

УДК 66.095.92

НАНОРАЗМЕРНЫЕ МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩИЕ ДИСПЕРСИИ КАК КАТАЛИЗАТОРЫ СИНТЕЗА ФИШЕРА–ТРОПША В ТРЕХФАЗНЫХ СЛАРРИ-РЕАКТОРАХ

© 2017 г. М. В. Куликова*, С. Н. Хаджиев

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия

**E-mail: m_krylova@ips.ac.ru*

Поступила в редакцию 10.11.2017 г.

В работе описаны кобальт- и железосодержащие дисперсии, которые могут быть использованы в качестве активных катализаторов синтеза Фишера–Тропша (ФТ), проводимого в сларри-реакторах и новой модификации этого процесса, предполагающей использование подходов наногетерогенного катализа. Описаны методики синтеза каталитических дисперсий и особенности протекания синтеза ФТ в их присутствии.

Ключевые слова: металлсодержащие дисперсии, синтез Фишера–Тропша, сларри-реактор.

DOI: 10.7868/S0028242117060272

В настоящее время в качестве источников энергии и химического сырья используют нефть и природный газ, которые удовлетворяют около 70% энергосырьевых потребностей. Кроме того, нефть и, отчасти газ, являются основным сырьем для получения моторных топлив и огромного числа химических соединений.

Однако запасы нефти сильно ограничены, добыча становится все более трудоемкой, а цены на нефть колеблются на мировом рынке в широком интервале. Между тем запасы природного газа, угля и других горючих ископаемых более значительны. На этом основании, перспективным и актуальным является создание новых альтернативных методов получения топлива и ценных химических соединений на базе альтернативного углеродсодержащего сырья (газ, уголь, биомасса и т.д.).

Поскольку из любого углеродсодержащего сырья можно достаточно просто получить смесь оксида углерода и водорода (синтез-газ), а из нее синтезировать углеводороды или другие органические соединения, то широкое использование синтезов на основе оксидов углерода и других одноуглеродных молекул считается одним из наиболее реальных путей замены нефтегазового сырья в энергетике и химии [1].

Синтез Фишера–Тропша (синтез углеводородов из оксида углерода и водорода) – вторая стадия большинства процессов переработки альтернативного сырья (угля, природного или попутного газа, торфа и т.д.) в компоненты моторных топлив [2].

Традиционные катализаторы синтеза ФТ представляют собой массивный металл VIII груп-

пы (в основном железо) или металл, распределенный по поверхности высокопористого носителя (железо или кобальт) [3]. Их каталитическая активность, стабильность и селективность во многом определяется формой и размером частиц использованного активного компонента [4].

В настоящее время весьма перспективными являются технологии осуществления синтеза ФТ в трехфазных сларри–реакторах с применением наноразмерных оксидов железа и кобальта (прекурсоры катализатора, нуждающиеся в активации) либо наночастиц самих этих металлов.

Стремительное развитие наногетерогенного катализа способствовало разработке нового класса контактов – каталитических дисперсий, которые могут позволить вывести этот процесс с практически вековой историей на новый виток технологического развития – катализ в дисперсных средах.

В соответствии с системой СИ термином наночастицы обозначают частицы размером от 1 до 100 нм [5]. В последнее время в химических синтезах это понятие все чаще распространяют до микронной области, то есть на размер до 1000 нм [6]. Кроме того, эти частицы также называют ультрадисперсными, сверхтонкими, субмикронными. Такие частицы способны проявлять уникальные оптические, магнитные и химические свойства.

Синтез и каталитические свойства Со-содержащих каталитических дисперсий

Наночастицы металлического кобальта могут быть получены впрыскиванием толуольного рас-

творя карбонила кобальта $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ в расплавлен- ный триоктилфосфиноксид при 150°C [7] или раствора в *o*-дихлорбензоле в кипящий *o*-дихлор- бензол, содержащий олеиновую кислоту и триок- тилфосфиноксид ($182\text{--}190^\circ\text{C}$) [8, 9].

