

Каталитический синтез изоалканов и ароматических углеводородов из СО и Н₂

А.Л.Лapidус, А.Ю.Крылова

*Институт органической химии им. Н.Д.Зелинского Российской академии наук
119713 Москва, Ленинский просп., 47, факс (095) 135–5328*

Рассмотрены особенности синтеза изоалканов и ароматических углеводородов из СО и Н₂ на оксидных, а также металлических и цеолитсодержащих катализаторах. Особое внимание уделено кобальтцеолитным системам. Библиография — 96 ссылок.

Оглавление

I. Введение	1032
II. Оксидные катализаторы	1033
III. Превращения углеводородов на кислотных катализаторах	1033
IV. Цеолитсодержащие катализаторы	1034
V. Особенности синтеза ароматических углеводородов и изопарафинов на цеолитсодержащих катализаторах	1035
VI. Механизм синтеза Фишера–Тропша	1037
VII. Распределение продуктов синтеза Фишера–Тропша	1038
VIII. Вторичные превращения в синтезе Фишера–Тропша	1039
IX. Заключение	1041

I. Введение

В настоящее время основным источником углеводородов является нефть. Однако в связи с ограниченностью ее запасов актуальной становится разработка методов получения углеводородов из угля, природного газа, горючих сланцев, растительной биомассы и т.д. К таким методам относится, в частности, синтез Фишера–Тропша, который включает три стадии: 1) получение синтез-газа (смеси оксида углерода и водорода) путем газификации твердого сырья (угля, торфа, биомассы и т.д.) или конверсии природного газа; 2) синтез углеводородов из синтез-газа; 3) облагораживание (гидрокрекинг, гидроизомеризация) образовавшейся смеси с выделением товарных продуктов. В литературе название «синтез Фишера–Тропша» часто используют для обозначения лишь второй стадии процесса — получения смеси жидких и твердых углеводородов из синтез-газа. Именно в этом смысле оно используется и в настоящем обзоре.

Синтез углеводородов из оксида углерода и водорода, протекающий с участием катализаторов (переходных металлов VIII группы), относится к числу распространенных гетерогенно-каталитических реакций полимеризации. Продукты синтеза — в основном олефиновые и парафиновые

углеводороды, выход и состав которых зависят от природы катализатора и условий проведения процесса.

Промышленный синтез углеводородов из ненефтяного сырья в ряде стран осуществляют с использованием железных и кобальтовых катализаторов. Последним в настоящее время отдается предпочтение благодаря их высокой селективности в отношении образования парафиновых углеводородов, доля которых в продуктах синтеза обычно превышает 90%.

Кобальтовые катализаторы традиционно применяют для получения линейных алканов. Из этих продуктов можно выделить бензиновую (C₅–C₁₀) и дизельную (C₁₁–C₁₈) фракции, а также твердые парафины (синтетический церезин C₁₉₊).

Смеси жидких углеводородов в основном нужны для получения компонентов моторных топлив, моющих средств, растворителей, ряда лекарственных и парфюмерных препаратов. В настоящее время в использовании продуктов синтеза Фишера–Тропша, безусловно, превалирует топливное направление.

Сами по себе углеводородные смеси, синтезируемые из СО и Н₂, не являются готовыми жидкими топливами. Однако основные показатели дизельной фракции, получаемой на Со-катализаторах, соответствуют необходимым параметрам дизельных топлив (например, ее цетановое число превышает 50). В то же время наличие в бензиновой фракции значительной доли линейных алканов (70% и выше) существенно уменьшает возможность ее прямого использования в двигателях внутреннего сгорания.

На рис. 1 представлена диаграмма с указанием октановых чисел индивидуальных углеводородов различных гомологических рядов.¹ Как видно, самыми большими октановыми числами характеризуются ароматические соединения. У изоалканов этот показатель значительно выше, чем у соответствующих линейных парафинов (особенно при большом числе атомов углерода в молекуле). Таким образом,

А.Л.Лapidус. Член-корреспондент РАН, доктор химических наук, заведующий лабораторией каталитических реакций оксидов углерода ИОХ РАН. Телефон: (095)135–6393.

А.Ю.Крылова. Доктор химических наук, ведущий научный сотрудник той же лаборатории.

Область научных интересов авторов: каталитический синтез углеводородов на основе оксидов углерода, получение топлив и химических продуктов из угля и природного газа.

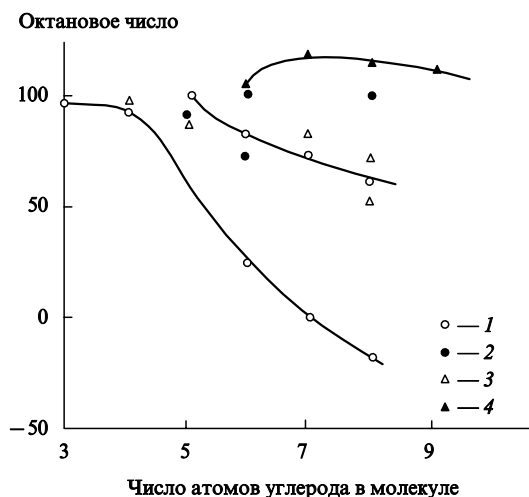


Рис. 1. Октановые числа индивидуальных углеводородов различных гомологических рядов.

1 — насыщенные углеводороды (парафины и нафены); 2 — изопарафины; 3 — олефины; 4 — ароматические углеводороды.

желательными компонентами высокооктановых бензинов являются изопарафины, ароматические соединения и циклоалканы, которые на традиционных Co-катализаторах синтеза Фишера–Тропша образуются в незначительных количествах. Эти углеводороды могут быть получены из линейных алканов в результате изомеризации, циклизации и крекинга, а ароматические соединения — также посредством дегидрирования.

В настоящее время считается целесообразным применять для повышения октанового числа бензинов разветвленные алканы, поскольку, подвергаясь соответствующим превращениям в двигателях внутреннего сгорания, они дают меньше вредных выбросов в атмосферу, чем ароматические углеводороды, также используемые для улучшения качества бензина. Весьма перспективным является процесс прямого получения из синтез-газа углеводородных смесей с повышенным содержанием изоалканов. Он может быть осуществлен с использованием оксидных и металлосодержащих катализаторов.

II. Оксидные катализаторы

Рассмотрим синтез углеводородов изостроения из CO и H₂ в присутствии оксидных катализаторов.¹ Например, при использовании TiO₂, ZrO₂ и CeO₂ (375–475°C, 30–60 МПа) основным продуктом синтеза является изобутан, выход которого составляет 20–50 г·м⁻³ синтез-газа.[†]

На оксидных катализаторах синтез разветвленных углеводородов из CO и H₂, по-видимому, протекает через стадии образования метанола и диметилового эфира, наращивания углеводородной цепи, дегидратации высших спиртов и последующего гидрирования олефинов с образованием изопарафинов.^{2,3}

В присутствии смешанных оксидных катализаторов TiO₂–Al₂O₃, ThO₂–ZnO, ZnO–Al₂O₃ при температуре 400–450°C и давлении 2.5 МПа синтез-газ превращается в углеводороды, выход которых составляет 105 г·м⁻³ при конверсии CO 70–80%. Около 57 г·м⁻³ приходится на долю жидких продуктов (C₅₊).³ Выше 450°C образуются в основном газообразные углеводороды (до 50–70 г·м⁻³ изо-

бутана), а ниже 375°C — главным образом спирты. Помимо изопарафинов в продуктах содержатся непредельные алифатические углеводороды (более 90% из них имеют изостроение), а также в небольших количествах ароматические и нафеновые углеводороды.

Для получения высококачественных бензинов из CO и H₂ были разработаны катализаторы, состоящие из оксидов алюминия, вольфрама, циркония, урана и редкоземельных элементов с добавками ZnO, Cr₂O₃ и CuO, активные при давлениях > 10 МПа и температурах > 350°C.⁴ Предложен также двухстадийный процесс получения из синтез-газа олефинов и высокооктанового бензина на железных и оксидных катализаторах.⁵ На первой стадии с использованием катализатора 96.8% Fe₃O₄–2.4% Al₂O₃–0.8% K₂O при 310°C и давлении 1–3 МПа получают смесь олефинов с выходом 171 г·м⁻³. На второй стадии из непрореагировавших CO и H₂ с помощью катализатора ThO₂ при 400–450°C и давлении 28–30 МПа синтезируют бензин с выходом 137 г·м⁻³.

Процесс селективного получения разветвленных углеводородов из CO и H₂ на оксидных катализаторах не нашел пока практического применения, поскольку обычно для этого требуются относительно жесткие условия. К тому же чаще всего выход основных продуктов синтеза на оксидных катализаторах невысок. Более перспективными для получения углеводородов разветвленного строения считаются гибридные или бифункциональные металлосодержащие катализаторы, проявляющие активность в сравнительно мягких условиях. Такие каталитические системы совмещают функции гидрирующих катализаторов (для получения углеводородов из CO и H₂) и катализаторов превращения углеводородов (в частности, изомеризации).

Известно,^{6–9} что углеводороды могут подвергаться различным превращениям в присутствии твердых кислот, к числу которых относятся смешанные оксиды (например, аморфный алюмосиликат) и цеолиты. Нанесение на твердую кислоту солей металлов или введение в состав цеолитов методом ионного обмена восстанавливаемых катионов приводит (после их восстановления) к формированию бифункциональных катализаторов, совмещающих свойства металлических и кислотных контактов.

Углеводороды, образовавшиеся из CO и H₂ на металлической составляющей катализатора, или их интермедиаты могут подвергаться вторичным превращениям на оксидной (кислотной) поверхности. Большинство таких превращений сходно с гомогенными каталитическими реакциями, протекающими в присутствии сильных кислот. Поэтому обычно предполагают близость механизмов этих процессов.

