

Исследование структурных параметров промотированных Со-катализаторов на силикатном носителе

К.Н. Алексенко, С.С. Иваненко, А.А. Василенко, С.И. Сулима, В.Г. Бакун

*Южно-Российский государственный политехнический университет имени М.И. Платова
Новочеркасск*

Аннотация: Проведены исследования параметров пористой структуры и активной поверхности кобальтовых катализаторов для синтеза жидких и твердых углеводородов (синтеза Фишера-Тропша), приготовленных методом пропитки силикатного носителя. Изучено влияние добавок оксидных промоторов на удельную поверхность, объем и размеры пор, дисперсность и размеры кристаллитов металлического кобальта на поверхности катализатора Co/SiO_2 .

Ключевые слова: синтез Фишера-Тропша, моторное топливо, синтетические углеводороды, катализатор, промотор, носитель, удельная поверхность, пористая структура, каталитическая активность, селективность.

Наличие ресурсной и нефтехимической базы – одно из основных условий успешного развития государства. К природным источникам органического сырья относят нефть, природный газ, уголь, горючие сланцы, биомассу и др. В настоящее время нефть является основным сырьем для химического синтеза и производства моторных топлив. Ограниченный запас нефтяных ресурсов вынуждает обратиться к другим источникам углеводородного сырья (природный газ, биомасса) [1]. Одним из альтернативных методов получения углеводородов является синтез Фишера-Тропша (СФТ) – каталитический процесс превращения синтез-газа в синтетическое моторное топливо [2,3].

Катализаторы СФТ – это системы, включающие активный компонент, носитель и промотирующую добавку. Для синтеза углеводородов из CO и H_2 в качестве активного компонента в основном используют металлы VIII группы, такие как кобальт, железо, никель и рутений [4]. Для улучшения свойств катализатора (термостойкость, прочность, стабильность) используют носители с большой удельной поверхностью и пористостью, стойкие к спеканию, такие как SiO_2 , Al_2O_3 и TiO_2 [5]. В качестве промоторов широкое

применение нашли благородные (Re, Ru, Rh, Pt, Pd) [6], щелочные (K, Na) металлы [7] и оксидные (ZrO_2 , Ce_2O_3 , La_2O_3 , MnO_2 , Cr_2O_3) добавки [8, 9].

Анализ научно-технической и патентной литературы свидетельствует о том, что поиск эффективных промоторов для кобальт-содержащих катализаторов синтеза углеводородов вызывает значительный интерес.

Среди продуктов синтеза ФТ наибольший интерес представляют жидкие фракции бензина (C_5 - C_{11}) и дизельного топлива (C_{12} - C_{19}), а также твердые углеводороды C_{19+} (церезин). Как правило, разработка катализатора конкретного состава направлена на максимальную селективность в отношении какой-либо одной фракции или вещества.

Целью настоящей работы являлось исследование влияния промотирующих добавок на свойства катализатора Co/SiO_2 синтеза углеводородов по методу Фишера-Тропша.

Процесс приготовления катализаторов проходил в несколько стадий: подготовка носителя (измельчение, распределение по фракциям, сушка), приготовление пропиточного раствора, пропитка носителя, термообработка образца, восстановление, активация.

В качестве активного компонента использовали кобальт (Co), а в качестве носителя силикагель марки КСКГ. Для улучшения физико-химических и каталитических свойств в катализатор вводили добавку промотора. В качестве промоторов использовали оксиды металлов – ZrO_2 и MnO_2 .

Катализаторы Co/SiO_2 , $Co-ZrO_2/SiO_2$, MnO_2/SiO_2 были приготовлены методом пропитки. Для синтеза катализаторов использовали пропиточный раствор нитрата кобальта с концентрацией 40%. Соотношение $Co:M_xO_y=100:5$ (M-Zr, Mn). Носитель SiO_2 погружали в пропиточный раствор, содержащий нитрат кобальта, а также азотнокислый цирконил или ацетат марганца, соответственно для каждого катализатора. Каждый образец

пропитывали в течении 30 минут при температуре 70°C и перемешивании. При этом некоторые компоненты избирательно адсорбировались на носителе. Пропитке подвергали дробленные частицы силикагеля размером от 1 до 2 мм. После пропитки носителя катализатор сушили 1,5 часа при температуре 100°C, затем образец подвергали термообработке в течении 4 часов при 350°C.

