

О механизме образования жидких углеводородов из CO и H₂ на кобальтовых катализаторах

А. Л. Лapidус, А. Ю. Крылова

АЛЬБЕРТ ЛЬВОВИЧ ЛАПИДУС — доктор химических наук, профессор, член-корреспондент РАН, лауреат Государственной премии, премий им. Н. Д. Зелинского и В. Н. Ипатьева РАН, заведующий лабораторией Института органической химии им Н. Д. Зелинского (ИОХ РАН), заведующий кафедрой газохимии Российского государственного университета нефти и газа им. И. М. Губкина. Область научных интересов: нефте-, угле- и газохимия, органический катализ процессов на основе оксидов углерода.

АЛЛА ЮРЬЕВНА КРЫЛОВА — доктор химических наук, профессор, лауреат премии им. В.Н. Ипатьева РАН, ведущий научный сотрудник ИОХ РАН. Область научных интересов: органический катализ, синтеза на основе оксидов углерода.

117913 Москва В-334, Ленинский просп., 47, ИОХ РАН, тел. (095)938-36-75, (095)938-36-80,
E-mail: albert@ioc.ac.ru

Одним из процессов получения искусственного жидкого топлива и ценных химических соединений на базе не нефтяного сырья (угля, природного газа, биомассы) является синтез углеводородов из CO и H₂, протекающий с участием катализаторов, содержащих переходные металлы VIII группы, известный как синтез Фишера—Тропша. Хотя есть и другие методы получения углеводородных смесей из не нефтяного сырья (например, гидрогенизация угля или биомассы, полукоксование и пиролиз угля), преимущественное развитие процесса Фишера—Тропша наглядно подтверждает его жизнеспособность и перспективность, что определяется огромной сырьевой базой — разведанные запасы угля в энергетическом эквиваленте на порядок превышают нефтяные.

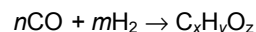
Перспективы развития этого процесса становятся более благоприятными, если ориентироваться на получение из CO и H₂ не только жидкого топлива, но и сырья для нефтехимической промышленности: этилена, пропилена, бутиленов, α-олефинов, ароматических углеводородов, кислородсодержащих соединений.

В настоящее время большое внимание уделяется осуществлению селективного синтеза Фишера—Тропша, в частности, синтезу линейных алканов C₁₁—C₁₈, изоалканов C₅—C₁₀, твердых линейных парафинов. В связи с этим одной из основных задач развития синтеза Фишера—Тропша является разработка катализаторов, обладающих не только высокой активностью и стабильностью, но и высокой селективностью в отношении образования определенных углеводородных продуктов.

Общие сведения о синтезе Фишера—Тропша

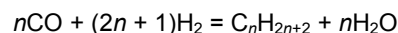
Образование углеводородов из CO и H₂ (синтез-газа) является сложным каталитическим процессом, включающим большое число последовательных и параллельных превращений. Процесс осуществляется при нормальном и повышенном давлениях в присутствии катализаторов на основе переходных металлов VIII группы (в основном Fe, Co, Ru).

Синтез Фишера—Тропша можно рассматривать как восстановительную олигомеризацию оксида углерода [1]:



Конечными продуктами в общем случае являются алканы, алкены и кислородсодержащие соединения. При этом, как обычно при олигомеризации, образуется сложная смесь продуктов разной молекулярной массы.

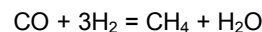
Состав продуктов синтеза углеводородов из CO и H₂ определяется природой катализатора. Так, на железных катализаторах при давлении 25—30 атм и температуре 230—240 °С образуются в основном олефины. На рутениевых катализаторах, активных при высоких давлениях (100—1000 атм) и температуре 120—130 °С, синтезируется полиметилен с молекулярной массой до 100000. Наиболее перспективными катализаторами синтеза углеводородов из оксида углерода и водорода считаются кобальтовые системы, которые при давлении 1—30 атм и температуре 120—130 °С позволяют селективно получать линейные алканы:



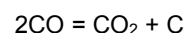
Максимальный выход жидких углеводородов составляет 208,5 г из 1 нм³ смеси CO + 2H₂.

Побочными реакциями синтеза углеводородов из CO и H₂ являются:

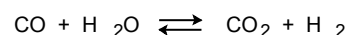
а) гидрирование оксида углерода до метана



б) диспропорционирование CO (реакция Белла—Будуара)



в) равновесие водяного газа



Во всем интервале температур, применяемых для синтеза парафинов из $\text{CO} + \text{H}_2$, возможно протекание вторичных процессов: образование низших алкенов и спиртов, гидрирование алкенов, дегидрирование спиртов, частичный гидрокрекинг первичных алканов, перераспределение водорода и др.

Из CO и H_2 термодинамически возможно образование углеводородов любой молекулярной массы, типа и строения, кроме ацетилена [2]. В области температур $50\text{--}350\text{ }^\circ\text{C}$ наиболее вероятно образование метана. Вероятность образования нормальных алканов уменьшается, а нормальных алкенов возрастает с увеличением длины цепи [3]. Повышение общего давления в системе способствует образованию более тяжелых продуктов, а увеличение парциального давления водорода в синтез-газе благоприятствует образованию алканов [4]. Равновесное соотношение *n*-алканы/*изо*-алканы возрастает с увеличением длины цепи образующихся продуктов от 1,1 (для бутанов) до 19,2 (для нонанов) [5].

Следует, однако, отметить, что реальный состав продуктов синтеза углеводородов из CO и H_2 существенно отличается от равновесного. Синтез Фишера—Тропша является кинетически контролируемым процессом, и на распределение продуктов оказываем влияние природа катализатора и условия синтеза [3].

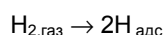
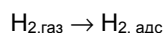
Несмотря на то, что первые работы по синтезу углеводородов из CO и H_2 появились в начале XX века, дискуссия о механизме образования углеводородов из $\text{CO} + \text{H}_2$ не прекращается до сих пор. Отсутствие единого мнения по этому вопросу обусловлено прежде всего тем, что синтез углеводородов из CO и H_2 является сложным каталитическим процессом, включающим большое число последовательных и параллельных превращений.

Основные стадии механизма процесса

Химические превращения смеси $\text{CO} + \text{H}_2$ на катализаторе, приводящие к образованию широкого круга соединений из различных гомологических рядов, должны осуществляться по механизму, сочетающему каталитические и полимеризационные стадии, основными из которых являются:

- 1) адсорбция реагентов на поверхности катализатора,
- 2) образование активных частиц,
- 3) рост углеводородной цепи,
- 4) обрыв цепи,
- 5) десорбция продуктов с поверхности катализатора,
- 6) вторичная адсорбция продуктов на поверхности катализатора,
- 7) вторичные, побочные реакции.

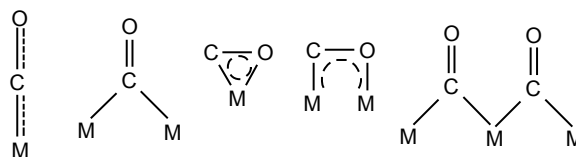
Адсорбция реагентов на поверхности катализатора. Водород может адсорбироваться на металлах VIII группы как в молекулярной, так и в диссоциативной форме:



Хемосорбция водорода на металлах, используемых для синтеза углеводородов — Ni, Co, Fe, мало различается по величине [6, 7] и характеру связи с поверхностью. Учитывая различное поведение этих катализаторов в синтезе, можно предположить, что хемосорбция

водорода не играет существенной роли в протекании процесса. По-видимому, активность и селективность катализатора в данном синтезе определяются характером адсорбции CO , величина которой на порядок превышает адсорбцию водорода, причем CO может адсорбироваться как на металлической, так и на оксидной составляющих катализатора [8, 9].

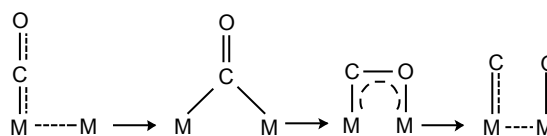
Адсорбция монооксида углерода на поверхности катализатора — более сложный процесс. На начальном этапе адсорбция CO носит ассоциативный характер, причем в зависимости от природы катализатора и условий реакции молекулярные формы ассоциата могут заметно различаться. Адсорбированный монооксид углерода на металле может существовать в линейной или мостиковой формах, включающих один, два и более поверхностных атомов металла [10]:



Каждой форме соответствует свой температурный интервал десорбции: обычно ниже $250\text{ }^\circ\text{C}$ для линейных структур и выше $250\text{ }^\circ\text{C}$ — для мостиковых [11].

На общее количество адсорбированного CO , на соотношение форм и прочность их связи с поверхностью влияют заполненность *4d*-орбитали металла (чем более заполнена *4d*-орбиталь, тем больше доля прочно связанной формы), а также дисперсность металлических частиц (которая определяется природой носителя, методом приготовления катализатора и условиями его восстановления) и температура, при которой протекает адсорбция.

По мнению авторов [12, 13], взаимодействие монооксида углерода с металлической поверхностью сопровождается диссоциацией адсорбированных молекул CO по схеме:



Установлено [14], что диссоциация молекул CO происходит на энергетически богатых, выступающих участках поверхности, а после их заполнения наблюдается молекулярная адсорбция CO . Диссоциация облегчается при повышении температуры [10, 15]. Часто на долю молекулярно-адсорбированного оксида углерода приходится менее 30% общего объема адсорбированного газа [16].

Диссоциация CO на разных металлах происходит при разных температурах [17, 18]. Так, на Fe, Mn, Cr, Mo, W монооксид углерода диссоциирует уже при комнатной температуре, на Co, Ni, Ru, Rh и Os — ниже $200\text{ }^\circ\text{C}$, а на Cu, Pt и Pd — выше $300\text{ }^\circ\text{C}$. Рис. 1 иллюстрирует характер адсорбции CO на переходных металлах.