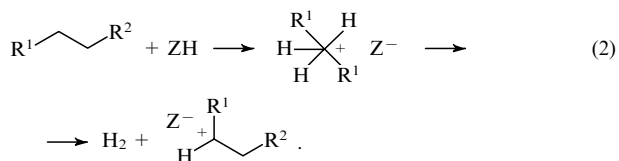
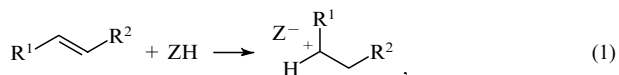
III. Превращения углеводородов на кислотных катализаторах

В реакциях углеводородов, протекающих на твердых кислотных катализаторах (так же, как и происходящих в присутствии гомогенных кислот), важную роль играют карбокатионы. На бифункциональных катализаторах они генерируются в результате переноса протона от брэнстедовского кислотного центра к алкену, образующемуся на поверхности металлической фазы.

Среди карбокатионов различают карбениевые и карбониевые ионы. Карбениевые ионы содержат положительно заряженный атом углерода, координированный с тремя алкильными группами или тремя атомами водорода (R₃C⁺). Карбониевый ион представляет собой пентакоординированный положительно заряженный атом углерода с теми же заместителями (R₄CH⁺). В карбониевых ионах по меньшей мере одним из заместителей является водород.

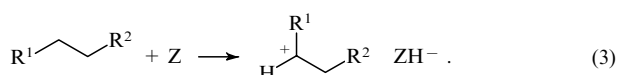
Образование карбокатионов на твердых кислотах Z (в частности, на цеолитах) включает следующие реакции:⁹

† Обычно активность катализаторов синтеза Фишера–Тропша оценивают по выходу углеводородов, образующихся из 1 м³ синтез-газа в нормальных (стандартных) условиях (н.у.). Максимальный теоретический выход углеводородов составляет 208.5 г·м⁻³ (н.у.).



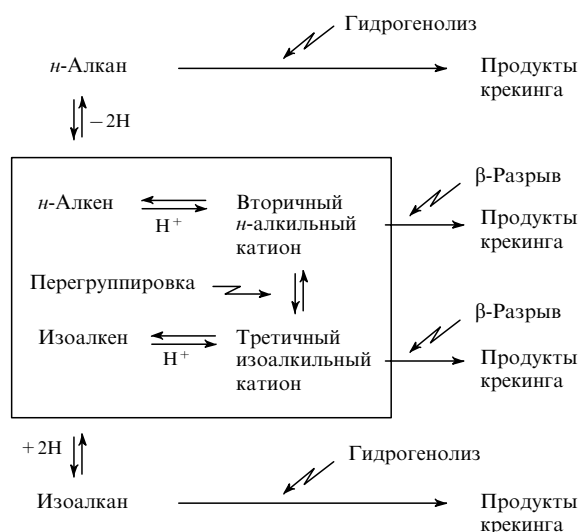
По реакции (1) протон цеолита взаимодействует с молекулой олефина, образуя карбениевый ион. Процесс (2) описывает протонирование алканов, приводящее к получению карбениевого иона. Последний затем превращается в карбениевый ион меньшего размера в результате отщепления молекулы алкана или молекулярного водорода. Реакции (1) и (2) идут на бренстедовских кислотных центрах. Следует отметить, что процесс (1) более быстрый и протекает при более низких температурах, чем процесс (2).

На льюисовских кислотных центрах также могут происходить превращения с переносом гидрид-иона,



На бифункциональных металлсодержащих катализаторах образование карбениевых ионов происходит преимущественно по реакции (1), т.е. в результате переноса протона от бренстедовского кислотного центра к алкену, образуемому на металлической фазе. Перенос протона прекращается в результате быстрого гидрирования ненасыщенных фрагментов на металлических частицах. Наличие металла позволяет снизить температуру процесса на $\sim 100^\circ\text{C}$.⁹ Одновременно протекают изомеризация и крекинг изомеризованных углеводородов на кислотных центрах. Стадии перегруппировки и расщепления алкилкарбениевых ионов являются лимитирующими.

В бифункциональных катализаторах металл служит для осуществления реакций гидрирования–дегидрирования, а функция твердой кислоты (цеолита или смешанного оксида) заключается в формировании карбкатионов на кислотных центрах. Эти катионы вступают в реакции изомеризации и расщепления, после чего десорбируются в основном в виде алкенов. Последние превращаются в алканы в результате гидрирования на металлической составляющей катализатора. Классическая схема превращений следующая:



В соответствии с этой схемой карбениевые ионы образуются в результате протонирования алкенов. Такие ионы

затем могут вступать в перегруппировки и десорбироваться в виде изомеров, а также крекироваться (β -расщепление). Таким образом, реакции крекинга и изомеризации конкурируют между собой. В общем случае изомеризация алканов с высокой молекулярной массой протекает при более низкой температуре, чем гидрокрекинг.⁹

Алкилкарбениевые ионы способны участвовать в следующих превращениях:⁹ внутримолекулярном гидридном сдвиге; скелетной изомеризации; межмолекулярном переносе гидрид-иона от карбениевого иона к молекуле субстрата с образованием нового карбениевого иона и олефина (эта реакция обычно является самой медленной стадией и протекает на наиболее сильных кислотных центрах катализатора);¹⁰ алкилировании олефинами, приводящем к образованию более длинных алкилкарбениевых ионов; β -расщеплению с образованием более коротких алкилкарбениевых ионов и олефиновых фрагментов; депротонировании (обрыве цепи). В перечисленные реакции могут вступать все алкилкарбениевые ионы, образующиеся как из нейтральных молекул, так и из различных интермедиатов.

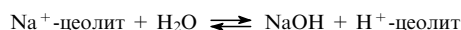
На бифункциональных катализаторах низшие алканы принимают участие в более сложных процессах дегидрирования, а также олигомеризации «внутренних» олефинов (т.е. олефинов с внутренней двойной связью) с последующим крекингом олигомеров.¹¹

IV. Цеолитсодержащие катализаторы

В последнее время началось изучение бифункциональных катализаторов, в которых совмещаются свойства традиционных катализаторов синтеза Фишера–Тропша (окислительно-восстановительная функция) и селективных цеолитных катализаторов (кисотно-основная функция). Центры обоих типов участвуют в последовательных и параллельных превращениях.¹² Алкены, образующиеся из CO и H_2 на металлсодержащей составляющей катализатора, превращаются на цеолите в ароматические и алифатические разветвленные углеводороды, а алканы подвергаются крекингу, что приводит к увеличению доли бензиновой фракции.

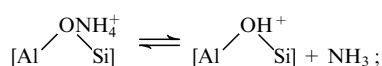
Каталитическими центрами кислотно-основных реакций являются гидроксильные группы цеолитов или молекулы воды, диссоциированные в поле катиона.¹³ Образование гидроксильных групп в цеолитах может быть результатом следующих процессов:

а) гидролиза

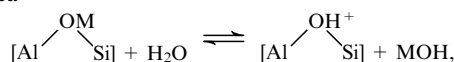


(поскольку цеолит в натриевой форме представляет собой соль слабой кислоты и сильного основания, равновесие смещено вправо и суспензия цеолита в воде обычно имеет щелочную реакцию);

б) разложения аммонийной формы цеолита



в) гетеролитической диссоциации молекул воды под действием поливалентного катиона и атомов цеолитного каркаса



где M — металл.

Атом алюминия имеет вакантную p-орбиталь, заполнение которой приводит к оттягиванию электронной плотности от кислорода в группе $[Al-O(H)-Si]$ и тем самым к поляризации связи O—H. Таким образом, OH-группа фрагмента $[SiOH]$, которая в составе силикагеля обладает слабыми кислотными свойствами, в присутствии атомов

алюминия превращается в сильный брэнстедовский кислотный центр.

Для приготовления бифункциональных катализаторов обычно используют цеолит HZSM-5. Причины, обусловившие этот выбор, следующие:⁸ средний размер пор цеолита составляет 5.5 Å, что способствует селективному образованию молекул с числом атомов углерода меньше 10, т.е. углеводородов бензиновой фракции; сильнокислотные центры цеолита HZSM-5 обеспечивают протекание реакций олигомеризации, крекинга и ароматизации; цеолит устойчив к закоксовыванию, поскольку наличие пор среднего размера препятствует образованию предшественников кокса; цеолит стабилен в гидротермальных условиях и устойчив к dealюминированию, которое может происходить в условиях синтеза Фишера–Тропша вследствие образования в этой реакции значительного количества воды.

Высокая селективность цеолитов типа HZSM-5 в отношении образования и дальнейших превращений легких углеводородов обусловлена их строением. В порах, где расположены сильнокислотные центры, органические молекулы адсорбируются по типу «хвост к хвосту».¹⁴ В большинстве случаев в каналах цеолита размером ~9 Å во взаимодействие могут вступать лишь олефины и/или карбониевые ионы, содержащие пять или меньше атомов углерода, так что образующиеся олигомеры содержат не более 10 атомов углерода. Кроме того, цеолиты HZSM-5 осуществляют «контроль за движением молекул»: реагирующие молекулы поступают внутрь структуры цеолита по синусоидальным каналам, а продукты удаляются по линейным каналам. При этом олефины, которые медленно диффундируют через поры, превращаются в разветвленные парафины. Отсутствие обратной диффузии имеет определяющее значение при использовании цеолитов HZSM-5 в каталитических превращениях.

Применение HZSM-5 и других высококремнеземных цеолитов в качестве носителей для катализаторов синтеза углеводородов из CO и H₂ началось сравнительно недавно.^{15–17} Для повышения содержания ароматических углеводородов или изоалканов в продуктах синтеза обычно используют катализаторы двух типов: гибридные системы на основе оксидных катализаторов синтеза метанола и цеолита (например, Zn/HZSM-5 и Zn–Cr/HZSM-5)¹⁶ или бифункциональные системы на основе металлических катализаторов синтеза Фишера–Тропша и цеолита. Катализаторы обоих типов имеют свои преимущества и недостатки. Системы первого типа позволяют с высокой производительностью и селективно синтезировать смеси ароматических углеводородов, однако они недостаточно стабильны (межрегенерационный период составляет от одного до нескольких месяцев). Производительность систем второго типа ниже, но на них можно синтезировать как ароматические, так и разветвленные парафиновые углеводороды.

