

Вторичные реакции этилена в синтезе Фишера–Тропша на Co/SiO₂·Co(II)-, Co/SiO₂·V(V)- и Co/SiO₂·Zr(IV)-катализаторах

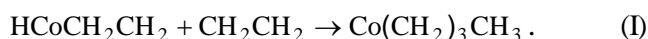
М.Н. Якубович, В.Л. Стружко

Институт физической химии им. Л.В. Писаржевского НАН Украины,
Украина, 03039 Киев, просп. Науки, 31; факс: (044)265-66-76

На основании количественного анализа молекулярно-массового распределения продуктов синтеза Фишера–Тропша сделан вывод о том, что в условиях опытов возможны две вторичные реакции этилена: димеризация, приводящая к образованию интермедиатов, участвующих в росте цепи C–C-связей в результате присоединения метиленовых групп, и гидрогенолиз с образованием метильных групп, превращающихся в метан и высшие углеводороды. С увеличением температуры реакции и времени контакта вклад гидрогенолиза в процесс возрастает, а также существенно зависит от состава катализатора и времени его предварительной приработки, поскольку гидрирующая способность катализатора снижается с увеличением времени его пребывания в потоке реакционной смеси. Предложено уравнение, позволяющее в отсутствие гидрогенолиза рассчитывать вероятность роста цепи по концентрациям только C₂–C₄-углеводородов.

Результаты исследований [1–6] свидетельствуют о том, что в условиях синтеза Фишера–Тропша (ФТ) этилен может превращаться в углеводороды с большей, чем у него, молекулярной массой и подвергаться гидрогенолизу.

Проведенный ранее [7] анализ молекулярно-массового распределения (ММР) углеводородов, образующихся в синтезе ФТ на Co/SiO₂·Zr(IV)-катализаторе в стационарном состоянии (после приработки предварительно восстановленного катализатора в течение 100 ч в потоке реакционной смеси в условиях ведения опытов), показал, что единственной вторичной реакцией этилена при температуре 510–530 К является его димеризация с образованием четырехуглеродного интермедиата, участвующего в росте цепи C–C-связей за счет присоединения метиленовых групп. Предположительно димеризация протекает в результате взаимодействия этилена с гидридоэтиленовым комплексом [8], образующимся из металлалкильного поверхностного соединения на стадии обрыва цепи [4]:



Цель настоящей работы – исследование вторичных реакций этилена, протекающих в процессе синтеза ФТ на Co/SiO₂·Co(II)-, Co/SiO₂·V(V)-катализаторах и при различных условиях в присутствии Co/SiO₂·Zr(IV)-катализатора на основании количественного анализа ММР образующихся углеводородов.

Экспериментальная часть

Опыты проводили в проточной установке под давлением 5 МПа и соотношении H₂:CO = 2,3–2,6. Для исследования применяли кобальтовые катализаторы, содержащие 5 % кобальта, нанесенного на ванадий-,

кобальт- и цирконийзамещенные формы силикагеля.

Методики эксперимента и приготовления Co/SiO₂·Zr(IV)-катализатора описаны ранее [9–10]. Co/SiO₂·Co(II)-, Co/SiO₂·V(V)-катализаторы готовили аналогичным способом, при этом кобальтзамещенную форму силикагеля получали путем непосредственной обработки натриевой формы водным раствором азотнокислого кобальта, остальные носители – в результате промежуточного получения кальциевой формы. Физико-химические свойства катализаторов приведены в табл. 1. Перед испытанием катализатор восстанавливали аргоноводородной смесью (содержащей мол. долей H₂ 3 %) при избыточном давлении 0,3 МПа и ступенчатым повышении температуры до 593 К в течение 8 ч. После этого температуру снижали до 510 К и восстановительную смесь заменяли на синтез-газ. Время приработки катализатора определяли как период, прошедший от подачи синтез-газа до начала опыта. Перед испытанием катализаторов при температуре 530 и 545 К их тренировали на протяжении 2 сут. в потоке реакционной смеси при 510 К, затем выдерживали в течение 18–24 ч при рабочей температуре.

