

Исследование физико-химических свойств промотированных катализаторов на основе $\text{Co-Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$

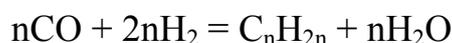
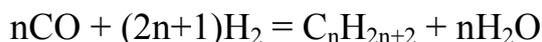
А.А. Кутовой, А.Л. Шмановская, С.И. Сулима, В.Г. Бакун

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

Аннотация: Проведены исследования физико-химических свойств кобальтовых катализаторов для синтеза Фишера-Тропша, приготовленных методом пропитки силикатного носителя. Изучено влияние оксидных промоторов на удельную поверхность, объем и размеры пор, степень восстановления металлического кобальта на поверхности катализатора $\text{Co-Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$.

Ключевые слова: синтез Фишера-Тропша, синтетические углеводороды, катализатор, кобальт, промотор, носитель, удельная поверхность, пористая структура, каталитическая активность, степень восстановления.

Одним из методов получения углеводородов является синтез Фишера-Тропша – каталитический процесс превращения синтез-газа в синтетическое топливо. Процесс превращения синтез-газа в жидкие углеводороды описывается совокупностью химических уравнений:



Эти реакции протекают с участием катализаторов, в зависимости от типа и свойств которых меняется состав продуктов синтеза [1]. Для получения синтетических углеводородов применяются железные либо кобальтовые катализаторы. Последние считаются наиболее перспективными, так как характеризуются высокой селективностью и позволяют получать в основном линейные парафины при почти полном отсутствии оксигенатов. Кроме того, эти системы стабильны и обладают низкой активностью в реакции водяного газа.

Промотирование Co -катализаторов является перспективным способом повышения их активности и селективности. Оно заключается в улучшении каталитических свойств катализаторов с помощью металлов и их оксидов, путем добавления их в структуру последнего. По своему целевому назначению промоторы могут либо способствовать протеканию целевой

реакции, т. е. увеличивать активность катализатора, либо могут подавлять нежелательные процессы, т. е. увеличивать селективность катализатора [2].

В научной литературе имеются сведения о промотирующих свойствах переходных и щелочноземельных металлов, используемых в качестве добавок к катализаторам. Добавки влияют на восстанавливаемость кобальта, степень превращения СО и селективность по C_{5+} [3-4], на число активных центров [4], на степень восстановления и дисперсность катализаторов [5], на каталитическую активность и скорость дезактивации [6] и т.д.

Целью работы является изучение влияния промоторов на физико-химические свойства кобальтовых катализаторов. В качестве базового образца для исследования был выбран катализатор $Co-Al_2O_3/SiO_2$, который был разработан в НИИ «Нанотехнологии и новые материалы».

Катализаторы были приготовлены методом пропитки по влагоемкости. Силикагель марки КСКГ измельчали до частиц размером 1-2 мм и пропитывали раствором нитратов кобальта, алюминия и металла-добавки. Конечное соотношение компонентов в катализаторе $Co:Al_2O_3:M_xO_y=100:5:5$, где М – Ni, Cr, Mg. После пропитки образцы высушивали в печи 1,5 часа при температуре $100^\circ C$, затем прокаливали при $350^\circ C$ в течение 4 часов [7].

Концентрацию кобальта в полученных образцах определяли методом элементного анализа на энергодисперсионном флуоресцентном спектрометре Thermo Scientific ARL QUANT'X EDXRF Spectrometer. Определение параметров пористой структуры методом БЭТ проводили с использованием анализатора ChemiSorb 2750 по методике [8], по тепловой десорбции аргона. Термо-программированное восстановление (ТПВ) позволяет установить температуру, скорость и степень восстановления металлов — активных компонентов катализаторов. ТПВ проводили на том же приборе, что и БЭТ в потоке ($20 \text{ мл} \cdot \text{мин}^{-1}$) газовой смеси состава $10\%H_2 + 90\%N_2$. Линейный подъем температуры осуществляли от 25 до $800^\circ C$.

Результаты исследований состава и структуры катализаторов представлены в таблице 1.