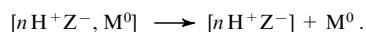
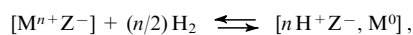
V. Особенности синтеза ароматических углеводородов и изопарафинов на цеолитсодержащих катализаторах

Цеолитсодержащие катализаторы на основе переходных металлов VIII группы обычно получают совместным осаждением или ионным обменом с последующей активацией водородом. Первоначально внутри структуры цеолита и на его поверхности содержатся катионы переходных металлов, которые могут быть восстановлены практически полностью.¹³ В общем случае степень восстановления зависит от способа активации катиона водородом, природы катиона и реакционной способности кислородного окружения катионов в цеолите, а также от дисперсности исходного соединения, в котором содержится переходный элемент, и характера диффузионных процессов в цеолитах в момент восстановления.

Связь Co–O изолированного кобальта в цеолитном каркасе имеет ионный характер.¹⁸ Восстановление катиона в

координационной сфере таких цеолитов происходит при температурах выше 450°C.¹⁹ При этом катионообменные цеолиты ведут себя как обычные солевые системы.

Механизм восстановления катионов переходных металлов в цеолитах отличается от механизма восстановления оксидов этих металлов.²⁰ Последнее протекает необратимо, и прореагировавший водород удаляется с водой. В цеолитах же протоны удерживаются каркасом, образуя гидроксильные группы



Катионы, локализованные в различных кристаллографических позициях, имеют разное электростатическое окружение и, следовательно, разную способность к восстановлению.²¹ Эта способность зависит также от соотношения атомов кремния и алюминия в цеолитном каркасе,²² т.е. от длины связи Si–O, остаточного заряда на каркасе и эффективного заряда на самом катионе.

Значительное влияние на характер локализации катионов и их способность к восстановлению оказывают условия предварительной обработки катализаторов. В частности, при дегидратации происходит разрушение аквакомплексов катионов переходных металлов и миграция последних в места с наибольшей координационной ненасыщенностью, что снижает их способность к восстановлению.²³

В цеолитсодержащих катализаторах переходные металлы после восстановления могут находиться в виде отдельных атомов, кластеров, а также в виде кристаллитов размером ≥100 Å на внешней поверхности цеолита.¹³ Следует отметить, что цеолиты в декатионированной форме содержат значительное количество сильных протонодонорных и электроноакцепторных центров. Таким образом, использование цеолитного носителя позволяет получать каталитические системы, различающиеся по дисперсности металла и силе его взаимодействия с поверхностью.

Активность наиболее распространенных Co-катализаторов синтеза Фишера–Тропша во многом определяется природой цеолитного носителя.²⁴ Так, выход жидких углеводородов на осажденных Co-катализаторах, содержащих цеолиты X и Y, выше, чем на аналогичных образцах на основе цеолита A и морденита. Наибольший выход жидких продуктов в данной серии образцов (166 г·м⁻³), достигнутый на катализаторе Co–MgO/NaX, был в 1.3 раза больше, чем на катализаторе Co–MgO/кизельгур (близком по составу к применяемому в промышленности) с тем же соотношением компонентов.

Природа синтетических цеолитов оказывает существенное влияние на полимеризующие и изомеризующие свойства Co-катализаторов синтеза Фишера–Тропша.²⁵ Рост отношения SiO₂:Al₂O₃ в цеолите приводит к увеличению содержания в катализате высококипящих продуктов синтеза, в которых возрастает содержание алифатических углеводородов нормального строения.

Катализаторы, содержащие цеолиты A, X, Y или M в H-форме либо с обменными катионами Ca²⁺, Mg²⁺, ZrO²⁺, менее активны в синтезе углеводородов из CO и H₂, чем катализаторы с цеолитами в Na-форме.²⁵ Максимальный выход жидких углеводородов (125–130 г·м⁻³) был достигнут на катализаторах, содержащих цеолиты NaX и NaY (SiO₂:Al₂O₃ = 2.8–5).²⁶ При повышении кислотности цеолитов доля углеводородов изостроения достигала 50 мас. %.

Существенное влияние на состав продуктов синтеза оказывает также природа обменного катиона.²⁷ Так, введение Mg²⁺ в состав цеолитного носителя NaX путем ионного обмена приводит к увеличению выхода жидких продуктов в 1.5 раза. Одновременно уменьшается содержание в катализате олефинов и углеводородов разветвленного строения.

Каталитические свойства металлцеолитных катализаторов зависят от способа их приготовления, модифицирования и условий применения.⁶ Например, размер частиц кобальта в катализаторе Co/HZSM-5, полученном пропиткой цеолита водным раствором нитрата кобальта,²⁸ в 3 раза больше, чем в образце, приготовленном на основе дикоальтоктакарбоната $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (см.²⁹).

В исходной системе, из которой получают катализатор 9.5 мас.% Co/HZSM-5, нитрат кобальта находится в виде аморфных частиц размером $\sim 20 \text{ \AA}$.³⁰ После прокаливании в токе воздуха он переходит в оксид Co_3O_4 . Восстановление последнего в токе водорода при 350°C приводит к образованию кристаллитов кобальта размером $\sim 300 \text{ \AA}$, которые практически не изменяются в ходе синтеза Фишера–Тропша, и оксида кобальта CoO ($\sim 90 \text{ \AA}$). Соотношение между этими компонентами, равное 4, остается примерно тем же и после обработки синтез-газом, т.е. катализатор в процессе синтеза не восстанавливается.

Катализаторы Co/HZSM-5, приготовленные пропиткой, содержат кобальт в двух состояниях: ионообменный невосстанавливаемый Co^{2+} внутри структуры цеолита и кристаллический Co_3O_4 на его внешней поверхности.¹⁵ Последний может быть восстановлен водородом до металлического кобальта и CoO. Образцы, содержащие только ионообменный кобальт, не проявляют каталитической активности в синтезе углеводородов из CO и H_2 .

Степень восстановления катализатора 30 мас.% Co/HZSM-5, полученного смешением основного карбоната кобальта и носителя, после предварительного восстановления водородом составляет от 52 до 58%.³¹ Остальной кобальт находится в виде Co^{2+} . Обработка катализатора синтез-газом приводит к частичному окислению металла на поверхности образца: степень восстановления уменьшается до 31–35% и образуется фаза Co_3O_4 (14–17%). С ростом отношения Si : Al в цеолите поверхностная концентрация Co^0 несколько уменьшается, что влечет за собой снижение как общей активности катализаторов, так и выхода жидких продуктов синтеза.

Катализаторы, приготовленные методами пропитки или смешения и содержащие фазу металлического кобальта на поверхности кристаллов цеолита HZSM-5, обладают значительной активностью в синтезе Фишера–Тропша (конверсия CO достигает 60%).¹⁵ При 280°C на них могут быть синтезированы ароматические углеводороды, выход и состав которых зависят от состава катализатора и метода его приготовления. Так, на образце 8.5 мас.% Co/HZSM-5, полученном механическим смешением компонентов, образующиеся углеводородные смеси содержали до 49 об.% ароматических соединений, в то время как в продуктах синтеза на пропиточном катализаторе 7.5 мас.% Co/HZSM-5 их количество не превышало 20 об.%.

В работе³² были изучены катализаторы Co/HZSM-5 с содержанием металла 3–9 мас.%, приготовленные различными методами: разложением $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{CO})_2$ на цеолите (образец **I**), пропиткой носителя водным раствором нитрата кобальта (образец **II**) и механическим смешением оксида кобальта и цеолита (образец **III**). На всех трех образцах при 2.1 МПа и 280°C конверсия синтез-газа возрастала с увеличением концентрации кобальта. При концентрации Co 9 мас.% наибольший выход жидких углеводородов C_5+ (74%) был достигнут на катализаторе **I**. Этот образец содержал гораздо меньше кобальта в ионообменной форме, чем катализатор **II**. Остальной кобальт находился в виде Co_3O_4 на внешней поверхности цеолита. В катализаторе **III** ионообменного кобальта совсем не было. Это означает, что металлический компонент не оказывал влияния на кислотные свойства HZSM-5, и такой катализатор лучше других пригоден для синтеза ароматических углеводородов из CO и H_2 . Концентрация ароматических соединений в полученных на нем жидких продуктах составила ~ 51 об.%. На образцах **I** и

II образовывались жидкие углеводороды, обогащенные олефинами (содержание последних составляло 14 и 22 об.% соответственно).

Обычно катализаторы Co/HZSM-5, применяемые для получения ароматических углеводородов, готовят механическим (сухим) смешением Co_3O_4 и цеолита, чтобы сохранить последний в H-форме. Образующиеся в присутствии таких катализаторов смеси содержат до 70 мас.% ароматических углеводородов.^{15, 25, 33} Однако выход этих продуктов не превышает $10\text{--}20 \text{ г} \cdot \text{м}^{-3}$, что во многом объясняется малой пористостью получаемых образцов. На аналогичных катализаторах, приготовленных методами совместного осаждения (с использованием основного карбоната кобальта) и промотированных оксидом магния, выход жидких алифатических углеводородов достигает $150\text{--}170 \text{ г} \cdot \text{м}^{-3}$ (см.^{25, 34}). Установлено,³⁵ что природа исходного соединения кобальта, используемого для приготовления катализаторов Co/HZSM-5, влияет на выход и состав образующихся жидких продуктов. Синтез проводили при давлении 0.1 МПа, температуре $220\text{--}280^\circ\text{C}$, объемном отношении $\text{H}_2 : \text{CO} = 1$ и скорости потока 100 ч^{-1} . Применение основного карбоната кобальта позволяет повысить пористость катализатора (вследствие разрыхления образца в процессе восстановительного разложения карбоната) и способствует увеличению выхода жидких продуктов (до $42 \text{ г} \cdot \text{м}^{-3}$) и селективности их образования (до 44%). Однако одновременно заметно снижается (до 42%) содержание ароматических соединений.