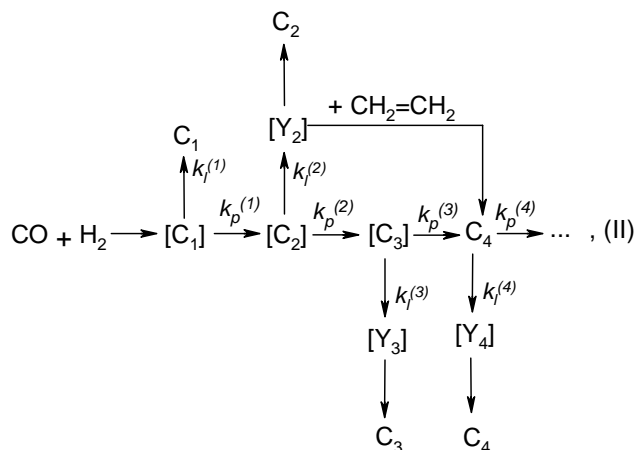
Таблица 1. Физико-химические свойства катализаторов

Характеристика катализатора	Co-Co(II)	Co-Zr(IV)	Co-V(V)
Удельная поверхность, м ² /г	510	390	330
Концентрация катионов ·10 ⁶ , г-ион/м ²	1,7	2,8	5,9
Объем пор, см ³ /г	0,97	0,96	0,87

Результаты и их обсуждение

Результаты исследования представлены в табл. 2–4 и на рис. 1, 2.

Ранее [7, 9] были приведены аргументы в пользу протекания синтеза ФТ на $\text{Co}/\text{SiO}_2\text{-Zr(IV)}$ -катализаторе одновременно по двум различным механизмам. Для роста цепи через кислородсодержащие структуры характерно большее значение $\alpha = \alpha_2$ (α – вероятность продолжения цепи). Рост цепи $\text{C}-\text{C}$ -связей через промежуточное образование металлалкильных комплексов в результате присоединения метиленовых групп протекает при меньшем значении $\alpha = \alpha_1$. Такие представления о механизме синтеза ФТ на Co -катализаторах подтверждаются результатами исследования других авторов [5]. Механизм образования углеводородов через кислородсодержащие интермедиаты может быть представлен в виде классической схемы Херингтона [11], в этом случае схема образования углеводородов через металлалкильные комплексы ($[\text{C}_n]$) имеет более сложную:



где C_n – конечные продукты, $[\text{Y}_n]$ – гидридоалкеновые комплексы, $k_i^{(n)}$, $k_p^{(n)}$ – константы скорости соответствующих стадий обрыва и роста цепи.

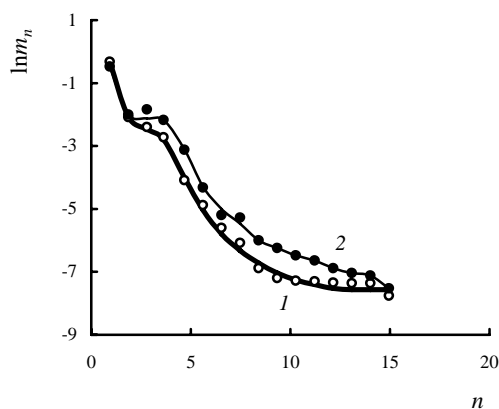


Рис. 1. Молекулярно-массовое распределение углеводородов в опытах 8 (1) и 9 (2)

Молекулярно-массовое распределение углеводородов, образующихся на $\text{Co}/\text{SiO}_2\text{-Zr(IV)}$ -катализаторе, во

всех случаях характеризуется зависимостью, аналогичной по виду таковой, приведенной на рис. 1, и, несмотря на существенное различие в области $\text{C}_1\text{--C}_4$, большинство из них удовлетворительно описывается математической моделью, полученной ранее [12], исходя из схемы (II).

