

## Влияние метода внесения добавки на состав и пористую структуру Со-катализаторов синтеза углеводородов

*Иваненко С.С., Алексенко К.Н., Василенко А.А., Ягмуров В.Ю., Сулима С.И.*

*Южно-Российский государственный политехнический университет имени М.И. Платова (ЮРГПУ (НПИ) им. М.И. Платова), г. Новочеркасск*

**Аннотация:** Были приготовлены три партии катализаторов  $\text{Co-M}_x\text{O}_y/\text{SiO}_2$  с разными методами введения оксидной добавки. Проведены физико-химические исследования катализаторов методами элементного анализа и Брунауэра-Эммета-Тейлора (БЭТ). Изучено влияние добавок оксидных промоторов и метод их введения на удельную поверхность, объем и размеры пор для катализаторов синтеза Фишера-Тропша.

**Ключевые слова:** синтез Фишера-Тропша, углеродсодержащие ресурсы, катализатор, активный компонент, силикатный носитель, промоторы  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{ZrO}_2$ , элементный анализ, метод БЭТ, удельная поверхность, объем и размер пор.

Истощение разведанных мировых запасов сырой нефти приводит к использованию альтернативных углеродсодержащих ресурсов, включая уголь, природный и сланцевый газы, а также биомассу для производства жидкого топлива и ценных химических веществ. Однако прямое конвертирование этих не нефтяных углеродсодержащих ресурсов в жидкое топливо или ценные химические вещества по-прежнему крайне затруднено. Одним из наиболее практичных способов преобразования данных ресурсов является получение синтез-газа (смесь  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$ ), а затем его превращение в жидкое топливо – синтез Фишера-Тропша (СФТ). Процесс СФТ является гетерогенным каталитическим, поэтому правильный подбор катализаторов играет большую роль [1-3].

Активным компонентом катализаторов синтеза углеводородов являются переходные металлы VIII группы, такие как  $\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$  и  $\text{Fe}$ . Среди них, катализаторы на основе  $\text{Co}$  получили наибольшее практическое распространение, благодаря относительно высокой активности и селективности по отношению к углеводородам с длинной цепью, высокой устойчивости к дезактивации. Ввиду большой стоимости активного

---

компонента, металлы наносятся на поверхность пористого вещества, например,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  и  $\text{TiO}_2$  [4, 5]. Использование силикагеля в качестве носителя оправдано из-за его термической стабильности, развитой пористой структуры, большой удельной поверхности, а также высокой механической прочности. На свойства катализаторов значительное влияние оказывает присутствие промотирующих добавок, которые увеличивают его активность, селективность или устойчивость [6].

Изучение влияния промоторов и методов приготовления на свойства катализаторов - важная часть создания катализатора и на эту тему ведутся исследования многими научными группами, в частности, в работах [7-10] исследованы катализаторы, полученные методами пропитки, осаждения, плазменного напыления, комбинированными способами, пропитки разными прекурсорами. Изучены особенности воздействия температуры прокаливания и условий сушки (кипящий слой, фиксированный слой и т.д.) на свойства катализаторов, опубликованы работы по влиянию добавок  $\text{ZrO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  на свойства кобальтовых катализаторов [11].

Целью данной работы является исследование влияния метода введения оксида-добавки на химический состав и пористую структуру катализаторов  $\text{Co-Me}_x\text{O}_y/\text{SiO}_2$ .

Приготовление катализаторов осуществляли методом пропитки по влагеомкости с содержанием активного компонента (Co) 20%, а промотирующей добавки ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ) 1%. Процесс включал несколько стадий: подготовка носителя (измельчение и фракционирование, сушка (1,5 часа при температуре  $100^\circ\text{C}$ ), приготовление пропиточного раствора, пропитка носителя, термообработка (при  $350^\circ\text{C}$  в течение 4 часов), восстановление, активация. В качестве носителя использовался силикагель марки КСКГ. Силикагель данной марки имеет удельную поверхность  $364 \text{ м}^2/\text{г}$  и характеризуется моодисперсной пористой структурой.

---

Приготовлено 3 партии образцов, различающихся порядком внесения добавки:

1. Совместное введение промотирующей добавки с активным компонентом (кобальтом). Пропитку носителя проводили раствором, содержащим как нитрат кобальта ( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ), так и добавку соли металла промотора ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  или  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ ). Затем осуществляли сушку и термообработку.

2. Внесение промотора на поверхность катализатора  $\text{Co}/\text{SiO}_2$ . Проводилась пропитка носителя раствором нитрата кобальта ( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ). Полученную массу подвергали сушке и термообработке при условиях, указанных выше. После охлаждения образец пропитывали раствором соли промотора ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  или  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ ). Проводили повторную сушку и термообработку.

3. Введение промотора на поверхность носителя  $\text{SiO}_2$ . Носитель пропитывался раствором соли промотора ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  или  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ ), далее проводили сушку и термообработку. Охлажденный образец пропитывали раствором нитрата кобальта ( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ) и проводили повторную сушку и термообработку.

Методом элементного анализа установлено, во всех образцах содержание кобальта находится в пределах 16-18% масс, за исключением образца с алюминием, внесенным на поверхность носителя (14,4%). На концентрацию кобальта в образце оказывает влияние способ введения промотирующей добавки. Так, например, введение Al совместно с Co практически не приводит к изменению содержания Co в катализаторе; введение на поверхность катализатора несколько увеличивает концентрацию Co, а введение на поверхность носителя существенно снижает концентрацию Co (1%). Введение Zr влияет на концентрацию кобальта только при пропитке катализатора. Концентрация увеличивается на 1 % (табл. 1).

