

## Reakcje i procesy katalityczne (cz. XVb)

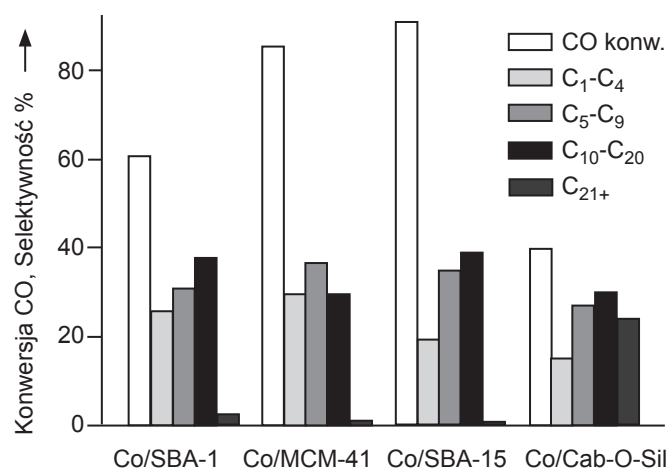
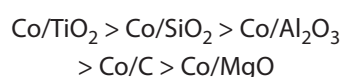
## Proces Fischera-Tropscha

Zenon Sarbak\*

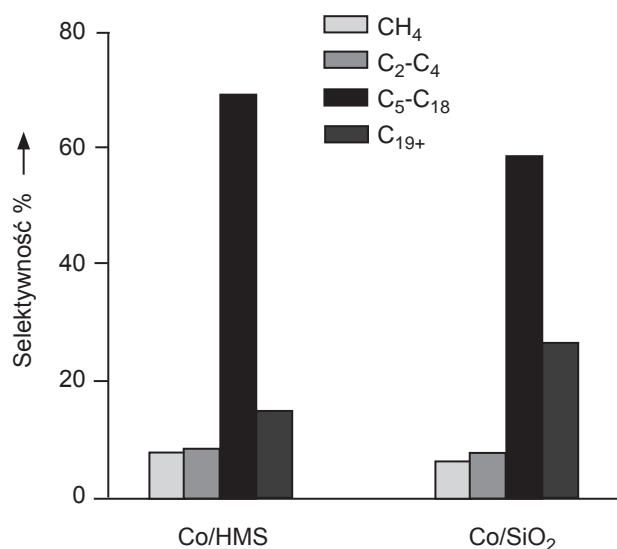
## Nośniki katalizatorów

Zadaniem nośników w procesie FT jest wysoka dyspersja fazy aktywnej katalizatora, jej stabilizacja w czasie reakcji i utrzymanie dużej odporności mechanicznej oraz zapewnienie optymalnego transferu masy i ciepła. Wieloletnie badania wykazały, że ważną rolę nośnika jest zapewnienie odpowiedniego oddziaływania z aktywnym metalem lub jego prekursorem. Jednocześnie wymaga się aby nośnik miał właściwą strukturę i rozmiar porów, gdyż zlokalizowane na powierzchni porów skupiska ziaren metali muszą być dostępne dla reagentów oraz zapewniać łatwą dyfuzję produktów reakcji.

Nośniki są głównie używane do katalizatorów Co i Ru, gdyż te metale są bardziej kosztowne niż Fe. Zwykle w katalizatorach kobaltowych stosuje się tlenki:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i  $\text{TiO}_2$ . Poza wymienionymi nośnikami stosowane są węgle aktywne, MgO,  $\text{ZrO}_2$  a nawet amorficzny  $\text{AlPO}_4$ . W przypadku uwodornienia CO na katalizatorze zawierającym 3%mas. Co w temperaturze  $225^\circ\text{C}$  i ciśnieniu 0,1 MPa aktywność malała w szeregu:



Rys. 8. Aktywność katalizatora 5 % mas. Co naniesionego na mezoporowate materiały i nanoporowatą krzemionkę (Cab-O-Sil) w  $250^\circ\text{C}$ , 2 MPa,  $\text{H}_2/\text{CO} = 2$ ,  $M_{\text{cat}} = 0,80 \text{ g}$  i  $F = 20 \text{ cm}^3/\text{min}$  [2]



Rys. 9. Porównanie selektywności nośnikowanych katalizatorów 15 %mas. Co w  $210^\circ\text{C}$  (dla Co/HMS) i  $230^\circ\text{C}$  (dla Co/SiO<sub>2</sub>), 2 MPa,  $\text{H}_2/\text{CO} = 2$ ,  $\text{GHSV} = 500 \text{ godz}^{-1}$  [2]