В результате введения 0.4–1.5 мас.% ThO_2 в катализатор 9 мас.% Co/HZSM-5, приготовленный механическим смешением компонентов, существенно увеличиваются конверсия синтез-газа (до 74%) и селективность образования бензиновой фракции углеводородов (70%).³² При этом содержание ароматических соединений в жидких продуктах синтеза понижается до 26%, однако октановое число составляет 90. Методом ИК-спектроскопии было показано, что при наличии ThO_2 в составе катализатора Co/HZSM-5 относительная концентрация бренстедовских кислотных центров в цеолите уменьшается, этим и объясняется уменьшение выхода ароматических соединений. Методом ЯМР ^{59}Co было установлено присутствие в катализаторе Co/HZSM-5 фаз α - и β -кобальта.³³ В восстановленном образце Co– ThO_2 /HZSM-5 гексагональный кобальт отсутствовал. Кроме того, при введении ThO_2 размер образующихся частиц кобальта уменьшался с 40 до 10 нм,^{32, 36} что способствовало увеличению адсорбции синтез-газа и повышению выхода продуктов.³² Однако после обработки катализатора синтез-газом в течение 48 ч при 280°C размер кристаллитов Co вновь возрастал (по-видимому, вследствие спекания частиц металла) и выход ароматических углеводородов уменьшался. Аналогичный эффект снижения содержания ароматических соединений в жидких продуктах синтеза на катализаторах Co/HZSM-5, приготовленных с использованием CoCO_3 , наблюдался при введении в их состав 2–3% оксидов Mg, Zr или La.³²

В относительно мягких условиях (0.1 МПа, $250\text{--}280^\circ\text{C}$) на катализаторах Co–Ni– ZrO_2 /HZSM-5 были получены ароматические углеводороды с селективностью 30–35 мас.%.³⁷ Снижение объемной скорости, повышение температуры или увеличение доли цеолита в катализаторе приводило к росту содержания ароматических углеводородов во фракции C_6+ .

При изучении адсорбционных свойств бифункциональных кобальтцеолитных катализаторов, приготовленных механическим (сухим) смешением компонентов, было отмечено заметное отклонение изотермы адсорбции от соответствующей кривой для исходного цеолита.³⁵ Это свидетельствует о разрушении цеолита в процессе приготовления катализатора, причем степень разрушения зависит от длительности механического воздействия на образец.

Для снижения гидрирующей активности кобальта в катализатор можно ввести Cu. На механической смеси катализатора 4% Co/SiO₂ и цеолита HZSM-5 образуется в 1.7 раза больше метана, чем на образце 4% Co/SiO₂ (2.1 МПа, 280°C, H₂:CO = 1). В то же время на образце 6% Co–0.05% Cu/SiO₂ + HZSM-5 в аналогичных условиях метана образуется лишь в 1.2 раза больше, чем на образце 6% Co–0.05% Cu/SiO₂. Таким образом, при добавлении меди несколько снижается интенсивность метанообразования.³⁸

При разработке и использовании бифункциональных катализаторов следует учитывать, что скорость синтеза ароматических углеводородов при данной температуре и оптимальной активности HZSM-5 не может превышать скорость образования олефинов на металлическом компоненте катализатора (компоненте Фишера–Тропша).⁸ Обычно температура синтеза ароматических соединений составляет 280°C. При этой температуре цеолит активен в реакции ароматизации олефинов и образование метана на компоненте Фишера–Тропша не является чрезмерно большим. При 280°C максимальная скорость образования ароматических углеводородов из олефинов составляет 0.084 г·(г HZSM-5)^{–1}·ч^{–1} (см.⁸). В то же время на катализаторе синтеза Фишера–Тропша (например, 4% Co/SiO₂) в аналогичных условиях за 1 ч может образоваться 0.123 г олефинов. Соотношение величин 0.084 и 0.123 и определяет соотношение компонентов в бифункциональном катализаторе 4% Co/SiO₂ + HZSM-5.

Основной проблемой, возникающей при использовании бифункциональных цеолитных катализаторов, является их дезактивация в процессе взаимодействия с синтез-газом. Она обусловлена следующими факторами:⁸ отложением неактивного углерода на металлическом компоненте; спеканием металлических частиц; закоксуыванием цеолитного компонента. Первый и второй процессы приводят к постепенному уменьшению общей скорости превращения синтез-газа. Третий процесс обуславливает снижение селективности образования ароматических углеводородов вследствие уменьшения числа активных центров, способных осуществлять конверсию олефинов.

В работе³⁹ предпринята попытка регенерировать катализатор Co–ThO₂/HZSM-5 путем осуществления окислительно-восстановительных циклов, так как окислительная обработка способствует удалению углеродистых отложений. Однако в каждом регенерационном цикле происходило спекание кобальта, что приводило к снижению скорости превращения синтез-газа. Для уменьшения спекания металла в процессе окислительной регенерации бифункциональных цеолитсодержащих катализаторов было предложено использовать кислород, обогащенный озоном.⁴⁰

Разветвленные алканы могут быть синтезированы из CO и H₂ также на бифункциональных катализаторах, содержащих благородные металлы VIII группы.⁴¹ Чаще всего эти каталитические системы проявляют низкую активность. Напротив, катализаторы Co/HZSM-5 высокоактивны: при атмосферном давлении и температуре 175–200°C можно получать жидкие углеводороды C₅–C₁₀, содержащие 62–80% изопарафинов, с выходом 46–59% в расчете на прореагировавший CO.⁴²

На катализаторах 10% Co–6% MgO/НЦВМ (SiO₂:Al₂O₃ = 30–104), приготовленных совместным осаждением и содержащих высокремнеземные цеолиты — аналоги HZSM-5, оксид углерода при 175–200°C превращается на 70–100%.⁴³ На них можно селективно, с выходом 70–90%, синтезировать жидкие углеводороды, обогащенные изоалканами. Содержание последних во фракции C₅–C₁₀, полученной на катализаторе, носитель которого характеризуется силикатным модулем (отношение SiO₂:Al₂O₃), равным 30–68, составляет 36–46%. Величина силикатного модуля цеолита оказывает влияние на выход изоалканов; больше всего их образуется при SiO₂:Al₂O₃ = 68. Повыше-

ние температуры синтеза со 175 до 220°C позволяет селективно получать углеводороды C₅–C₁₀, содержащие более 50% изоалканов.

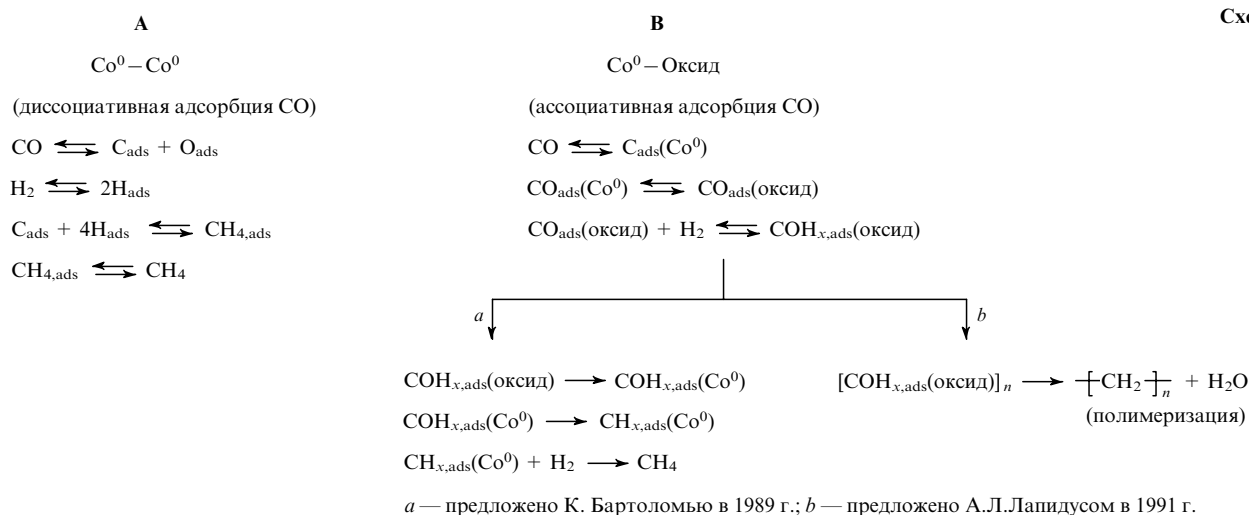
В работе⁴¹ изучено влияние условий синтеза на образование изопарафинов на Ru–Pt-катализаторах. Установлено, чем меньше время контакта, тем больше выход разветвленных углеводородов. При показателе $W:F$ (где W и F — соответственно масса катализатора и скорость потока через него синтез-газа), пропорциональном времени контакта и равному 7 (г катализатора)·ч·моль^{–1} (2% Ru–2% Pt/HY, 240°C, 1.5 МПа, CO:H₂ = 2:3), отношение углеводородов C₄ и C₅ изо- и нормального строения (изо/н) на порядок превышало термодинамически возможную величину (такое соотношение нельзя получить при гидроизомеризации линейных алканов). По мере увеличения времени контакта отношение изо/н достигало теоретической (термодинамической) величины. Это означает, что соотношение между разветвленными и линейными углеводородами контролируется кинетическими факторами и увеличение времени контакта способствует постепенной гидроизомеризации разветвленных алканов в линейные парафины.