---

Таблица 1  
Характеристика химического состава и пористой структуры

Метод приготовления	-	Совместно с кобальтом		На поверхность Co/SiO <sub>2</sub>		На поверхность SiO <sub>2</sub>	
		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>
Промотор	-	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>
Концентрация Co, %	16,5	16,7	16,2	17,1	16,7	14,4	17,5
Площадь удельной поверхности, м <sup>2</sup> /г	264	275	287	271	350	296	279
Объем пор, см <sup>3</sup> /г	0,74	0,60	0,62	0,85	1,05	1,00	0,84
Средний размер пор, нм	11,2	8,7	8,6	12,5	12,0	13,5	12,0

Удельная поверхность катализатора несколько увеличивается при введении промотора совместно с кобальтом. Введение добавки Zr на поверхность катализатора дает наибольшее увеличение удельной поверхности (приблизительно на 30%). Аналогичные изменения претерпевают объем и средний размер пор (табл. 1).

В результате проведенных исследований установлено, что все приготовленные катализаторы имеют развитую удельную поверхность (264–350 м<sup>2</sup>/г). Наибольшее увеличение удельной поверхности (~30%) происходит при введении добавки Zr на поверхность катализатора Co/SiO<sub>2</sub>. На содержание активного компонента в образцах оказывает влияние промотор Al независимо от метода введения, а добавка Zr практически не оказывает влияния. Наименьший размер пор имеют образцы, приготовленные методом совместного введения промотора с активным компонентом, остальные методы способствуют их увеличению.

### Литература

1. Zhang Q., Deng W., Wang Y. Recent advances in understanding the key catalyst factors for Fischer-Tropsch synthesis. Journal of Energy Chemistry. 2013, pp. 27-38.

2. Shimura K., Miyazawa T., Hanaoka T., Hirata S. Preparation of Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for Fischer–Tropsch synthesis: Combination of impregnation method and homogeneous precipitation method. *Applied Catalysis A: General* 475. 2014, pp. 1–9.
  3. 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](http://ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4y2016/3944).
  4. Иваненко С.С., Алексенко К.Н., Василенко А.А., Шмановская А.Л., Кутовой А.А., Сулима С.И. Влияние модификации носителя Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на свойства кобальтовых катализаторов синтеза Фишера-Тропша // *Инженерный вестник Дона*, 2018, №1. URL: [ivdon.ru/ru/magazine/archive/n1y2018/4683](http://ivdon.ru/ru/magazine/archive/n1y2018/4683).
  5. Мухленов И.П. *Технология катализаторов*. Л.: Химия, 1989. – 272 с.
  6. Jung J., Kim S. W., Moon D. J. Fischer–Tropsch Synthesis over cobalt based catalyst supported on different mesoporous silica. *Catalysis Today*, 2012, pp. 168–174.
  7. Ma W., Jacobs G., Keogh R. A., Bukur D. B., Davis B. H. *Applied Catalysis A: General*. 2012, pp. 437- 438.
  8. Kraum M. Fischer-Tropsch Synthesis on Supported Cobalt - Based Catalysts: Influence of Various Preparation Methods and Supports on Catalyst Activity and Chain Growth Probability. Bochum 1999, - 126 p.
  9. Munnik P., Jongh P.E., Jong K. P. Control and Impact of the Nanoscale Distribution of Supported Cobalt Particles Used in Fischer–Tropsch Catalysis. *Journal of the American Chemical Society*. 2014, pp. 7333-7340.
  10. Huang X., Hou B., Wang J., Li D., Jia L., Chena J., Suna Y. CoZr/H-ZSM-5 hybrid catalysts for synthesis of gasoline-range isoparaffins from syngas. *Appl. Catal., A: Gen.*408. 2011, pp. 38–46.
-

11. Pei Y., Ding Y., Zhu H., Zang J., Song X., Dong W., Wang T., Lu Y. Effect of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Promoter on a Performance of C<sub>1</sub>–C<sub>14</sub>  $\alpha$ -Alcohols Direct Synthesis over Co/AC Catalysts via Fischer–Tropsch Synthesis. *Catal Lett.* 2014, pp.1001-1015.

### References

1. Zhang Q., Deng W., Wang Y. *Journal of Energy Chemistry.* 2013, pp. 27-38.

2. Shimura K., Miyazawa T., Hanaoka T., Hirata S. *Applied Catalysis A: General* 475. 2014, pp. 1–9.

3. 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](http://ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4y2016/3944).

4. Ivanenko S.S., Alexenko K.N., Vasilenko A.A., Shmanovskaya A.L., Kutovoy A.A., Sulima S.I. *Inženernyj vestnik Dona (Rus)*, 2018, No.1. URL: [ivdon.ru/en/magazine/archive/n1y2018/4683](http://ivdon.ru/en/magazine/archive/n1y2018/4683).

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

6. Jung J., Kim S. W., Moon D. J. *Catalysis Today*, 2012, pp. 168–174.

7. Ma W., Jacobs G., Keogh R. A., Bukur D. B., Davis B. H. *Applied Catalysis A: General.* 2012, pp. 437- 438.

8. Kraum M. *Bochum Syn thesis on Supported Cobalt - Based Catalysts: Influence of Various Preparation Methods and Supports on Catalyst Activity and Chain Growth Probability.* 1999, 126 p.

9. Munnik P., Jongh P.E., Jong K. P. *Journal of the American Chemical Society.* 2014, pp. 7333-7340.

10. Huang X., Hou B., Wang J., Li D., Jia L., Chena J., Suna Y. *Appl. Catal., A: Gen.*408. 2011, pp. 38–46.



11. Pei Y., Ding Y., Zhu H., Zang J., Song X., Dong W., Wang T., Lu Y.  
Catal Lett. 2014, pp.1001-1015.