Лепский Владимир Николаевич. Синтез углеводородов из CO и H2 на Co-катализаторах на основе алюминийсодержащих носителей : диссертация ... кандидата химических наук : 05.17.07.- Москва, 2003.- 152 с.: ил. РГБ ОД, 61 03-2/546-3

На правах рукописи

*ЛЕПСКИЙ ВЛАДИМИР НИКОЛАЕВИЧ*

**СИНТЕЗ УГЛЕВОДОРОДОВ ИЗ СО И Нг НА Со-КАТАЛИЗАТОРАХ**

**НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЙСОДЕРЖАЩИХ НОСИТЕЛЕЙ**

05 Л 7.07 — Химия и технология топлив и специальных продуктов

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель:

член-корреспондент РАН Лапидус А.Л.

Научный консультант:

д.х.н., проф. Крылова А.Ю

Москва — 2003

Выражаю глубокую и искреннюю благодарность член-корреспондент

РАН Альберту Львовичу Лапидусу, д.х.н., проф. Алле Юрьевне Крыловой и

к.х.н. Лилии Вадимовне Синевой за постоянную помощь, внимание и интерес к

работе.

За помощь при выполнении отдельных экспериментов и участие в

обсуждении результатов приношу глубокую благодарность д.х.н., проф.

Голосману Е.З., вед. инж. Мамаевой И.А., к.х.н. Ерофееву А.Б., вед. инж.

Давыдову П.Е., вед. инж. Рослякову СВ., н.с. Гущину В.В., а также

сотрудникам Лаборатории каталитических реакций окислов углерода.

