

УДК 541.128.13:542.91:665.652.17

ВЛИЯНИЕ ЧИСЛА КИСЛОТНЫХ ЦЕНТРОВ РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ НА ПОВЕРХНОСТИ ОБРАЗЦОВ 20 % Co/ZrO₂ · SiO₂ НА ПАРАМЕТРЫ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА В СИНТЕЗЕ ВЫСОКООКТАНОВЫХ КОМПОНЕНТОВ МОТОРНЫХ ТОПЛИВ

Докт. техн. наук, проф. НЕСЕНЧУК А. П., докт. техн. наук СЕДНИН А. В.,
кандидаты хим. наук КРАЕЦКАЯ О. Ф., СЛЕПНЕВА Л. М.

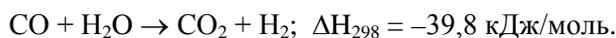
Белорусский национальный технический университет

Проблема получения высокооктановых компонентов моторных топлив и других химических продуктов из ненефтяного сырья (угля, природного газа, торфа, биомассы) становится все более актуальной в связи с многочисленными прогнозами о скором исчерпании разведанных нефтяных запасов на фоне все возрастающего потребления нефти и ростом цен на нее.

Одним из процессов получения жидких углеводородов из альтернативного сырья является синтез углеводородов из СО и Н₂ – синтез Фишера – Тропша (СФТ), основную реакцию которого можно записать следующим образом:



Главной сопутствующей реакцией является превращение водяного газа:



Основными способами получения синтез-газа (смеси СО и Н₂) являются газификация угля или конверсия природного газа, запасы которых значительно превышают запасы нефти, а также газификация любого углеродсодержащего сырья (древесина, торф, сапрпель и биомасса).

При полном превращении синтез-газа, содержащего компоненты в мольном соотношении СО:Н₂ = 1:2 и приведенного к нормальным условиям, максимальный выход жидких углеводородов (в расчете на одну СН₂-группу) составляет 208,5 г/м³.

Показатели СФТ определяются индивидуальными свойствами применяемого катализатора способом проведения процесса и его параметрами.

В промышленном масштабе СФТ был впервые реализован в Германии в 30-е гг. прошлого столетия. До 1945 г. общая мощность установок в мире составляла примерно 1 млн т/год. Синтез проводили в трубчатых реакторах

с неподвижным слоем Со- или Fe-катализатора при нормальном и среднем давлении для получения в основном насыщенных неразветвленных углеводородов. После Второй мировой войны большинство установок было демонтировано, а те, что вновь заработали, вскоре были остановлены по экономическим причинам.

Интерес к процессу Фишера – Тропша возобновился в связи с топливно-энергетическим кризисом в конце 1960-х – начале 1970-х гг. В настоящее время наблюдается возрождение исследований этого процесса и его практической реализации. На сегодняшний день мировое производство жидких углеводородов составляет около 7 млн т/год.

Важной задачей развития этого синтеза является разработка катализаторов, обладающих высокой активностью, селективностью и стабильностью. Для создания научных основ их получения следует установить связь между физико-химическими свойствами и химическими характеристиками катализаторов, их активностью и селективностью в рассматриваемом процессе. Всестороннее исследование катализаторов дает возможность прогнозирования их каталитических свойств и целенаправленного создания новых каталитических систем.

Перспективным направлением в синтезе жидких углеводородов из СО и Н₂ являются создание и разработка высокоэффективных Со-катализаторов на основе смешанных оксидов и, в частности, металлосиликатов.

Известно [1], что центры роста углеводородной цепи, расположенные на поверхности кобальтовых катализаторов, содержат металлический кобальт и оксидный компонент, проявляющий свойства слабой кислоты Льюиса. Кроме того, на поверхности катализатора могут присутствовать и другие кислотные центры, находящиеся, например, на поверхности соединений, полученных в результате взаимодействия компонентов носителя.

