

Влияние оксидных добавок на структурные свойства кобальтового катализатора синтеза углеводородов

*А.А. Кутовой, А.Л. Шмановская, К.Н. Алексенко, А.А. Василенко,
С.С. Иваненко, А.В. Карabanов, В.Ю. Ягмуров, С.И. Сулима*

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

Аннотация: Проведены исследования структурных свойств кобальтовых катализаторов и их активного компонента. Изучено влияние оксидов металлов на удельную поверхность, объем и размеры пор, средний размер кристаллитов и площадь активной 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, площадь активной поверхности.

Синтетическое топливо, в частности бензин, по многим показателям превосходит нефтяное. Оно не содержит сернистых соединений и других примесей, влияющих на качество получаемого бензина. Одним из способов получения синтетического топлива из природного газа или угля является синтез Фишера - Тропша (СФТ). Синтез привлекает значительный интерес в связи с возможностью получения топлива с высоким октановым числом в готовом продукте [1]. Процесс проходит с участием катализаторов – кобальтовых или железных, причем первые имеют преимущества по сравнению со вторыми: высокая степень превращения, длительный срок службы и повышенная селективность по отношению к тяжелым углеводородам [2]. Активность и селективность катализаторов СФТ на основе кобальта зависит от количества активных центров, расположенных на поверхности кристаллического металла, от размера частиц, природы носителя, наличия промоторов, а также способов получения, включая условия предварительной обработки [3].

Улучшение многих из этих показателей можно добиться путем промотирования, т. е. введения в состав катализатора различных добавок

металлов (промоторов), влияющих на конечные свойства катализатора [4]. Как правило, эти добавки вносят для улучшения структурных или каталитических свойств. Структурообразующие промоторы представляют собой инертные вещества, присутствующие в катализаторе в виде мелких частиц, препятствующих спеканию частиц активной каталитической фазы, что предотвращает уменьшение активной поверхности во время работы катализатора [5]. Активирующие промоторы могут создавать дополнительные активные центры, воздействовать на электронную структуру активной фазы и т.п. В качестве добавок к катализаторам чаще всего используют оксиды переходных и щелочноземельных металлов, а также благородные металлы [6].

Целью данной работы является изучение влияния оксидных промоторов на структурные и химические свойства катализатора Co-Al₂O₃/SiO₂. В качестве базового образца для исследования был выбран катализатор Co-Al₂O₃/SiO₂ [7].

Катализаторы были приготовлены методом пропитки предварительно измельченного носителя раствором с соотношением компонентов Co:Al₂O₃:M_xO_y=100:5:5, где M – Ni, Cr, Mg, Cu, Fe. После пропитки образцы высушивали 1,5 часа при температуре 100°C, затем прокаливали при 350°C в течение 4 часов.

В полученных образцах определяли концентрацию кобальта методом элементного анализа (РФЭА) 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]. Методом термо-программированной десорбции водорода (ТПД-H₂) установили площадь активной поверхности кобальта, дисперсность металла и средний размер кристаллитов. ТПД-H₂ проводили на ChemiSorb 2750 в несколько

стадий, основными из которых являются: восстановление в режиме программированного нагрева в интервале от 25 до 500°C в потоке водорода; насыщение восстановленного образца водородом при охлаждении от 500 до 100 °С и последующей обработкой азотом для удаления физически адсорбированного газа; процесс ТПД в процессе нагрева от 25 до 500°C в потоке азота; импульсное окисление образца при температуре 500°C. Перед началом эксперимента проводили дегазацию катализатора в потоке гелия при 200°C.

Результаты исследований методами БЭТ и РФЭА были представлены в статьях [1,9]. В таблице 1 указаны значения основных характеристик всех катализаторов, ранее исследованных в наших работах.

Таблица 1

Характеристики состава и пористой структуры катализаторов

Показатель состава или пористой структуры	Промотирующая добавка					
	-	NiO	Cr ₂ O ₃	MgO	CuO	Fe ₂ O ₃
Co ₃ O ₄ , %	24,4	21,8	22,9	23,1	23,3	24,8
Co, %	17,9	16	16,8	16,9	17,1	18,2
Удельная поверхность, м ² /г	301,8	276,2	200,9	212,2	289,0	252,9
Объем пор, м ³ /г	1,2	1,1	0,9	0,7	1,2	1,0

Из данных, представленных в таблице 1, следует, что добавление оксида в общем случае приводит к снижению концентрации кобальта в катализаторе, только добавка оксида железа приводит к ее незначительному увеличению. Кроме того, при модифицировании происходит уменьшение площади поверхности, наиболее сильно это сказывается в присутствии хрома и магния. Средний объем пор снижается симбатно удельной поверхности.

Количественные характеристики исследований методом ТПД-H₂ представлены в таблице 2.