**Содержание**

**Стр.**

**Введение 6**

**1. Литературный обзор 8**

***1.1. Общие сведения о синтезе углеводородов***

***изСО и Нг* 8**

***1.2. Механизм синтеза углеводородов из СО и*** *Н2* **9**

***1.3. МолекулярнО'Массовое распределение продуктов* 13**

***1.4. Кобальтовые катализаторы синтеза***

***Фишера-Тропша* 15**

***1.5. Влияние природы носителя* 19**

**1.5.1. Традиционные носители. Оксид алюминия 20**

**1.5.2. Нетрадиционные носители.\_Цементсодержащие**

**носители 23**

***1.6. Влияние промотирования* 34**

**1.6.1. Оксидные промоторы 34**

**1.6.2. Металлические промоторы 39**

**2. Экспериментальная часть 42**

***2.1. Носители* 42**

***2.2. Методика приготовления катализаторов* 46**

***2.3. Методика каталитических испытаний* 47**

***2.4. Анализ исходных веществ и продуктов синтеза* 50**

***2.5. Методика расчета молекулярно-массового***

***распределения* 52**

***2.6. Физико-химические исследования катализаторов* 52**

**2.6.1. Рентгенографический анализ 52**

**2.6.2. Комплексный термический анализ 55**

4

**2.6.3. Термо-программированное восстановление (ТПВ) 55**

**2.6.4. Хемосорбция кислорода 57**

**2.6.5. Термо-программированная десорбция NH3 (ТПД NH3).., 59**

**2.6.6. Термо-программированная десорбция СО (ТПД СО) 60**

**2.7. *Условные обозначения* 62**

**3. Результаты и их обсуждение 64**

***3.1. Влияние состава галюмина* 64**

Г***алюмины с высоким содержанием AI2O3* 65**

***Цеолитоподобный галюмин* 74**

***Мп-содержащий галюмин* 76**

***3.2. Влияние температуры восстановления* 80**

***3.3. Влияние промотирования* 86**

***Оксиды металлов* 86**

***Благородные металлы* 94**

**4. Физико-химические исследования 101**

***4.1. Физико-химические свойства галюмина* 101**

***4.2. Рентгенографическое исследование***

***катализаторов 20%Со/галюмин* 102**

***4.3. Термо-програмированное восстановление (ТПВ)* 105**

***4.4. Хемосорбция кислорода* 107**

***4.5. Термо-програмированная десорбция*** *NH3* ***(ТПД*** *NH3)***.... 109**

**4.*6. Термо-програмированная десорбция СО (ТПД СО)* 110**

**Заключение**

**Выводы**

**Литература**

**Приложение**

6

В в е д е н и е

Совершенствование процессов получения моторных топлив и ценных

химических соединений из альтернативного сырья (природного газа, угля,

биомассы) является весьма важной и перспективной задачей, и др. Один из

таких процессов — синтез Фишера-Тропша, который в своем классическом

варианте позволяет в относительно мягких условиях синтезировать из СО и Нг

парафины Ci-Cioo и выше преимущественно нормального строения. Эти

синтетические продукты отличаются от нефтяного сырья тем, что не содержат

в своем составе ароматических, азот- и серусодержащих соединений.

Эффективными катализаторами синтеза Фишера-Тропша являются Со-

системы

Во многих странах мира уделяют большое внимание разработке новых

катализаторов синтеза Фишера-Тропша: этим занимаются такие известные

компании как Shell, Sassol, Shevron, ExxonMobil, Conoco, BP Amoco, Haldor

Topse и другие. В то же время в нашей стране, которая обладает большой

сырьевой базой для развития этого процесса, почти не ведутся работы в этой

области. Лишь недавно Газпром принял решение о строительстве в России

завода по переработке природного газа в жидкое моторное топливо. В связи с

этим весьма актуальной задачей является разработка новых высокоселективных

и высокопроизводительных отечественных катализаторов.

В последние годы разработаны новые подходы к созданию

высокоэффективных катализаторов синтеза углеводородов из СО и Н2. Один из

продуктивных методов создания таких каталитических систем — это поиск

новых носителей. Известно, что их природа оказывает значительное влияние на

активность и селективность катализаторов синтеза Фишера-Тропша.

Основная роль носителя любых каталитических систем заключается в

увеличении поверхности металла, в повышении его дисперсности, что, как

правило, увеличивает активность катализатора. Кроме того, носитель может

взаимодействовать с нанесенным на него металлом с образованием новых

7

каталитических центров, а также проявлять самостоятельную активность во

вторичных реакциях.

Одним из распространённых носителей для Со-катализаторов является

АЬОз. Этот носитель в ряде случаев сам может катализировать превращения

углеводородов (изомеризацию, крекинг, ароматизацию) и вносить изменения в

распределение продуктов синтеза [1].

Галюмины готовятся на основе высокочистых, высокоглиноземистых

цементов, очищенных от каталитических ядов и своем составе содержат

значительное количество оксида алюминия. Катализаторы на их основе

применяют в таких процессах, как конверсия метана, очистка газов от оксидов

углерода, сероочистка, диссоциация аммиака и др. [2]. С цементсодержащими

катализаторами связаны надежды на решение проблем экономии сырья и

энергии, а также защиты окружающей среды и создания безотходных

производств. Это позволяет рассматривать галюмины как перспективные

носители Со-катализаторов синтеза Фишера-Тропша.

**Целью настоящей работы** явилось систематическое изучение синтеза

углеводородов из СО и Нг в присутствии катализаторов Со/галюмин, а также

создание высокоэффективного катализатора этого типа для получения жидких

парафинов.\_\_

**ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

Поиск новых носителей для катализаторов синтеза Фишера-Тропша —

важная задача в решении проблемы повышения эффективности этого

процесса.

Как уже отмечалось, основная роль носителя любых каталитических

систем заключается в увеличении поверхности металла, в повышении его

дисперсности, что, как правило, увеличивает активность катализатора. Кроме

того, носитель может взаимодействовать с нанесенным на него металлом с

образованием новых каталитических центров, а также проявлять

самостоятельную активность во вторичных реакциях.