Приготовленные катализаторы исследовали методами элементного анализа, БЭТ и температурно-программированной десорбции водорода (ТПД H₂). Методом элементного анализа определяли концентрацию кобальта в образцах. Исследования проводили на энергодисперсионном флуоресцентном спектрометре Thermo Scientific ARL QUANT'X EDXRF Spectrometer. Определение параметров пористой структуры методом БЭТ проводили с использованием анализатора ChemiSorb 2750 (Micromeritics, USA), по методике [10], по тепловой десорбции аргона. Методом ТПД H₂ определяли параметры дисперсности активного компонента. ТПД H₂ – метод фиксации десорбированных соединений с поверхности при постоянном увеличении температуры. Процесс измерения осуществляли в несколько стадий: 1) Дегазация катализатора в токе гелия при температуре 200°C; 2) Восстановление кобальта азото-водородной смесью с концентрацией водорода 10% в режиме термопрограммированного восстановления (ТПВ) в интервале температуры от 25 до 500°C; 3) Охлаждение образца от 500 до 100°C в атмосфере водорода, при температуре ниже 100°C в атмосфере азота; 4) ТПД H₂ при растущей температуре от 25 до 500°C в потоке азота; 5) Импульсное окисление образца кислородом при температуре 500°C. Дисперсность, размер кристаллитов, площадь активной металлической поверхности рассчитывали по формулам, приведенным в инструкции к прибору [11]. Исследования ТПД H₂ проводили на том же приборе, что и БЭТ.

Результаты исследований приведены в табл. 1. Содержание кобальта во всех образцах находится в пределах 20-23 %. Величина удельной поверхности и объема пор зависят от добавки промотора и находится в пределах от 176 до 259 м²/г. Внесение добавок Zr или Mn дает значительное уменьшение площади поверхности. Максимальное уменьшение наблюдается в образце с добавкой циркония (176 м²/г). Это может быть связано с тем, что при пропитке происходит заполнение мелких пор, на долю которых приходится значительное количество пористого пространства. Об этом свидетельствует и величина суммарного объема пор. Значения среднего размера пор находятся в пределах от 10,5 до 13,2 нм. Максимальным значением обладает непромотированный образец.

Таблица 1

Содержание кобальта и параметры пористой структуры катализаторов

Катализатор	Содержание Co (% по массе)	Удельная поверхность, м ² /г	Средний размер пор, нм	Объем пор, см ³ /г
Co/SiO ₂	22,2	259	13,2	0,85
Co-ZrO ₂ /SiO ₂	22,9	176	12,4	0,54
Co-MnO ₂ /SiO ₂	20,7	224	10,5	0,59

Результаты исследования хемосорбции водорода для используемых образцов представлены в табл. 2. Объем поглощенного водорода в процессе хемосорбции, определенный по ТПД Н₂, находится в интервале от 0,7 до 3,0 см³/г катализатора, объем кислорода, пошедшего на импульсное окисление кобальта - от 2,2 до 2,61 см³/г соответственно.

Оптимальный размер кристаллитов кобальта на поверхности катализатора синтеза углеводородов, соответствующий его максимальной активности, составляет 8-10 нм [12], однако селективность по углеводородам C₅₊ и особенно по C₁₉₊, а также устойчивость во время долговременной

эксплуатации возрастает с увеличением размера кристаллитов кобальта до 15-20 нм [12,13].