Наночастицы металлического кобальта были получены также разложением карбонила кобаль- та при 150°C в среде ионных жидкостей (1-алкил- 3-метилимидазолов) [10]. При этом формирова- лись наночастицы сферической (~ 10 нм) и куби- ческой (80–100 нм) формы, соотношение между которыми определялось длительностью проведе- ния разложения карбонила кобальта: при увели- чении времени реакции более крупные кубиче- ские частицы превращались в более мелкие ча- стицы сферической формы.

При синтезе наночастиц в органических рас- творителях наблюдается большое разнообразие форм, составов и размеров магнитных наноча- стиц при сохранении монодисперсности. Такая картина реализуется, во многом благодаря особой роли в процессе поверхностно-активных веществ. Наиболее эффективными сурфактантами являются пары олеиновая кислота/олеиламин, олеиновая кислота/триоктилфосфин оксид, триоктилфос- фин/олеиламин и т.д. [11]. Например, при 260°C в атмосфере азота из раствора ацетата кобаль- та(II) в триоктиламине с добавлением олеилами- на, поливинилпирролидона и олеиновой кисло- ты образуются наночастицы металлического ко- бальта кубической формы и размером 25 нм. В присутствии 1,2-гексадекандиола получают наночастицы металлического кобальта в форме треугольных призм со стороной 50 нм, а в присут- ствии триоктилфосфина – сферические наноча- стицы диаметром около 10 нм [12]. Добавление триоктилфосфина к олеиламину позволяет полу- чать почти сферические наночастицы металличе- ского кобальта размером 10 нм, размер которых можно уменьшить до 5 нм, добавив олеиновую кислоту [13].

Описан довольно простой метод синтеза би- металлических FeCo-наночастиц [14]. Он осно- ван на восстановительном разложении $\text{Fe}(\text{acac})_3$ и $\text{Co}(\text{acac})_2$ в смеси поверхностно-активных ве- ществ и 1,2-гексадекандиола (ГДД) в токе 93% $\text{Ar} + 7\% \text{H}_2$ при 300°C . При этом было установлено, что наночастицы FeCo также можно синтезиро- вать в атмосфере чистого аргона. Размер таких наночастиц можно контролировать путем варьиро- вания природы лигандов. Например, FeCo-на- ночастицы со средним размером 10 нм могут быть получены при использовании в качестве ПАВ смеси олеиновой кислоты и триоктилфосфина.

Литература о проведении синтеза ФТ в трех- фазной системе в сларри-реакторе в присутствии наноразмерных кобальтовых катализаторов до- вольно немногочисленна. В частности, синтез

ФТ в присутствии кобальтовых катализаторов с размером частиц 7–9 нм был изучен в трехфазном сларри-микрореакторе при условиях: 210°C , 20 атм [15]. Катализаторы были получены разло- жением карбонила кобальта в ионных жидкостях Конверсия CO на них достигала 30%, а значение TOF составляло 0.5 ч. Основные продукты реак- ции – углеводороды $\text{C}_7\text{--}\text{C}_{30}$, состоящие на 79% из парафинов. Следует отметить, что выдержка ка- тализатора на воздухе приводила к полной дезак- тивации катализатора.

Синтез ФТ в сларри-реакторе также проводи- ли в присутствии ультрадисперсных кобальтовых катализаторов, приготовленных методом хими- ческого восстановления в жидкой фазе [16]. В процессе приготовления осуществляли восста- новление CoCl_2 в водо-метанольном растворе по- средством KBH_4 . При 270°C и 30 атм в условиях сильного разбавления катализатора (массовое от- ношение катализатор : жидкая фаза = 1 : 400) эти системы показали в 2–5 раз большую производи- тельность (гУВ/гКт ч), чем традиционный ката- лизатор Co–MgO-кизельгур. При этом конвер- сия CO на непрототированных катализаторах до- стигала всего 26%. Введение таких промоторов как Mn, Ti и Cr в состав катализатора позволило снизить размер частиц катализатора до 18–19 нм. Конверсия CO на катализаторах возросла до 40– 50%. Величина ШФ-альфа, характеризующая мо- лекулярно-массовое распределение продуктов синтеза, составляла 0.82–0.84.

