
Влияние концентрации активного компонента на параметры поверхности кобальтовых катализаторов, промотированных алюминием

М.В. Ларина¹, Н.С. Чистякова¹, Г.А. Пухомелин¹, Е.В. Новак²,

А.Н. Ткаленко¹, С.И. Сулима¹

¹Южно-Российский государственный политехнический университет имени М.И. Платова, Новочеркасск

²Самарская основная общеобразовательная школа № 2 Азовского района, с. Самарское, Ростовская область

Аннотация: В статье представлены результаты изучения влияния концентрации активного металла на физико-химические свойства кобальтовых катализаторов синтеза Фишера-Тропша на силикатном носителе, промотированных алюминием. С помощью методов БЭТ, РФА, ТПВ, ТПД-Н₂ установлено, что оптимальное содержание кобальта составляет 15–18 мас. %.

Ключевые слова: Синтез Фишера-Тропша, катализатор, кобальт, активный компонент, концентрация.

Интенсивный спрос на энергоресурсы, истощение запасов нефти, а также повышение негативного воздействия на окружающую среду требуют постоянного поиска природосберегающих путей альтернативного производства экологически чистого топлива. Перспективным направлением получения таких продуктов служит синтез Фишера-Тропша (СФТ), который позволяет превращать синтез-газ (смесь СО и Н₂) из ненефтяного сырья (угля, биомассы и природного газа) в свободное от загрязнений топливо и химическое сырьё [1, 2]. Активными катализаторами СФТ являются переходные металлы VIII группы, такие, как кобальт, железо, никель и рутений, однако только Со и Fe нашли широкое применение в промышленных установках, поскольку Ru намного дороже их, а Ni способствует нежелательному метанированию [3]. Железо, относительно дешевый и гибкий катализатор для различных условий эксплуатации, позволяющий проводить конверсию синтез-газа, бедного водородом, тем не менее, способствует протеканию побочных превращений, в том числе реакции сдвига водяного газа во время синтеза. Кобальтовый же катализатор гораздо более активен, менее подвержен побочным реакциям, работает при

более низкой температуре и обладает более высокой селективностью в отношении жидких углеводородов [4, 5].

Для повышения дисперсности активного компонента, стабилизации активной фазы и повышения устойчивости катализаторов на основе кобальта к перегревам, металл наносят на носители, в основном на оксиды кремния, алюминия, титана [6]. Однако связанное с ними неблагоприятное взаимодействие «активный металл – носитель» имеет тенденцию препятствовать восстановимости и отрицательно влиять на каталитические характеристики контактных масс СФТ. Преодолеть вышеупомянутый разрыв, а также увеличить показатели активности и селективности катализаторов возможно с помощью промотирования – добавления в состав катализаторов оксидов различных металлов (ZrO_2 , Al_2O_3 , Cr_2O_3), благородных (Ru, Pt, Pd) и щелочных металлов (K) [7, 8].

Исследование влияния концентрации кобальта на свойства катализатора СФТ, а также эффект промотирования кобальтовых катализаторов соединениями алюминия описаны в научной литературе [2,7,9]. Однако, для катализатора Co- Al_2O_3/SiO_2 подобные исследования не обнаружены, поэтому актуальность настоящей работы, посвященной исследованию влияния содержания активного металла на физико-химические свойства катализатора Co- Al_2O_3/SiO_2 , не вызывает сомнения.

Приготовление образцов катализаторов осуществляли методом пропитки силикагеля марки КСКГ раствором нитратов кобальта и алюминия. Насыщенные образцы подвергали сушке при температуре 100 °С с последующей термообработкой при 350 °С в течение 4 часов. Всего приготовлено 5 образцов, содержание Al_2O_3 в пересчёте на алюминий в каждом из которых составляет 1 мас. %, а концентрация кобальта – от 5 до 25 мас. % с интервалом 5 мас. %. Образцам, содержащим 5, 10, 15, 20, 25 мас. % Co, были присвоены номера 1, 2, 3, 4, 5 соответственно.

Площадь поверхности твердых пористых катализаторов находили, используя результаты метода математического описания физической адсорбции (БЭТ) на приборе Micromeritics ChemiSorb 2750.

Определение фактической концентрации кобальта (C_{ϕ}) проводили с помощью рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) на энергодисперсионном флуоресцентном спектрометре ARL QUANT'X.