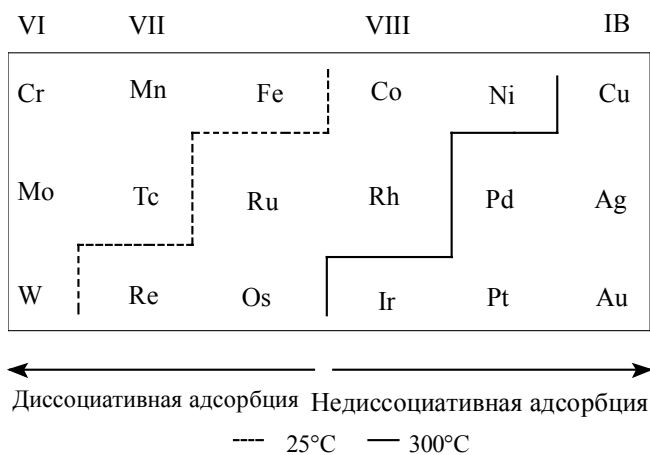
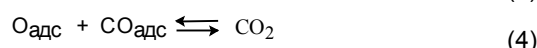
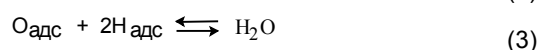
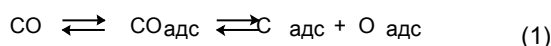


Рис. 1. Характер адсорбции CO на переходных металлах

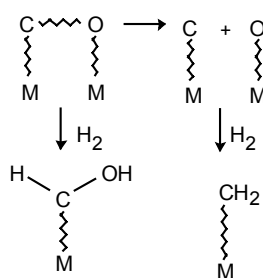
В общем виде химические превращения, происходящие на поверхности металлов VIII группы при адсорбции монооксида углерода и водорода, могут быть представлены следующей схемой [19]:



Вероятность протекания реакций (3) и (4) и соотношение их скоростей определяются природой металла, обуславливающей реакцию способность кислорода по отношению к водороду и оксиду углерода [19]. Так, на кобальтовых катализаторах в обычных условиях синтеза осуществляется в основном взаимодействие (3), а на железных — реакция (4).

Образование активных частиц. В синтезе Фишера—Тропша взаимодействие монооксида углерода и водорода осуществляется на каталитической поверхности. При этом CO находится в адсорбированном состоянии. Вопрос о состоянии водорода в момент взаимодействия с CO остается дискуссионным. В зависимости от катализатора и условий процесса он может реагировать как из газовой фазы [2], так и будучи адсорбированным на поверхности катализатора.

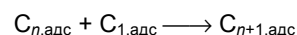
При взаимодействии CO и H₂ на катализаторе образуются содержащие и не содержащие кислород фрагменты C₁ [11]:



Как известно, вследствие неоднородности каталитической поверхности на ней могут находиться различные каталитические центры, которые активируют и реагенты,

и продукты синтеза, обуславливая их превращения. В условиях синтеза Фишера—Тропша на каталитической поверхности содержится целый ряд активных частиц (C, CO, CO₂, H₂O, O, H, H₂ и т.д.), которые могут одновременно сосуществовать и взаимодействовать между собой и с образовавшимися из CO и H₂ радикалами [21, 22]. Поскольку экспериментально трудно установить стехиометрию поверхностных частиц, принимающих участие в дальнейшем полимеризационном процессе, то при рассмотрении механизма синтеза Фишера—Тропша часто пользуются обозначениями CH_x или CH_xO для содержащих и не содержащих кислород радикалов.

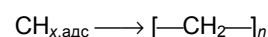
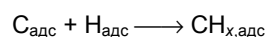
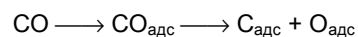
Стадия роста цепи. При изучении механизма синтеза Фишера—Тропша, являющегося полимеризационным процессом, стадия роста углеводородной цепи привлекает наибольшее внимание. В общем виде стадия роста может быть записана следующим образом:



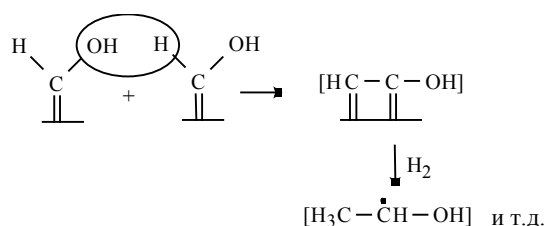
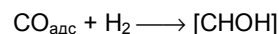
где C_{n,адс} и C_{n+1,адс} — адсорбированные на поверхности катализатора углеводороды или их фрагменты с числом углеродных атомов n и n+1 соответственно; C_{1,адс} — структурный поверхностный фрагмент, обуславливающий рост углеводородной цепи на один углеродный атом.

В зависимости от состава комплекса C₁ могут быть выделены три основные группы механизмов роста цепи в процессе Фишера—Тропша [8]:

1. Диссоциативный механизм (C_{1,адс} не содержит кислорода). Согласно этому механизму, стадией, определяющей скорость реакции, является диссоциативная адсорбция CO. Образующийся при этом углерод подвергается частичному гидрированию с генерацией реакционноспособных карбеновых частиц, которые далее быстро полимеризуются. Схематически процесс можно представить так:

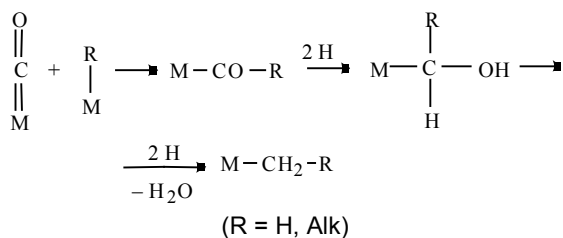


2. Полимеризационно-конденсационный механизм (C_{1,адс} — кислородсодержащие фрагменты, включающие также водород). В этом случае рост углеводородной цепи осуществляется путем поликонденсации интермедиатов:



3. Механизм роста цепи путем включения CO (C_{1,адс} = CO). По этому механизму адсорбированная молекула CO внедряется по связи M—C между поверхностным

атомом металла и первым углеродным атомом адсорбированной им углеводородной цепи:



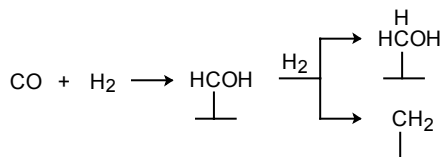
В рамках указанных моделей единственными продуктами синтеза углеводородов из CO и H₂ являются нормальные алканы, распределение которых подчиняется законам полимеризации (см. ниже). Однако обычно в образующихся углеводородных смесях содержатся еще олефины и разветвленные алканы, а также кислородсодержащие соединения. Поэтому были предложены новые, более сложные механизмы, которые в большинстве представляют собой комбинацию трех основных моделей [1, 22]. С помощью таких «гибридных»

механизмов делаются попытки дать полное объяснение распределения углеводородных продуктов, а также образования спиртов, альдегидов и кислот.

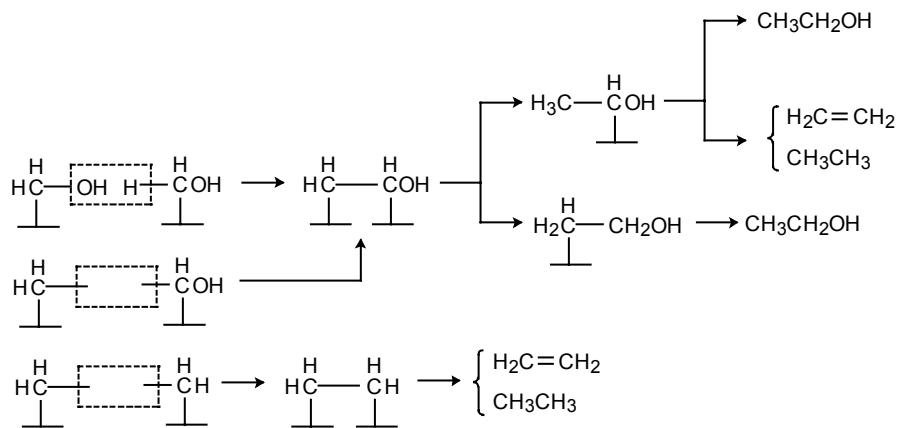
Так, механизм, предложенный А.Н. Башкировым [23] применительно к катализу на железных катализаторах (рис. 2), основан на предпосылке, что первичным комплексом является HCOH-фрагмент, при гидрировании которого образуются фрагменты CH₂OH и CH₂ (продукты C₁). Далее продукты C₁ реагируют между собой, давая вторичный кислородсодержащий комплекс C₂, который затем присоединяется к первичным кислородсодержащим фрагментам с образованием C₂, C₃ и т.д., обеспечивая конденсационный рост цепи. При этом радикалы CH_x и CH_xO могут также взаимодействовать между собой и с растущими углеводородными цепями, что подтверждено экспериментально [23].

По мнению авторов [23], различные пути роста существуют, и их соотношение определяется соотношением скоростей превращения первичной частицы HCOH.

Образование C₁ продуктов



Образование C₂ продуктов



Образование углеводородов C₃ и выше

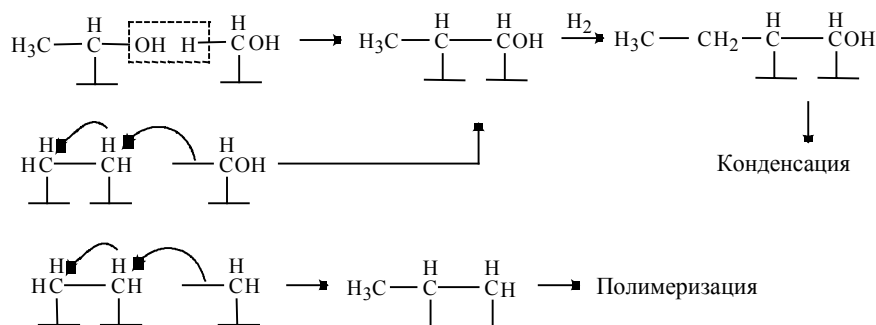


Рис. 2. Схема механизма процесса Фишера—Тропша по Башкирову [23]

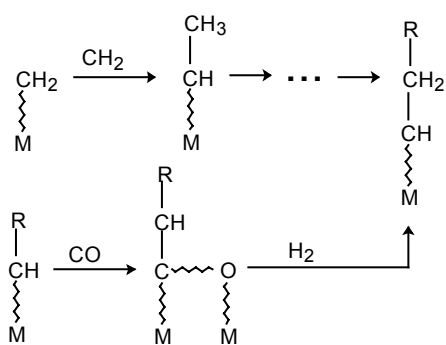
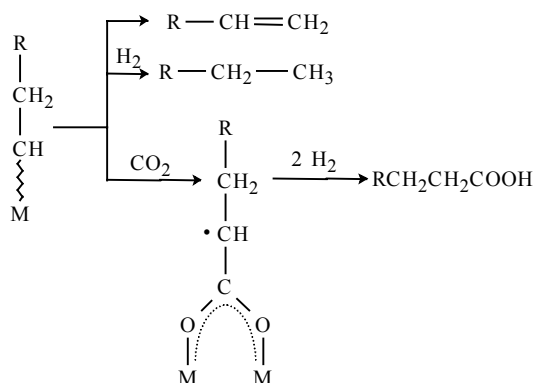


Рис. 3. Рост углеводородной цепи по Драму [24]

В механизме, предложенном Драмом [24] также для синтеза Фишера—Тропша на железных катализаторах, рассмотрены и другие пути превращения первичных фрагментов (рис. 3). При этом сделано предположение о преимущественном образовании радикалов, не содержащих кислород. Рост цепи происходит посредством полимеризации или включения CO.