Установлено [2–4], что на активность катализаторов Со/М_хО_у · SiO₂ (где М = Zn, Се, Ti, Hf, La, Al и т. п.) синтеза Фишера – Тропша оказывает влияние количественное содержание М_хО_у в носителе. В [2, 3] предполагается, что причина этого состоит в изменении кислотных свойств исследуемых образцов.

В настоящей работе проведено сравнительное изучение зависимости активности и эффективности катализаторов Со/хZrO₂ · (100 – х)SiO₂ от кислотных свойств носителя, доля оксида циркония в составе которого изменяется от 0 до 100 мас. %.

Для приготовления катализаторов в качестве носителей использовали силикагель и его смешанные оксиды с ZrO₂, а также оксид циркония, полученный прокаливанием нитрата циркониила в токе воздуха при 450 °С в течение 5 ч. Силикагель марки КСКГ (удельная поверхность 522 м²/г и средний диаметр пор 70 Å) предварительно прокаливали при 450 °С в течение 5 ч в токе воздуха, измельчали и отбирали фракцию 0,106–0,250 мм. Оксид циркония вводили в состав носителя пропиткой силикагеля водным раствором ZrO(NO₃)₂ · 2H₂O. Готовый носитель прокаливали в токе воздуха при 500 °С в течение 5 ч.

Катализаторы готовили пропиткой прокаленного носителя водным раствором нитрата кобальта в две стадии. После нанесения 10 % Со в первую стадию образцы высушивали на водяной бане и прокаливали при 450 °С

в токе воздуха. После нанесения оставшихся 10 % Co во вторую стадию образцы высушивали на водяной бане без прокаливания. Приготовленные носители содержали 0–100 мас. % ZrO_2 , а катализаторы – 20 мас. % Co.

Синтез проводили в проточной каталитической установке при атмосферном давлении. Перед синтезом катализаторы предварительно восстанавливали в токе водорода при 450 °С. Синтез осуществляли при объемной скорости синтез-газа 100 ч^{-1} и мольном соотношении $CO : H_2 = 1:2$ в интервале температур 150–210 °С. Оптимальная температура синтеза, при которой выход жидких углеводородов был наибольшим, для всех изученных образцов составляла 180 °С.

Анализ исходной смеси и газообразных продуктов синтеза проводили методом газодсорбционной хроматографии на приборе ЛХМ-8МД. Газ-носитель – гелий (30 мл/мин). Детектор – катарометр. Для разделения CO и CH_4 использовали колонку с молекулярными ситами 5 Å (1,7 м × 3 мм) в изотермических условиях (70 °С), для разделения CO_2 и углеводородов C_2 – C_4 – колонку с Porapak-Q (3 м × 3 мм) в термопрограммированном режиме (70–150 °С, 8 °С/мин). Содержание H_2 определяли, используя молекулярные сита 5 Å (1 м × 3 мм). В этом случае в качестве газа-носителя применяли аргон.

Выход продуктов определяли как их количество в граммах, образовавшееся из 1 м³ пропущенного газа, приведенного к нормальным условиям (0 °С; 760 мм рт. ст.). Количество олефинов в жидких продуктах синтеза определяли по изменению объема пробы до и после обработки концентрированной серной кислотой.

Состав жидких углеводородов определяли газожидкостным методом на хроматографе «Биохром-1». Детектор – ПИД, газ-носитель – азот. Колонка: капиллярная (50 м), неподвижная фаза – OV-101 (температурно-программированный режим: 20–220 °С, 8 °С/мин).

Кислотные свойства исследуемых образцов определяли методом температурно-программированной десорбции аммиака (ТПД NH_3). Адсорбцию NH_3 осуществляли на установке хроматографического типа. Сигнал от катарометра через аналого-цифровой преобразователь (АЦП) поступал на компьютер и обрабатывался с помощью программы «Экохром». Одновременно через второй канал АЦП регистрировали показания от термопары, измеряющей температуру в реакторе.