Таблица 1

Характеристики состава и пористой структуры катализатора

<i>Промотирующая добавка</i>	-	<i>NiO</i>	<i>Cr₂O₃</i>	<i>MgO</i>
Концентрация Co, % _{масс}	17,95	16	16,81	16,96
Удельная поверхность, м ² /г	301,8	276,2	200,9	212,2
Средний объем пор, м ³ /г	1,21	1,08	0,85	0,74

Добавка промоторов приводит к снижению концентрации кобальта в катализаторе. Наибольшее снижение дает оксид никеля – почти на 2%, наименьшее – оксид магния – на 1%. Кроме того, происходит уменьшение площади поверхности и среднего объема пор промотированных катализаторов, скорее всего, из-за блокировки части мелких пор. Наибольшее уменьшение удельной поверхности дает добавка оксида хрома, а среднего объема пор – оксида магния.

Методом ТПВ были получены спектры катализаторов, которые представлены на рисунке 1.

Пики на спектрах обозначают температурный интервал начала и конца восстановления составляющих элементов катализатора. Восстановление Co₃O₄ в оксид кобальта (II) для всех исследуемых образцов происходит в интервале от 250 до 400°C. CoO в свою очередь восстанавливается в металлический кобальт при 400-600°C. В высокотемпературной области (600-800°C) происходит восстановление трудновосстановимых соединений активного компонента катализатора с носителем (CoAl₂O₄, Co₂SiO₄ и др.) в металлический кобальт. Первый пик у многих катализаторов соответствует температуре восстановления нитратов металлов, входящих в состав катализатора, не разложившихся в процессе приготовления [9].

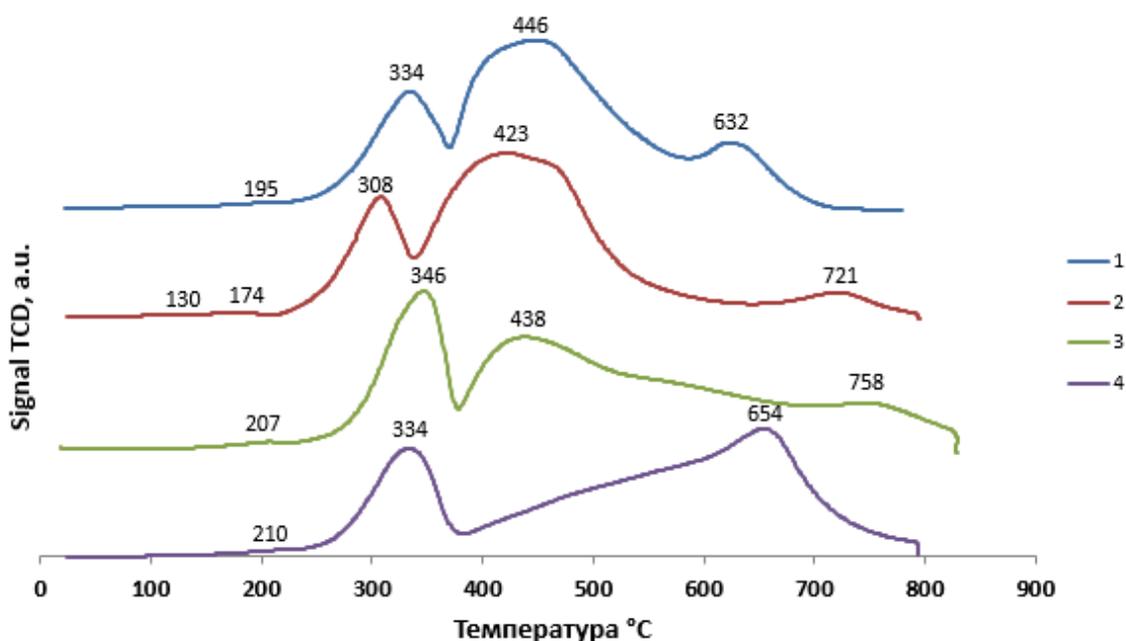


Рис.1. Спектры ТПВ для исследуемых катализаторов: 1 - Co-Al₂O₃/SiO₂, 2 - Co-Al₂O₃-NiO/SiO₂, 3 - Co-Al₂O₃-Cr₂O₃/SiO₂, 4 - Co-Al₂O₃ - MgO/SiO₂

Количественные характеристики спектров ТПВ представлены в таблице 2.