Установлено [16], что размер ультрадисперс- ных кобальтовых катализаторов, приготовленных химическим восстановлением в жидкой фазе, ока- зывает существенное влияние на производитель- ность катализатора в сларри-реакторе. При умень- шении размера частиц с 60 до 20 нм (т.е. в 3 раза) производительность самого катализатора, выра- женная в г/гКт ч, возрастала в 4 раза. При этом производительность единичного объема реакто- ра, выраженная в г/м³ ч, практически не изменя- лась. С увеличением размера наночастиц кобаль- товых катализаторов снижалась селективность в отношении образования целевых продуктов син- теза – жидких углеводородов. Заметно возрастала селективность в отношении образования газооб- разных углеводородов, в частности, метана.

Наноразмерные кобальтовые катализаторы син- теза ФТ также могут быть получены методом, ком- бинирующим золь-гель методику синтеза и способ сушки в суперкритических жидкостях [17]. В отли- чие от обычной техники высушивание растворов в суперкритических условиях препятствует агломе- рации твердых частиц [18, 19]. Метод позволял получать частицы размером 10–15 нм. Приготов- ленные этим методом Co–Zn–Mn- и Co–Zn– Mn–K-катализаторы были испытаны в синтезе ФТ в трехфазной системе в сларри-реакторе в супер-

критических условиях (280°C , 15 атм, массовое отношение катализатор : жидкая фаза = 1 : 38). Наиболее активным оказался катализатор $100\text{Co} : 50\text{Zn} : 10\text{Mn} : 7\text{K}$ (мас. ч.). В его присутствии конверсия CO составляла 92%, а селективности в отношении образования жидких продуктов и метана были равны, соответственно 71% и 15%. Выход жидких продуктов синтеза при этом составлял 65%.

Интересные результаты были получены авторами [20–22] при исследовании поведения кобальтсодержащих каталитических дисперсий в синтезе ФТ в трехфазном сларри-реакторе. Образцы наноразмерного непрототированного кобальтсодержащего катализатора готовили *in situ* термолизом расчетного количества водного раствора $(\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ в токе аргона при температурах $280\text{--}290^{\circ}\text{C}$. Приготовленные таким образом образцы кобальтсодержащих каталитических дисперсий демонстрировали высокую общую активность. Конверсия CO при этом достигала 80–85%, при выходе жидких углеводородов $120\text{--}140$ г C_{5+} /кг ч и селективности их образования до 40%. Интересной особенностью описанных дисперсий было молекулярно-массовое распределение продуктов, отличающееся от классической модели Андерсона–Шульца–Флори. Кроме того, эти каталитические системы проявляют необычные особенности дисперсности (бимодальные распределения со средними размерами в областях 1–3 нм и нескольких сотен нм) и некоторых других физико-химических свойств. Особенного же внимания среди особенностей этих катализаторов заслуживает обнаруженное [22] в ходе активации *in situ* интенсивное протекание гидрогенолиза алканов дисперсионной среды катализатора.

Синтез и каталитические свойства дисперсий на основе железа

В конце 1980-х – начале 1990-х гг. авторами [23] из Японии была опубликована серия работ, посвященная изучению ФТ в присутствии ультрадисперсных железных катализаторов. Принятая методика синтеза наночастиц весьма интересна, но, вероятнее всего, приводит к получению агломерированных частиц. В рамках проводимого исследования были изучены катализаторы, полученные методом вакуумного распыления с последующим диспергированием ультразвуком в среде гексадекана с целью получения коллоидного раствора [23]. Средний размер частиц металлического железа в этом случае составлял ~ 20 нм. Синтез проводили в трехфазной системе в сларри-реакторе при 220°C и 30 атм с низким содержанием катализатора в жидкой фазе (1.6 мас. %). Конверсия CO на ультрадисперсном катализаторе была в два раза выше этого показателя традиционного катализатора $100\text{Fe} : 0.3\text{Cu} : 0.6\text{K}_2\text{CO}_3$ (мас. ч.), приготовленного осаждением.