Образцы помещали в реактор и отдували гелием при 500 °С в течение 1 ч. Затем температуру снижали до комнатной и с помощью крана-дозатора в поток гелия импульсами вводили газообразный аммиак до насыщения образца. Физически адсорбированный аммиак отдували в токе гелия, пока не прекращался дрейф нулевой линии. Затем температуру посредством программатора поднимали от комнатной до 600 °С со скоростью 15 °С/мин. Количество десорбированного в ходе ТПД аммиака рассчитывали сравнением площади под кривой десорбции с площадью под кривой для калибровочных опытов. Площадь отдельных десорбционных пиков рассчитывали после деконволюции экспериментальной кривой ТПД на отдельные пики с помощью программы Microcal origin.

Из данных, приведенных в табл. 1, видно, что активность и эффективность катализаторов 20 % $Co/ZrO_2 \cdot SiO_2$ в синтезе жидких углеводородов

из CO и H₂ зависит от количества оксида циркония в составе носителя. Основные показатели процесса изменяются при увеличении доли ZrO₂ в составе носителя от 0 до 100 мас. %, причем изменения не являются монотонными. Так, наибольшей общей активностью, оцененной по конверсии CO, обладают катализаторы, содержащие 25–30 % ZrO₂. В их присутствии конверсия CO несколько выше, чем на исходном образце 20 % Co/SiO₂ (86 %), и составляет 90 и 92 % соответственно. Использование в качестве носителя ZrO₂, напротив, приводит к снижению общей активности катализатора примерно 1,5 раза (до 59 %).

Наиболее эффективными в образовании жидких продуктов являются катализаторы на основе носителя, содержащего 25–30 % ZrO₂. Выход C₅₊ на них составляет 139 и 143 г/м³ (табл. 1), то есть более чем в 1,2 раза превышает аналогичный показатель, полученный на Co/SiO₂.

Однако в присутствии катализатора Co/ZrO₂ выход жидких углеводородов снижается почти вдвое по сравнению с Co/SiO₂ (до ~57 г/м³) (табл. 1).

Таблица 1

Влияние содержания ZrO₂ в катализаторе 20 % Co/ZrO₂ · SiO₂ на основные показатели синтеза углеводородов из CO и H₂

ZrO ₂ , мас. %	Конверсия CO, %	Выход углеводородов C ₅₊ , г/м ³	Состав парафинов C ₅₊ , мас. %*		Вероятность роста цепи α
			н-	изо-	
0	86	115	62	30	0,80
10	88	124	69	26	0,83
15	82	125	77	16	0,82
25	90	143	76	18	0,84
30	92	139	77	16	0,85
40	84	119	66	26	0,82
100	59	57	66	28	0,79

* До 100 % – олефины.

Использование цирконийсиликатов в качестве носителя Co-катализаторов оказывает влияние и на групповой состав образующихся жидких углеводородов (табл. 1). Введение ZrO₂ в состав носителя и увеличение его содержания до 30 мас. % приводит к росту содержания н-парафинов (с 62 до 77 %) и снижению доли изопарафинов в жидких продуктах синтеза (с 30 до 16–18 %). Количество олефинов при этом практически не меняется. Дальнейшее увеличение содержания ZrO₂ до 40 мас. % снижает долю н-парафинов до 66 % и увеличивает количество изопродуктов до 26 %. Доля олефинов при этом не изменяется. В присутствии катализатора на основе ZrO₂ состав жидких углеводородов остается практически таким же, как на образце, содержащем 40 мас. % ZrO₂.

Вероятность роста углеводородной цепи α, рассчитанная по уравнению Флори: $W_n = (1 - \alpha)^2 \cdot n\alpha^{n-1}$, где W_n – массовая доля н-парафина с числом углеродных атомов n, полученная из хроматограммы, также зависит от доли ZrO₂ в составе носителя (табл. 1). Наличие 10–40 % этого оксида приводит к увеличению вероятности роста углеводородной цепи α с 0,8

до 0,82–0,85. Наибольшее значение α (0,84 и 0,85) наблюдается для катализаторов 20 % Co/25–30 % ZrO₂ · SiO₂.