Столь различные представления о механизме процесса Фишера—Тропша, основанные даже на близких результатах, вызваны прежде всего многообразием активных частиц, способных принимать участие в данном процессе. Природа этих частиц описана в ряде работ [9, 25, 26]. Здесь хотелось бы отметить, что установить четкую корреляцию между природой активных частиц и механизмом каталитического процесса весьма трудно. Частицы, действительно принимающие участие в полимеризационном процессе, могут быть настолько активными, что в стационарном состоянии их концентрация на поверхности будет слишком мала, и они не могут быть обнаружены известными физико-химическими методами.

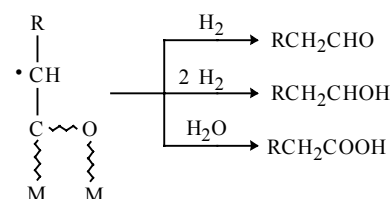
Обрыв цепи. Как было упомянуто выше, на поверхности катализатора в рассматриваемом синтезе одновременно присутствуют различные активные частицы, такие, как CO₂, H₂O, O, H, H₂, и все они могут включаться в процессы обрыва цепи. Например, прекращение роста цепи, не содержащей кислорода, может происходить посредством β-элиминирования водорода или при взаимодействии с молекулярным водородом или CO₂ [15]:



При обрыве растущей алкильной цепи путем элиминирования атома β-водорода образуются α-олефины. Образование небольших количеств *цис*- и *транс*-β-олефинов в качестве первичных продуктов происходит, вероятно, в тех редких случаях, когда растущая углево-

дородная цепь контактирует своим β-углеродным атомом с активным центром катализатора и цепь обрывается при элиминировании δ-водорода.

Обрыв цепи, содержащей атом кислорода, согласно [11], также происходит при взаимодействии с водородом или H₂O с образованием кислородсодержащих продуктов:



Приведенные схемы протекания полимеризационно-го процесса образования углеводородных продуктов из CO и H₂ авторы [23, 24] рассматривали применительно к синтезу на железных катализаторах. По всей вероятности, нет принципиального различия механизма этого процесса на кобальтовых и железных катализаторах, скорее можно отметить единство реакций инициирования, роста и обрыва цепи на катализаторах различных типов. Как на кобальте, так и на железе, могут создаваться условия, когда решающее значение будет иметь либо конденсационный, либо полимеризационный путь роста цепи. Согласно [23], в зависимости от состава катализатора и условий синтеза на поверхности устанавливается определенное соотношение концентраций кислородсодержащих и бескислородных промежуточных соединений, что обуславливает вклад того или иного пути роста углеводородной цепи в образование конечных продуктов.

Десорбция продуктов. Синтез углеводородов из CO и H₂ на металлических катализаторах протекает в многофазной системе: газовую фазу составляют реагенты (CO и H₂), углеводороды C₂—C₄ и CO₂, жидкая фаза представлена смесью жидких углеводородов C₅—C₁₈ и растворенных в них твердых продуктов C₁₉₊, а также водой; катализатор — твердая фаза.

В условиях синтеза поры катализатора обычно заполнены жидкими продуктами. В отсутствие транспортных ограничений компоненты газовой и жидкой фаз находятся в термодинамическом равновесии и, следовательно, наличие в порах катализатора жидкой фазы не влияет ни на время пребывания продуктов в реакционной зоне, ни на кинетическую движущую силу (летучесть или химический потенциал) [27].

Однако в реальной каталитической системе десорбция вновь образующихся соединений затруднена из-за диффузии через слой ранее образовавшихся жидких продуктов. К тому же с увеличением длины цепи синтезированных углеводородов возрастает их растворимость в тяжелых продуктах, заполняющих поры [28, 29]. В результате продукты синтеза накапливаются внутри зерен катализатора, что увеличивает время контакта этих соединений с катализатором и способствует протеканию вторичных превращений.

Каталитические центры кобальтовых катализаторов

Как было отмечено выше, наиболее перспективными катализаторами синтеза углеводородов из CO и H₂ являются кобальтовые системы, селективные в отношении образования линейных алканов. Определенные представления о связи между каталитической активностью и селективностью, с одной стороны, и структурой актив-

ных участков поверхности кобальтовых катализаторов, с другой, дают работы по изучению активных центров Со- и Ni-катализаторов синтеза углеводородов из СО и Н₂, выполненные в США и России [30—37].

Так, на основании физико-химических исследований с использованием методов термопрограммированной десорбции и термопрограммированной поверхностной реакции [31] было высказано предположение, что на поверхности Со-катализаторов имеются два типа активных центров, на которых монооксид углерода превращается в метан. Схема этих центров представлена на рис. 4.

На центрах типа А, представляющих собой кристаллиты металлического Со, происходит диссоциативная адсорбция СО с генерацией активного поверхностного углерода, гидрирование которого приводит к образованию СН₄.

Центры типа Б двухкомпонентные: они содержат металлический кобальт и некоторый оксид (роль последнего может играть носитель). Оксид углерода адсорбируется в молекулярной форме на металлической части центра Б, затем перемещается на носитель, где образует с водородом формильный комплекс СН_хО (водород переходит на носитель также после адсорбции на металлическом кобальте).

Полученный таким образом интермедиат снова мигрирует на поверхность металла, где разлагается с образованием радикала СН_х, превращающегося в метан под действием водорода.

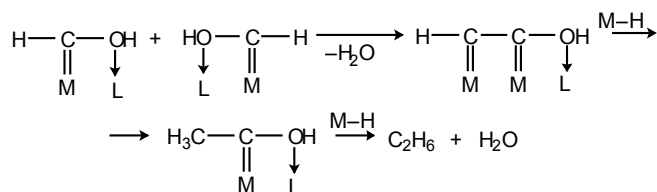
Однако, по нашему мнению, центры Б на поверхности кобальтовых катализаторов в реальных условиях синтеза углеводородов из СО и Н₂ ответственны не за метанообразование, а являются центрами роста углеводородной цепи. Это предположение впервые было высказано А.Л. Лапидусом с сотруд. [38, 39].

Обычно оксидная часть центра Б представляет собой льюисовский кислотный центр. Он воздействует на расположенный рядом атом кобальта таким образом, что часть электронной плотности металла смещается к носителю [39], в результате образуется Со^{δ+}. На центре Б монооксид углерода адсорбируется в молекулярной форме и, по-видимому, связывается одновременно с обеими составляющими центра.

Возможно также, что СО адсорбируется на границе

раздела фаз таким образом, что его атом кислорода оказывается связанным с оксидной частью активного центра [40, 41]. В этом случае на льюисовском кислотном центре связь С—О в молекуле монооксида углерода ослабляется, что приводит к увеличению скорости его гидрирования [40].

Предположения об участии бинарных активных центров в синтезе углеводородов из СО и Н₂ были высказаны также в работах, посвященных изучению процесса на никелевых катализаторах [42, 43]. Как показали проведенные исследования, при одинаковой дисперсности металла селективность гидрирования СО зависит от кислотных свойств носителя. Эта зависимость обусловлена тем, что рост углеводородной цепи происходит путем взаимодействия поверхностных комплексов СНОН, связанных через кислород с льюисовскими кислотными центрами (L), расположенными на границе раздела фаз металл—носитель:



Следует отметить, что роль металлического кобальта в активном центре Б связана не только с адсорбцией СО (который активно адсорбируется и на оксиде кобальта), но также с активацией водорода и его транспортом к центру полимеризации. В случае, если водород может быть доставлен к полимеризационному центру без участия металла (например, при диссоциативной адсорбции С₂Н₂-радикала на оксиде [44]), процесс полимеризации радикалов СН_х может протекать и непосредственно на оксиде.

Помимо указанных двух типов металлосодержащих активных центров на поверхности кобальтовых катализаторов существуют также расположенные на оксидной поверхности льюисовские и брэнстедовские кислотные центры различной силы, которые могут принимать участие во вторичных превращениях образовавшихся из СО и Н₂ интермедиатов. Кроме того, вследствие неоднородности поверхности катализатора сами центры А и Б могут существовать в нескольких энергетически различных формах.