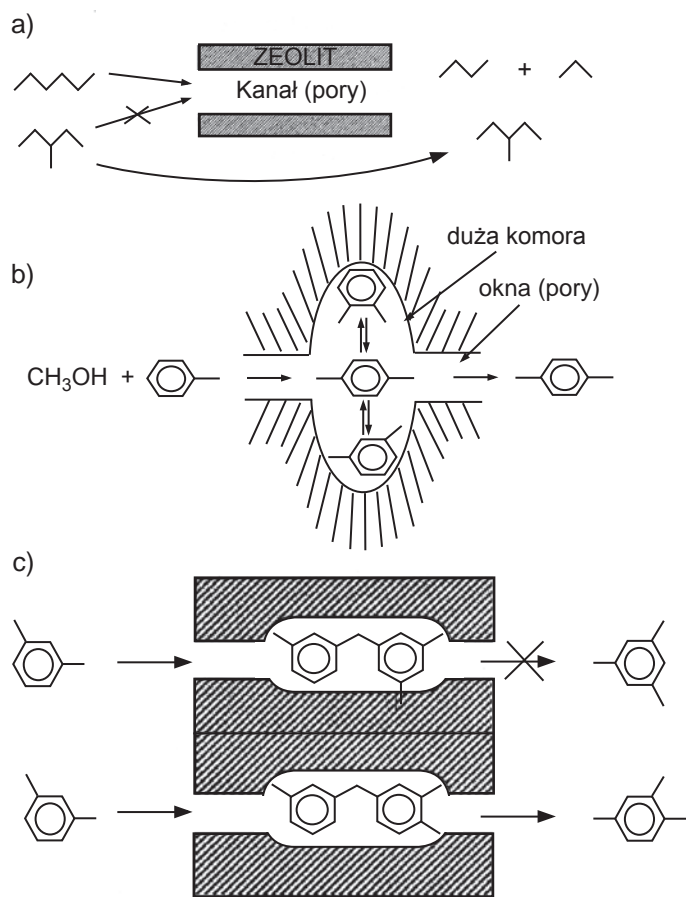
## Nowe katalizatory

## Mezoporowate nośniki

Zadania nośników w procesie FT mogą dobrze spełniać materiały nanoporowate np. MCM-41, HMS i SBA-15, których powierzchnia właściwa jest większa niż  $500 \text{ m}^2/\text{g}$ , a kanałowe pory są rzędu 2-30 nm [4]. Nanoporowate materiały mogą grać rolę nanoreaktorów w których zachodzi wzmocniona readsorpcja  $\alpha$ -olefin.

Z porównania aktywności katalizatora 5%mas.Co naniesionego na wybrane mezoporowate nośniki (rys. 8) wynika, że katalizator Co/SBA-15 wykazuje najwyższą aktywność i selektywność w tworzeniu węglowodorów  $\text{C}_{10}\text{-C}_{20}$ . Natomiast nanoporowata krzemionka (Cab-O-Sil) wykazuje wysoką selektywność w kierunku węglowodorów  $\text{C}_{21+}$  a również dość dobrą w tworzeniu węglowodorów  $\text{C}_{10}\text{-C}_{20}$ .

Na rys. 9 przedstawiono selektywność katalizatorów kobaltowych (15 %mas.) naniesionych na heksagonalną mezoporowatą krzemionkę (HSM) z rozmiarem porów wynoszącym 3 nm i na nośniku krzemionkowym ( $\text{SiO}_2$ ). Katalizator naniesiony na HSM wykazuje znacznie lepszą selektywność niż ten na  $\text{SiO}_2$ , mimo, że pracował w niższej



Rys. 10. Kształtoselektywne działanie zeolitów [6]

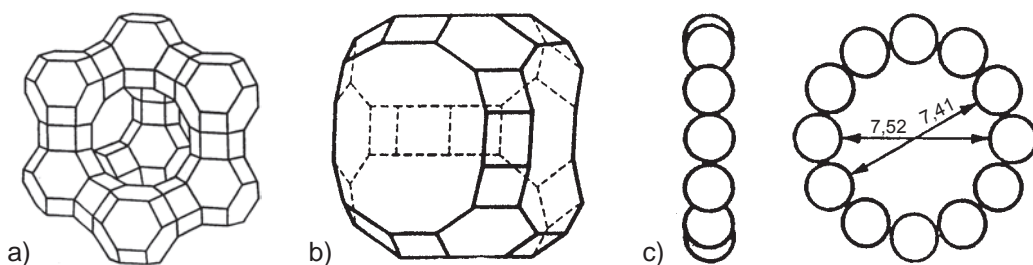
temperaturze, a kobalt był mniej zredukowany. Powyższe badania wskazują, że nośnik HSM może okazać się obiecującym w syntezie dieslowskiej frakcji węglowodorów.