В настояп];ей работе в качестве носителей для кобальтовых

катализаторов синтеза Фишера-Тропша использовали гидроалюминаты

кальция с высоким содержанием оксида алюминия (галюмины).

Примененные галюмины отличались составом и удельной

поверхностью. Почти все они в качестве основных фаз содержали у-АЬОз,

САг и СаСОз (табл.2.1). Удельная поверхность галюминов зависела от метода

их приготовления и изменялась в широких пределах — от 40 до 222 м^/г

(табл.2.1).

Следует отметить, что галюмины ранее уже испытывали в качестве

носителей для Со-катализаторов [125]. Однако эти катализаторы, полученные

методами смешения и/или осаждения, были недостаточно эффективны в

синтезе жидких углеводородов из СО и Нг и содержали большое количество

Со (>40%).

Для получения катализаторов Со/галюмин нами был разработан метод

приготовления этих катализаторов, основанный на пропитке носителя солями

кобальта и промоторов и позволяюш;ий получать эффективные катализаторы

с содержанием Со 20 мас.%.

В данной работе были установлены основные закономерности синтеза

углеводородов из СО и Нг в присутствии катализаторов Со/галюмин. В

114

частности, показано, что состав носителя оказывает существенное влияние на

активность и селективность катализаторов.

В общей сложности было испытано 13 образцов галюминов, которые в

зависимости от состава были условно разделены на 3 группы:

• галюмины с высоким содержанием АЬОз (72-90%),

• цеолитоподобные галюмины, содержащие -60% АЬОз,

• марганецсодержащие галюмины.

Из всех изз^енных образцов наиболее эффективным оказался образец 2,

обладавший развитой удельной поверхностью (170 м^/г). Катализатор

20%Со/галюмин, приготовленный на его основе позволял синтезировать при

атмосферном давлении и температуре 220°С жидкие углеводороды с

выходом 75 г/м^ и селективностью 58%.

Методом РФА установлено (табл.4.2), что невосстановленный

катализатор 20%)Со/галюмин ("зеленое зерно"), приготовленный на основе

прокаленного галюмина, содержит относящиеся к носителю фазы у-А^Оз и

смешанного оксида САг (табл.4.2). Следует отметить, что в катализаторе

отсутствует фаза карбоната кальция, что, вероятно связано с его разложением

под воздействием слабой азотной кислоты на стадии пропитки (пропиточный

раствор нитрата кобальта характеризуется рН = 5).

В качестве основной фазы в катализаторе 20%Со/галюмин

присутствует также оксид С03О4, появляющийся как результат

окислительного разложения нитрата кобальта, использующегося для

закрепления кобальта после первой стадии двустадийной пропитки носителя.

Кроме того, в дифрактограмме присутствуют слабовыраженные сигналы,

относящиеся, вероятно, к кристаллогидрату нитрата кобальта Со(МОз)2\*6Н20.

Таким образом, в зеленом зерне катализатора 20%)Со/галюмин кобальт

практически не взаимодействует с носителем, поскольку в катализаторе

отсутствуют смешанные оксиды кобальта и алюминия или кальция.

Согласно РФА (табл.4.2), в катализаторе 20%)Со/галюмин, после

проведения синтеза Фишера-Тропша, проявляются сигналы, относящиеся к

115

носителю: у-АЬОз, САг (СаО-2А120з). Кроме того, в катализаторе содержится

карбонат кальция (модификация арагонит), образующийся, вероятно, в

процессе проведения синтеза Фишера-Тропша в результате взаимодействия

оксида кальция с диоксидом углерода — побочным продуктом синтеза.

В качестве основной фазы в катализаторе 20%Со/галюмин после

синтеза присутствует также оксид СоО (табл.4.2). Это соединение может

появиться как в результате восстановления С03О4 и нитрата кобальта в

процессе активации катализатора водородом, так и как продукт пассивации

Со°.