Многолетние исследования по адсорбции СО, проведенные в Институте органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН [34—37], позволили установить корреляцию между вероятностью образования жидких углеводородов и наличием центров слабой адсорбции СО. Присутствие таких центров на поверхности кобальтовых катализаторов является необходимым условием синтеза жидких углеводородов из смеси СО и Н₂. Установлено [37, 45], что слабосвязанные формы монооксида углерода в спектре термопрограммированной десорбции (пики с T_{макс} ниже 250 °С) характеризуют ассоциативную адсорбцию СО как на металлическом кобальте, так и на оксидной части катализатора. Следует отметить, что входящие в

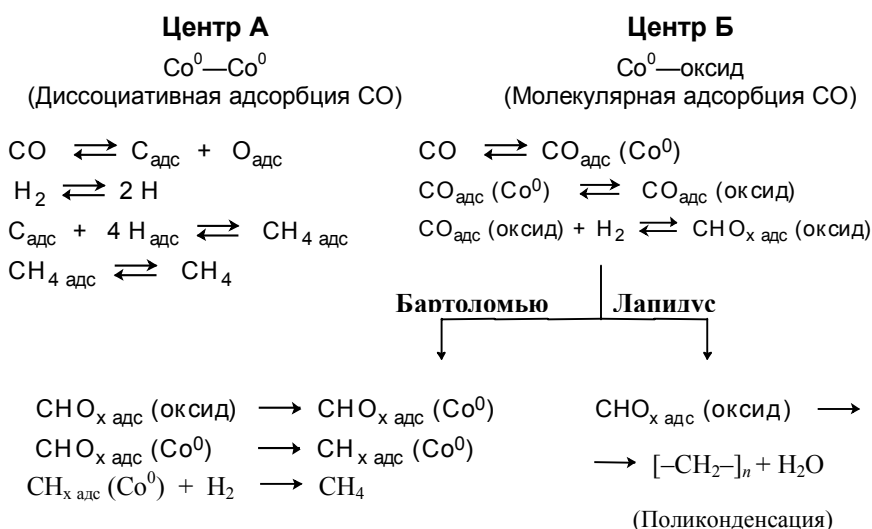


Рис. 4. Центры синтеза углеводородов из СО и Н₂ на кобальтовых катализаторах

состав каталитической системы оксиды (носитель или смешанные оксиды, образующиеся в процессе предварительной обработки катализаторов) обычно обладают льютиской кислотностью и способны катализировать реакцию полимеризации (например, полимеризацию радикалов C_nH_x , образующихся из молекул ацетилена при его диссоциации [44, 46, 47]).

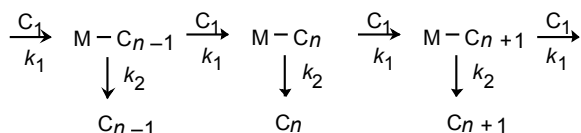
Катализаторы, не содержащие кислотных центров, не способны катализировать образование жидких углеводородов из CO и H_2 , поскольку не имеют на своей поверхности центров полимеризации. Так, образцы Co/C проявляют высокую активность в метанировании CO , однако более тяжелые продукты на них практически не образуются [48]. Таким образом, оксидная фаза катализаторов синтеза Фишера—Тропша играет определяющую роль в образовании жидких продуктов.

Оксидная фаза Co -катализаторов обычно формируется в ходе их предварительной термообработки (прокаливание и/или восстановление) в результате взаимодействия носителя (Al_2O_3 , SiO_2 , $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ и др.), оксида кобальта и промотора. Поэтому в практике создания катализаторов этого процесса необходимо особое внимание уделять подбору носителя. Путем введения модифицирующих оксидных добавок можно усилить полимеризационные или изомеризирующие свойства катализатора, а, следовательно, повысить селективность реакции в отношении образования жидких углеводородов либо отдельных групп этих продуктов.

Молекулярно-массовое распределение продуктов

Классическое распределение Шульца—Флори.

Молекулярно-массовое распределение продуктов синтеза Фишера—Тропша в стационарных условиях должно подчиняться формальной кинетике полимеризации, которая в данном случае может быть описана следующей моделью:



Эта модель основана на двух допущениях [47]: в результате каждого акта включения мономера C_1 происходит рост цепи на одно звено или ее обрыв; константы скорости роста и обрыва цепи (k_1 и k_2 , соответственно) не зависят от длины цепи. В рамках такой модели молекулярно-массовое распределение продуктов однозначно определяется соотношением констант скорости роста и обрыва цепи, т.е. величиной $\alpha = k_1/(k_1 + k_2)$ [49].

Для такой модели молекулярно-массовое распределение продуктов радикальной полимеризации описывается формулой Шульца:

$$W_n = n\alpha^{n-1}\ln^2\alpha$$

а для продуктов поликонденсации бифункциональных молекул — формулой Флори:

$$W_n = n\alpha^{n-1}(1-\alpha)^2$$

Впоследствии Фридель и Андерсон показали применимость обоих уравнений к распределению продуктов синтеза Фишера—Тропша.

Величину α — фактор роста углеводородной цепи — можно рассчитать из угла наклона прямой, полученной в координатах $\lg(W_n/n) - n$.

Распределение Шульца—Флори налагает ограничение на селективность процесса. Так, из всех углеводородов только метан может быть получен со 100%-ной селективностью (предельный случай, $k_1 = 0$). Выход бензиновой ($\text{C}_5 - \text{C}_{11}$) и дизельной ($\text{C}_{12} - \text{C}_{18}$) фракций не может превышать 48 и 30% (масс.), соответственно.

Иногда на поверхности катализатора присутствует несколько разных центров полимеризации, каждый из которых характеризуется своей величиной α . В этом случае зависимость $\lg(W_n/n)$ от n имеет излом. Для описания такого распределения продуктов предложено несколько уравнений, самое простое из которых для двух центров с α_1 и α_2 основано на уравнении Флори и имеет вид [50]:

$$m = x(1-\alpha_1)\alpha_1^{n-1} + (1-x)(1-\alpha_2)\alpha_2^{n-1}$$

На распределение продуктов синтеза углеводородов из CO и H_2 (т.е. на величину фактора α) оказывают влияние условия проведения процесса (температура, давление, объемная скорость синтез-газа, соотношение H_2/CO , продолжительность синтеза) и катализатор (природа активного компонента, степень и длительность его восстановления водородом) [51—56].

Следует отметить, что каждый гомологический ряд продуктов, образующихся на катализаторе, характеризуется своим значением фактора роста цепи α . Например, при одинаковых условиях на катализаторе 3%Ru-5%Mo-1,25%Na₂O/Al₂O₃ образуются линейные алканы и спирты, для которых величина α равна 0,62 и 0,37, соответственно [57].

Отклонение от распределения Шульца—Флори.

Для синтеза на большинстве катализаторов реальное распределение жидких продуктов (углеводородов C_{5+}) соответствует классическому распределению Шульца—Флори, т.е. зависимость $\lg(W_n/n) - n$ для $n \geq 5$ представляет собой прямую линию, без изломов, угол наклона которой характеризует величину α . В составе газообразных продуктов обычно наблюдаются отклонения от распределения Шульца—Флори. Как правило, выход метана превышает расчетную величину, что обусловлено протеканием побочной реакции гидрирования CO до CH_4 на особых активных центрах поверхности, диффузными ограничениями, а также местными перегревами. Количество продуктов $\text{C}_2 - \text{C}_4$ обычно несколько меньше расчетного (зависимость $\lg(W_n/n) - n$ имеет минимум при $n = 2 - 4$). Причиной тому может быть участие олефинов $\text{C}_2 - \text{C}_4$ во вторичных реакциях, например, в росте углеводородной цепи [58].

Иногда в распределении продуктов синтеза Фишера—Тропша наблюдаются отклонения зависимости $\lg(W_n/n) - n$ от прямолинейности в области $n \geq 5$. Так, выпуклая кривая молекулярно-массового распределения может быть получена при проведении синтеза в нестационарных условиях [59], в случае больших потерь при отборе продуктов для анализа (низкомолекулярных углеводородов — из-за их неполной конденсации, высокомолекулярных углеводородов — вследствие их неполной десорбции с поверхности катализатора) [60, 61], при наличии градиента концентраций в реакторах со стационарным слоем катализатора [62].

Факторами, вызывающими вогнутую зависимость $\lg(W_n/n) - n$, могут быть увеличение вероятности роста

углеводородной цепи с повышением числа атомов углерода в молекуле, наличие на поверхности двух или более типов активных центров [50, 63, 64], проведение синтеза в нестационарных условиях [59], температурный градиент в реакторе [60].

В ряде случаев зависимость $\lg(W_n/n) \sim n$ имеет резкий максимум и напоминает по форме гауссовскую кривую [65]. Такое распределение удовлетворительно соответствует уравнению Пуассона [66]:

$$m_n = \frac{e^{-P} P^{n-1}}{(n-1)! (P+1)}$$

где m_n — массовая доля продукта с n атомами углерода; n — среднее число атомов углерода в продуктах; P — среднее число стадий роста углеводородной цепи ($P = n - 1$).

Вероятными причинами распределения Пуассона являются высокая дисперсность частиц катализатора [67], внутридиффузный контроль за ростом углеводородной цепи («эффект клетки», характерный для цеолитов) [68], нестационарность процесса.

Аномальное распределение продуктов синтеза углеводородов из CO и H₂ наблюдается при проведении процесса на металлцеолитных катализаторах. В этом случае на состав продуктов влияют формоселективные эффекты (соответствие размера молекулы углеводорода диаметру полости цеолита), размер активных центров, диффузия в микропорах носителя, вторичные реакции крекинга. В частности, формоселективные эффекты в металлцеолитных катализаторах являются причиной «отсечения» фракций C₆₊ или C₉₊ [69—72]. На этих контактах рост цепи прекращается, когда размер интермедиата C_n превышает диаметр полости цеолита. Так, на катализаторе Ru/NaY, приготовленном методом ионного обмена и содержащем весь металл в полостях цеолита, достигнута 99%-ная селективность образования углеводородов C₁—C₁₀ [69]. Анализ состава продуктов указал на отсутствие вторичных реакций гидрогенолиза.

Вторичными реакциями крекинга (и/или гидрокрекинга) на кислотных центрах цеолитов можно объяснить отсутствие продуктов C₁₀₊ [73, 74].

Особенности распределения продуктов синтеза на Со-катализаторах. Как было показано выше, кобальтовые катализаторы синтеза углеводородов из CO и H₂ широко используются для получения линейных алканов от C₁ до C₆₀ и выше.

Анализ продуктов до C₁₆ позволил выявить некоторые особенности их распределения [75]. Прежде всего, это высокая селективность образования метана (она в 1,2—2 раза превышает расчетную величину).

В продуктах обнаруживается небольшое количество CO₂ (селективность образования ниже 5%), что является результатом протекания побочной реакции водяного газа. Селективность образования углеводородов C₂—C₄ заметно ниже расчетной ($S_{C_2} \approx 30$ —50%,

$S_{C_3} \approx 70$ —80%, $S_{C_4} \approx 90$ —97%). С понижением температуры, при которой ведется синтез, и с увеличением соотношения H₂/CO в исходном синтез-газе селективность образования углеводородов C₂—C₄ приближается к расчетной. Селективность образования углеводородов C₅₊ немного ниже расчетной. При этом в области C₅—C₁₆ зависимость $\lg(W_n/n) \sim n$ прямолинейна, но несколько сдвинута вправо от теоретической прямой Шульца—

Флори. В области C₁₆₊ наблюдается отклонение зависимости $\lg(W_n/n) \sim n$ от прямолинейности, связанное с тем, что часть тяжелых продуктов синтеза не удаляется с катализатора, а остается внутри его пор.