Методом температурно-программированного восстановления (ТПВ) изучали восстановление активного компонента в потоке газовой смеси состава 10 % H_2 + 90 % N_2 в интервале температур 25–800 °С.

Основные показатели активной поверхности катализаторов (дисперсность, средний размер, степень восстановления и площадь поверхности кристаллитов кобальта) исследовали методом фиксации десорбированных соединений с поверхности при постоянном увеличении температуры (ТПД- H_2).

Результаты методов БЭТ и РФА показаны в таблице № 1. Полученные данные свидетельствуют о том, что снижение содержания активного металла приводит к возрастанию как удельной поверхности, так и общего объема пор, что, как правило, вызвано закупоркой мелких пор частицами активного компонента.

Таблица № 1

Характеристика пористой структуры и поверхности катализатора

Образец	1	2	3	4	5
Концентрация	5 %	10 %	15 %	20 %	25 %
Co_3O_4 , %	6,1	9,8	15,8	20,4	24,4
Co, %	4,5	7,2	11,6	15	17,9
Удельная поверхность, m^2/g	334,8	309,9	246,4	274,8	249,8
Объем пор, m^3/g	1,10	0,96	0,99	0,96	0,78

В результате исследований методом РФА было определено содержание кобальта, которое составляет 4,5–18 мас. %. С увеличением расчетной

концентрации Co увеличивается и величина C_p-C_f . Это может быть связано с повышенной вязкостью концентрированных растворов нитрата кобальта, что снижает степень проникновения раствора в мелкие поры носителя.

Анализ диаграмм ТПВ катализаторов на рис. 1 дает возможность заключить, что для каждого образца можно выделить два основных пика, отличающихся наибольшим количеством поглощенного водорода. Первый пик характеризует восстановление Co_3O_4 до CoO , второй – CoO до Co . Относительная интенсивность восстановления кобальта возрастает при повышении содержания Co , на что указывает увеличение крутизны спектра в фазе восстановления CoO до металлического Co . Температурный максимум пиков увеличивается с повышением концентрации кобальта.

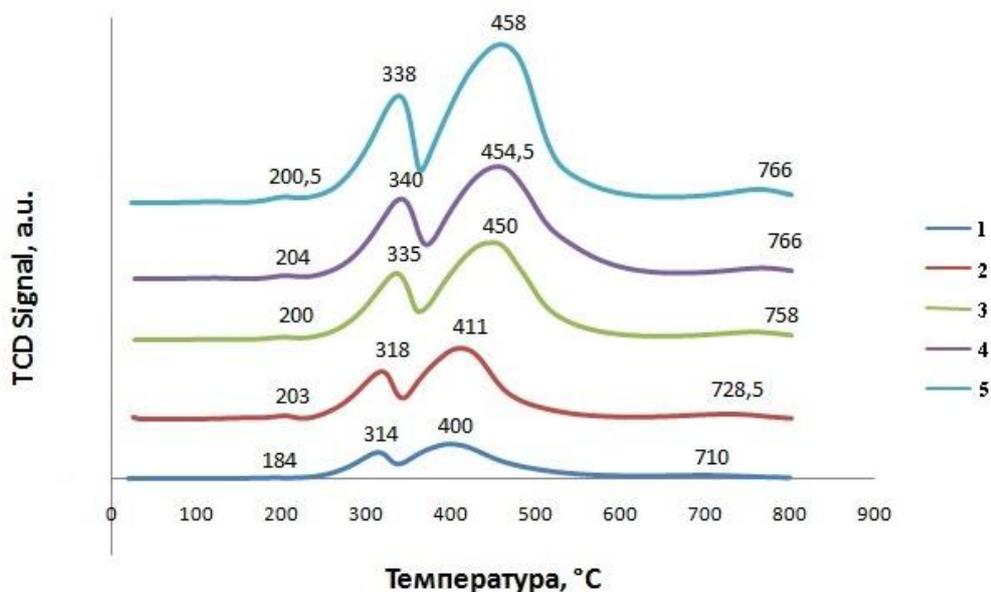


Рис. 1. – Характеристика спектров ТПВ

Анализ данных, приведенных в таблице № 2, позволяет сделать вывод, что количество водорода, пошедшего на восстановление кобальта, увеличивается с повышением концентрации активного компонента. Расчетное соотношение значений объема H_2 , поглощенного на первой и второй стадиях восстановления (V_2/V_1) должно быть равно трем, что может свидетельствовать о полном восстановлении кобальта [10].