Таблица 2

Результаты исследования активной поверхности образцов методом ТПД H₂

Промотор	-	Zr	Mn
Объём поглощённого H ₂ , см ³ /г	2,96	0,71	2,19
Объём поглощённого O ₂ , см ³ /г	2,61	2,44	2,20
Площадь активной поверхности, м ² /г кат	10,5	1,6	7,8
Дисперсность металла, %	7,0	2,5	5,6
Степень восстановления, %	77,9	74,3	69,2
Средний размер кристаллитов, нм	11,9	51,2	14,9

Из исследуемых образцов значения среднего размера кристаллитов кобальта, близкие к оптимальным, наблюдаются у непромотированного катализатора (11,9 нм) и катализатора, промотированного марганцем (15,9 нм). Последний можно признать предпочтительным для дальнейшей разработки и рекомендации к промышленному применению с точки зрения высокой активности, селективности по жидким и твердым углеводородам и устойчивости к длительной эксплуатации.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 14-23-00078) с использованием оборудования ЦКП «Нанотехнологии» ЮРГПУ (НПИ).

Литература

1. Q. Zhang, W. Deng, Y. Wang. Recent advances in understanding the key catalyst factors for Fischer-Tropsch synthesis. Journal of Energy Chemistry, 2013. vol. 22. No. 1. pp. 27–38.

2. Г.Б. Нарочный, Р.Е. Яковенко, А.П. Савостьянов. Исследование процесса теплопередачи в трубчатом реакторе в условиях интенсивного синтеза углеводородов из CO и H₂ // Инженерный вестник Дона, 2015, №4. URL:ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4y2015/3308.

3. И.Н. Зубков, А.Н. Салиев, В.Н. Соромотин, Э.С. Якуба, Р.Е. Яковенко. Полноциклового пилотный комплекс переработки природного и попутного нефтяного газов в синтетическую нефть // Инженерный вестник Дона, 2016, №4. URL:ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4y2016/3944.

4. Ч. Сеттерфилд. Практический курс гетерогенного катализа. М.: - Мир, 1984. – 520 с.

5. И.П. Мухленов. Технология катализаторов. Л.: Химия, 1989. – 272 с.

6. H. Iida, K. Sakamoto, M. Takeuchi, A. Igarashi. Fischer-Tropsch synthesis over Co/SiO₂ and Co-M (M: Ru, Re)/SiO₂ catalysts prepared by a high-temperature super-critical drying method. Applied Catalysis A: General. vol. 466, 2013, pp. 256–263.

7. О.Л. Елисеев, М.В. Цапкина, А.Л. Лapidус. Синтез Фишера–Тропша на Co-катализаторах с добавками щелочноземельных металлов // Химия твердого топлива, 2016, С. 9–12.

8. X. Dai, C. Yu, R. Li, H. Shi, S. Shen. Role of CeO₂ Promoter in Co/SiO₂ Catalyst for Fischer-Tropsch Synthesis. Chinese Journal of Catalysis. 2006. vol. 27, No. 10, pp. 904–910.

9. В.А. Таранушич, А.П. Савостьянов, С.И. Сулима, Н.Д. Земляков, В.Г. Бакун, Г.Б. Нарочный, В.Б. Ильин, В.В. Пономарев. Технология катализаторов. – Новочеркасск: ЮРГТУ (НПИ), 2012. – 100 с.

10. H. Xiong, Y. Zhang, S. Wang, J. Li. Fischer-Tropsch synthesis: the effect of Al₂O₃ porosity on the performance of Co/Al₂O₃ catalyst. Catalysis Communications 2005, vol.6. No 8. pp. 512-516.

11. ChemiSorb 2750. Operator's Manual. April 2009. 119 p.

12. G.L. Bezemer, J.H. Bitter, H.P.C.E. Kuipers, H. Oosterbeek, J.E. Holewijn, X. Xu, F. Kapteijn, A. Jos van Dillen, K. P. de Jong. Cobalt Particle Size Effects in the Fischer-Tropsch Reaction Studied with Carbon Nanofiber Supported Catalysts. *J. American Chemical Society*, 2006. vol. 128. No. 12. pp. 3956-3964.