Таблица 2. Концентрация углеводородов, образующихся на $\text{Co}/\text{SiO}_2\text{-Zr(IV)}$ -катализаторе при 510 К

Показатель	Номер опыта				
	1	2	3	4	5
Объемная скорость, ч^{-1}	1440	1320	1210	1300	1090
Время приработки, ч	10	29	48	66	96
Количество атомов углерода в молекуле углеводорода	Концентрация углеводородов на выходе из реактора, мол. доля, %				
1	14,74	4,48	3,28	2,34	1,61
2	0,67	0,53	0,50	0,49	0,57
3	0,49	0,40	0,52	0,54	0,73
4	0,39	0,33	0,44	0,47	0,66
5	0,137	0,130	0,186	0,213	0,221
6	0,081	0,101	0,096	0,103	0,120
7	0,038	0,032	0,041	0,069	0,096
8	0,028	0,012	0,023	0,020	0,042
9	0,028	0,014	0,010	0,010	0,015
10	0,024	0,012	0,009	0,010	0,011
11	0,021	0,010	0,008	0,009	0,010
12	0,018	0,009	0,007	0,008	0,008
13	0,015	0,009	0,006	0,006	0,007
14	0,013	0,007	0,004	0,005	0,006
15	0,011	0,006	0,004	0,004	0,004
16	0,010	0,005	0,003	0,003	0,003

Таблица 3. Расчетные значения концентрации C_2 -углеводородов, коэффициентов уравнения (1), вероятности роста цепи по концентрациям $\text{C}_2\text{--C}_4$ -продуктов и отношения концентраций олефин:парафин для C_3 -углеводородов

Показатель	Номер опыта				
	1	2	3	4	5
α_1	0,300	0,380	0,395	0,401	0,442
α_2	0,876	0,902	0,862	0,861	0,858
x	0,545	0,741	0,838	0,848	0,866
$\sum_4^{\infty} \text{C}_n$	0,911	0,731	0,863	0,956	1,234
$\sum_4^{\infty} \text{C}'_n$	0,497	0,541	0,723	0,811	1,068
C_3/α_1	1,623	1,055	1,320	1,346	1,661
Δ	0,287	0,296	0,383	0,450	0,485
$\text{C}_{2\text{расч}}$	1,05	0,46	0,55	0,45	0,69
β_1^-	0,37	0,37	0,41	0,40	0,41
β_1^+	0,80	0,82	0,82	0,85	0,88

Таблица 4. Экспериментальные значения концентрации C₂–C₄-углеводородов, расчетные значения концентрации C₂-углеводородов, коэффициентов уравнения (1) и вероятности роста цепи по концентрациям C₂–C₄-продуктов

Показатель	Номер опыта					
	6	7	8	9	10	11
Катализатор	Co-Zr(IV)			Co-Co(II)		
Температура, К	530	530	545	545	530	530
Объемная скорость, ч ⁻¹	2670	590	2980	1660	1150	1180
Время приработки, ч	60	60	140	140	70	70
Концентрация, мол. доля, %						
C ₂	0,93	0,98	1,41	1,31	1,16	0,51
C ₃	0,88	1,16	1,08	1,51	1,22	0,86
C ₄	0,76	1,06	0,77	0,99	0,98	0,79
α ₁	0,387	0,280	0,364	0,307	0,270	0,134
α ₂	0,786	0,806	0,942	0,819	0,771	0,781
x	0,919	0,811	0,833	0,811	0,577	0,658
$\sum_4^{\infty} C_n$	0,916	1,600	1,294	1,768	1,878	1,211
$\sum_4^{\infty} C_n'$	1,100	1,393	1,078	1,078	1,083	0,797
C ₃ /α ₁	2,262	4,156	2,962	4,922	4,501	6,443
Δ	0,546	0,942	0,462	0,764	0,633	0,664
C ₂ расч	1,17	2,27	2,04	3,39	3,24	5,12
б ₁ ⁻	0,38	0,39	0,44		0,44	0,44
б ₁ ⁺	0,86	0,90	0,69	D=-1,41	0,77	0,88

