

Влияние модифицирующих добавок на свойства нанесенного кобальтового катализатора

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

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

Аннотация: Проведены исследования физико-химических свойств кобальтовых катализаторов для синтеза Фишера-Тропша. Изучено влияние оксидов меди и железа 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.

Нефть – глобальное сырье для производства моторных топлив и важнейшее для органического синтеза. Истощение мировых запасов вынуждает обратиться к другим источникам углеводородного сырья, наиболее значительными из которых являются уголь и природный газ. Кроме того, ограниченность ресурсов направляет развитие технологий на уменьшение потребления нефтепродуктов, а также на применение альтернативных генерирующих мощностей, не использующих продукты нефтепереработки [1].

Одним из методов получения синтетического топлива, в частности бензина, из природного газа или угля является синтез Фишера - Тропша (СФТ). Синтез привлекает значительный интерес в связи с возможностью получения топлива с высоким октановым числом и низким содержанием серы в готовом продукте. Процесс проходит с участием катализаторов, причем кобальтовые катализаторы имеют преимущества по сравнению с железными: высокая степень превращения, длительный срок службы и повышенная селективность по отношению к тяжелым углеводородам. 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 [2].

Одним из основных способов улучшения свойств катализатора является его промотирование, которое в зависимости от типа промотора, оказывает значительное влияние на активность [3], селективность [4], степень восстановления, дисперсность катализатора, конверсию CO [5] и другие важные свойства катализаторов. По своему действию промоторы делятся на структурообразующие и активирующие. Первые, как правило, 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. 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.

Целью данной работы является изучение влияния оксидных промоторов на физико-химические свойства катализатора Co-Al₂O₃/SiO₂. В качестве базового образца для исследования был выбран катализатор Co-Al₂O₃/SiO₂ [6].

Катализаторы были приготовлены методом пропитки по влагоемкости. Носитель измельчали до частиц размером 1-2 мм и пропитывали раствором с соотношением компонентов Co:Al₂O₃:M_xO_y=100:5:5, где M – Cu, Fe. После пропитки образцы высушивали 1,5 часа при температуре 100°C, затем прокаливали при 350°C в течение 4 часов [7].

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-программированного восстановления (ТПВ) установили температуру, скорость и степень восстановления кобальта. ТПВ проводили на ChemiSorb 2750 в потоке ($20 \text{ мл} \cdot \text{мин}^{-1}$) газовой смеси состава $10\% \text{ H}_2 + 90\% \text{ N}_2$. Линейный подъем температуры осуществляли от 25 до 800°C .

Результаты исследований методами БЭТ и РФЭА представлены в таблице 1.

Таблица 1

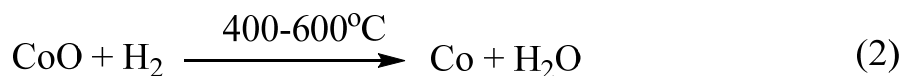
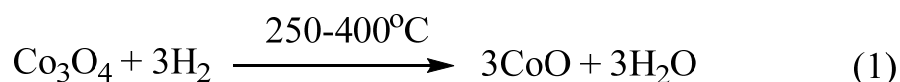
Характеристики состава и пористой структуры катализаторов

<i>Промотирующая добавка</i>	<i>-</i>	<i>CuO</i>	<i>Fe₂O₃</i>
Концентрация Co, %	17,95	17,08	18,19
Удельная поверхность, м ² /г	301,8	289	253
Средний объем пор, м ³ /г	1,21	1,24	1,03

Как следует из таблицы, добавка оксида меди приводит к снижению концентрации кобальта в катализаторе, а оксида железа – к незначительному увеличению. Кроме того, при модифицировании происходит уменьшение площади поверхности, а под влиянием оксида железа снижается средний объем пор.

Результаты исследований катализаторов методом ТПВ представлены в виде спектров на рисунке 1.

Пики на графиках при $300\text{-}500^\circ\text{C}$ обозначают температурные интервалы начала и конца восстановления оксидов кобальта, в соответствии с уравнениями (1-2).



Кроме того, зафиксированы и другие пики, которые обозначают процессы разложения и восстановления нитратов металлов, оставшихся после пропитки и термообработки, а также процесс восстановления смешанных оксидов кобальта (CoAl_2O_4 , Co_2SiO_4 и др.), проходящий при температурах более 600°C .

