

Кобальт-никелевые катализаторы синтеза углеводородов на глиноземных носителях

А.А. Василенко, К.Н. Алексенко, С.С. Иваненко, В.Ю. Ягмуров, С.И. Сулима
Южно-Российский государственный политехнический университет имени М.И. Платова
(ЮРГПУ (НПИ) им. М.И. Платова), г. Новочеркасск

Аннотация: Проведено исследование параметров дисперсности активного компонента кобальтовых катализаторов, промотированных никелем для синтеза Фишера-Тропша методом температурно-программированной десорбции водорода (ТПД H_2). Изучено влияние полиморфной модификации (γ , θ , α) носителя на физико-химические свойства катализатора $Co-Ni/Al_2O_3$.

Ключевые слова: синтез Фишера-Тропша, биомасса, катализатор, носитель, промотор Ni, полиморфные модификации Al_2O_3 , метод ТПД H_2 , активная поверхность, дисперсность, кристаллиты кобальта.

Синтез Фишера-Тропша (СФТ) представляет собой способ полимеризации углеводородов с помощью катализаторов, которые из синтез-газа (смесь CO и H_2), позволяют получать углеводороды различной длины цепи [1]. Повышенный технологический интерес к данному процессу объясняется возможностью получения ценных жидких топлив из CO и H_2 , синтезированных при частичном окислении относительно дешевого природного газа или при газификации биомассы [2]. Продукты СФТ не содержат серу и тяжелые металлы, то есть являются более экологически чистыми по сравнению с продуктами, полученными из сырой нефти. Состав получаемой продукции зависит от применяемого в синтезе катализатора. Катализаторы различаются по наличию активного компонента (металла) или носителя [3, 4].

Наиболее распространенными катализаторами в синтезе Фишера-Тропша являются катализаторы на основе кобальта, которые используют при переработке синтез-газа, полученного конверсией природного газа. Кобальтовые катализаторы также используют для получения дизельного топлива или углеводородов с длинной цепью [5, 6]. В качестве носителей выступают вещества с хорошей пористостью для создания развитой внутренней поверхности активного компонента, например, SiO_2 (силикагель),

Al_2O_3 , цеолиты и т.д. Существует множество модификаций Al_2O_3 , среди которых наиболее распространены γ , θ , α - Al_2O_3 . Для улучшения свойств катализаторов применяют промоторы, в качестве которых выступают металлы или их оксиды, такие как платина, рений, никель и т.д. [7].

Целью настоящей работы являлось исследование влияния полиморфного состояния Al_2O_3 на свойства активного компонента в кобальтовом катализаторе, промотированном никелем. С этой целью были приготовлены образцы $Co-Ni/\gamma-Al_2O_3$, $Co-Ni/\theta-Al_2O_3$ и $Co-Ni/\alpha-Al_2O_3$ наиболее распространенным методом – пропиткой по влагеёмкости с последующей сушкой при температуре $100^\circ C$ и прокаливанием при $350^\circ C$. Более подробно процесс приготовления катализаторов изложен в работе [8].

Во всех образцах содержание кобальта находится в пределах 13-17%. Величина удельной поверхности и объема пор зависят от полиморфной модификации оксида алюминия. Наибольшей площадью удельной поверхности обладает образец $Co-Ni/\gamma-Al_2O_3$ ($240,4 \text{ м}^2/\text{г}$), а наименьшей – $Co-Ni/\alpha-Al_2O_3$ ($13,6 \text{ м}^2/\text{г}$). Значения среднего размера пор находятся в пределах от 8,9 до 10,67 нм (табл. 1).

Таблица 1

Содержание кобальта и параметры пористой структуры катализаторов

Катализатор	Содержание Co (% по массе)	Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$	Средний размер пор, нм	Объем пор, $\text{см}^3/\text{г}$
$Co-Ni/\gamma-Al_2O_3$	17,03	240,4	10,67	0,64
$Co-Ni/\theta-Al_2O_3$	15,45	75,6	8,96	0,17
$Co-Ni/\alpha-Al_2O_3$	13,43	13,6	8,90	0,03

Параметры дисперсности активного компонента определяли методом ТПД H_2 . Исследования проводили на анализаторе ChemiSorb2750 (Micromeritics, USA). Размер частиц металлического кобальта рассчитывали с учетом дисперсности катализатора по методике [9].

Температурно-программированная десорбция H_2 – метод фиксации десорбированных соединений с поверхности при постоянном увеличении температуры. Процесс проводят в несколько стадий:

- Дегазация катализатора в атмосфере гелия при температуре $200^\circ C$;
- Восстановление кобальта в режиме ТПВ в интервале от 25 до $500^\circ C$ в потоке азото-водородной смеси;
- Охлаждение образца от 500 до $100^\circ C$ в атмосфере водорода, при температуре ниже $100^\circ C$ в атмосфере азота;
- ТПД H_2 при растущей температуре от 25 до $500^\circ C$ в потоке азота;
- Импульсное окисление образца кислородом при температуре $500^\circ C$.

В результате проведения процесса ТПД H_2 установлено, что объем водорода, пошедшего на восстановление кобальта, составляет $0,72-1,74$ $см^3/г$, объем кислорода – $11,5-15,2$ $см^3/г$, средний размер кристаллитов Co лежит в интервале $15,4-33,6$ нм (табл. 2).