Примечание. D – детерминант

Предположим, что во всех опытах α₁-углеводороды получаются по схеме (II). Исходя из уравнения Хаффа–Саттерфилда [13], которое для фрагмента C₄₊ может быть представлено в виде

$$C_n = [x(1 - \alpha_1)\alpha_1^{n-4} + (1-x)(1-\alpha_2)\alpha_2^{n-4}] \left(\sum_{n=4}^{\infty} C_n \right), \quad (1)$$

где C_n – мольная концентрация углеводородов, содержащих n атомов углерода; x – доля α₁-продуктов во фракции C₄₊, были рассчитаны коэффициенты уравнения (1), значения которых приведены в табл. 3 и 4. Если реакция (I) является единственной вторичной реакцией этилена, то должно выполняться следующее соотношение:

$$C_{2\text{расч}} = C_3/\alpha_1 - 2\Delta \cong C_2, \quad (2)$$

$$\text{где } \Delta = \sum_4^{\infty} C_n' - C_3\alpha_1/(1 - \alpha_1); \quad (3)$$

$\sum_4^{\infty} C_n'$ – суммарная концентрация C₄₊-углеводородов, являющихся α₁-продуктами:

$$\sum_4^{\infty} C_n' = x \sum_4^{\infty} C_n; \quad (4)$$

C₂расч – расчетная концентрация C₂-углеводородов¹. Если C₂расч существенно превышает C₂, кроме димеризации возможна и другая вторичная реакция, т. е. процесс протекает сложнее, чем описано выше.

На основании результатов исследований и расчетов, представленных в табл. 3 и 4, эксперименты можно разделить на две группы:

– опыты 2–6, в которых расчетная концентрация C₂-углеводородов не превышает экспериментальное значение более чем на 20–30 %, т. е. димеризация является практически единственной вторичной реакцией этилена;

– опыты 1,7–11, в которых расчетные концентрации выше экспериментальных в 1,5–10 раз (наряду с димеризацией протекает альтернативное превращение этилена).

Поскольку димеризация этилена приводит к образованию интермедиата, участвующего в росте цепи C–C-связей, то участие в ней каких-либо новых центров неправомерно. В некоторых случаях [14–15] возможна олигомеризация легких олефинов на кислотных центрах поверхности. Однако она приводит к усложнению формы распределения по сравнению с данными, приведенными на рис.1, 2 (ММР не выходит на прямую в

¹ В расчетах пренебрегают незначительным количеством C₂- и C₃-углеводородов, образующихся из кислородсодержащих интермедиантов.

области C_{8+} [15]). Подобного усложнения ММР не наблюдается в рассматриваемых случаях. Следовательно, превышение расчетных значений концентраций C_2 -углеводородов над экспериментальными величинами не связано с олигомеризацией этилена на кислотных центрах.

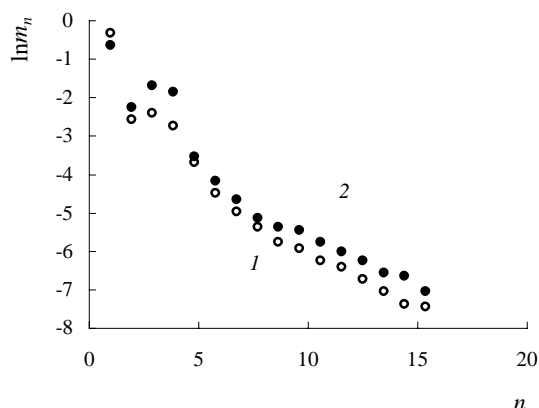
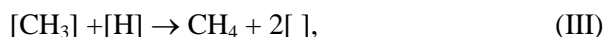


Рис. 2. Молекулярно-массовое распределение углеводородов, получившихся в присутствии $Co/SiO_2Co(II)$ -, $Co/SiO_2V(V)$ -катализаторов в опытах 10 (1) и 11 (2)

На основании сопоставления результатов опытов 6–7 и 8–9 (табл. 4) можно заключить, что превышение $C_{2расч}$ над C_2 более заметно при увеличении времени контакта. Это свидетельствует о том, что альтернативная вторичная реакция этилена протекает в результате его реадсорбции из газовой фазы.