**Zeolity w syntezie FT**

Aktywność katalizatorów w danym procesie chemicznym zależy nie tylko od natury, gęstości i mocy centrów aktywnych, ale także od efektów sterycznych i transportu reagentów i produktów w porach katalizatora [5]. Materiałami, które mogą wpływać na transport reagentów i produktów ze względów sterycznych są zeolity. Posiadają one jednolity system porów, które

grają rolę sit molekularnych i mogą przez to wpływać na selektywność reakcji katalitycznych, która uzależniona jest od kształtu cząsteczek (tzw. kształtoselektywność). Kształtoselektywność zależy od rozmiaru porów, które mogą ograniczać:

– wejście cząsteczek substratów (reagentów),



Rys. 11. Model struktury zeolitów X i Y -a), superkomory -b) budowy i rozmiaru „okna wejściowego: do superkomory -c)

– wyjście cząsteczek produktów,  
 – utworzenie produktów pośrednich.

Selektywność w stosunku do substratów polega na tym, że tylko dostatecznie małe reagenty mają możliwość wejścia i dyfuzji w porach/ kanałach katalizatorów (rys. 10a). Z kolei z selektywnością w stosunku do produktów mamy do czynienia wtedy, gdy część z utworzonych w porach/kanałach katalizatorów jest za duża aby wyjść na zewnątrz. Mogą one wyjść jedynie w przypadku gdy przereagują do mniejszych. Jeżeli nie, to pozostaną w porach/kanałach i zdezaktywują katalizator (rys. 10b).

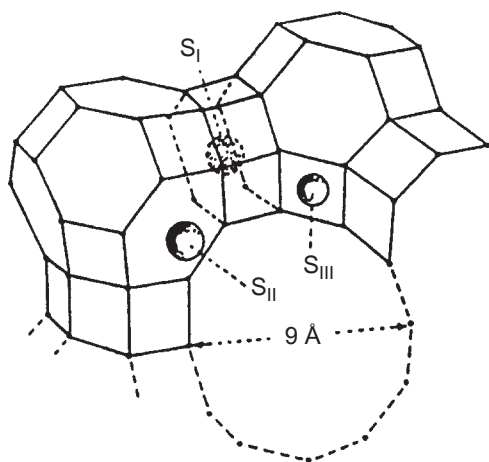
W ostatnim przypadku, selektywność ze względu na ograniczenia stanów przejściowych polega na tym, że rozmiar porów/kanałów nie pozwala na utworzenie stanów przejściowych cząsteczek o większych rozmiarach, a tylko jest możliwe utworzenie stanów przejściowych mniejszych cząsteczek, np. tak jak w transalkilacji (dysproporcjonowaniu) ksylenów (rys. 10c).

W procesie FT kształtoselektywność może wpływać na ograniczenie wzrostu długości łańcucha prowadząc do

formowania lżejszych węglowodorów. Z drugiej strony może zachodzić readsorpcja  $\alpha$ -olefin prowadząca do węglowodorów o dłuższych łańcuchach. Biorąc pod uwagę kwasowość zeolitów należy spodziewać się takich reakcji jak krawing, izomeryzacja i aromatyzacja pierwszorzędowych produktów FT.

Uwodornienie tlenku węgla badano na mono i bimetalicznych katalizatorów naniesionych na zeolity syntetyczne typu fojazytu (X, Y), mordenitach i zeolitach ZSM-5, (rys. 11-13), których struktury szczegółowo opisano w monografii [4,7].