Согласно результатам работы⁴¹, первичными продуктами синтеза Фишера–Тропша на катализаторах Ru/цеолит являются олефины. Преимущественное образование разветвленных алканов на начальной стадии реакции может быть следствием превращения олефинов на кислотных центрах цеолита с последующим гидрированием на рутении. Можно ожидать, что соотношение продуктов синтеза будет определяться относительными скоростями реакций на кислотных и металлических центрах. Поскольку повышение температуры обычно увеличивает гидрирующую активность катализатора, отношение изо/н при этом снижается. Понижение давления приводит к уменьшению отношения изо/н, поскольку при низком парциальном давлении CO гидрирование идет легче. На катализаторе 2% Ru–2% Pt/HY максимальное отношение изо/н (от 10 до 40 для различных углеводородов C₄+) было достигнуто при давлении 1.5 МПа.⁴¹ С повышением давления этот показатель существенно уменьшался. При увеличении давления величина $W:F$ остается постоянной, а реальное время контакта (т.е. время пребывания углеводородов в слое катализатора) возрастает, что обуславливает уменьшение отношения изо/н. Установлено, что данное отношение обратно пропорционально селективности образования метана.

При проведении реакции на катализаторе 2% Ru–2% Pt/HY отношение изо/н в углеводородах C₄+ зависит от природы носителя и увеличивается в ряду AC < CaY < DАNY < HY (где AC — синтетический аморфный алюмосиликат, DАNY — деалюминированный HY).⁴¹ По мере увеличения отношения Si:Al в цеолите конверсия CO снижается, а селективность образования CH₄ возрастает. На H-форме цеолитов с большим силикатным модулем выход изопарафинов меньше. Эти результаты не совпадают с данными работ^{44,45}, в которых было найдено, что на катализаторах Ru/цеолит при более высоком отношении Si:Al образуются продукты с большим отношением изо/н. Расхождения объясняются, по-видимому, тем, что отношение изо/н определяется соотношением скоростей различных стадий процесса синтеза изопарафинов из CO и H₂, которые зависят от природы используемого металла и типа цеолита. Для выявления общих закономерностей синтеза углеводородов из CO и H₂ необходимо систематическое изучение различных катализаторов в идентичных условиях.

VI. Механизм синтеза Фишера–Тропша

На поверхности нанесенных Co-катализаторов имеются два типа металлсодержащих активных центров **A** и **B** (схема 1).^{46–49} Центры типа **A** представляют собой кристаллиты металлического кобальта, на них осуществляется дис-



социативная адсорбция СО с образованием поверхностного углерода, который подвергается гидрированию с образованием метана. Таким образом, центры **A** осуществляют метанирование СО. На них же в результате диссоциации СО образуется адсорбированный кислород, способный взаимодействовать с оксидом углерода с образованием CO_2 (или с водородом с образованием воды). Центры типа **B** содержат металлический кобальт и оксидный компонент. Возможно, они расположены на границе раздела фаз Co —оксид.⁵⁰ Оксидным компонентом может служить как оксид кобальта, образующийся при неполном восстановлении исходной соли кобальта, так и оксидный носитель либо поверхностные смешанные оксиды, которые формируются при взаимодействии кобальта, носителя и оксидного промотора в процессе высокотемпературной предварительной обработки катализатора (прокаливания и/или восстановления).

На металлической части центра **B** происходит активация реагентов и образование интермедиатов типа CON_x или CH_x , которые перемещаются на оксидную часть центра, где происходит их полимеризация. Обычно оксидная часть центра **B** представляет собой льюисовский кислотный центр (L-центр). Он воздействует на расположенный рядом металлический кобальт таким образом, что часть электронной плотности металла смещается к носителю,⁵¹ в результате чего образуется $\text{Co}^{\delta+}$. На центре **B** оксид углерода адсорбируется в молекулярной форме и, по-видимому, связан одновременно с обоими составляющими центра



Возможно также, что СО адсорбируется на границе раздела фаз так, что его атом кислорода оказывается связанным с оксидной частью активного центра.^{52, 53} В этом случае кислотный центр Льюиса, находящийся рядом с границей раздела фаз Co —оксид, ослабляет связь $\text{C}-\text{O}$ в молекуле монооксида углерода и увеличивает скорость его гидрирования.⁵⁴

Роль металлического кобальта в активном центре **B** не ограничивается только адсорбцией СО (который активно адсорбируется и на оксиде кобальта), он обеспечивает также активацию водорода и его транспорт к центру полимеризации. Если водород может быть доставлен к полимеризационному центру без участия металла (например, при диссоциативной адсорбции C_2H_2 на оксиде⁵⁵), то полимеризация радикалов CH_x может протекать и непосредственно на оксиде.

Следует также отметить, что на поверхности Co -катализаторов синтеза Фишера–Тропша помимо металлсодержащих активных центров двух указанных типов существуют также находящиеся на оксидной поверхности кислотные льюисовские и бренстедовские центры различной силы, которые могут принимать участие во вторичных превращениях интермедиатов, образовавшихся из СО и H_2 . Кроме того, вследствие неоднородности поверхности катализатора энергетические характеристики центров данного типа (**A** или **B**) могут различаться.

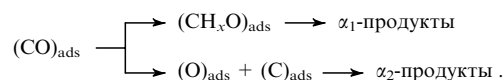
VII. Распределение продуктов синтеза Фишера – Тропша

Процесс образования углеводородов из СО и H_2 является примером каталитической гидрополимеризации. Для описания распределения продуктов этого процесса могут быть использованы уравнения Шульца или Флори, которые практически совпадают при большой скорости роста цепи.⁵⁶ В частности, уравнение Шульца имеет вид

$$g_n = (\ln^2 \alpha) n \alpha^n,$$

где g_n — массовая доля продукта, содержащего n атомов углерода; α — фактор роста углеводородной цепи, характеризующий отношение вероятностей ее роста и обрыва.

В ряде случаев распределение продуктов синтеза Фишера–Тропша не соответствует классическому распределению Шульца–Флори, что объясняется наличием на поверхности катализатора двух или более центров роста цепи, механизмы полимеризации на которых различаются.^{57–59} Например, высказано предположение,⁶⁰ что углеводороды, рост цепи которых характеризуется факторами α_1 и α_2 , могут образовываться следующим образом:



Соотношение α_1 - и α_2 -продуктов определяется давлением водорода.

По мнению авторов работы⁶¹, на различных активных центрах поверхности катализаторов могут формироваться разные интермедиаты, из которых, в свою очередь, образуются разные поверхностные соединения. Согласно этим представлениям, все протекающие на поверхности реакции, включая образование первичного комплекса, являются обратимыми.

VIII. Вторичные превращения в синтезе Фишера – Тропша

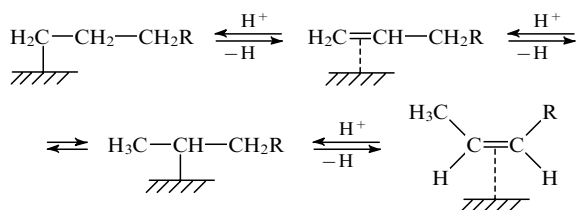
Отклонение состава продуктов от распределения Шульца – Флори может также объясняться повторной адсорбцией олефинов, образующихся из CO и H₂, на одном или нескольких активных центрах поверхности.^{62,63} В частности, повторная адсорбция олефинов существенно уменьшает суммарную скорость обрыва поверхностной цепи, изменяя направление стадии отрыва водорода, приводящей к образованию терминальных олефинов.⁶⁴

Изучение состава продуктов, полученных на катализаторе Fe/SiO₂, позволило установить два типа распределения: «классическое», подчиняющееся закону Шульца – Флори, и «неклассическое», которое не подчиняется этому закону.⁶⁵ Неклассическое распределение обусловлено быстрой конверсией первичных продуктов синтеза во вторичные изомерные продукты на кислотных центрах катализатора. Вторичные превращения включают сдвиг двойной связи, *цис*–*транс*-изомеризацию, циклизацию и ароматизацию.

Имеется прямая связь между содержанием силикагеля в осажденном железном катализаторе и селективностью последнего в отношении образования олефинов с внутренней двойной связью и разветвленных углеводородов.⁶⁶ Содержание олефинов с внутренней двойной связью возрастает с увеличением доли силикагеля в катализаторе. Известно, что терминальные олефины изомеризуются на силикагеле,⁶⁷ оксиде алюминия⁶⁸ и цеолитах.⁶⁹ На этих катализаторах олефины подвергаются следующим превращениям (в порядке роста трудности превращений): *цис*–*транс*-изомеризации, сдвигу двойной связи, скелетной изомеризации, циклизации, переносу водорода и полимеризации. Указанные реакции протекают на бренстедовских и льюисовских кислотных центрах.

Считается, что при обрыве растущей алкильной цепи в результате элиминирования β-атома водорода образуются терминальные олефины, если же обрыв происходит при взаимодействии водорода и α-углерода цепи, то получаются линейные алканы.⁷⁰ Образование в качестве первичных продуктов небольших количеств *цис*- и *транс*-олефинов происходит, вероятно, в тех редких случаях, когда растущая углеродная цепь соприкасается своим β-атомом углерода с активным центром катализатора и цепь обрывается в результате элиминирования δ-водорода.

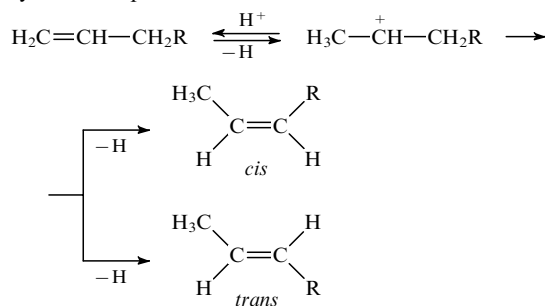
С увеличением содержания SiO₂ в носителе Fe-катализатора образуется больше олефинов с внутренней двойной связью, в то же время доля терминальных олефинов снижается, поэтому можно сделать вывод, что внутренние олефины получают в результате изомеризации терминальных олефинов на силикагеле по следующей схеме:⁶⁶



Согласно этому механизму, изомеризация протекает на тех же самых центрах, на которых осуществляется синтез углеводородов из CO и H₂, и два атома водорода, связанные с третьим атомом углерода, имеют одинаковую возможность оторваться с образованием *цис*–*транс*-изомеров, отношение которых близко к единице. Этот механизм хорошо объясняет состав продуктов, образующихся на Fe-катализаторах, носитель которых не содержит SiO₂.