Из данных, полученных в опытах 2–8, видно, что отношение $C_{2расч} : C_2$ возрастает при увеличении температуры. Это позволяет предположить, что наряду с димеризацией возможно деструктивное гидрирование этилена. Наибольшее превышение расчетной концентрации C_2 -углеводородов над экспериментальным значением при 510 К наблюдается в начальный период исследования, когда гидрирующая способность катализатора максимальна (табл. 2)². Это подтверждает высказанное нами предположение.

Гидрогенолиз этилена с образованием метильных групп протекает в данном случае в условиях, когда цепь растет через промежуточное образование металлалкильных комплексов. В таких условиях из метильных групп может получаться не только метан



но и высшие углеводороды:

² О гидрирующей способности катализатора лучше всего судить по содержанию пропилена в C_3 -углеводородах, так как этилен подвергается вторичному превращению в метан и высшие углеводороды, а олефины C_4 и выше могут подвергаться гидроизомеризации [13]. К тому же содержание олефинов в этих углеводородах мало.



где $[]$ – активный центр поверхности катализатора.

Следовательно, единственным изменением ММР углеводородов в результате гидрогенолиза должно быть появление различия между расчетной и экспериментальными концентрациями C_2 -углеводородов, т. е. должно выполняться неравенство $C_{2расч} > C_2$, что и наблюдается в некоторых из описанных опытов.

Вклад гидрогенолиза в процесс синтеза ФТ значительно зависит от химического состава носителя. Так, введение в матрицу носителя ионов кобальта вместо циркония приводит к заметному увеличению вклада гидрогенолиза, а в случае кобальтового катализатора, нанесенного на ванадийзамещенную форму силикагеля, расчетное значение C_2 -углеводородов превышает экспериментальное на порядок. Еще более заметное отклонение в области C_2 наблюдалось на ММР углеводородов, образующихся в присутствии нанесенных кобальтовых катализаторов (в том числе Co/SiO_2) в работе [16].

Если димеризация является единственной вторичной реакцией этилена, то существует принципиальная возможность расчета вероятности роста цепи, исходя только из концентраций C_2 – C_4 -продуктов.

Основываясь на схеме (II), запишем выражения для скорости реакций обрыва и роста цепи с участием $[C_2]$ и $[C_3]$ интермедиатов:

$$\frac{dC_2}{dt} + 2 \sum_4^{\infty} \frac{dC_n^*}{dt} = k_t^{(2)} i_2; \quad (5)$$

$$\frac{dC_3}{dt} = k_t^{(3)} i_3; \quad (6)$$

$$\sum_3^{\infty} \frac{dC_n}{dt} - \sum_4^{\infty} \frac{dC_n^*}{dt} = k_p^{(2)} i_{2иCH_2}; \quad (7)$$

$$\sum_4^{\infty} \frac{dC_n}{dt} - \sum_4^{\infty} \frac{dC_n^*}{dt} = k_p^{(3)} i_{3иCH_2}, \quad (8)$$

где C_n^* – мольные концентрации α_1 -углеводородов, образующихся в результате димеризации этилена; i_2, i_3, i_{CH_2} – степени покрытия поверхности металлалкильными комплексами, содержащими 2, 3 атома углерода, и метиленовыми группами соответственно.