Таблица 2
Результаты исследования активной поверхности образцов методом ТПД H_2

Носитель	$\gamma-Al_2O_3$	$\theta-Al_2O_3$	$\alpha-Al_2O_3$
Промотор	Ni	Ni	Ni
Объем поглощенного H_2 , $см^3/г$	1,74	0,72	0,78
Объем поглощенного O_2 , $см^3/г$	13,26	15,24	11,52
Общая дисперсность, %	5,38	2,46	3,06
Степень восстановления Co , %	56,72	71,84	62,46
Дисперсность скорректированная, %	9,48	3,43	4,9
Площадь поверхности активного металла, $м^2/г$ кат	6,19	2,58	2,78
Средний размер кристаллитов металла, нм	15,4	33,7	27,1

Дисперсность металла определяется особенностями пористой структуры и активности полиморфных модификаций Al_2O_3 . Формированию мелких частиц металла способствуют развитая внутренняя поверхность и

особенно высокая активность $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, которая способствует высокой степени взаимодействия «металл-носитель», препятствующего агрегации частиц. При переходе к $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ активность носителя и степень его воздействия на частицы металла снижаются, кристаллиты укрупняются и располагаются ближе к внешней поверхности катализатора. Уменьшение доли мелких пор при переходе к $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ не оказывает значительного влияния на дисперсность металлического кобальта и средний размер его частиц.

Известно [10, 11], что реакция синтеза ФТ является структурно чувствительной, т.е. каталитические свойства зависят от дисперсности металлического кобальта. Для достижения максимальной активности и селективности кобальтового катализатора синтеза углеводородов, размер кристаллитов активного компонента должен соответствовать 10-15 нм. Из исследуемых образцов значения среднего размера кристаллитов кобальта, близкие к оптимальным, наблюдаются у катализатора $\text{Co-Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (15,4 нм).

Таким образом, выбор полиморфной модификации оксида алюминия в качестве носителя в значительной степени влияет на конечные физико-химические свойства катализатора.

На основании изложенного можно сделать вывод, что наиболее приемлемым носителем для кобальтового катализатора, промотированного никелем, является $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Катализатор $\text{Co-Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ обладает развитой удельной поверхностью (240,4 м²/г), оптимальными параметрами дисперсности активного компонента и средним размером кристаллитов кобальта (15,4 нм).

Литература

1. Iglesia E., Applied Catalysis A 161, 1997. 59 p.
2. James O.O., Mesubi A.M., Ako T.C.S., Maity S. Fuel Processing Technology 91, 2010. 136 p.

3. Venezia A.M., Parola V.L., Liott L.F. Co/SiO₂ catalysts for Fischer-Tropsch synthesis; effect of Co loading and support modification by TiO₂. *Catalysis Today* 197, 2012, pp. 18– 23.

4. Зубков И.Н., Салиев А.Н., Соромотин В.Н., Якуба Э.С., Яковенко Р.Е.. 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.

5. Rytter E., Holmen A. On the support in cobalt Fischer–Tropsch synthesis-Emphasis on alumina and aluminates. *Catalysis Today*, 2016, pp. 11-19.

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

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

8. Иваненко С.С., Алексенко К.Н., Василенко А.А., Шмановская А.Л., Кутовой А.А., Сулима С.И. Влияние модификации носителя Al₂O₃ на свойства кобальтовых катализаторов синтеза Фишера-Тропша // Инженерный вестник Дона, 2018, №1. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n1y2018/4683.

9. ChemiSorb 2750. Operator’s Manual. April 2009. 119 p.

10. Bezemer G.L., Bitter J.H., Kuipers H.P.C.E., Oosterbeek H., Holeywijn J.E., Xu X., Kapteijn F., Jos van Dillen A., Jong K. P. Cobalt Particle Size Effects in the Fischer-Tropsch Reaction Studied with Carbon Nanofiber Supported Catalysts. *J. American Chemical Society*, 2006, pp. 3956–3964.

11. Zhang Q., Kang J., Wang Y. Development of Novel Catalysts for Fischer–Tropsch Synthesis: Tuning the Product Selectivity. *ChemCatChem* 2010, pp.1030–1058.

References

1. Iglesia E., *Applied Catalysis A* 161, 1997. 59 p.



2. James O.O., Mesubi A.M., Ako T.C.S., Maity S. Fuel Processing Technology 91, 2010. 136 p.
3. Venezia A.M., Parola V.L., Liott L.F. Catalysis Today 197, 2012, pp. 18–23.
4. Zubkov I.N., Saliyev A.N., Soromotin V.N., Yakuba E.S., Yakovenko R.E. Inženernyj vestnik Dona (Rus), 2016, №4. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4y2016/3944.
5. Rytter E., Holmen A. Catalysis Today, 2016, pp. 11-19.
6. Xiong H., Zhang Y., Wang S., Li J. Catalysis Communications №6, 2005, pp. 512-516.
7. Mukhlenov I.P. Tekhnologiya katalizatorov [Catalyst technology]. L. Khimiya, 1989. 272 p.
8. Ivanenko S.S., Alexenko K.N., Vasilenko A.A., Shmanovskaya A.L., Kutovoy A.A., Sulima S.I. Inženernyj vestnik Dona (Rus), 2018, №1. URL: ivdon.ru/en/magazine/archive/n1y2018/4683.
9. ChemiSorb 2750. Operator's Manual. April 2009. 119 p.
10. Bezemer G.L., Bitter J.H., Kuipers H.P.C.E., Oosterbeek H., Holewijn J.E., Xu X., Kapteijn F., Jos van Dillen A., Jong K. P. American Chemical Society, 2006, pp. 3956–3964.
11. Zhang Q., Kang J., Wang Y. ChemCatChem 2010, pp.1030–1058.