Для описания состава продуктов синтеза на кобальтовых катализаторах в фиксированном слое предложена «теломеризационная модель», основанная на трех следующих допущениях [75].

1. Первичные продукты синтеза образуются в количествах, предписываемых законом полимеризации с определенным единственным фактором роста цепи. Исключение составляет метан, селективность образования которого не соответствует закону.

2. Отклонение от распределения Шульца—Флори обусловлено вторичными превращениями первичных продуктов, например, иницированием цепи первично образующимися олефинами. Процесс роста цепи, иницируемый первичными продуктами синтеза, может быть рассмотрен как теломеризация (отсюда название «теломеризационная модель»). Протекающие помимо теломеризации другие вторичные реакции (гидрирование и изомеризация олефинов, разветвление и гидрогенолиз C—C-связи) не оказывают влияния на молекулярно-массовое распределение продуктов. Поэтому в теломеризационной модели учитывается влияние только этилена, пропилена и бутилена — мономеров, способных к теломеризации. При этом предполагается, что количественное соотношение продуктов, полученных в результате теломеризации, и начальных продуктов C₂—C₄ постоянно.

3. Продуктами синтеза являются только углеводороды, выход кислородсодержащих продуктов ничтожно мал.

На основании этой модели распределение продуктов C₅₊ при условии $n > 4$ может быть описано следующим уравнением:

$$C_n = (1 + F)(\ln^2 \alpha) n \alpha^n$$

$$\text{где } F = \frac{\sum_{n=1}^4 (n \alpha^n \ln^2 \alpha - C_n)}{1 - \sum_{n=1}^4 n \alpha^n \ln^2 \alpha}$$

Фактор F количественно отражает параллельный сдвиг вправо экспериментально наблюдаемого молекулярно-массового распределения продуктов. Числитель в выражении F эквивалентен отклонению реальной селективности образования углеводородов с числом атомов менее 5, а знаменатель эквивалентен общей селективности относительно углеводородов с числом атомов более 4. Таким образом, степень иницирования цепи низшими первичными олефинами и фактор роста определяются величиной F . Поскольку в выбранных условиях иницирование цепи не зависит от числа углеродных атомов в молекуле олефина-инициатора, то для $1 < n < 5$ имеем

$$C_n = A_n (1 - F_1)(\ln^2 \alpha) n \alpha^n$$

$$\text{где } F_1 = \frac{C_1 - \alpha(\ln^2 \alpha)}{1 - \alpha(\ln^2 \alpha)}, A_2 = 0,29, A_3 = 0,74, A_4 = 0,94$$

Фактор F_1 количественно отражает сдвиг влево экспериментально наблюдаемого молекулярно-массового

распределения продуктов C_2 — C_4 . При этом числитель F_1 эквивалентен отклонению реальной селективности S_1 от теоретического значения, знаменатель эквивалентен сумме теоретических значений селективностей углеводородов C_{2+} . Коэффициенты A_2 , A_3 и A_4 получены как частное от деления селективностей C_2 , C_3 и C_4 на соответствующие теоретические селективности.

Еще раз отметим, что только наиболее реакционно-способные члены олефинового ряда инициируют рост цепи. Как было показано в [75], вероятность инициирования составляет 0,71, 0,24 и 0,06 для этилена, пропилена и бутилена, соответственно. Однако согласно [76] даже гексадецен может инициировать рост цепи, хотя он преимущественно принимает участие в реакциях гидрирования и разложения.

Предложенная модель хорошо описывает молекулярно-массовое распределение углеводородных продуктов, получаемых на различных кобальтовых катализаторах и характеризующихся разными величинами α . Но эта модель не применима для описания продуктов, синтезируемых на железных катализаторах, поскольку степень включения легких олефинов в растущую цепь в этом случае не превышает 10% (на кобальтовых контактах она может достигать 70% [77]).

Реальный состав продуктов синтеза на Со-катализаторах. Целевыми продуктами классического синтеза Фишера—Тропша на кобальтовых катализаторах являются линейные алканы с высокой молекулярной массой, состав которых соответствует молекулярно-массовому распределению Шульца—Флори. Вместе с тем, в реальных углеводородных смесях всегда содержатся и другие углеводороды: олефины, изопарафины и ароматические соединения. (В определенных условиях эти продукты могут быть синтезированы из CO и H_2 с высокой селективностью.)

Можно отметить несколько характерных особенностей состава углеводородных смесей, получаемых из CO и H_2 на кобальтовых катализаторах [11]. Основные продукты синтеза (парафины) имеют линейное строение. Образующиеся в качестве побочных продуктов олефины имеют преимущественно концевую двойную связь (α -олефины). Образующиеся в качестве побочных продуктов изопарафины представляют собой в основном монометилразветвленные алканы, причем по мере увеличения длины цепи степень разветвления снижается. Ароматические соединения образуются лишь при высоких температурах, не типичных для синтеза линейных продуктов [78].

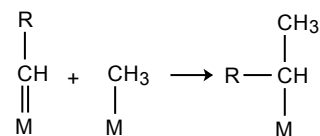
Если образование α -олефинов в синтезе углеводородов из CO и H_2 легко объяснимо в рамках рассмотренных выше механизмов (обрыв цепи с элиминированием водорода), то получение изопарафинов и ароматических углеводородов требует дополнительных объяснений.

Образование изопарафинов

Изопарафины могут появляться в продуктах синтеза углеводородов из CO и H_2 на стадии роста углеводородной цепи (как результат взаимодействия растущей цепи с некоторыми поверхностными фрагментами с образованием α -метилзамещенных алканов) и в результате вторичных превращений олефинов, полученных из CO и H_2 (изомеризация на кислотных центрах катализатора).

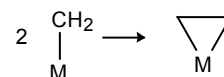
Образование изопарафинов на стадии роста цепи. Для объяснения преимущественного образования монометилзамещенных алканов Шульц с соавт. выдвинул две гипотезы [79]. Первая из них предполагает включение в растущую цепь пропилена. Однако имеющиеся экспериментальные данные опровергают такое предположение [80].

Согласно второй гипотезе метильный заместитель в цепи появляется в результате реакции [79]:



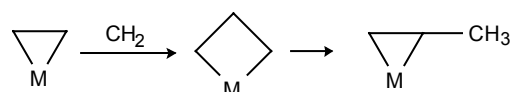
Следует отметить, что обе эти гипотезы не объясняют наблюдаемое в реальных продуктах синтеза уменьшение разветвления с увеличением длины цепи.

Позднее схема роста цепи, объясняющая преимущественное образование монометильных изомеров в синтезе углеводородов из CO и H_2 , была предложена Драйем [81]. Она основана на предположении образования в ходе роста цепи металлоциклопропановых интермедиатов:

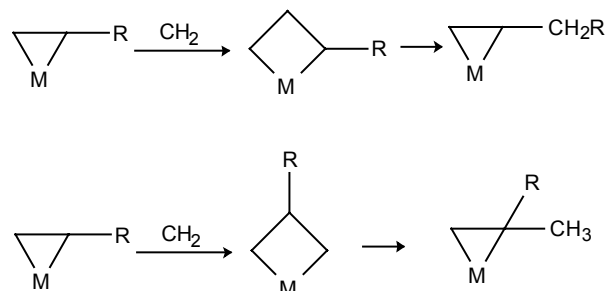


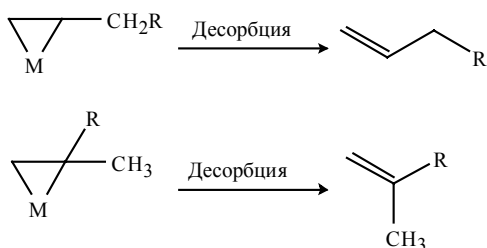
Существование таких структур не является чисто умозрительным. Они были обнаружены на поверхности катализатора Ni/SiO₂ после адсорбации на нем этилена [82], а также в комплексных соединениях $(C_2H_4)M(CO)_4$, где $M = Os, Fe$ [83]. Подобные поверхностные соединения привлекались для описания механизма полимеризации этилена и α -олефинов [84].

Согласно схеме Драя, рост цепи происходит путем встраивания метиленовых фрагментов по связям металлоциклопропанового фрагмента $M(C_2H_4)$ с образованием нестабильного четырехчленного поверхностного комплекса и последующей перегруппировкой его в трехчленный цикл:



Образование 2-метилзамещенных соединений, присутствующих в продуктах в меньшем количестве, происходит по схеме:





Стерические затруднения, возникающие при встраивании CH_2 -фрагментов, объясняют преобладание линейных продуктов в синтезе углеводородов из CO и H_2 .

Эта схема позволяет также объяснить наблюдаемое в реальных продуктах синтеза Фишера—Тропша уменьшение содержания углеводородов C_2 по сравнению с распределением Шульца—Флори [80, 85]. Как можно видеть, поверхностный комплекс $\text{M}(\text{C}_2\text{H}_4)$ имеет две эквивалентные связи, по которым может внедряться радикал CH_2 , что вдвое увеличивает вероятность роста цепи (т.е. снижение концентрации CH_2 -радикалов вследствие их участия в росте цепи). Комплексы C_3 и с большим числом атомов углерода в отличие от интермедиатов C_2 из-за экранирующего влияния конца цепи не способны включаться в дальнейший полимеризационный процесс и десорбируются с поверхности катализатора.

Вторичные превращения олефинов. Появление значительных количеств изопарафинов в продуктах синтеза из $\text{CO} + \text{H}_2$ может быть объяснено повторной адсорбцией начально образующихся олефинов и их последующими превращениями [86, 87].

В процессе Фишера—Тропша растущая линейная углеводородная цепь химически связана с каталитической поверхностью. Как указано выше, эта связь обрывается посредством элиминирования β -водорода с получением α -олефина или в результате α -гидрирования с образованием линейного парафина. Полученный линейный алкан не реакционноспособен в условиях синтеза Фишера—Тропша [88] и не принимает участия во вторичных превращениях. В противоположность этому α -олефины в условиях данного синтеза могут гидрироваться или инициировать рост углеводородной цепи после повторной их адсорбции на катализаторе [89].