После исключения поверхностных концентраций в результате двукратного деления и последующего интегрирования конечного выражения получаем

$$\left(C_2 + 2 \sum_4^{\infty} C_n^* \right) \left(\sum_4^{\infty} C_n - \sum_4^{\infty} C_n^* \right) = C_3 \left(\sum_3^{\infty} C_n - \sum_4^{\infty} C_n^* \right). \quad (9)$$

Учитывая, что

$$\sum_4^{\infty} C_n = \frac{C_4}{1-\bar{\alpha}}; \quad (10)$$

$$\sum_3^{\infty} C_n = \frac{C_3 + C_4 - \bar{\alpha}C_3}{1-\bar{\alpha}}; \quad (11)$$

$$\sum_4^{\infty} C_n^* = \frac{C_4 - \bar{\alpha}C_3}{1-\bar{\alpha}} \quad (12)$$

(с целью упрощения индекс при α не указан), получаем уравнение, позволяющее рассчитывать вероятность роста цепи только по концентрациям C_2 , C_3 и C_4 -углеводородов:

$$\bar{\alpha}^2 \left(\frac{C_2}{C_3} + 2 \right) - \bar{\alpha} \left(\frac{C_2}{C_3} + 2 \frac{C_4}{C_3} + 1 \right) + 1 = 0 \quad (13)$$

и

$$\bar{\alpha}^+ = \frac{\left(\frac{C_2}{C_3} + 2 \frac{C_4}{C_3} + 1 \right) \pm \sqrt{\left(\frac{C_2}{C_3} + 2 \frac{C_4}{C_3} + 1 \right)^2 - 4 \left(\frac{C_2}{C_3} + 2 \right)}}{2 \left(\frac{C_2}{C_3} + 2 \right)}. \quad (14)$$

Из табл. 3 и 4 видно, что в тех случаях, когда гидрогенолиз не протекает в заметной степени, значения меньшего корня (α) формулы (14) находятся в хорошем согласии со значениями α_1 , определенными по уравнению (1). По мере увеличения вклада гидрогенолиза в процесс синтеза ФТ α начинает превышать значение вероятности роста цепи, рассчитанное по концентрациям C_{4+} -углеводородов, либо расчет по формуле (14) становится невозможным из-за того, что детерминант приобретает отрицательное значение (табл. 4).

Рассмотренный выше подход можно использовать для выяснения вопроса о том, димеризация этилена сопровождается гидрогенолизом или является единственной вторичной реакцией. Однако его применение представляет больший интерес только в тех случаях, когда гидрогенолиз не протекает. Это можно объяснить следующим.

Наименее изученным является фрагмент ММР C_1 – C_4 . Для его количественного описания требуется определить значение α_1 . В свою очередь, для расчета α_1 по уравнению (1) необходимо построить кривую ММР с достаточным числом продуктов синтеза, что влечет за собой проведение трудоемких исследований. Более

того, при изучении синтеза ФТ в условиях малых степеней превращения методика анализа тяжелых продуктов может значительно усложниться. Если заведомо известно, что в выбранных условиях гидрогенолиз не протекает, например, в присутствии приработанного Co/SiO₂-Zr(IV)-катализатора при 510 К или при неслишком малом времени контакта при 530 К, то использование данного подхода позволяет проводить такие исследования без анализа C_{5+} -углеводородов.