Таблица № 2

Показатели потребления водорода в процессе ТПВ

Образец	Объем поглощенного водорода, см ³ /г		V ₂ /V ₁
	Пик 1	Пик 2	
1	4,4	13,4	3,0
2	8,4	22,8	2,7
3	11,6	30,6	2,6
4	15,4	43,1	2,8
5	22,6	61,4	2,7

В результате исследований установлено, что образец под номером 1 достигает практически полного восстановления. Остальные образцы недовосстановлены на 7–13 %, что свидетельствует о возрастании количества трудновосстановимых смешанных соединений типа Co_2SiO_4 или CoAlO_4 при увеличении концентрации Co .

Судя по данным ТПД- H_2 , представленным в таблице № 3, у образца, содержащего 20 мас. % кобальта, наблюдается наибольшая площадь активной поверхности, отнесенная к массе катализатора, а у образца, содержащего 5 мас. % активного компонента – отнесенная к массе металлического Co .

Таблица № 3

Характеристика спектров ТПД- H_2

Образец	1	2	3	4	5
Концентрация	5 %	10 %	15 %	20 %	25 %
Площадь активной поверхности, м ² /г кат.	7,4	1,2	3,1	8,1	6,7
Площадь активной поверхности, м ² /г Co	147,6	12,5	20,7	40,6	26,8
Степень восстановления, %	51,9	43,6	71,1	40,1	39,1
Дисперсность металла, %	42,1	4,2	4,3	14,9	10,1
Средний размер кристаллитов кобальта, нм	2	19,7	19,3	5,6	8,2

Степень восстановления кобальта снижается с увеличением его содержания, за исключением образца под номером 3, значение которой составляет 71,1 %. Дисперсность металла также уменьшается с повышением концентрации кобальта, однако образцы 2 и 3 имеют значительно меньшие величины. Средний размер кристаллитов кобальта (d_{Co}) является обратной величиной дисперсности. Максимальной дисперсностью обладает образец 1, однако величина частиц ($d_{Co} = 2$ нм) далека от оптимальных значений (6–8 нм), соответствующих параметрам наиболее активных катализаторов синтеза Фишера-Тропша [11]. Образцы, содержащие 15–18 мас. % кобальта, в наибольшей степени соответствуют указанным характеристикам, а средний размер кристаллитов Co^0 (5,6–8,2 нм) близок к интервалу оптимальных значений.

Из проведенных исследований следует, что содержание кобальта оказывает значительное влияние на структурные и химические свойства кобальтовых катализаторов синтеза углеводородов. Повышение концентрации активного компонента приводит к уменьшению площади поверхности и объема пор образцов, возрастанию температуры восстановления металла, увеличению среднего размера кристаллитов. Образцы, содержащие 15–18 мас. % кобальта, обладают оптимальными характеристиками, а дисперсность и средний размер кристаллитов Co^0 соответствуют параметрам наиболее активных катализаторов синтеза Фишера-Тропша.

Результаты работы получены при поддержке Минобрнауки РФ в рамках государственного задания на проведение НИОКР, номер заявки 2019-0990, с использованием оборудования ЦКП «Нанотехнологии» ЮРГПУ (НПИ).