В присутствии силикагеля вероятность изомеризации терминальных олефинов повышается благодаря наличию в

этом носителе бренстедовских кислотных центров. В таком случае схема образования *цис*–*транс*-изомеров выглядит следующим образом:⁷¹

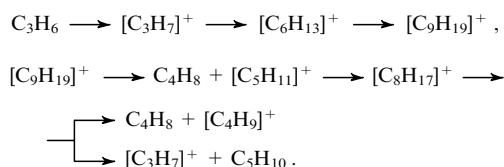


При взаимодействии протона кислотного центра с двойной связью олефина образуется карбениевый ион. Отрыв одного из атомов водорода от следующего атома углерода приводит к образованию *цис*- или *транс*-олефинов. Этот механизм объясняет также преобладание *цис*-изомеров в продуктах синтеза, поскольку известно, что на кислотных катализаторах, к которым относится SiO₂, образуются преимущественно *цис*-изомеры.⁷²

Особенности протекания вторичных превращений углеводородов, образующихся из CO и H₂, были изучены на осажденных катализаторах 14% Co/SiO₂ (I) и 15% Co/SiO₂ + HZSM-5 (II).³⁸ Кроме того, процесс проводили по двухстадийной схеме с использованием последовательно расположенных реакторов, содержащих катализаторы 14% Co/SiO₂ (на первой стадии) и HZSM-5 (на второй стадии). Испытания проводили при давлении 2.1 МПа, температуре 280°C и отношении H₂:CO = 1. На образце I после восстановления при 350°C конверсия CO достигала 50%, а содержание углеводородов C₅₊ в углеводородсодержащих продуктах синтеза — 72%. Фракция C₅₊ состояла из парафинов (63%), олефинов (34%) и ароматических соединений (3%). В двухстадийном процессе с катализатором I на первой стадии и цеолитом на второй выход жидких углеводородов немного снижался (до 65%). В то же время олефины C₂–C₄, образующиеся на первой стадии (~8%), практически полностью превращались на HZSM-5. В результате доля ароматических углеводородов в жидких продуктах возрастала до 33%. Содержание алканов C₃–C₄ заметно увеличивалось (с 7 до 21%), метана — практически не изменялось (14%), а доля углеводородов C₅₊ снижалась до 65%. При смешивании катализатора 14% Co/SiO₂ с HZSM-5 (образец II) и проведении синтеза в одну стадию наблюдалось значительное образование метана (до 25%), в то время как выход углеводородов C₅₊ и содержание в них ароматических соединений практически не изменялись по сравнению с двухстадийным процессом. Это позволило предположить, что метан образуется на металлическом кобальте при протекании вторичной реакции (вероятно, гидрогенолиза легких алканов). Такое предположение подтверждается более низким выходом алканов C₂–C₄ в процессе на катализаторе II по сравнению с двухстадийным процессом (15 и 21% соответственно). Побочная реакция подобного типа заметно протекает лишь на катализаторах II, в которых частицы кобальта находятся в тесном контакте с цеолитом HZSM-5.

В работе⁷³ изучены гибридные катализаторы RuNaY + SO₄²⁻/ZrO₂, представляющие собой механическую смесь ионообменного цеолита RuNaY и сульфидированного оксида циркония. Было установлено, что в условиях синтеза (0.1 МПа, 250°C, H₂:CO = 1:1) первичный олефин C₃, образующийся на компоненте Фишера–Тропша (RuNaY), подвергается на сульфидированном оксиде циркония, обладающем суперкислотными свойствами, двум превращениям: гидрированию посредством переноса водорода с образованием пропана и превращению в алканы C₄₊. Пре-

вращение пропилена в углеводороды C_{4+} протекает по механизму олигомеризации – крекинга с переносом водорода¹¹



Пропилен образуется на компоненте Фишера–Тропша и реадсорбируется на кислотных центрах гибридного катализатора, где олигомеризуется в более тяжелые продукты. Образующиеся фрагменты C_4 могут превращаться в C_4 - и C_5 -поверхностные группы, которые, в свою очередь, взаимодействуют с пропиленом, образуя соответственно углеводороды C_7 и C_8 . Вероятность взаимодействия с пропиленом фрагментов C_5 выше, чем фрагментов C_4 , поскольку более тяжелые углеводороды легче адсорбируются и труднее десорбируются.^{74, 75}

Образование разветвленных олигомерных интермедиатов при конверсии алкенов на цеолитах сильно зависит от концентрации и силы кислотных центров.⁷⁶ Большая концентрация и сила этих центров способствуют получению более разветвленных алкеновых олигомерных интермедиатов. Олигомеры, синтезированные на сильных кислотных центрах, образуют большие количества изоалканов.

Превращения линейных алкенов на кислотных центрах катализаторов могут протекать по двум направлениям:⁷³ 1) алкены подвергаются прямой скелетной изомеризации в изоалкены и последующему гидрированию посредством переноса водорода; 2) олигомеры, образованные на кислотных центрах, разлагаются. Выход изобутана, превышающий равновесный,⁷⁷ свидетельствует о преимущественном образовании изоалканов по второй реакции.

Следует отметить, что перенос водорода также катализируется кислотными центрами.^{78–80} В реакциях переноса водорода часть молекул олефина насыщается водородом за счет других молекул алкена и/или олигомеров, связанных с каталитической поверхностью. В результате олигомеры, отдавая водород, становятся более ненасыщенными. Полимеризация таких сильно ненасыщенных фрагментов приводит к образованию предшественников кокса.⁷³

Наличие металлической составляющей в гибридном катализаторе стабилизирует его активность в реакциях изомеризации углеводородов.^{75, 81, 82} Это объясняется следующим образом. Молекулярный водород адсорбируется на металлической фазе катализатора и подвергается гомолитической диссоциации. Образующийся атомарный водород перемещается в результате спилловера на носитель и мигрирует к льюисовскому кислотному центру, где отдает электрон, превращаясь в H^+ . В результате взаимодействия протона с кислородом, расположенным вблизи L-центра, образуется брэнстедовский центр, также способный принимать участие в реакциях, катализируемых кислотой. Параллельно происходит ослабление L-центра, принявшего электрон, благодаря чему катализатор дезактивируется менее сильно. Другим возможным объяснением является нейтрализация карбкатионов на каталитической поверхности гидрид-ионами, возникающими при гетеролитической диссоциации водорода на металле.⁷³ Появление гидрид-ионов уменьшает время жизни интермедиатов и препятствует их дальнейшим превращениям.

В работе⁸³ был установлен близкий состав продуктов, получаемых при крекинге октена-1 на цеолите D4NY и при осуществлении синтеза Фишера–Тропша на бифункциональном катализаторе 2% Ru–2% Pt/D4NY. Однако среди продуктов каталитического крекинга содержится больше разветвленных алканов во фракциях C_4 и C_5 (особенно в начальный период реакции). Это обусловлено увели-

чением времени жизни карбениевого иона вследствие низкой реакционной способности водорода в отсутствие металла и, следовательно, более высокой вероятности изомеризации карбениевого иона до момента десорбции. Наличие в катализаторе металлического компонента способствует гидрированию олефинов в алканы,^{84, 85} что приводит к образованию большого количества линейных насыщенных углеводородов и ускорению спилловера водорода к кислородным центрам. По этим причинам для выравнивания функций гибридных катализаторов необходимо, чтобы количества металлических и кислотных центров в них были близки.

Распределение продуктов синтеза Фишера–Тропша на катализаторах 2% Ru–2% Pt/цеолит сдвигается в сторону более легких углеводородов в ряду $NaY < HY < D4NY$.⁸³ В этом же ряду возрастает количество сильных кислотных центров цеолитов, которое определяли методом температурно-программированной десорбции NH_3 ($T_{max} > 350^\circ C$). В составе продуктов синтеза на катализаторе, содержащем D4NY, преобладают в основном моно- и диразветвленные алканы. Это связано с тем, что относительно сильные кислотные центры непригодны для скелетной изомеризации.⁸⁶

В условиях синтеза Фишера–Тропша растущая линейная цепь химически связана с поверхностью. Эта связь разрывается в результате отщепления от углеводорода β -водорода с образованием терминального олефина или вследствие α -гидрирования с образованием линейного парафина.⁸⁷ Последний является неакционноспособным в условиях синтеза Фишера–Тропша⁸⁸ и не принимает участия во вторичных превращениях. В то же время терминальные олефины могут частично гидрироваться или повторно включаться в рост углеводородной цепи после реадсорбции.^{89, 90} При повторной адсорбции олефинов уменьшается возможность обрыва цепи в результате гидрирования, вследствие чего увеличивается вероятность роста цепи и повышается отношение парафины : олефины.^{62, 91}

Вероятность вторичных реакций с участием терминальных олефинов заметно возрастает при увеличении числа атомов углерода в молекуле.^{92, 93} Соответственно увеличиваются отношение парафины : олефины^{94, 95} и вероятность роста цепи.^{62, 95} Обычно предполагают, что вероятность вторичных превращений олефина пропорциональна времени контакта. Некоторые авторы^{63, 93} считают, что время контакта сильно возрастает по мере увеличения длины цепи, поскольку более длинные углеводороды лучше растворяются в тяжелых продуктах синтеза Фишера–Тропша, заполняющих поры катализатора. Однако зависимость растворимости от длины цепи невозможно определить или рассчитать, и этот параметр трудно использовать в качестве количественной характеристики. Такое объяснение представляется не вполне обоснованным еще и потому, что наличие жидкой фазы не влияет на химический потенциал, а значит, и на вторичные превращения.⁶² Можно предположить, что зависимость длины цепи от времени контакта обусловлена транспортными ограничениями (т.е. диффузией). В отсутствие транспортных ограничений компоненты газовой и жидкой фаз реакционной системы находятся в термодинамическом равновесии; следовательно, наличие жидкой фазы не влияет ни на время пребывания продуктов в реакционной зоне, ни на кинетическую движущую силу (летучесть или химический потенциал).⁶² Жидкая фаза также не оказывает влияния на вторичные превращения углеводородов. При наличии внешнелитературных ограничений число атомов углерода в образующихся молекулах зависит от фактора роста углеводородной цепи α и от концентрации олефинов. В таком случае время пребывания углеводорода внутри заполненных жидкостью пор увеличивается, а следовательно, возрастает и вероятность вторичных превращений.