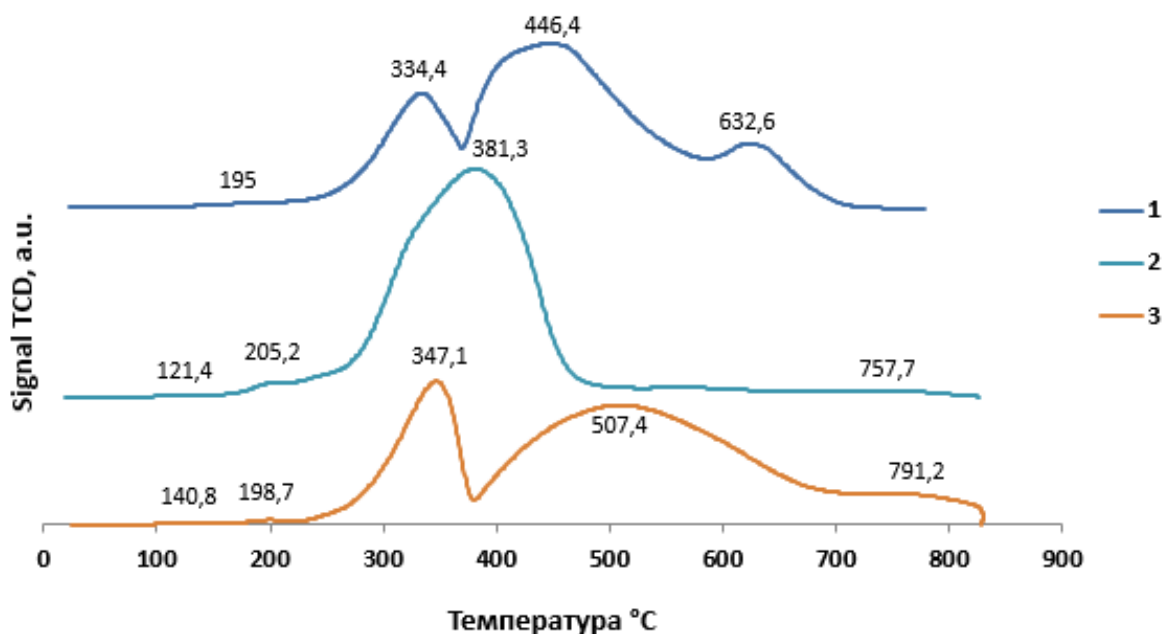


Рис.1. Спектры ТПВ для исследуемых катализаторов: 1 - $\text{Co-Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$,
2 - $\text{Co-Al}_2\text{O}_3\text{-CuO}/\text{SiO}_2$, 3 - $\text{Co-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$

Как следует из рис. 1, добавка железа в катализатор способствует увеличению температуры восстановления. У образца с оксидом меди второй пик сильно сдвинут в низкотемпературную область и почти совмещен с первым пиком, что говорит о том, что обе стадии восстановления оксидов проходят практически одновременно. Снижение температуры образования металлического кобальта способствует возникновению гексагональной

плотной упаковки кобальта (ГПУ) [9], причем формирование данной структуры в одну стадию характерно для восстановления монолитного кобальта [10]. Подобный характер восстановления для промотированных оксидом меди катализаторов свидетельствует о значительном ослаблении связи «металл-носитель», что в условиях длительной эксплуатации может приводить к значительной агрегации поверхностных частиц кобальта с последующей потерей активности катализатора.

Количественные характеристики исследований методом ТПВ представлены в таблице 2.

Таблица 2

Характеристики спектров ТПВ катализаторов

<i>Катализатор</i>	<i>Объем поглощенного водорода, мл/г</i>					<i>Степень восстановления, %</i>
	<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	
Co-Al ₂ O ₃ /SiO ₂	-	-	24,04	70,76	4,55	99,09
Co-Al ₂ O ₃ -CuO/SiO ₂	-	-	80,67	-	0,65	89,15
Co-Al ₂ O ₃ -Fe ₂ O ₃ /SiO ₂	0,21	0,16	22,1	61,36	2,44	99,94

По методике [8] были рассчитаны значения степени восстановления катализаторов. Из таблицы 2 следует, что катализаторы Co-Al₂O₃/SiO₂ и Co-Al₂O₃-Fe₂O₃/SiO₂ практически полностью восстановились, а добавка оксида меди в образец приводит к уменьшению степени восстановления на 10%.

Таким образом, добавки оксидов железа и меди практически не оказывают влияния на содержание кобальта в катализаторе, но снижают удельную поверхность. Промотирование оксидом железа способствует увеличению температур восстановления, а добавка оксида меди приводит к совмещению I и II стадий восстановления, что может оказывать негативное влияние на структурные свойства катализатора.



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

Литература

1. А.А. Кутовой, А.Л. Шмановская, С.И. Сулима, В.Г. Бакун. // Инженерный вестник Дона, 2018, №1 URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n1y2018/4652.
2. И.П. Мухленов. Технология катализаторов. Л.: Химия, 1989. - 272 с.
3. Г.Б. Нарочный, Р.Е. Яковенко, А.П. Савостьянов. // Инженерный вестник Дона, 2015, №4. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4y2015/3308.
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. А.П. Савостьянов, Р.Е. Яковенко, Г.Б. Нарочный, В.Г. Бакун, С.И. Сулима, Э.С. Якуба, С.А. Митченко. Кинетика и катализ, 2017, 58, №1, с. 86–97.
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. O. Ducreux, B. Rebours, J. Lynch, M. Roy-Auberger, D. Bazin. Oil & Gas Science and Technology. – 2009, 64, pp. 49 –62.
10. О.А. Булавченко, С.В. Черепанова, В.В. Малахов и др. Кинетика и катализ, 2009, 50, №2, с. 205-211.

References

1. A.A. Kutovoj, A.L. Shmanovskaja, S.I. Sulima, V.G. Bakun. Inženernyj vestnik Dona (Rus), 2018, №1 URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4y2016/3944.
2. I.P. Mukhlenov. Tekhnologiya katalizatorov [Catalyst technology]. L. Khimiya, 1989. 272 p.
3. G.B. Narochnyj, R.E. Yakovenko, A.P. Savost'yanov. Inženernyj vestnik Dona (Rus), 2015, №4 URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4y2015/3308.
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. A.P. Savost'janov, R.E. Jakovenko, G.B. Narochnyj, V.G. Bakun, S.I. Sulima, Je.S. Jakuba, S.A. Mitchenko. Kinetika i kataliz, 2017, 58, № 1, pp. 86-97.
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 [Catalyst technology]. Novochoerkassk: YURGTU (NPI), 2012. 100 p.
8. ChemiSorb 2750. Operator's Manual. April 2009. 119 p.
9. O. Ducreux, B. Rebours, J. Lynch, M. Roy-Auberger, D. Bazin. Oil & Gas Science and Technology. 2009, 64, pp. 49-62.
10. O.A. Bulavchenko, S.V. Cherepanova, V.V. Malahov i dr. Kinetika i kataliz, 2009, 50, №2, pp. 205-211.