Zeolity typu fojazytu posiadają superkomorę o rozmiarze około 1,3 nm, wystarczającą do pomieszczenia małych klastrów metalicznych. Wykazano, że katalizator Ru/NaY jest bardzo aktywny w uwodornieniu (230°C; 2,1 MPa; H<sub>2</sub>/CO=2) tlenku węgla z konwersją 86%, ale głównymi produktami były CH<sub>4</sub> i CO<sub>2</sub>. Natomiast katalizator Co/NaY katalizował tę reakcję z bardzo niską konwersją. Z kolei dodatek Ru do katalizatora Co/NaY spowodował znaczne podwyższenie konwersji z 1,1% do 9%, co związane było z zwiększoną redukcją ugrupowań kobaltu. Selektywność w tym przypadku



Rys. 12. Miejsca rozmieszczenia kationów metalicznych w zeolicie typu fojazytu ( $S_I$  w pierścieniu heksagonalnym,  $S_{II}$  i  $S_{III}$  na płaszczyznach od strony superkomory)

zmała z 44% do 26%, ale tworzenie węglowodorów  $C_{5+}$  wzrosło z 22% do 38%. Wprowadzenie nanocząstek  $Co^0$  do superkomory zeolitu nie jest sprawą łatwą, gdyż

głównie kationy kobaltu  $Co^{2+}$  silnie oddziałują z anionową częścią struktury zeolitu. Aby przeciwdziałać tej tendencji zastosowano specjalną preparatykę polegającą na

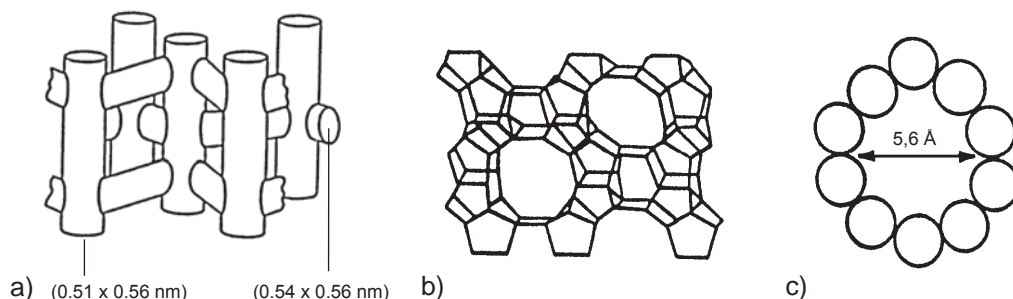
wprowadzeniu na pierwszym etapie jonów  $Co^{2+}$  na drodze wymiany jonów  $Na^+$  zeolitu, a następnie wytrącenie jonów  $Co^{2+}$  w superkomorze (rys.11,12) za pomocą roztworu  $NaOH$ , z utworzeniem ugrupowań  $CoO_x$ . Po kalcynacji i redukcji wodorem utworzone zostają małe nanocząstki  $Co^0$ . Stwierdzono, że ugrupowania  $CoO_x$  łatwiej ulegają redukcji wodorem niż kationy  $Co^{2+}$  ulokowane w pozycjach jonowymiennych. Małe nanocząstki  $Co^0$  wykazują znacznie większą aktywność w konwersji  $CO$  niż duże, które znalazły się poza superkomorą. Jednakże te małe nanocząstki  $Co^0$  są mało aktywne w kierunku tworzenia węglowodorów  $C_{5+}$ , a bardziej aktywne w tworzeniu  $CH_4$ .

W przypadku katalizatorów żelazowych naniesionych na zelity typu fojazytu  $NaX$  i  $NaY$  stwierdzono, że katalizatory wykazują dużą aktywność w uwodornieniu  $CO$  ( $270^{\circ}C$ ,  $2 MPa$ ,  $H_2/CO = 2$ ) i wyjątkowo niską selektywnością do  $CH_4$  i  $C_2-C_4$  oraz wysoką do  $C_{5+}$  (tabela 2).