Однако следует отметить, что в обоих случаях значение K_{CO} быстро уменьшалось со временем, что нетипично для катализаторов синтеза Фишера–Тропша и, возможно, связано с отравлением обеих систем водой в условиях ее плохого отвода из дисперсионной среды в сларри-реакторе при относительно низкой температуре. Было показано [23], что суммарный выход углеводородов на непрототированном ультрадисперсном железном катализаторе (0.0259 моль $\text{C}/\text{гКт ч}$) почти вдвое превышает аналогичный показатель традиционного катализатора $100\text{Fe} : 0.3\text{Cu} : 0.6\text{K}_2\text{CO}_3$ (мас. ч.), приготовленного осаждением (0.0142 моль $\text{C}/\text{гКт ч}$), хотя площадь поверхности у них была близка. Однако по селективности в отношении образования целевых продуктов ультрадисперсный катализатор проигрывал традиционному образцу: на нем был выше выход кислородсодержащих соединений (0.0050 и 0.0026 моль $\text{C}/\text{гКт ч}$ соответственно) и диоксида углерода (0.0031 и 0.0020 моль $\text{C}/\text{гКт ч}$, соответственно).

Железосодержащие катализаторы синтеза ФТ были приготовлены методами термического разложения прекурсоров активного компонента в токе инертного газа и термолизом обратных эмульсий типа “вода в масле”. [24] Важно отметить, что наноразмерные Fe-содержащие катализаторы (140–300 нм), приготовленные термическим разложением прекурсоров активного компонента в токе инертного газа и методом термолиза обратных эмульсий (водный раствор прекурсора в парафине), проявили высокую активность в синтезе ФТ даже без промоторов. Конверсия CO на этих образцах превышала 85%, что существенно выше, чем конверсия CO на катализаторах, которые эксплуатируются в современных сларри-реакторах (не более 40%) [25].

В работе [26] было изучено влияние полимерных добавок к углеводородной дисперсионной среде на активность ультрадисперсного Fe-катализатора при проведении синтеза ФТ в условиях трехфазной системы. Проблема агломерации наноразмерных частиц, распределенных в дисперсионных средах, может быть решена введением поверхностно-активных веществ, ионогенных жидкостей и пр. Однако, эти способы оказываются неприемлемыми для приготовления каталитических дисперсий синтеза ФТ, вследствие наличия в их составе компонентов, являющихся каталитическими ядами. Возможное решение описанной проблемы – применение в качестве стабилизирующего компонента полимерных систем – описано в работе [26]. Введение синтетических полимеров в состав железосодержащих ультрадисперсных каталитических систем приводит к формированию более мелких частиц, размер которых зависит от используемого полимера. При этом наибольшей активностью в синтезе ФТ отличался образец, со-

держаний в своем составе полиакрилонитрил. Выход углеводов C_{5+} в присутствии этого образца достигал 94 г/м^3 , что существенно выше выхода аналогичных продуктов, полученных на “чистом” образце, не содержащем полимерного компонента.

Представленный анализ литературы показывает, что в настоящее время активно развивается синтез ФТ, основанный на катализе в дисперсных средах. При этом, применение наноразмерных кобальтовых систем затруднено необходимостью применять исключительно металлические наночастицы. Невозможность использования на начальном этапе оксидных форм кобальта, по видимому, объясняется их довольно высокой температурой восстановления, которую затруднительно реализовать *in situ*.