Кроме того, в катализаторе 20%Со/галюмин после синтеза

присутствует гидроксоалюминат кобальта (ГАСо), образовавшийся,

вероятно, в результате взаимодействия кобальта с носителем на стадии

восстановления катализатора при 450°С.

Нами была сделана попытка улучшить свойства катализатора

20%Со/галюмин посредством введения в его состав оксидных или

металлических добавок.

В качестве оксидных добавок использовали оксиды Zr02, НЮг, ТЮг,

СеОг, MgO, СГ2О3, ЬагОз и МпгОз, о которых известно [35-36], что они

являются промоторами таких катализаторов синтеза Фишера-Тропша как

Co/Si02.

Лучшие результаты были достигнуты при использовании Zr02. На

катализаторе 20%Со/3%2гО2/галюмин при конверсии СО, равной 67%,

жидкие углеводороды образовывались с выходом 102 г/м^ и селективностью

72%. Таким образом, введение оксида циркония позволило повысить выход

жидких углеводородов и селективность в отношении их образования.

По данным РФА (табл.4.2), невосстановленный катализатор

20%Со/3%)2гО2/галюмин отличался от образца 20%)Со/галюмин наличием

фазы кальцита, что, по-видимому, объясняется тем, что оксид циркония,

нанесенный на галюмин в процессе приготовления катализатора перед

116

кобальтом, препятствует разложению карбоната кальция под воздействием

слабой азотной кислоты.

Как и в катализаторе 20%Со/галюмин, в качестве основной фазы в

катализаторе 20%Со/3%2гО2/галюмин, запассивированном в токе воздуха

после проведения синтеза Фишера-Тропша, содержится оксид СоО. Кроме

того, в катализаторе присутствует гидроксоалюминат кобальта,

возникающий при взаимодействии кобальта с носителем на стадии

восстановления катализатора.

Таким образом, составы катализаторов 20%Со/галюмин и

20%Со/3%2гО2/галюмин были очень близки. Однако, как было показано,

оксид циркония препятствовал изменению состава исходного галюмина под

воздействием раствора нитрата кобальта. Следствием этого явилось, по-

видимому, ослабление взаимодействия нанесенного кобальта с носителем,

проявившееся в более легком восстановлении катализатора

20%Со/3%2гО2/галюмин (см. спектр ТПВ нарис.4.2).

В результате на поверхности образовалось большее количество

активных центров синтеза углеводородов из СО и Н2. Возросло значение

общей адсорбции СО на катализаторе, и повысилась его активность, что

выразилось в увеличении выхода жидких углеводородных продуктов

синтеза. Наряду с этим возросла также доля СО, адсорбированного в

слабосвязанной форме, что свидетельствует об увеличении числа центров

полимеризации ненасыщенных интермедиатов на предложенных нами Со-

системах. Последнее, в свою очередь, обусловило увеличение селективности

катализатора 20%Со/3%2гО2/галюмин в отношении образования жидких

углеводородов.

Помимо оксидных промоторов для увеличения эффективности

катализатора 20%Со/галюмин нами были также применены металлические

промоторы (Pt, Pd, Ru и Re).

117

Установлено, что катализатор 20%Со-0,5%Р1/галюмин был наилучшим

из биметаллических образцов: в его присутствии при конверсии СО 89%

углеводороды С5+ образовьшались с выходом 122 г/м^ и селективностью 65%.

Изучение катализатора 20%Со-0,5%Р1/галюмин методом РФА

(см.табл.4.2) показало, что так же как и в катализаторе 20%Со/галюмин, в

Co-Pt-образце отсутствует фаза кальцита, что, вероятно, связано с

разложением карбоната кальция под воздействием кислотной среды в

процессе приготовления катализатора, на стадии пропитки раствором

соединения платины (Н2Р1С1б) и/или кобальта (Со(МОз)2-6Н20).