Литература

1. Головина О.А., Докукина Е.С., Рогинский С.З. и др., Докл. АН СССР, 1957, **112** (5), 864.
2. Schulz H., Rao B., Elstner M., *Erdöl und Kohle-Erdgas-Petrochem.*, 1970, **22**, 651.
3. Schulz H., Achisnit H. D., *Rev. Portuguesa de Química*, 1977, **19**, 317.
4. Хенрици-Оливэ Г., Оливэ С., *Химия каталитического гидрирования*, Москва, Мир, 1987.
5. Patzlaff J., Liu Y., Graffman C., Gaube J., *Appl. Catal. A: General.*, 1999, **186**, 109.
6. Schulz H., *Ibid.*, 3.
7. Yakubovich M.N., Chernobaev I.I., Pavlenko N.V., *Theoret. Experim. Chem.*, 1998, **34** (5), 265.
8. Yakubovich M.N., Chernobaev I.I., Pavlenko N.V., *Ibid.*, 1999, **35** (1), 45.
9. Якубович М.Н., Стружко В.Л., *Журн. физ. химии*, 2002, **76** (1), 51.
10. Chernobaev I.I., Yakubovich M.N., Tripol'skii A.I., et al, *Theoret. Experim. Chem.*, 1997, **33** (1), 38.
11. Herington E.F.G., *Chem. Ind.* 1946, 347.
12. Якубович М.Н., *Кинетика и катализ*, 2002, **43**, (1), 1.
13. Huff G.A., Sutterfield C.N., *J.Catal.*, 1984, **85** (2), 370.
14. Лapidус А.Л., Крылова А.Ю., *Успехи химии*, 1998, **67**, 1032.
15. Якубович М.Н., Павленко Н.В., *Тез. докл. II Укр. науч.-техн. конф. по катализу*, Северодонецк, 2000, 43.
16. Iglesia E., Soled S. L., Fiato R.A., *J. Catal.*, 1992, **137** (1), 212.

Поступила в редакцию 03 декабря 2001 г.

Вторинні реакції етилену в синтезі Фішера–Тропша на $\text{Co/SiO}_2\cdot\text{Co(II)}$ -, $\text{Co/SiO}_2\cdot\text{V(V)}$ - и $\text{Co/SiO}_2\cdot\text{Zr(IV)}$ -катализаторах

М.М. Якубович, В.Л. Стружко

*Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України,
Україна, 03039 Київ, просп. Науки, 31; факс: (044) 265-66-76*

На основі кількісного аналізу молекулярно-масового розподілу продуктів синтезу Фішера–Тропша зроблено висновок про те, що в умовах дослідів можливі дві вторинні реакції етилену: димеризація, що приводить до утворення інтермедіатів, які беруть участь у рості ланцюга С–С-зв'язків внаслідок приєднання метиленових груп, і гідрогеноліз з утворенням метильних груп, що перетворюються у метан і вищі вуглеводні. Із збільшенням температури реакції і часу контакту внесок гідрогенолізу в процес зростає, а також істотно залежить від складу каталізатора і часу його попереднього прироблення, оскільки гідруюча здатність каталізатора знижується зі збільшенням часу його перебування у потоці реакційної суміші. Запропоновано рівняння, що за відсутності гідрогенолізу дає змогу розраховувати імовірність росту ланцюга по концентраціях тільки C_2 – C_4 -вуглеводнів.

Secondary reactions of ethylene in the Fischer-Tropsch synthesis on $\text{Co/SiO}_2\cdot\text{Co(II)}$ -, $\text{Co/SiO}_2\cdot\text{V(V)}$ - & $\text{Co/SiO}_2\cdot\text{Zr(IV)}$ -catalysts

M.N. Yakubovich, V.L. Struzhko

*L.V. Pysarzhevskii Institute of Physical Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine,
31, Nauki Pr., Kiev, 03039, Ukraine, Fax: (044) 265-66-76*

Based upon the quantities analysis of Anderson-Schulz-Flory-diagrams the conclusion has been made on the possibility of two secondary reactions of ethylene under conditions of our experiments: dimerisation leading to the formation of intermediates being involved in the propagation of C-C bonds chain by methylene groups incorporated; and hydrogenolysis with methyl groups forming being then converted into methane and C_{2+} -hydrocarbons. The impact of the hydrogenolysis on FT synthesis arises as reaction temperature and contact duration increases and is considerably dependent on the catalyst content and period of its action since the hydrating capacity of the catalyst decreases the longer action in period is. Equation has been proposed allowing (when hydrogenolysis isn't occurring) to calculate a probability of the chain propagation by the concentration of C_2 – C_4 -hydrocarbons only.