Повторная адсорбция олефинов, изменяя направление стадии отрыва водорода, приводит к образованию α -олефинов [90], существенно снижает суммарную скорость обрыва поверхностной цепи и тем самым увеличивает вероятность роста цепи и способствует повышению соотношения парафины/олефины [86, 91].

Соотношение вероятностей протекания реакций гидрирования и повторного включения олефинов в синтез определяется многими параметрами, в частности, давлением исходных реагентов CO и H_2O [86]. И если в определенных условиях практически все повторно адсорбированные олефины будут гидрироваться, то состав конечных продуктов будет соответствовать распределению Шульца—Флори [86].

Для возможности повторного включения в синтез олефин должен хемосорбироваться на некотором вакантном активном центре роста цепи. Однако в условиях синтеза Фишера—Тропша вакантные активные центры редки — поверхность катализатора практически полностью покрыта различными фрагментами [92]. В случае высвобождения какого-либо центра олефин должен конкурировать с CO и H_2 . Однако маловероятно, что молекула олефина, далеко отошедшая от сво-

бодного активного центра, достигнет его прежде, чем он будет занят снова. Из всех олефинов, присутствующих в реакционной системе, только те, которые находятся в непосредственной близости от центра, имеют шанс на повторную адсорбцию.

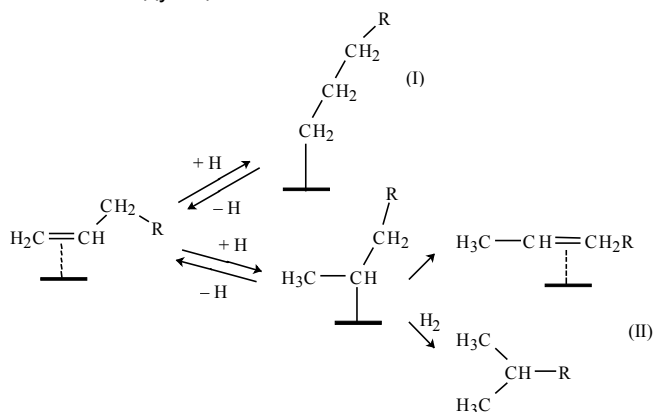
Таким образом, скорость реакции повторного включения олефина в растущую углеводородную цепь связана с концентрацией олефинов на границе раздела фаз в физически адсорбированном слое и со средней по реактору концентрацией (т.е. временем контакта).

Вероятность вторичных реакций α -олефинов заметно увеличивается с ростом числа углеродных атомов в молекуле [93, 94], при этом возрастают соотношение парафины/олефины [92, 95] и вероятность роста цепи [86, 92]. Этот факт может быть объяснен тем, что вероятность вторичных превращений олефина пропорциональна времени его контакта с катализатором, а время контакта сильно возрастает при увеличении длины цепи алкена вследствие большей растворимости длинноцепных углеводородов в тяжелых продуктах синтеза Фишера—Тропша, заполняющих поры [87, 94].

Кроме того, влияние длины цепи может быть обусловлено транспортными ограничениями (т.е. диффузией). В отсутствие транспортных ограничений компоненты газовой и жидкой фаз реакционной системы находятся в термодинамическом равновесии, следовательно, жидкая фаза не влияет ни на время пребывания продуктов в реакционной зоне, ни на вторичные превращения олефинов [51]. Внешнедиффузные ограничения на число углеродных атомов в молекуле приводят к тому, что концентрация и время пребывания олефина внутри заполненных жидкостью пор увеличиваются, а, следовательно, возрастает вероятность вторичных превращений.

Олефины, получаемые из CO и H_2 , после вторичной адсорбции на кислотных центрах катализатора могут подвергаться различным превращениям, это *цис-транс*-изомеризация, сдвиг двойной связи, скелетная изомеризация, циклизация, перенос водорода, полимеризация (указаны в порядке увеличения трудности превращений) [95, 96]. В настоящем обзоре мы остановимся лишь на второй и третьей реакциях как на возможных источниках получения изопарафинов.

Согласно [97] сдвиг двойной связи и образование «внутренних» олефинов на катализаторе осуществляются по следующей схеме:

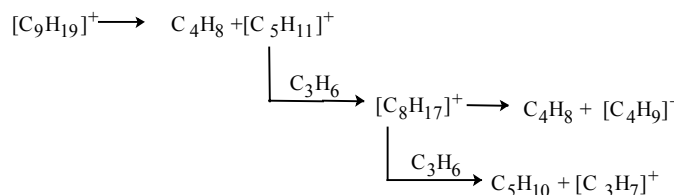


Как следует из этой схемы, сдвиг двойной связи приводит к получению как β -олефинов, так и разветвленных алканов. Этот механизм предполагает, что изомеризация протекает на тех же самых центрах, на которых осуществляется синтез углеводородов из CO и H_2 , и два атома водорода, связанные с третьим углеродным

атомом, имеют одинаковую возможность оторваться с образованием *цис-транс*-изомеров, соотношение между которыми близко к единице.

В условиях синтеза углеводородов из CO и H₂ первичный олефин может подвергаться олигомеризации. Образующиеся олигомеры в условиях синтеза способны распадаться с переносом водорода. Например, в случае пропилена реализуется следующий механизм [98]:

Пропилен, полученный из CO и H₂, адсорбируется и олигомеризуется на кислотных центрах катализатора. В результате крекинга олигомеров образуются поверхностные фрагменты C₄ и C₅, которые, в свою очередь,

$$C_3H_6 \longrightarrow [C_3H_7]^+ \longrightarrow [C_6H_{13}]^+ \longrightarrow [C_9H_{19}]^+$$


могут взаимодействовать с пропиленом, давая углеводороды C₇ и C₈, соответственно. Вероятность взаимодействия фрагментов C₅ с пропиленом выше, чем для частиц C₄, вследствие предпочтительной адсорбции тяжелых углеводородов на катализаторе и более быстрой десорбции легких продуктов [99, 100].

Установлено, что образование разветвленных олигомерных интермедиатов при конверсии алкенов на цеолитах сильно зависит от концентрации и силы кислотных центров. При высокой концентрации и большой силе этих центров получают более разветвленные алкеновые олигомерные интермедиаты. Поэтому разложение олигомеров, синтезированных на более сильных кислотных центрах, приводит к образованию больших количеств изоалканов.

Таким образом, на кислотных центрах катализаторов возможны два направления превращений линейных алкенов: 1) прямая скелетная изомеризация в изоалкены и их последующее гидрирование с переносом водорода; 2) разложение олигомеров, образованных на кислотных центрах. Первая реакция является, как известно, равновесно-лимитируемой [101]. Образование изобутана в количествах, превышающих равновесное значение [102], свидетельствует о преимущественном образовании изоалканов по второму направлению.

Меньшая вероятность изомеризации первичных алкенов связана со стабилизацией активности металлического катализатора под влиянием метана [98, 103, 104]. Эффект стабилизации объясняется следующим образом. Молекулярный водород адсорбируется диссоциативно на металле. Атом водорода перемещается посредством спилловера на носитель и мигрирует к льюисовскому кислотному центру, где отдает электрон, превращаясь в H⁺. Протон связывается с кислородом, расположенным вблизи центра Льюиса, в результате чего образуется брэнстедовский центр, также способный принимать участие в реакциях, катализируемых кислотой. Можно отметить, что параллельно происходит ослабление льюисовского центра, принявшего электрон, что и является причиной более слабой дезактивации катализатора в присутствии водорода. Возможно и другое объяснение: на каталитической поверхности карбокатионы могут быть нейтрализованы гидрид-ионами, гене-

рируемыми при гетеролитической диссоциации водорода на металле [105], появление H⁺ приводит к уменьшению времени жизни интермедиатов и препятствует их дальнейшему превращению.

В [106] была установлена близость составов продуктов, полученных при крекинге 1-октена на цеолите DAHY и в синтезе Фишера—Тропша на катализаторе Ru-Pt/DAHY. Однако продукты каталитического крекинга содержали больше разветвленных алканов во фракциях углеводородов C₄ и C₅ (особенно в начальный период процесса). Это обусловлено тем, что в условиях крекинга на неметаллическом катализаторе время жизни карбениевого иона больше, поскольку реакционная способность водорода в отсутствие металла ниже и, следовательно, существует более высокая вероятность изомеризации карбениевого иона до десорбции.

Установлено также, что распределение продуктов синтеза Фишера—Тропша, полученных на катализаторах Ru-Pt/цеолит, сдвигается в сторону более легких углеводородов в ряду NaY < HY < DAHY [106]. В этом же ряду у цеолитов возрастает количество ответственных за крекинг сильных кислотных центров, характеризующихся пиком с T_{макс} > 350 °C в спектре термопрограммированной десорбции NH₃. Следует отметить, что в составе продуктов, полученных на катализаторе Ru-Pt/DAHY, преобладают в основном моно- и диветвельные алканы. Это связано с тем, что сильные кислотные центры не пригодны для скелетной изомеризации [107].

Образование ароматических углеводородов

Образование ароматических углеводородов на Co-катализаторах в синтезе из CO и H₂ — явление нетипичное. Эти соединения появляются в продуктах при проведении синтеза на бифункциональных катализаторах при повышенной температуре, не менее 280 °C, что заметно превышает обычные температуры синтеза (180—200 и 220—250 °C при давлении 1—10 и 20—25 атм, соответственно).

Образование ароматических углеводородов может происходить на Co-цеолитных каталитических системах, в частности, на Co/HZSM-5. Эти бифункциональные катализаторы совмещают свойства окислительно-восстановительного (металл) и кислотного катализаторов [39, 108—110]. На металлических центрах таких катализаторов осуществляется синтез углеводородов из CO и H₂. Образовавшиеся олефины подвергаются ароматизации на кислотных центрах цеолита. При этом скорость образования ароматических углеводородов ограничена скоростью получения олефинов [108].

Выбор температуры 280 °C для проведения синтеза углеводородов из CO и H₂ обусловлен тем, что она обеспечивает активность цеолита в реакции ароматизации олефинов, а образование метана (которое резко усиливается с повышением температуры) не является чрезмерным.

Следует отметить, что поры цеолита ZSM-5 (размер 5,5 Å) способствуют селективному получению молекул с числом углеродных атомов меньше, чем C₁₀, т.е. углеводородов бензиновой фракции [108], поэтому основными ароматическими продуктами синтеза являются бензол, толуол, ксилолы и этилбензол.