Таблица 2

Результаты термопрограммированного восстановления катализаторов

Катализатор	Объем поглощенного водорода, мл/г				$(V_3+V_4)/V_2$
	V ₁	V ₂	V ₃	V ₄	
Co-Al ₂ O ₃ /SiO ₂	-	24,04	70,76	4,55	3,13
Co-Al ₂ O ₃ -NiO/SiO ₂	-	17,12	58,74	5,32	3,74
Co-Al ₂ O ₃ -Cr ₂ O ₃ /SiO ₂	0,75	19,21	48,34	3,07	2,68
Co-Al ₂ O ₃ -MgO/SiO ₂	-	19,8	-	52,85	2,67

По литературным данным [10] степень восстановления катализатора определяется отношением объемов поглощения водорода, соответствующих разным стадиям восстановления кобальта $(V_3+V_4)/V_2$, в соответствии со стехиометрией химических реакций такое соотношение должно быть равно

3:1. С учетом данных, приведенных в табл. 2, образцы без добавок и с добавкой оксида никеля восстановились полностью, а катализаторы с добавками оксидов хрома и магния – недовосстановились на 10-15%.

Промотирование катализатора оксидом никеля улучшает восстанавливаемость кобальта, добавка хрома в катализатор способствует образованию трудновосстановимых соединений кобальта с носителем, что приводит к увеличению температурных интервалов на 10-30°C. Оксид магния в качестве промотора приводит к объединению третьего и четвертого пиков, со смещением в высокотемпературную область, что снижает степень восстановления катализатора.

Таким образом, можно сделать вывод, что наиболее благоприятное влияние на физико-химические свойства катализатора $\text{Co-Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ оказывает добавка оксида никеля, поскольку она способствует улучшению восстанавливающей способности катализатора, а также, в сравнении с другими промоторами, незначительно уменьшает удельную поверхность и средний объем пор катализатора.

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

Литература

1. И.Н. Зубков, А.Н. Салиев, В.Н. Соромотин, Э.С. Якуба, Р.Е. Яковенко. // Инженерный вестник Дона, 2016, №4. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4y2016/3944.
2. И.П. Мухленов. Технология катализаторов. Л.: Химия, 1989. - 272 с.
3. О. Л. Елисеев, М. В. Цапкина, П. Е. Давыдов, А. Л. Лapidус. // Химия твердого топлива, 2015, № 3, - с. 19-21.
4. T. Matsuda, H. Takahashi, T. Yokomatsu, E. Kikuchi. // Sekiyu Gakkaishi, 1995, 38, (5), pp. 326-332.



5. A. Tavasoli, M. Trépanier, R. M. Malek Abbaslou, A. K. Dalai, N. Abatzoglou. // F. Proc. Tech., 2009, 90, pp. 1486-1494.
6. E. Rytter, T. H. Skagseth, S. Eri, A O. Sjøstad. Ind. Eng. Chem. Res., 2010, 49 (9), pp. 4140-4148.
7. 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.
8. ChemiSorb 2750. // Operator's Manual. April 2009. 119 p.
9. H. Xiong, Y. Zhang, S. Wang, J. Li. // Catalysis Communications 2005, vol.6. No 8. pp. 512-516.
10. Г.Б. Нарочный, Р.Е. Яковенко, А.П. Савостьянов. // Инженерный вестник Дона, 2015, №4. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4y2015/3308.

References

1. 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.
 2. I.P. Mukhlenov. Tekhnologiya katalizatorov [Catalyst technology]. L. Khimiya, 1989. 272 p.
 3. O.L. Yeliseyev, M.V. Tsapkina, A.L. Lapidus. Himija tverdogo topliva, 2015, № 3, pp. 19-21.
 4. T. Matsuda, H. Takahashi, T. Yokomatsu, E. Kikuchi. Sekiyu Gakkaishi, 1995, 38, (5), pp. 326-332.
 5. A. Tavasoli, M. Trépanier, R. M. Malek Abbaslou, A. K. Dalai, N. Abatzoglou. F. Proc. Tech., 2009, 90, pp. 1486-1494.
 6. E. Rytter, T. H. Skagseth, S. Eri, A O. Sjøstad. Ind. Eng. Chem. Res., 2010, 49 (9), pp. 4140-4148.
-



7. 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 [Catal. technology]. Novocherkassk: YURGTU (NPI), 2012. 100 p.
8. ChemiSorb 2750. Operator's Manual. April 2009. 119 p.
9. H. Xiong, Y. Zhang, S. Wang, J. Li. Catalysis Communications 2005, vol.6. No 8. pp. 512-516.
10. G.B. Narochnyj, R.E. Yakovenko, A.P. Savost'yanov. Inženernyj vestnik Dona (Rus), 2015, №4. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4y2015/3308.