Литература

1. Ail S.S., Dasappa S. Biomass to liquid transportation fuel via Fischer Tropsch synthesis – Technology review and current scenario. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2016. № 58. pp. 267-286.
2. Бакун В.Г., Яковенко Р.Е., Салиев А.Н., Сулима С.И., Земляков Н.Д., Некроенко С.В. Получение синтетических низкозастывающих дизельных топлив: технологии и перспективы // *Инженерный вестник Дона*, 2017, № 4. URL: ivdon.ru/magazine/archive/n4y2017/4537.
3. Mirzaei A.A., Arsalanfar M., Bozorgzadeh H.R., Samimi A. A review of Fischer-Tropsch synthesis on the cobalt based catalysts. *Physical Chemistry Research*. 2014. V. 2. pp. 179-201.
4. Okoye-Chine C.G., Moyo M., Liu X., Hildebrandt D. A critical review of the impact of water on cobalt-based catalysts in Fischer-Tropsch synthesis. *Fuel Processing Technology*. 2019. V. 192. pp. 105-129.
5. Синева Л.В., Мордкович В.З. Перспективные тенденции в катализе газохимических процессов: кобальтовые катализаторы синтеза Фишера-Тропша. Часть 1 // *Научный журнал Российского газового общества*. 2019. № 1. С. 42-57.
6. Wang X., Chen W., Lin T., Li J., Yu F., An Y., Dai Y., Wang H., Zhong L., Sun, Y. Effect of the support on cobalt carbide catalysts for sustainable production of olefins from syngas. *Chinese Journal of Catalysis*. 2018. № 12. pp. 1869-1880.
7. Ларина М.В., Чистякова Н.С., Стовба А.И., Полякова М.С., Пухомелин Г.А., Ткаленко А.Н., Титоренко Д.В. Восстановление нанесенного кобальта в присутствии добавки алюминия // *Инженерный вестник Дона*, 2020, № 6. URL: ivdon.ru/magazine/archive/n6y2020/6513.
8. Barrios A.J., Gu B., Luo Y., Peron D.V., Chernavskii P.A., Virginie M., Wojcieszak R., Thybaut J.W., Ordonsky V.V., Khodakov A.Y. Identification of

efficient promoters and selectivity trends in high temperature Fischer-Tropsch synthesis over supported iron catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2020. V. 273. pp. 119028-119038.

9. Venezia A.M., La Parola V., Liotta L.F., Pantaleo G., Lualdi M., Boutonnet M., Järås S. Co/SiO₂ catalysts for Fischer-Tropsch synthesis; effect of Co loading and support modification by TiO₂. *Catalysis Today*. 2012. V. 197. pp. 18-23.

10. Булавченко О.А., Черепанова С.В., Малахов В.В., Довлитова Л.С., Ищенко А.В., Цыбуля С.В. Дифракционные исследования процесса восстановления нанокристаллических образцов оксида кобальта в условиях *in situ* // *Кинетика и катализ*. 2009. № 2. С. 205-211.

11. Diehl F., Khodakov A.Y. Promotion of cobalt Fischer-Tropsch catalysts with noble metals: a review. *Oil & Gas Science and Technology*. 2009. № 1. pp. 11-24.

References

1. Ail S.S., Dasappa S. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2016. № 58. pp. 267-286.

2. Bakun V.G., Yakovenko R.E., Saliyev A.N., Sulima S.I., Zemlyakov N.D., Nekroyenko S.V. *Inzhenernyj vestnik Dona*, 2017, № 4. URL: ivdon.ru/magazine/archive/n4y2017/4537.

3. Mirzaei A.A., Arsalanfar M., Bozorgzadeh H.R., Samimi A. *Physical Chemistry Research*. 2014. V. 2. pp. 179-201.

4. Okoye-Chine C.G., Moyo M., Liu X., Hildebrandt D. *Fuel Processing Technology*. 2019. V. 192. pp. 105-129.

5. Sineva L.V., Mordkovich V.Z. *Nauchnyy zhurnal Rossiyskogo gazovogo obshchestva*. 2019. № 1. pp. 42-57.

6. Wang X., Chen W., Lin T., Li J., Yu F., An Y., Dai Y., Wang H., Zhong L., Sun, Y. *Chinese Journal of Catalysis*. 2018. № 12. pp. 1869-1880.



7. Larina M.V., Chistyakova N.S., Stovba A.I., Polyakova M.S., Pukhomelin G.A., Tkalenko A.N., Titorenko D.V. Inzhenernyj vestnik Dona, 2020, № 6. URL: ivdon.ru/magazine/archive/n6y2020/6513.

8. Barrios A.J., Gu B., Luo Y., Peron D.V., Chernavskii P.A., Virginie M., Wojcieszak R., Thybaut J.W., Ordonsky V.V., Khodakov A.Y. Applied Catalysis B: Environmental. 2020. V. 273. pp. 119028-119038.

9. Venezia A.M., La Parola V., Liotta L.F., Pantaleo G., Lualdi M., Boutonnet M., Järås S. Catalysis Today. 2012. V. 197. pp. 18-23.

10. Bulavchenko O.A., Cherepanova S.V., Malakhov V.V., Dovlitova L.C., Ishchenko A.V., Tsybulya S.V. Kinetika i kataliz. 2009. № 2. pp. 205-211.

11. Diehl F., Khodakov A.Y. Oil & Gas Science and Technology. 2009. № 1. pp. 11-24.