Таким образом, из изложенного выше видно, что увеличение содержания ZrO₂ в составе носителя катализаторов Co/ZrO₂ · SiO₂ с 10 до 30 мас. % приводит к улучшению основных показателей синтеза углеводородов из CO и H₂. В частности, наличие 10–30 мас. % ZrO₂ в составе носителя способствует увеличению общей активности катализатора и выхода жидких углеводородов по сравнению с исходным образцом Co/SiO₂. Присутствие 40 мас. % ZrO₂ в составе носителя практически не влияет на основные показатели синтеза. А использование в качестве носителя ZrO₂ снижает активность и эффективность Co-катализаторов вдвое по сравнению с Co/SiO₂. Наилучшими по большинству характеристик являются катализаторы состава 20 % Co/25–30 % ZrO₂ · SiO₂. Введение 25–30 мас. % ZrO₂ в состав носителя приводит к возрастанию конверсии CO (с 86 до 90–92 %) и выхода жидких углеводородов (с 115 до 139–143 г/м³). Образцы 20 % Co/25–30 % ZrO₂ · SiO₂ отличаются наибольшим содержанием в жидких продуктах синтеза парафинов неразветвленного строения (76–77 %) и минимальным содержанием – парафинов изостроения (16–18 %), а также проявляют наибольшую полимеризующую активность ($\alpha = 0,84$ и $0,85$).

Для объяснения полученных результатов были изучены кислотные свойства этих катализаторов с помощью ТПД NH₃.

Общая десорбция аммиака (D , ммоль/гкат) в температурном интервале 20–600 °C снижается с 0,6 до 0,47 при введении в носитель 10 мас. % ZrO₂ (табл. 2). Увеличение содержания ZrO₂ до 30 мас. % приводит к росту D до 0,71 ммоль/гкат. Дальнейшее повышение содержания ZrO₂ до 40 % способствует снижению количества десорбированного аммиака до 0,64. А использование в качестве носителя ZrO₂ уменьшает D до 0,09 ммоль/гкат.

Таблица 2

Температурно-программированная десорбция NH₃
с поверхности катализаторов 20 % Co/0–100 % ZrO₂·SiO₂

ZrO ₂ , мас.%	D , ммоль/гкат	Пик 1		Пик 2		Пик 3		Пик 4	
		T_{\max} , °C	S , %						
0	0,6	93	55	103	34	187	10	387	1
10	0,47	93	23	136	22	225	31	342	12
15	0,56	97	27	133	29	238	32	374	12
25	0,53	86	34	122	32	224	22	353	12
30	0,71	89	29	122	35	257	26	389	10
40	0,64	87	26	115	22	202	42	366	10
100	0,09	82	19	–	–	192	40	348	17

Спектры ТПД изученных образцов являются результатом наложения четырех пиков, характеризующих десорбцию NH₃ при различных температурах с соответствующих групп кислотных центров (табл. 2). Температурные максимумы пиков спектра ТПД аммиака немодифицированного 20 % Co/SiO₂ соответствуют 93; 103; 187 и 387 °C (табл. 2). Первые два пика ($T_{\max} = 93$ и 103 °C) характеризуются наибольшим количеством десорбированного аммиака (их вклад в общую кислотность (S , %) составляет 55 и 34 % соответст-

венно) (табл. 2). Третий пик ($T_{\max} = 187 \text{ }^\circ\text{C}$) выражен менее интенсивно ($S = 10 \%$), а четвертый ($T_{\max} = 387 \text{ }^\circ\text{C}$) – слабо ($S = 1 \%$) (табл. 2).

Введение ZrO_2 в состав носителя приводит к изменению спектра ТПД (табл. 2). Второй и третий пики смещаются в область более высоких температур ($T_{\max} = 115\text{--}136$ и $192\text{--}257 \text{ }^\circ\text{C}$ соответственно). Четвертый пик становится интенсивнее ($S = 10\text{--}17 \%$), и его T_{\max} сдвигается в область более низких температур ($\sim 340\text{--}370 \text{ }^\circ\text{C}$).