Механизм ароматизации алканов и алкенов изучен довольно хорошо [см. например 111, 112]. Здесь только отметим, что в общем случае процесс образования ароматических углеводородов включает две стадии:

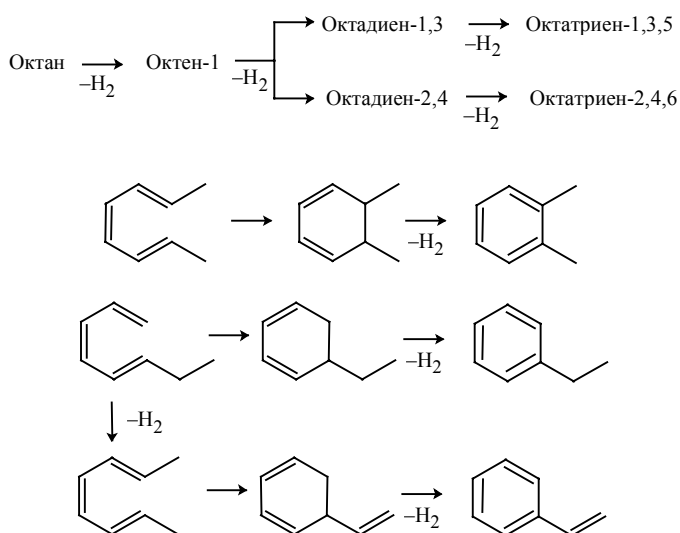


Рис. 5. Схема ароматизации октана и 1-октена

- 1) последовательное гидрирование с получением ненасыщенных промежуточных соединений (диенов, триенов),
- 2) циклизацию ненасыщенных соединений.

На рис. 5 приведена схема ароматизации алканов и алкенов на примере октана и октена.

Особенности поведения кобальтовых катализаторов

Катализаторы, используемые для практической реализации процесса Фишера—Тропша, представляют собой чрезвычайно сложные системы, включающие собой активный компонент (переходный металл VIII группы), один или несколько промоторов и носитель (индивидуальный или смешанный оксид). Эти компоненты могут взаимодействовать между собой в процессе приготовления катализатора, его предварительной обработки (высушивания и/или прокаливания) и восстановления, оказывая влияние на активность и селективность катализатора.

Кроме того, в ходе синтеза углеводородов из CO и H₂ катализатор заметно изменяет свои свойства под воздействием реакционной среды. Любой свежевостановленный катализатор, предназначенный для синтеза углеводородов из CO и H₂, в начальный момент процесса практически неактивен. Его активность нарастает по мере соприкосновения с реагентами и постепенно стабилизируется, достигая некоторой постоянной величины, характерной именно для этой системы, т.е. происходит «разработка» катализатора под воздействием реакционной среды. В процессе «разработки» не только увеличивается активность катализатора, но и изменяется его селективность. Отметим, что работы по изучению стадии «разработки» катализатора и формированию активности и селективности пока единичны.

Проведенные нами исследования показали [113], что в процессе «разработки» кобальтового катализатора происходит изменение состояния кобальта: под воздействием реакционной среды часть Co⁰ переходит в Co^{δ+}. Это приводит к изменению характера адсорбции CO, первоначально образуемые мультиплетные формы

заменяются на единичную линейную форму адсорбированного монооксида углерода.

При «разработке» кобальтового катализатора поверхность его постепенно заполняется адсорбированным CO и продуктами его превращения — CO₂, C и различными углеводородными фрагментами, которые могут десорбироваться в виде индивидуальных легких углеводородов при обработке катализатора водородом [114]. Нами установлено, что принудительная десорбция этих веществ с каталитической поверхности приводит к удлинению стадии «разработки» катализатора и заметному снижению его каталитической активности.

Явление «разработки» характерно не только для кобальтовых, но и для других каталитических систем, например, железных. В последнем случае изменение активности связано с формированием на поверхности катализатора карбидных форм железа — истинных катализаторов синтеза.

Естественно, что наличие такого явления как «разработка катализатора» затрудняет установление механизма протекания синтеза углеводородов из CO и H₂ даже на отдельно взятом катализаторе. Дополнительную сложность вносит также неоднородность используемых катализаторов (обычно нанесенных), каждый из которых содержит на поверхности целый ряд активных центров, способных осуществлять те или иные превращения.

Как было указано выше, на поверхности кобальтовых катализаторов существуют металлические центры гидрирования CO (метанообразования), металл-оксидные центры роста углеводородной цепи и кислотные центры, ответственные за превращения углеводородов. Соотношение этих центров на поверхности может изменяться в зависимости от генезиса каталитической системы, что неизменно скажется на составе продуктов синтеза.

Следует отметить, что поскольку указанные центры заметно различаются по своим свойствам, то на одном и том же катализаторе можно целенаправленно получать продукты, создавая более благоприятные условия для работы определенных центров. Например, при температуре 170—200 °C кобальтовые катализаторы могут селективно осуществлять синтез жидких углеводородов на бинарных кобальт-оксидных центрах. Имеющиеся на каталитической поверхности металлические центры гидрирования CO в этих условиях малоактивны, и селективность образования метана (продукта гидрирования CO) не превышает 10—20%. Повышение температуры синтеза выше 250 °C приводит к резкому изменению направления процесса, и основным продуктом становится метан, который может быть получен с селективностью до 100%.

Другой пример возможности управления составом продуктов под воздействием температуры дает синтез на кобальтовых катализаторах, имеющих в качестве носителя высококремнеземные цеолиты ZSM-5 в H-форме. Кислотные центры этих цеолитов при низкой температуре (~ 200 °C) способны осуществлять изомеризацию первично образующихся из CO и H₂ олефинов. В результате на таких кобальтоцеолитных системах могут быть синтезированы углеводородные смеси, сильно обогащенные изоалканами. При 250—300 °C на этих катализаторах могут быть селективно получены ароматические углеводороды, поскольку кислотные центры цеолита в этом температурном интервале способны вести процесс циклизации.

В общем случае учет основных закономерностей воздействия отдельных факторов (температуры, условий приготовления катализатора и его обработки) на состав каталитической поверхности при соотношении их влияния с особенностями механизма протекания синтеза углеводородов из CO и H₂ должно стать одним из основных принципов, которым следует руководствоваться при создании катализаторов с заданными свойствами, в частности контактов, селективных в отношении углеводородных продуктов (метан, линейные алканы, изопарафины, ароматические соединения).