Работа проведена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (Соглашение № 14.607.21.0168, уникальный идентификатор прикладных научных исследований RFMEFI60717X0168).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шелдон Р.А. Химические продукты на основе синтез-газа. М.: Химия, 1987. 248 с.
2. Козюков Е.А., Крылова А.Ю. Искусственные горючие газы и жидкие топлива. М.: Изд-во МАИ, 2008. 224 с.
3. Сливинский Е.В., Клигер Г.А., Кузьмин А.Е., Абрамова А.В., Куликова Е.А. // Росс. хим. журн. 2003. Т. 17. № 6. С. 12.
4. Bezemer G.L., Bitter J.H., Kuipers H., Oosterbeek H., Holeyijn J.E., Xu X.D., Kapteijn F., van Dillen A.J., de Jong K.P. // Am. Chem. Soc. 2006. V. 128. P. 3956.
5. K. Klabunde in Nanoscale Materials in Chemistry (Ed.: Klabunde). Wiley-Interscience, New-York. 2001. P. 1.
6. Schmid G. // Chem.Rev. 1992. V.92. P.1709.
7. Puntès V.F., Krishnan K.M., Alivisatos A.P. Colloidal Nanocrystals Shape and Size Control: The Case of Cobalt // Science. 2001. № 291. P. 2115–2117.
8. Puntès V.F., Zanchet D., Endormez C.K., Alivisatos A.P. // J. Am. Chem. Soc. 2002. Vol. 124. № 43. P. 12874.
9. Scariot M., Silva D.O., Scholten J.D., Machado G., Teixeira S.R., Novak M.A., Ebeling G., Dupont J. // Angew. Chem. Int. Ed. 2008. № 47. P. 9075.
10. Murray C.B., Kagan C.R., Bawendi M.G. // Annu. Rev. Mater. Sci. 2000. № 30. P. 545–610.
11. Shao H., Huang Y., Lee H.S., Suh Y.J., Kim C.O. // J. Appl. Phys. 2006. № 99. 08N702–08N702–3.
12. Shao H., Huang Y., Lee H.S., Suh Y.J., Kim C.O. // JMMM. 2006. № 304. P. 28.
13. Chaubey G.S., Barcena C., Poudyal N., Rong C., Gao J., Sun S., Liu J.P. // J. Am. Chem. Soc. 2007. № 129. P. 7214.
14. Silva D.O., Scholten J.D., Gelesky M.A., Teixeira S.R., Dos Santos A.C.B., Souza-Aguiar E.F., Dupont J. // ChemSusChem. 2008. № 1. P. 291.
15. Kikuchi, Sorita R., Takahashi H., Matsuda T. // Applied Catalysis A: General. 1999. № 186. P. 121.
16. Li J., Zhang J., Zhang R., Cao W. // J. of Natural Gas Chemistry. 2009. V. 18. № 3. P. 1.
17. Shin N.Ch., Lee Y.-H., Shin Y.H., Kim J., Lee Y.-W. // Materials Chemistry and Physics. 2010. V. 124. P. 140.
18. Zhang J.C., Gao L.L., Cao W.L. // J. Rare Earth. 2006. № 24. P. 182
19. Лихолобов В.А. Каталитический синтез углеродных материалов и их применение в катализе // Химия. 1997.
20. Хаджиев С.Н., Крылова А.Ю., Куликова М.В., Лядов А.С., Сагитов С.А. // Нефтехимия. 2013. Т. 53. С. 171. [Petrol. Chem. 2013. V. 53. № 3. P.152].
21. Куликова М.В., Земцов Л.М., Сагитов С.А., Ефимов М.Н., Крылова А.Ю., Карпачева Г.П., Хаджиев С.Н. // Химия твердого топлива. 2014. № 2. С. 32. [Solid Fuel Chem. 2014. V. 48. № 2. P. 105].
22. Куликова М.В., Дементьева О.С., Кузьмин А.Е., Чудакова М.В. // Наногетерогенный катализ. 2016. Т. 1. № 2. С. 136. [Petrol. Chem. 2016. V. 56. № 12. P. 1140]
23. Nakatani I., Furubayashi F., Takanashi T., Nanaoka H. // J. Magn. Magn. Mater. 1987. V. 65. P. 261.
24. Куликова М.В., Чудакова М.В., Дементьева О.С., Иванцов М.И., Окнина Н.В. // Наногетерогенный катализ. 2016. Т. № 1. С. 76.
25. Khadzhiev S.N., Karpacheva G.P., Kulikova M.V. // 12th European Congress on Catalysis – EuropaCat-XII, Kazan, Russia, 30 August–4 September, 2015. С. 1494–1495.
26. Хаджиев С.Н., Бондаренко Г.Н., Куликова М.В., Аль Хазраджи А.Х., Дементьева О.С., Иванцов М.И., Чудакова М.В. // Наногетерогенный катализ. 2016. Т. 1. № 2. С. 122.