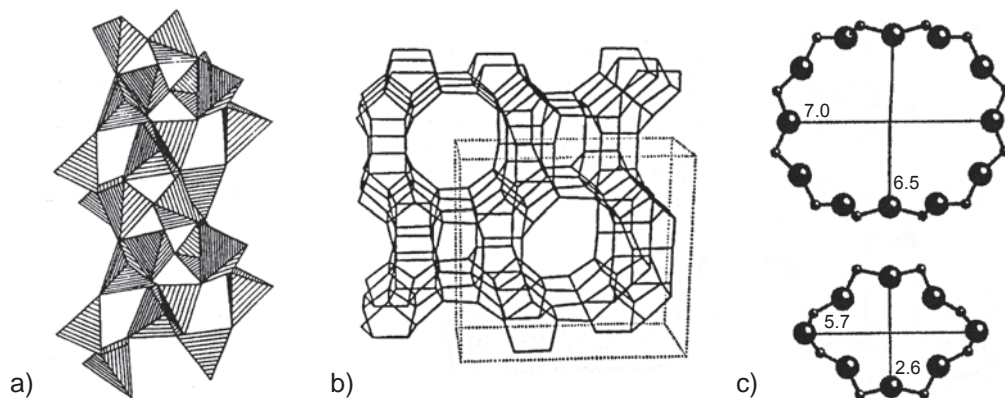
W celu porównawczym przedstawiono dane dla tego samego katalizatora ale naniesionego na krzemionkę ( $SiO_2$ ), zeolit ZSM-5 (rys.13), Mordenit (MOR) (rys.14) oraz zeolit  $\beta$ .

Zastosowanie jako nośnika zeolitu Y poddanego wymianie jonowej kationami  $Li^+$  powoduje wzrost selektywności do  $C_{5+}$  i  $C_{10}-C_{20}$  oraz jej obniżenie do  $CH_4$ . Tworzenie ditlenku węgla jest najprawdopodobniej związane z reakcją WGS. Z przedstawionych danych widać, że reakcja ta jest znacznie stłumiona w obecności katalizatora  $Fe/LiY$ .

Wymienione wyżej nośniki oraz bentonitu badano pod względem ich kwasowości i wpływu na selektywność procesu FT. Stwierdzono, że nośniki te wykazywały podobną selektywność do  $CH_4$  (17–26%) i do  $CO_2$  (1–2%), jednakże rozkład wyższych węglowodorowych silnie zależał od kwasowości nośnika. Prostocząsteczkowe węglowodory powstawały na niezeolitych i niskokwasowych nośnikach. Natomiast katalizator  $Co$  naniesiony na silnie kwasowy nośnik np. ZSM-5 wykazywał wysoką selektywność do benzynowych produktów zawierających 81,4% ciężkiej frakcji węglowodorowej



Rys. 13. Model struktury zeolitu ZSM-5 –a), przekrój systemu kanałowego –b), rozmiar kanału –c)



Rys. 14. Model struktury mordenitu –a), przekrój systemu kanałowego –b), rozmiary kanałów –c)



Tabela 2. Właściwości katalityczne nośnikowanego katalizatora żelazowego (10% mas.) [2]

Katalizator	Konwersja CO(%)	Selektywność (%)					
		CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2-4</sub>	C <sub>5-9</sub>	C <sub>10-20</sub>	C <sub>21+</sub>
Fe/SiO <sub>2</sub>	22	12	15	40	29	4,1	0,1
Fe/Na-ZSM-5	3,0	19	14	48	19	0	0
Fe/Na-MOR	29	20	12	35	23	7,0	3,2
Fe/Na-β	5,8	24	16	46	14	0	1
Fe/NaX	48	30	5,6	18	24	18	5,1
Fe/NaY	49	21	7,8	23	23	17	8,9
Fe/LiY	40	8,6	6,7	16	27	26	16
Fe/K-Y	75	36	8,3	23	19	9,7	3,9

zawierającej dużą część węglowodorów rozgałęzionych. Nie obserwowano zjawiska kształtoselektywności.

Przedstawiona powyżej kombinacja aktywnego metalu (katalizatora FT) z kwasowym zeolitem może dawać benzyny zawierające wysokooktanowe węglowodory rozgałęzione. Tego typu proces jest obecnie szeroko badany z użyciem:

- katalizatorów Co naniesionych na zeolity,
- katalizatorów hybrydowych zawierających mieszaninę (zwykle fizyczną) katalizatorów FT i zeolitów.

W produkcji rozgałęzionych węglowodorów z gazu syntezowego firma Shell zastosowała dwustopniowy proces, w którym na pierwszym etapie użyto konwencjonalnego katalizatora FT, a uzyskane woski poddano hydrokrakingowi na drugim. Tak więc współistnienie kwasowych zeolitów z konwencjonalnym katalizatorem FT przeciwdziałało dezaktywacji katalizatorów użytych na pierwszym etapie.