В работе⁸⁸ была предпринята попытка установить причину зависимости скорости вторичных реакций от длины углеводородной цепи с использованием в качестве модель-

ного катализатора кобальтовой фольги. Диффузионные ограничения моделировали, применяя фольгу, предварительно покрытую твердыми продуктами синтеза. Эти ограничения отсутствовали при использовании фольги без покрытия. Рассмотрим полученные результаты более подробно.

Соотношение скоростей реакций гидрирования и повторного включения в цепь реадсорбированных олефинов определяется многими параметрами, в частности давлением СО и H_2O (см.⁶²). В изученных условиях (0.1 МПа, 220°C, $\text{H}_2:\text{CO} = 2:1$, поликристаллический кобальт) практически все реадсорбированные олефины должны подвергаться гидрированию. Таким образом, распределение углеводородов до C_{14} не может отклоняться от распределения Шульца–Флори, т.е. зависеть от вторичных превращений. Хемосорбированные интермедиаты, подвергающиеся гидрированию, отличаются от интермедиатов, повторно включающихся в рост цепи.

Для повторного включения в синтез олефин должен хемосорбироваться на вакантном месте поверхности катализатора. В условиях синтеза Фишера–Тропша вакантные центры редки, поскольку поверхность практически полностью покрыта различными фрагментами.⁹⁵ Олефин должен конкурировать с СО и H_2 , чтобы занять освободившийся центр роста. Маловероятно, чтобы молекула олефина, далеко отошедшая от свободного активного центра, достигла его прежде, чем он будет занят снова. Из всех олефинов, находящихся в реакторе, только те, которые расположены в непосредственной близости от центра, имеют шанс на повторную адсорбцию.

Таким образом, вероятность повторного включения олефинов в цепь тесно связана с их концентрацией на границе раздела фаз в физически адсорбированном слое и с их средней концентрацией во всем реакторе (т.е. с временем контакта). На концентрацию олефина на границе раздела фаз, помимо транспортных ограничений, оказывают влияние предпочтительная физическая адсорбция и растворимость. Хемосорбция олефинов является неактивированным процессом. При переходе от физически адсорбированного состояния к хемосорбции конкуренция реакций не имеет места. Следовательно, скорость повторной адсорбции контролируется только эффективной «скоростью столкновений», которая зависит от концентрации молекул в области физической адсорбции на границе раздела фаз, т.е. от результирующего времени контакта в физически сорбированном слое и от концентрации олефинов в твердых продуктах. Хемосорбированная фаза находится в стационарном состоянии, однако равновесие между физически и химически адсорбированными фазами отсутствует.

В результате при низкой конверсии СО на Со-фольге отношение парафины/олефины экспоненциально возрастает с увеличением длины цепи. Покрытие фольги твердыми продуктами синтеза приводит к снижению выхода парафинов и более слабой зависимости отношения парафины/олефины от длины цепи. Эти результаты можно объяснить тем, что скорость повторной адсорбции олефинов экспоненциально возрастает с увеличением длины цепи. Предложена модель конкурентного участия олефинов в повторной адсорбции, которое приводит к появлению пропорциональной зависимости скорости реадсорбции от концентрации олефина на границе раздела фаз катализатор – твердый продукт. Таким образом, зависимость отношения парафины:олефины от длины цепи определяется растворимостью углеводородов и диффузионными ограничениями, которые, в свою очередь, вызваны преимущественной физической адсорбцией в пограничном слое. В обычных условиях синтеза (т.е. при высокой конверсии СО) доминируют транспортные ограничения.

IX. Заключение

На основе изложенного выше можно сделать некоторые общие выводы о состоянии проблемы каталитического синтеза изоалканов и ароматических углеводородов из СО и H_2 .

Для получения из СО и H_2 на оксидных катализаторах преимущественно изоалканов («изосинтез») обычно требуются высокие давления.⁹⁶ При этом образуется мало жидких углеводородов, а общая активность катализатора недостаточно высока.

Более перспективен метод синтеза изоалканов в смеси с линейными парафинами на катализаторах, содержащих наряду с металлами VIII группы высококремнеземные цеолиты. По-видимому, источником изоалканов служат образующиеся интермедиаты либо олефины, претерпевающие скелетную изомеризацию. На тех же катализаторах образуются и ароматические углеводороды, однако для этого необходимы более высокие температуры.

Цеолитный компонент катализатора обеспечивает осуществление процессов изомеризации и ароматизации. Изомеризация протекает на брэнстедовских и льюисовских центрах. На бифункциональных металлсодержащих катализаторах изомеризация олефинов протекает легче. Так, на катализаторе Co-MgO/НЦВМ из СО и H_2 с выходом 70–90% образуются углеводороды, содержащие 36–46% изоалканов.⁴⁰

Предложенная нами ранее «двухцентровая» модель Со-катализаторов синтеза Фишера–Тропша позволяет разделить все имеющиеся на их поверхности центры на три основных типа: центры метанирования (Co^0), центры роста углеводородной цепи ($\text{Co}^{\delta+} - \text{M}_x\text{O}_y$) и центры изомеризации и циклизации (кислотные центры).

Отклонение состава продуктов от распределения Шульца–Флори объясняется повторной адсорбцией олефинов на одном или нескольких активных центрах. Рeadсорбция олефинов и их включение в растущие цепи приводит к существенному снижению суммарной скорости обрыва углеводородной цепи и изменению стадии отрыва водорода с образованием терминальных олефинов. Таким образом, повторная адсорбция олефинов и их последующие скелетная изомеризация и гидрирование обеспечивают синтез изопарафинов. Другим путем получения изоалканов является разложение непредельных олигомеров разветвленного строения на кислотных центрах с последующим гидрированием.

Конечно, окончательных выводов об истинном механизме образования изоалканов и ароматических углеводородов в условиях синтеза Фишера–Тропша сделать нельзя. Однако можно полагать, что в процессах, протекающих на кобальтсодержащих каталитических системах, весьма важную роль играют ненасыщенные интермедиаты и их последующая реадсорбция с включением в растущую углеводородную цепь либо олигомеризация и изомеризация.

Литература

1. M. Belloum, Ch. Travers, J. P. Bournonville. *Rev. Inst. Fr. Pet.*, **46**, 89 (1991)
2. H. Pichler, K. H. Ziesecke. *Brennstoff-Chemie*, **30**, 13; 60; 81 (1949)
3. А. Н. Башкиров, С. М. Локтев. *Изв. АН СССР. Отд.-ние техн. наук*, 147 (1954)
4. Пат. 903572 ФРГ; *РЖХим*, 53350 (1955)
5. Пат. 7483702 Японии; *Chem. Abstr.*, **82**, 101068 (1975)
6. *Химия цеолитов и катализ на цеолитах. Т.2.* (Под ред. Дж. Рабо). Мир, Москва, 1980. 422 с.
7. Ал. А. Петров. *Каталитическая изомеризация углеводородов*. Изд-во АН СССР, Москва, 1960. 215 с.
8. V. U. S. Rao, R. J. Gormley. *Catal. Today*, **6**, 207 (1990)
9. H. Van Bekkum, E. M. Flanigen, J. C. Jansen. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **58**, 455 (1991)
10. J. A. Martens, P. A. Jacobs, J. Weitkamp. *Appl. Catal.*, **20**, 239 (1986)