Таблица 2

Характеристики спектров ТПД-Н₂ катализаторов

Величина	Промотирующая добавка					
	-	NiO	Cr ₂ O ₃	MgO	CuO	Fe ₂ O ₃
Площадь активной поверхности, м ² /г кат.	4,8	3,8	3,2	5,9	2,5	6,3
Площадь активной поверхности, м ² /г Со	26,0	23,5	18,7	34,5	14,6	34,8
Степень восстановления, %	50	73	52	47	72	77
Дисперсность металлического кобальта, %	7,9	4,7	5,3	10,8	3,0	6,6
Средний размер кристаллитов, нм	10,6	17,6	15,6	7,7	27,9	12,6

По методике [8] были рассчитаны значения дисперсности кобальта и средний размер кристаллитов катализаторов. По литературным данным оптимальным интервалом размеров кристаллитов для наибольшей активности катализатора является 7-10 нм [10, 11]. Из таблицы 2 следует, что катализатор Co-Al₂O₃-MgO/SiO₂ соответствует этому критерию. Формирование наиболее мелких кристаллитов в этом образце можно объяснить его способностью к образованию сильносвязанных соединений с кобальтом и, возможно, с носителем, тем самым усиливается препятствование к агрегации кристаллитов кобальта. Образец может проявлять достаточную активность с учетом его высокой площади активной поверхности. Наибольшее значение активной поверхности у катализатора с добавкой железа дает основания предположить, что наличие железа снижает степень взаимодействия кобальта с носителем.

Таким образом, можно сделать вывод, что природа добавки разнонаправленно влияет на структурные свойства катализатора и его активного компонента. Добавки Mg и Fe приводят к увеличению активной поверхности, что должно благоприятно сказываться на активности самого катализатора.

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

Литература

1. Кутовой А.А., Шмановская А.Л., Сулима С.И., Бакун В.Г. Исследование физико-химических свойств промотированных катализаторов на основе Co-Al₂O₃/SiO₂. // Инженерный вестник Дона, 2018, №1. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n1y2018/4652.
2. Мухленов И.П. Технология катализаторов. Л.: Химия, 1989. - 272 с.
3. Нарочный Г.Б., Яковенко Р.Е., Савостьянов А.П. 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.
4. Matsuda T., Takahashi H., Yokomatsu T., Kikuchi E. Sekiyu Gakkaishi, 1995, 38, (5), - pp. 326-332.
5. Tavasoli A., Trépanier M., Malek Abbaslou R. M., Dalai, N. Abatzoglou A. K., F. Proc.Tech., 2009, 90, pp. 1486–1494.
6. Таранушич В.А., Савостьянов А.П., Сулима С.И., Земляков Н.Д., Бакун В.Г., Нарочный Г.Б., Ильин В.Б., Пономарев В.В. Технология катализаторов. – Новочеркасск: ЮРГТУ (НПИ), 2012. - 100 с.
7. Савостьянов А.П., Яковенко Р.Е., Нарочный Г.Б., Бакун В.Г., Сулима С.И., Якуба Э.С., Митченко С.А. Кинетика и катализ, 2017, 58, № 1, с. 86–97.
8. ChemiSorb 2750. Operator's Manual. April 2009. - 119 p.
9. Кутовой А.А., Шмановская А.Л. и др. Влияние модифицирующих добавок на свойства нанесенного кобальтового катализатора. //



Инженерный вестник Дона, 2018, № 1. URL:
ivdon.ru/ru/magazine/archive/n1y2018/4816.

10. Duceux O., Rebours B., Lynch J., Roy-Auberger M., Bazin D. Oil & Gas Science and Technology. – 2009, 64, pp. 49 –62.

11. Булавченко О.А., Черепанова С.В., Малахов В.В. и др. Кинетика и катализ, 2009, 50, №2, с. 205-211.

References

1. Kutovoj A.A., SHmanovskaya A.L., Sulima S.I., Bakun V.G. Inzhenernyj vestnik Dona (Rus), 2018, №1. URL:ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4y2016/3944.

2. Muhlenov I.P. Tekhnologiya katalizatorov [Catalyst technology]. L. Khimiya, 1989. 272 p.

3. Narochnyj G.B., YAkovenko R.E., Savost'yanov A.P. Inzhenernyj vestnik Dona (Rus), 2015, №4. URL:ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4y2015/3308.

4. Matsuda T., Takahashi H., Yokomatsu T., Kikuchi E. Sekiyu Gakkaishi, 1995, 38, (5), pp. 326-332.

5. Tavasoli A., Trépanier M., Malek Abbaslou R. M., Dalai, N. Abatzoglou A. K., F. Proc.Tech., 2009, 90, pp. 1486-1494.

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

7. Savost'yanov A.P., YAkovenko R.E., Narochnyj G.B., Bakun V.G., Sulima S.I., YAkuba EH.S., Mitchenko S.A. Kinetika i kataliz, 2017, 58, № 1, pp. 86-97.

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

9. Kutovoj A.A., SHmanovskaya A.L. et all. Inzhenernyj vestnik Dona (Rus), 2018, №1. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n1y2018/4816.



10. Ducreux O., Rebours B., Lynch J., Roy-Auberger M., Bazin D. Oil & Gas Science and Technology. 2009, 64, pp. 49-62.

11. Bulavchenko O.A., CHerepanova S.V., Malahov V.V. i dr. Kinetika i kataliz, 2009, 50, №2, pp. 205-211.