В дифрактограмме катализатора 20%)Со-0,5%оР1/галюмин также

присутствует карбонат кальция (обе модификации арагонит и кальцит),

который возникает, вероятно, в процессе синтеза Фишера-Тропша в

результате взаимодействия оксида кальция с диоксидом углерода —

побочным продуктом синтеза, образующимся по реакции водяного газа

(СО + Н2О = Н2 + СО2) или Белла-Будуара (2СО = С + СО2).

Согласно данным РФА (см.табл.4.2), отличительной особенностью

катализатора 20%)Со-0,5%Р1/галюмин после проведения синтеза является

наличие в нем не оксида СоО, а оксида С03О4 и отсутствие гидроалюмината

кобальта (ГАСо).

Если исходить из предположения, что центры полимеризации

расположены на границе раздела фаз Со°-оксид Со, то можно предположить,

что в катализаторах 20%Со/галюмин и 20%оСо/3%)2г02/галюмин центр

полимеризации имеет вид Со°-ГАСо, а в катализаторе 20%оСо-

0,5%Р1/галюмин — Со°-Соз04.

Действительно, сравнение спектров ТПВ катализаторов

20%Со/галюмин и 20%оСо-0,5%Р1/галюмин показывает (см. рис.4.3 и

табл.4.3), что Co-Pt-образец восстанавливается гораздо легче (при более

низкой температуре), чем монометаллический катализатор 20%)Со/галюмин.

Степень его восстановления в изотермических условиях на 51%) выше.

118

Наблюдаемый эффект можно объяснить "автокаталитическим

восстановлением" биметаллического катализатора: платина, восстанавливаясь

гораздо легче кобальта, адсорбирует водород в атомарном

состоянии, более реакционноспособном, чем молекулярный водород.

Атомарный водород перемещается по поверхности, восстанавливая ту часть

кобальта (гидроалюминат кобальта), которая не может быть восстановлена

молекулярным водородом.

Таким образом, в катализаторе 20%Со/галюмин после проведения

восстановления в изотермическом режиме большая часть невосстановленной

поверхности представлена алюминатами кобальта, а в восстановленном

катализаторе 20%Со-0,5%Р^галюмин — оксидом кобальта С03О4.

Введение платины в катализатор 20%Со/галюмин также приводит к

образованию в восстановленном образце более мелких кристаллитов

кобальта (см. табл.4.3). Их размер снижается более чем в 2 раза по сравнению

с кристаллитами Со- и Со-2г02-образцов. В результате общая адсорбция СО

на Co-Pt-катализаторе возрастает более чем в 4 раза (см. табл.4.5), что и

объясняет увеличение активности катализатора, проявляющееся в росте

выхода жидких продуктов синтеза.

Интересной особенностью Co-Pt-катализаторов является также их

заметно более низкая кислотность по сравнению с Со- и Со-2г02-образцами

(см. табл.4.4). Если предположить, что кислотные свойства катализатора

20%Со/галюмин связаны с наличием на его поверхности

нестехиометрических алюминатов кобальта, то представляется очевидным

тот факт, что введение платины в катализатор, приводящее к восстановлению

подобных фаз, должно снижать и общую кислотность катализатора.

Практически это выражается в уменьшении доли изопарафинов — продуктов

изомеризации н-алканов или их предшественников на кислотных центрах

катализатора — в углеводородах, синтезированных на Co-Pt-катализаторе.

Таким образом, нами изучены основные закономерности синтеза

углеводородов из СО и Н2 в присутствии кобальтовых катализаторов на

119

основе гидроалюминатов кальция с высоким содержанием оксида алюминия

(галюминов). Разработан эффективный катализатор 20%Со-0,5%Р1/галюмин,

позволяющий синтезировать СО и Нг жидкие углеводороды с выходом

122 г/м^ и селективностью 65%. Сделаны предположения о характере

активных центров на его поверхности и о причинах его высокой активности.\_\_