ЛИТЕРАТУРА

1. Репер М. В кн.: Катализ в C₁-химии. Под ред. В.Кайма. Л.: Химия, 1987.
2. Сторч Г., Голамбик Н., Андерсон Р. Синтез углеводородов из оксида углерода и водорода. М.: Издательство, 1954, с. 516.
3. Frohning C.D. In: New Syntheses with Carbon Monoxide. Ed. J.Falbe. Springer-Verlag, 1980, p. 340.
4. Tillmetz K.D. Chem.Eng.Tech., 1976, v. 48, p. 1065.
5. Stull D.R., Westrum E., Sinke G.C. Thermodynamics of Organic Compounds. N.-Y.: J.Wiley and Sons, 1969, p. 235.
6. Сокольский Д.В. Катализ и методы изучения катализаторов. Алма-Ата: Наука, 1967, с. 160.
7. Шопов Д., Андреев Х. Химическая связь при адсорбции и катализе: Металлы. София: изд-во Болг. АН, 1975, с. 218.
8. Липидус А.Л., Пирожков С.Д., Капкин В.Д., Крылова А.Ю. Итоги науки и техники. Сер. Технология органических веществ. М.: ВИНТИ, 1987, т. 13, с. 158.
9. Крылов О.В., Матышак В.А. Успехи химии, 1995, т. 64, № 1, с. 66.
10. Попова Н.М., Бабенкова Л.В., Савенкова Г.А. Адсорбция и взаимодействие газов с металлами VIII группы. Алма-Ата: Наука, 1979, с. 180.
11. Dry M.E. Appl.Catal. A: General, 1996, v. 138, p. 319.
12. Ponac V., Knor Z., Cerny S. Catal.Revs. and Sci. Eng., 1968, v. 2, p. 249.
13. Blyholder G. J.Phys.Chem., 1975, v. 79, p. 756.
14. Iwasawa Y., Mason R., Textor M., Samorjai G.A. Chem. Phys. Lett., 1976, v. 44, № 3, p. 468.
15. Roberts M.W. Photoelectron Spectroscopy and Surface Chemistry. Academ. Press, 1980, p. 155.
16. Rabo J.A., Risch A.P., Postma M.L. J.Catal., 1978, v. 53, p. 295.
17. Katzer J.R., Sleight A.W., Gajardo P., Michel J.B. Faraday Discuss. Chem. Soc., 1981, v. 72, p. 121.
18. Сливинский Е.В., Кузьмин А.Е., Абрамова А.В. и др. Нефтехимия, 1998, т. 38, № 4, с. 234.
19. Unmuth E.E., Schwartz L.H., Butt J.B. J. Catal., 1980, v. 63, p. 404.
20. Andersen R.B. In: Catalysis. Ed. P.H. Emmett, v. 4. Reinhold, 1956, Chapters 1—3.
21. Maiden C.J. Stud. Surf. Sci. Catal., 1988, v. 36, p. 1.
22. Химические вещества из угля. Под ред. Ю. Фальбе. М.: Химия, 1980, с. 614.
23. Крюков Ю.Б., Башкиров А.Н., Либеров Л.Г. и др. Кинетика и катализ, 1961, т. 11, № 5, с. 780.
24. Dry M.E. Catal. Today, 1990, v. 6, № 3, p. 183.
25. Lahtinen O.J., Anraku T., Somorjai G.A. J. Catal., 1993, v. 142, p. 206.
26. Friederiksen C.R., Blekkan E.A., Shanke D., Holman A. Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 1993, v. 97, p. 308.
27. Iglesia E., Reyer S.C., Madon R.J. J. Catal., 1988, v. 129, p. 39.
28. Pichler H., Schulz H., Elstner M. Brennstoff-Chem., 1988, v. 48, p. 78.
29. Tau L.M., Dabbadh H.A., Davis B.H. Energy Fuels, 1990, v. 4, p. 94.
30. Reuel R.C., Bartolomew C.H. J. Catal., 1988, v.85, p. 63.
31. Lee W.H., Bartolomew C.H. Ibid., 1989, v. 120, p. 256.
32. Glugla P.G., Baily K.M., Falconer J.L. Ibid., 1989, v. 115, p. 24.
33. Липидус А.Л., Хоанг Чоанг Ием, Крылова А.Ю. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1984, т. 2, с. 286.
34. Крылова А.Ю., Салехуддин С.М., Газарян А.Г. и др. Нефтехимия, 1985, т. 25, № 4, с. 498.
35. Миначев Х.М., Липидус А.Л., Крылова А.Ю. Химия тверд. топлива, 1988, № 6, с. 5.
36. Крылова А.Ю., Липидус А.Л., Якерсон В.И. и др. Изв. АН. Сер. хим., 1992, № 1, с. 55.
37. Rauthousky J., Zukal A., Lapidus A., Krylova A. Appl. Catal., 1991, v. 79, № 2, p. 167.
38. Миначев Х.М., Липидус А.Л., Крылова А.Ю. Химия тверд. топлива, 1993, № 6, с. 7.
39. Липидус А.Л. Изв. АН СССР. Сер.хим., 1991, с. 2681.
40. Sachtler W.M.H., Ichikawa M.J. J. Phys. Chem., 1986, v. 90, p. 4752.
41. Sachtler W.M.H., Shriver D.F., Ollenberg W.B., Lang A.F. J. Catal., 1987, v. 106, p. 401.
42. Huang L.-J., Schwartz J.A. Appl. Catal., 1987, v. 32, p. 59.
43. Ghen S.L., Zhang H.L., Hu J., Contescu C. Ibid., 1991, v. 73, p. 289.
44. Липидус А.Л., Крылова А.Ю., Харсон М.С. и др. Изв. АН. Сер. хим., 1994, с. 396.
45. Крылова А.Ю., Липидус А.Л., Капур М.П. и др. Изв. АН. Сер. хим., 1993, № 4, с. 668.
46. Shin S. J. Catal., 1983, v. 79, p. 390.
47. Allenger V.M., McLean D.D., Ternan V. Ibid., 1991, v. 131, p. 305.
48. Крылова А.Ю., Малых О.А., Емельянова Г.И., Липидус А.Л. Кинетика и катализ, 1989, т. 30, № 6, с. 1495.
49. Henrici-Olive G., Olive S. Angew. Chem. Int. Ed., 1976, Bd.15, S. 136.
50. Huff G.A., Satterfield C.N. J. Catal., 1984, v. 85, № 2, p. 370.
51. Dictor R.A., Bell A.T. Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev., 1983, v. 22, № 4, p. 678.
52. Sarup B., Wojciechowski B.W. Can. J. Chem. Eng., 1984, v. 62, № 4, p. 249.
53. Arcuri K.B., Schwartz L.H., Piotrowski R.D., Butt J.B. J. Catal., 1984, v. 85, № 2, p. 349.
54. Satterfield C.N., Huff G.A., Strenger H.G. Ind. Eng. Chem. Fundum., 1985, v. 24, № 3, p. 450.
55. Dictor R.A., Bell A.T. Appl. Catal., 1986, v. 20, № 1—2, p. 145.
56. Huff G.A., Satterfield C.N. Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev., 1985, v. 24, № 4, p. 986.
57. Inoue M., Miyake T., Takegami Y., Inui T. Appl. Catal., 1984, v. 11, № 1, p. 103.
58. Jacobs P.A., van Wouwe D. J. Mol. Catal., 1982, v. 17, p. 145.
59. Dautzenberg F.M., Helle J.N., Santen R.A., Verbeek H. J. Catal., 1977, v. 50, № 1, p. 8.
60. Satterfield C.N., Huff G.A., Longwell J.P. Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev., 1982, v. 21, № 3, p. 465.
61. Fu L., Bartholomew C.H. J. Catal., 1985, v. 92, № 1, p. 376.
62. Madon J.R. Ibid., 1979, v. 57, № 1, p. 183.
63. Madon J.R., Taylor W.F. Ibid., 1981, v. 69, №1, p. 32.

64. Satterfield C.N., Strenger H.G. Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev., 1984, v. 23, № 4, p. 849.
65. Vanhove D., Makambo P., Blanchard M. J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1979, v.14, p. 605.
66. Henrici-Olive G., Olive S. J. Mol. Catal., 1984, v. 24, № 1, p. 7.
67. Nijs H.H., Jacobs P.A. J. Catal., 1980, v. 65, № 2, p. 328.
68. Mitsudo T., Boku H., Murachi S., Ishihara A., Watanabe Y. Chem. Lett., 1985, v. 10, p. 1463.
69. Nijs H.H., Jacobs P.A., Vendonck J.J., Uytterhoeven J.B. J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1979, p. 180.
70. Ungar R.K., Baird M. Ibid. 1986, p. 643.
71. McMahon K.S., Suib S.L., Johnson B.G., Bartolomew C.H. J. Catal., 1987, v. 106, p. 47.
72. Ballivet-Tkachenko D., Tkachenko I. J. Mol. Catal., 1981, v. 13, p. 1.
73. Tatsumi T., Shu Y.-G.I., Sugiura T., Tominaga H. Appl. Catal., 1986, v. 21, p. 119.
74. Shul Y.-G., Arai Y., Tatsumi T., Tominaga H. Bull. Chem. Soc. Japan., 1987, v. 60, p. 2335.
75. Puskas I., Hurbut R.S., Pauls R.E. J. Catal., 1993, v. 139, p. 591.
76. Schultz H., Rao B.R., Elstner M. Erdol und Kohle, 1970, Bd.23, S. 651.
77. Tau L.M., Dabbash H.A., Chaula B., Davis B.H. Catal. Lett., 1990, v. 7, p. 141.
78. Dry M.E. Ibid., 1990, v.7, p. 241.
79. Schulz H., Beck K., Erich E. Proc. of 9th Int. Conf. Catal., 1988, v. 2, p.829.
80. Anderson R.B. The Fischer-Tropsch Synthesis, N.-Y, 1984.
81. Dry M.E. Int. Conf. Catal. Catal.Process., Catal. Soc. of Sought Africa, 1993.
82. Lapinski M.P., Eckherdt J.D. J. Phys. Chem., 1990, v.94, p. 4599.
83. Anson C.E., Sheppard N., Powell D.B. J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1994, v.90, №10, p. 1449.
84. Tait P.J., Watkins N.D. In Comprehensive Polimer Science, v. 4, Pergamon Press, Chptr. 2, 1989.
85. Dry M.E. In: Catalysis Science and Technology. Eds. J.R. Anderson, M. Boudart. V. 1. Berlin: Springer, 1981, Chptr.4.
86. Iglesia E., Reyer S.C., Madon R.J. J. Catal., 1988, v. 129, p. 39.
87. Pichler H., Schulz H., Elstner M. Brennstoff-Chem., 1988, v. 48, p.78.
88. Kuipers E.W., Vinkenburg I.H., Oosterbeek H. J. Catal., 1995, v. 152, p. 137.
89. Hall W.K., Kokes R.J., Emmett P.H. J. Amer. Chem. Soc., 1960, p. 82.
90. Novak S., Madon R.J., Suhli H. J. Catal., 1982, v. 77, p. 141.
91. Madon R.J., Iglesia E. J. Catal., 1993, v.139, p. 576.
92. Mims C.A., Mc Candlish L.E. J. Phys. Chem., 1963, v. 91, p. 929.
93. Van Hove D. Proc. Int. Meet. Soc. Fr. Chim., Div. Chim. Phys., 1993, p. 147.
94. Tau L.M., Dabbadh H.A., Davis B.H. Energy Fuels, 1990, v. 4, p. 94.
95. Egiebor N.O., Ungar K.R., Wojciechowski B.W. Can. J. Chem. Eng., 1982, v. 62, p. 432.
96. Лapidус А.Л., Крылова А.Ю. Успехи химии, 1998, т. 67, № 11, с. 1032.
97. Egiebor N.O., Cooper W.C. Appl. Catal., 1985, v. 17, p. 47.
98. Engelen C.W.R., Wolthuizen J.P., van Hoff J.H.C. Ibid., 1985, v. 19, p. 153.
99. Finn R.A., Larson O.A., Beuther H. Ind. Eng. Chem., 1960, v. 52, p. 153.
100. Wen M.Y., Wender I., Thierney Y.W. Energ. Fuels, 1990, v. 4, p. 372.
101. Datka J. Stud. Surf. Sci. Catal., 1980, v. 5, p.121.
102. Oukaci R., Wu J.C.S., Goodwin J.G. J. Catal., 1987, v. 107, p. 471.
103. Hosoi T., Shimidzu T., Iton S. e.a. Prepr. Amer. Chem. Soc., Div. Pet. Chem., 1988, v. 33, p. 562.
104. Ebitani K., Konishi J., Hattori H. J. Catal., 1991, v. 130, p.257.
105. Song X., Sayari A. Appl. Catal. A: General, 1994, v. 110, p.121.
106. Shul Y.-G., Arai Y., Tatsumi T., Tominaga H. Bull. Chem. Soc. Japan, 1987, v.60, p. 2335.
107. Abbot Y., Wojciechowski B.W. Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev., 1985, v. 24, p. 501.
108. Rao V.U.S., Gormley R.J. Catal. Today, 1990, v. 6, p. 207.
109. Stensel J.M., Rao V.U.S., Diehl J.R. e.a. J. Catal, 1983, v. 84, p. 109.
110. Крылова А.Ю., Церцвадзе Т.М., Берман Е.Л., Лapidус А.Л. Химия тверд. топлива, 1988, т. 5, с. 75.
111. Паал Э., Чичери Ж. Каталитические реакции циклизации углеводородов. М.: Мир, 1988, с. 264.
112. Миначев Х.М., Дергачев А.А. Итоги науки и техники. Сер. Кинетика и катализ, 1990, т. 23, с. 3.
113. Зайцев А.В., Козлова Г.В., Боровков В.Ю. и др. Изв. АН СССР. Сер.хим., 1990, № 11, с. 2640.
114. Лapidус А.Л., Крылова А.Ю., Синеева Л.В., Хухрик А.В. Химия тверд. топлива, 1999, № 4, с. 58.