Stwierdzono, że zmieszanie zeolitu kwasowego H-ZSM-5 z katalizatorem Co/SiO<sub>2</sub> powoduje (w warunkach 230–250°C; 1,0 MPa; H<sub>2</sub>/CO = 3) obniżenie tworzenia węglo-

wodorów C<sub>11+</sub> oraz wzrost selektywności C<sub>4</sub>–C<sub>10</sub> izoparafin.

Wykazano, że dezaktywacja katalizatorów jest zależna od rozmiaru porów badanych zeolitów i maleje zgodnie z poniższą kolejnością:

USY > H-β > H-MOR > H-ZSM-5

Na zeolitach ultrastabilizowanym (USY) i H-β posiadających duże pory w skład depozytu węglowego wchodzi głównie związki zawierające dwa lub trzy pierścienie aromatyczne, które powstają w wyniku oligomeryzacji lekkich olefin produkowanych w procesie FT, a następnie cyklizację i dehydrogenację produktów oligomeryzacji [5].

Jak wynika z powyższego opisu w tym dwustopniowym procesie decydująca rolę odgrywa dobry kontakt pomiędzy katalizatorem FT i zeolitem. W celu wzmocnienia tego procesu badano katalizatory typu kapsułkowego (rdzeń-skorupa, ang. core-shell), w których rdzeń stanowią katalizatory (Co/SiO<sub>2</sub> lub Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) otoczone skorupą, którą jest membrana zeolitowa (H-ZSM-5 lub H-β). Gaz syntezowy dyfunduje przez membranę zeolitową do katalizatora FT, na którym

tworzone są długołańcuchowe n-węglowodory parafiny. Parafiny te dyfundują przez membranę zeolitową, na której ulegają krakingowi i izomeryzacji z utworzeniem izoparafin (C<sub>4</sub>–C<sub>11</sub>).

### Wnioski

Jak wynika z przedstawionych powyżej danych synteza FT jest procesem o bardzo dużej elastyczności, jednakże nie jest ona do tej pory w pełni poznana. Prowadzone badania mają na celu poznanie kluczowych czynników decydujących o aktywności i selektywności katalizatorów FT. Głównie dotyczy to natury aktywnych komponentów, nowych promotorów modyfikujących selektywność procesu FT oraz nośników zapewniających dobrą dyspersję cząstek metalicznych. W tym celu intensywnie bada się nowego rodzaju katalizatory, np. typu hybrydowego oraz kapsułkowego (rdzeń-skorupa). Wprowadza się nowe nośniki typu mezoporowatych materiałów oraz nanowłókien i nanorurek węglowych.

Zastosowanie w procesie FT nowych kompozycji katalizatorów umożliwi zwiększenie selektywności uwodornienia do niższych olefin, a nawet węglowodorów aromatycz-

nych - podstawowych surowców do produkcji tworzyw sztucznych i włókien syntetycznych.

Obecnie syntezy oparte o proces Fischera-Tropscha są bardzo atrakcyjne, szczególnie w rozwijających się krajach. Wiodące firmy takie jak Shell i Sasol budują lub zbudowały nowe instalacje w Indonezji, Nigerii lub Katarze. Z kolei firma amerykańska Sintroleum planuje budowę w Australii instalacji opartej o katalizator kobaltowy i gaz syntezowy otrzymywany przez częściowe utlenianie metanu powietrzem.

### Literatura

- [1] R.B. Anderson, *Catalysis on Energy Scene*, (ed. S. Kaliaguine, A. Mahay), Elsevier, Amsterdam 1984.
- [2] Q. Zhang, J. Kang, Y. Wang, *ChemCatChem*, 2, 1030 (2010).
- [3] E. Grzywa, J. Molenda, *Technologia podstawowych syntez organicznych*, Wyd. Naukowo-Techniczne, T.2, Warszawa 1996.
- [4] Z. Sarbak, *Nieorganiczne materiały nanoporowate*, Wyd. Naukowe UAM, Poznań 2009.
- [5] Z. Sarbak, *Kataliza w ochronie środowiska*, Wyd. Naukowe UAM, Poznań 2004.
- [6] M. Ziółek, I. Nowak, *Kataliza heterogeniczna, wybrane zagadnienia*, Wyd. Naukowe UAM, Poznań 1999.
- [7] Z. Sarbak, *Adsorpcja i adsorbenty, Teoria i zastosowanie*, Wyd. Naukowe UAM, Poznań 2000.

\* Prof. Zenon Sarbak, Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu sarbak@amu.edu.pl