Четырем пикам спектра ТПД аммиака с катализаторов $20 \text{ } \text{Co}/x\text{ZrO}_2 \times (100 - x)\text{SiO}_2$ соответствует, по меньшей мере, три типа кислотных центров (причем доля десорбированного при различных температурах аммиака пропорциональна количеству кислотных центров данного типа) [5].

По силе кислотные центры, обуславливающие появление первых двух пиков десорбции NH_3 ($T_{\max} \approx 90\text{--}140 \text{ }^\circ\text{C}$), близки, и их по аналогии с данными [5] можно отнести к одной группе слабых кислотных центров. Пик 3 ($T_{\max} \approx 192\text{--}257 \text{ }^\circ\text{C}$) характеризуется кислотными центрами средней силы, а пик 4 ($T_{\max} \approx 340\text{--}370 \text{ }^\circ\text{C}$) – сильными [5].

Количество NH_3 , десорбированного со слабых кислотных центров (пик 1 и 2), проходит через максимум при содержании ZrO_2 в составе носителя $25\text{--}30 \%$ (рис. 1). Напротив, доля аммиака, характеризующая число кислотных центров средней силы (пик 3), имеет минимум в этой точке. А количество NH_3 , полученное десорбцией с сильных кислотных центров (пик 4), от содержания ZrO_2 в носителе практически не зависит (рис. 1).

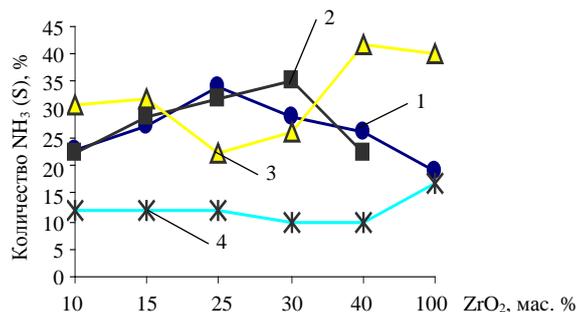


Рис. 1. Зависимость количества NH_3 , десорбированного при различных температурах с катализатора $20 \text{ } \text{Co}/\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$, от содержания ZrO_2 в носителе: 1 – $T_{\max} = 82\text{--}87 \text{ }^\circ\text{C}$; 2 – $115\text{--}136 \text{ }^\circ\text{C}$; 3 – $192\text{--}257 \text{ }^\circ\text{C}$; 4 – $340\text{--}370 \text{ }^\circ\text{C}$

На рис. 2 показана зависимость количества аммиака, десорбированного с соответствующих групп кислотных центров поверхности катализаторов $\text{Co}/\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$, от содержания ZrO_2 в носителе (точка «ноль» не представлена на диаграмме, поскольку отсутствие циркония в составе носителя принципиально меняет вид десорбционного спектра).

Видно, что зависимость количества NH_3 , отвечающего слабым кислотным центрам поверхности катализаторов $\text{Co}/\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$, от содержания ZrO_2 в носителе качественно соответствует изменению конверсии CO и выхода углеводородов C_{5+} . Это можно объяснить тем, что количество слабосвязанного аммиака пропорционально общей поверхности катализатора, с ростом которой увеличивается как конверсия CO , так и выход жидких углеводородов [5].

С изменением доли оксида циркония наблюдается также корреляция между количеством аммиака, соответствующим кислотным центрам средней силы, и содержанием изопарафинов в продуктах синтеза (рис. 3).

