе раздела фаз кобальт - оксид,

происходит образование углеводородов. От соотношения числа активных

центров первого и второго типов зависит селективность образца по жидким

углеводородам и метану.

В связи с этим возможны следующие методы регулирования

селективности кобальтовых катализаторов:

• модифицирование носителя

• введение второго металла

• изменение метода приготовления

• изменение условий активации

• предварительная обработка катализатора

Методы, основанные на создании дополнительных центров

полимеризации (модифицирование носителя, промотирование) хорошо

изучены и применяются на практике. Влияние изменения метода

приготовления и условий активации катализатора на синтез углеводородов из

СО и Нг также давно исследуется и находит практическое применение. Однако,

с учетом развивающихся представлений о механизме реакции Фишера-Тропша

и структуре активных центров кобальтового катализатора, имеются

возможности для дальнейших разработок в этой области. Так, изменение

свойств восстановленного катализатора путем его предварительной обработки

каталитическими ядами ранее не изучалось, но с точки зрения концепции

двухцентровой модели поверхности кобальтового контакта данный метод

является перспективным и заслуживает детального изучения.

В соответствии с вышеизложенным, целью данной работы являлось

систематическое изучение способов регулирования селективности кобальтовых

катализаторов синтеза углеводородов из СО и Н2.

**Выводы**

1. Предложены новые методы регулирования селективности Co/Si02 -

катализаторов синтеза углеводородов из СО и Нг.

2. Показано, что изменение числа пропиток и количества кобальта,

введенного в каждой пропитке, позволяет повысить селективность системы

Co/Si02 в отношении синтеза жидких углеводородов из СО и Н2.

3. Установлено, что разбавление водорода азотом при предварительном

восстановлении катализатора Co/Si02 влияет на его селективность в синтезе

углеводородов из СО и Нг- При содержании азота в водороде 25об.% отмечено

повышение Sc5+ и снижение 8сн4-

4. Впервые систематически изучено влияние предварительной

обработки свежевосстановленного катализатора Co/Si02 кислородом на его

свойства в синтезе углеводородов из СО и Н2. Показано, что при этом 8сн4

снижается вдвое, а Sc5+ повышается в 1,2 раза.

5. Установлено, что повышение объемной скорости обработки

катализатора Co/Si02 смесью азот-кислород позволяет повысить его Sc5+ в

синтезе углеводородов из СО и Н2 и уменьшить метанообразование.

6. Установлено, что предварительная обработка азотом катализатора

Co/Si02 влияет на его свойства в синтезе углеводородов из СО и Н2. При

обработке смесью азот-кислород отмечено совместное влияние азота и

кислорода на свойства системы, что повышает эффективность обработки.

7. Изучено влияние обработки свежевосстановленного образца Co/Si02

аммиаком на его свойства в синтезе углеводородов из СО и Н2 и показано, что

она оказывает существенное влияние на селективность процесса. При этом 8сн4

снижается вдвое, Sc5+ повышается в 1,2 раза.

8. На основании полученных данных предложена модель влияния

каталитических ядов на активные центры системы Co/Si02 в условиях синтеза

углеводородов из СО и Иг.