11. C.W.R.Engelen, J.P.Wolthuisen, J.H.C.van Hoff. *Appl. Catal.*, **19**, 153 (1985)
12. П.А.Якобс. *Карбонийионная активность цеолитов*. Химия, Москва, 1983. 142 с.
13. К.Г.Ионе. *Полифункциональный катализ на цеолитах*. Наука, Новосибирск, 1982. 269 с.
14. J.Valyon, J.Mihalyfi, J.A.Jacobs. In *Proceedings of the Workshop on Adsorption. (Abstracts of Reports)*. Berlin, 1979. P.15
15. J.M.Stensel, V.U.S.Rao, J.R.Diehl, K.H.Rhee, A.G.Dhere, R.J.De Angelis. *J. Catal.*, **84**, 109 (1983)
16. C.D.Chang, W.H.Lang, A.J.Silvestri. *J. Catal.*, **56**, 268 (1979)
17. P.D.Caesar, J.A.Brennan, W.E.Carwood, J.Cirie. *J. Catal.*, **56**, 274 (1979)
18. J.Barry, L.A.Lay. *J. Phys. Chem. Sol.*, **29**, 1995 (1968)
19. G.V.Anthoshin, K.M.Minachev, R.N.Sevastjanov. In *The 2nd International Conference on Molecular Sieves. (Abstracts of Reports)*. Worchester, 1970. P.776
20. L.Rickert. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **73**, 331 (1969)
21. J.A.Rabo, C.L.Angell, P.H.Kasai, V.Schomaker. *Discuss. Faraday Soc.*, **41**, 328 (1966)
22. Х.М.Миначев, Г.В.Антошин, Е.С.Шпиро. *Металлофизика*. (60), 55 (1975)
23. H.Bremer, K.H.Bager, F.Vogt. *Z. Chem.*, **14** (5), 199 (1974)
24. Х.М.Миначев, А.Л.Лapidус. В кн. *XII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. (Тез. докл.)*. Наука, Москва, 1981. С.194
25. Х.М.Миначев, А.Л.Лapidус, А.Ю.Крылова. *Химия тв. топлива*, **6**, 5 (1988)
26. А.Л.Лapidус, И.В.Гусева, Х.М.Миначев, Я.Т.Эйдус. *Химия тв. топлива*, **6**, 86 (1977)
27. А.Л.Лapidус, В.И.Машинский, Я.И.Исаков, Х.М.Миначев. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2694 (1978)
28. R.T.Obermeijer, L.M.Mylay, L.S.Lo, M.Oskooie-Tabriz, V.U.S.Rao. *J. Appl. Phys.*, **53**, 2683 (1974)
29. R.J.Gormley, V.U.S.Rao, D.J.Fouth. In *The 7th North American Meeting of Catalytic Society. (Abstracts of Reports)*. Boston, 1981. P.23
30. A.G.Dhere, R.J.Angelis. *J. Catal.*, **81**, 464 (1983)
31. Н.Э.Варивончик, А.Ю.Крылова, Х.М.Миначев, А.Л.Лapidус, Хоанг Чонг Ием. В кн. *Химические синтезы на основе одноуглеродных молекул. (Тез. докл.)*. Наука, Москва, 1987. С.3
32. A.Shami, V.U.S.Rao, R.J.Gormley, R.T.Obermyer, R.R.Schehl, J.M.Stencil. *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.*, **23**, 513 (1984)
33. А.Ю.Крылова, Т.М.Церцадзе, Е.Л.Берман, А.Л.Лapidус. *Химия тв. топлива*, **5**, 75 (1988)
34. А.Л.Лapidус, А.Ю.Крылова, Н.Э.Варивончик, В.М.Капустин, Хоанг Чонг Ием. *Нефтехимия*, **25**, 640 (1985)
35. А.Л.Лapidус, А.Ю.Крылова, Б.В.Куклин, А.Зукал, И.Ратхоуски, И.Старек. *Изв. АН. Сер. хим.*, 342 (1995)
36. A.N.Murty, A.A.Williams, R.T.Obermyer, V.U.S.Rao, R.J.Gormley. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **38**, 73 (1987)
37. R.L.Varma, N.N.Bakshi, J.F.Mattews, S.H.Ng. *Can. J. Chem. Eng.*, **63**, 612 (1985)
38. R.J.Gormley, V.U.S.Rao, R.R.Anderson, R.R.Schehl, R.D.H.Chi. *J. Catal.*, **33**, 193 (1988)
39. H.W.Pennline, S.S.Pollack. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **25**, 11 (1986)
40. R.G.Copperthwaite, G.J.Hutchings, P.Johnston, S.W.Orchard. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **82**, 1007 (1986)
41. Т.Татсуми, Y.G.Shul, T.Sugiura, H.Tominaga. *Appl. Catal.*, **21**, 119 (1986)
42. Ю.Б.Ян, К.В.Косыгина, И.Н.Никифорова, Л.П.Скоробогатова, Б.К.Нефедов, Ф.К.Шмидт. *Современные процессы переработки угля и физико-химические методы исследования. (Тез. докл. Всесоюз. конф.)*. Иркутск, 1982. С.79
43. К.В.Косыгина, И.Н.Никифорова, Ю.Б.Ян, Ф.К.Шмидт, Б.К.Нефедов, Л.Д.Коновальчиков, Л.П.Скоробогатова. *Нефтехимия*, **24**, 389 (1984)
44. Y.W.Chen, H.T.Wang, J.G.Goodwin. *J. Catal.*, **85**, 499 (1984)
45. D.L.King. *J. Catal.*, **51**, 51 (1978)
46. A.Lapidus, A.Krylova, J.Rathovsky, A.Zukal, M.Janchalkova. *Appl. Catal.*, **80**, 1 (1992)
47. V.H.Lee, C.H.Bartholomew. *J. Catal.*, **120**, 256 (1989)
48. B.Sen, J.S.Falkoner. *J. Catal.*, **122**, 68 (1990)
49. P.G.Gugla, K.M.Bailey, J.S.Falkoner. *J. Catal.*, **115**, 24 (1989)
50. R.Burch, A.R.Flambard. *J. Catal.*, **86**, 384 (1982)
51. А.Л.Лapidус. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2681 (1991)
52. W.M.H.Sachtler, M.J.Ichikawa. *J. Phys. Chem.*, **90**, 4752 (1986)
53. W.M.H.Sachtler, D.F.Shriver, W.B.Ollenber, A.F.Lang. *J. Catal.*, **106**, 401 (1987)
54. A.B.Boffa, C.Lin, A.T.Bell, G.A.Somorjai. *Catal. Lett.*, **27**, 243 (1987)
55. А.Л.Лapidус, А.Ю.Крылова, М.С.Харсон, В.М.Коган, Л.В.Синева. *Изв. АН. Сер. хим.*, 396 (1994)
56. Г.Хенрици-Оливэ, С.Оливэ. *Химия каталитического гидрирования СО*. Мир, Москва, 1987. 245 с.
57. R.J.Madon, W.F.Taylor. *J. Catal.*, **69**, 32 (1981)
58. G.A.Huff, C.N.Satterfield. *J. Catal.*, **85**, 370 (1981)
59. L.Konig, J.Gaube. *Chem. Ing. Tech.*, **55**, 14 (1983)
60. L.-M.Tau, H.Dabbagh, S.Rao, B.H.Davis. *Catal. Lett.*, **7**, 127 (1990)
61. L.-M.Tau, H.Dabbagh, S.Rao, J.Halas, B.H.Davis. *Catalysis*, **87**, 61 (1988)
62. E.Iglesia, S.C.Reyer, R.J.Madon. *J. Catal.*, **129**, 39 (1988)
63. H.Pichler, H.Schulz, M.Elstner. *Brennstoff-Chemie*, **48**, 78 (1988)
64. S.Novak, R.J.Madon, H.Schulz. *J. Catal.*, **77**, 141 (1982)
65. N.O.Egiebor, K.R.Ungar, B.W.Wojciechowski. *Can. J. Chem. Eng.*, **62**, 432 (1982)
66. N.O.Egiebor, W.C.Cooper. *Appl. Catal.*, **17**, 47 (1985)
67. P.W.West, G.L.Haller, R.L.Burwell. *J. Catal.*, **29**, 486 (1973)
68. E.A.Naragon. *Ind. Eng. Chem.*, **42**, 2490 (1950)
69. A.N.Ko, B.W.Wojciechowski. *Int. J. Chem. Kinet.*, **15**, 1249 (1983)
70. J.A.Baker, A.T.Bell. *J. Catal.*, **78**, 165 (1982)
71. W.C.Whitmore. *Chem. Eng. News*, **26**, 668 (1947)
72. J.E.German. *Catalytic Conversion of Hydrocarbons*. Academic Press, London, 1969. P.144
73. X.Song, A.Sayari. *Appl. Catal.*, **A**, **110**, 121 (1994)
74. R.A.Finn, O.A.Larson, H.Beuther. *Ind. Eng. Chem.*, **52**, 153 (1960)
75. M.Y.Wen, I.Wender, Y.W.Thierney. *Energy Fuels*, **4**, 372 (1990)
76. J.Datka. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **5**, 121 (1980)
77. R.Oukaci, J.C.S.Wu, J.G.Goodwin. *J. Catal.*, **107**, 471 (1987)
78. P.B.Venuto, L.A.Hamilton, P.S.Landis. *J. Catal.*, **5**, 484 (1966)
79. B.E.Langner. *J. Catal.*, **65**, 416 (1980)
80. F.E.Shephard, J.J.Rooney, C.Kemball. *J. Catal.*, **1**, 379 (1962)
81. T.Hosoi, T.Shimidzu, S.Iton, S.Baba, H.Takasaka, T.Imai, N.Yokoyama. *Prepr. Am. Chem. Soc., Div. Pet. Chem.*, **33**, 562 (1988)
82. K.Ebitani, J.Konishi, H.Hattori. *J. Catal.*, **130**, 257 (1991)
83. Y.-G.Shul, Y.Arai, T.Tatsumi, H.Tominaga. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **60**, 2335 (1987)
84. K.Fujimoto, M.Adachi, H.Tominaga. *Chem. Lett.*, 783 (1985)
85. B.K.Hodnett, B.Delmon. *Catalytic Hydrogenation*. (Ed. L.Cervený). Elsevier, Amsterdam, 1986. P.53
86. I.Abot, B.W.Wojciechowski. *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.*, **24**, 501 (1985)
87. E.F.Herrington. *Chem. Ind.*, 347 (1985)
88. E.W.Kuipers, I.H.Vinkenburg, H.Oosterbeek. *J. Catal.*, **152**, 137 (1995)
89. W.K.Hall, R.J.Kokes, P.H.Emmett. *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 1027 (1960)
90. H.Schulz, B.R.Rao, M.Elstner. *Erdoel Kohle, Erdgas, Petrochem.*, **23**, 651 (1970)
91. R.J.Madon, E.Iglesia. *J. Catal.*, **139**, 576 (1993)
92. D.Van Hove. *Proc. Int. Meet. Soc. Fr. Chim., Div. Chim. Phys.*, 147 (1993)
93. L.M.Tau, H.A.Dabbagh, B.H.Davis. *Energy Fuels*, **4**, 94 (1990)
94. H.Pichler, H.Schulz, F.Hojabari. *Brennstoff-Chemie*, **44**, 5 (1963)
95. C.A.Mims, L.E.McCandlish. *J. Phys. Chem.*, **91**, 929 (1963)
96. Ю.Б.Ян, Б.К.Нефедов. *Синтезы на основе оксидов углерода*. Химия, Москва, 1987. 263 с.

CATALYTIC SYNTHESIS OF ISOALKANES AND AROMATIC HYDROCARBONS FROM CO AND H₂

A.L.Lapidus, A.Yu.Krylova

*N.D.Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences
47, Leninskii prosp., 117913 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)135–5328*

Peculiarities of the synthesis of isoalkanes and aromatic hydrocarbons from CO and H₂ on oxide as well as zeolite-containing metallic catalysts are discussed. Particular attention is paid to cobalt–zeolite catalysts.

Bibliography — 96 references.

Received 8th September 1997