13. A.M. Saib, D.J. Moodley, I.M. Cioboc, M.M. Hauman, B.H. Sigwebela, C.J. Weststrate, J.W. Niemantsverdriet, J. van de Loosdrecht. Fundamental understanding of deactivation and regeneration of cobalt Fischer–Tropsch synthesis catalysts. *Catalysis Today*, 2010. vol.154. pp. 271–282.

References

1. Q. Zhang, W. Deng, Y. Wang. Recent advances in understanding the key catalyst factors for Fischer-Tropsch synthesis. *Journal of Energy Chemistry*, 2013. vol. 22. № 1. pp. 27–38.

2. G.B. Narochnyj, R.E. Yakovenko, A.P. Savost'yanov. *Inženernyj vestnik Dona (Rus)*, 2015, №4. URL:ivdon.ru/uploads/article/pdf/IVD_14_Yakovenko.pdf_2983fc7ae6.pdf.

3. I.N. Zubkov, A.N. Saliyev, V.N. Soromotin, E.S. Yakuba, R.E. Yakovenko. *Inženernyj vestnik Dona (Rus)*, 2016, №4. URL:ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4y2016/3944.

4. C. Setterfield. *Prakticheskiy kurs geterogennogo kataliza [The practical course of heterogeneous catalysis]*. M. Mir, 1984. 520 p.

5. I.P. Mukhlenov. *Tekhnologiya katalizatorov [Catalyst technology]*. L. Khimiya, 1989. 272 p.

6. H. Iida, K. Sakamoto, M. Takeuchi, A. Igarashi. Fischer-Tropsch synthesis over Co/SiO₂ and Co-M (M: Ru, Re)/SiO₂ catalysts prepared by a high-temperature super-critical drying method. *Applied Catalysis A: General*. vol. 466, 2013. pp. 256–263.

7. O.L. Yeliseyev, M.V. Tsapkina, A.L. Lapidus. Fischer-Tropsch synthesis on Co-catalysts with alkaline earth metal additives. *Khimiya tverdogo topliva*, 2016, pp. 9–12.

8. X. Dai, C. Yu, R. Li, H. Shi, S. Shen. Role of CeO₂ Promoter in Co/SiO₂ Catalyst for Fischer-Tropsch Synthesis. *Chinese Journal of Catalysis*. 2006. vol. 27, No. 10, pp. 904–910.

9. V.A. Taranushich, A.P. Savost'yanov, S.I. Sulima, N.D. Zemlyakov, V.G. Bakun, G.B. Narochnyy, V.B. Il'in, V.V. Ponomarev. *Tekhnologiya katalizatorov [Catalyst technology]*. Novocherkassk: YURGTU (NPI), 2012. 100 p.

10. H. Xiong, Y. Zhang, S. Wang, J. Li. Fischer-Tropsch synthesis: the effect of Al₂O₃ porosity on the performance of Co/Al₂O₃ catalyst. *Catalysis Communications* 2005, vol.6. No 8. pp. 512-516.

11. ChemiSorb 2750. Operator's Manual. April 2009. 119 p.

12. G.L. Bezemer, J.H. Bitter, H.P.C.E. Kuipers, H. Oosterbeek, J.E. Holewijn, X. Xu, F. Kapteijn, A. Jos van Dillen, K. P. de Jong. Cobalt Particle Size Effects in the Fischer-Tropsch Reaction Studied with Carbon Nanofiber Supported Catalysts. *J. American Chemical Society*, 2006. vol. 128. No. 12. pp. 3956-3964.

13. A.M. Saib, D.J. Moodley, I.M. Cioboc, M.M. Hauman, B.H. Sigwebela, C.J. Weststrate, J.W. Niemantsverdriet, J. van de Loosdrecht. Fundamental understanding of deactivation and regeneration of cobalt Fischer-Tropsch synthesis catalysts. *Catalysis Today*, 2010. vol.154. pp. 271–282.