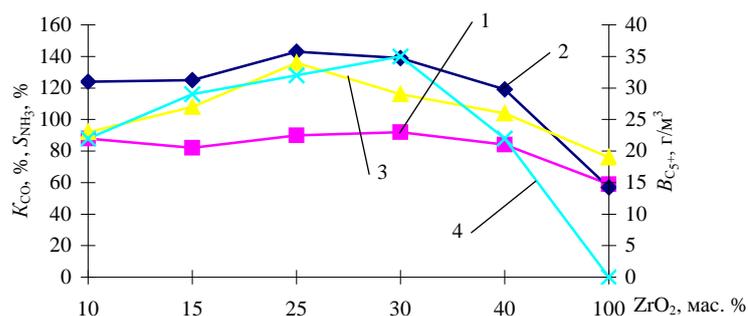


Рис. 2. Зависимость конверсии CO, выхода углеводородов C_{5+} и количества NH_3 , десорбированного с катализатора 20 % $Co/ZrO_2 \cdot SiO_2$ от содержания ZrO_2 в носителе: 1 – K_{CO} , %; 2 – $B_{C_{5+}}$, $г/м^3$; 3 – S_{NH_3} , % ($T_{max} = 82-87^\circ C$); 4 – S_{NH_3} , % ($T_{max} = 115-136^\circ C$)

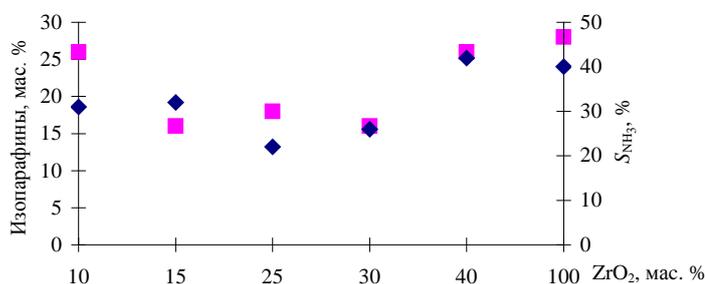


Рис. 3. Зависимость выхода изопарафинов и количества NH_3 , десорбированного с катализатора 20 % $Co/ZrO_2 \cdot SiO_2$, от содержания ZrO_2 в носителе: \blacksquare – изопарафины, мас. %; \blacklozenge – S_{NH_3} , % ($T_{max} = 192-257^\circ C$)

ВЫВОДЫ

1. Изменение эффективности катализаторов 20 % $Co/xZrO_2 \cdot (100 - x)SiO_2$ (где $x = 0; 10; 15; 25; 30; 40$ и 100 мас. %) в синтезе жидких углеводородов из CO и H_2 обусловлено различным количеством кислотных центров на их поверхности при изменении содержания оксида циркония в носителе.

2. Количество слабых кислотных центров, обуславливающих появление десорбционных пиков аммиака с $T_{max} = 82-97^\circ C$ и $115-136^\circ C$, коррелирует с величинами конверсии CO и выходом жидких углеводородов.

3. Количество кислотных центров средней силы, характеризующих пик десорбированного аммиака с $T_{max} = 192-257^\circ C$, коррелирует с содержанием изопарафинов в продуктах синтеза.

ЛИТЕРАТУРА

- В л и я н и е физико-химических характеристик на свойства Co-катализаторов синтеза углеводородов из CO и H_2 / А. Л. Лапидус [и др.] // Нефтехимия. – 1991. – Т. 33, № 5. – С. 626.
- К о з л о в а, Г. В. Синтез жидких углеводородов из CO и H_2 в присутствии пропиточных Co-катализаторов с малым содержанием металла: дис. ... канд. хим. наук / Г. В. Козлова. – М.: ИОХ РАН, 1990. – 136 с.
- A l i, S. Influence of lanthanum on the performance of Zr-Co/activated carbon catalysts in Fischer-Tropsch synthesis / S. Ali, B. Chen, J. Goodwin // J. Catal. – 1995. – Vol. 157, № 4. – P. 35.
- Д у р а н д и н а, Я. В. Синтез углеводородов из CO, H_2 и C_2H_4 в присутствии Co-катализаторов: дис. ... канд. хим. наук / Я. В. Дурандина. – М.: ИОХ РАН, 1997. – 178 с.
- T o p s o e, N. Y. Catalytic properties of postsynthesis phosphorus-modified H-ZSM-5 zeolites / N. Y. Topsoe, K. Pedersen, E. G. Derouane // J. Catal. – 1981. – Vol. 70, № 1. – P. 41.

Представлена кафедрой ПТЭ и Т

Поступила 23.03.2011