

Влияние метода внесения промотора на свойства активного компонента Со-катализаторов синтеза углеводородов

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

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

Аннотация: Методами термо-программированного восстановления (ТПВ) и термо-программированной десорбции водорода (ТПД H₂) проведены физико-химические исследования катализаторов Co-M_xO_y/SiO₂, полученных различными методами внесения добавки промотора. Изучено влияние метода введения и природы промотирующей оксидной добавки на свойства активного компонента катализаторов синтеза Фишера-Тропша.

Ключевые слова: синтез Фишера-Тропша, катализатор, активный компонент, силикатный носитель, промоторы Al₂O₃ и ZrO₂, методы ТПВ и ТПД H₂, размер кристаллитов, степень восстановления, дисперсность.

Большинство химических процессов происходят при участии катализаторов, благодаря чему достигнуты значительные успехи в повышении производительности и интенсификации промышленных технологических систем. Одним из типичных гетерогенно-каталитических процессов является синтез Фишера-Тропша (СФТ), который служит основой технологий получения углеводородов из различного органического сырья и имеет большое значение для применения альтернативных видов моторных топлив и защиты окружающей среды [1, 2].

Реакции СФТ осуществляются на катализаторах, синтезированных на основе кобальта, которые получили большое распространение из-за высокой активности, долговечности, высокой селективности к насыщенным линейным парафинам. Кроме того, Со-катализаторы считаются оптимальным выбором для получения длинноцепочечных углеводородов (C₅₊), при умеренных температурах и давлениях [3-5].

В общем случае катализаторы состоят из металлического кобальта и добавок, нанесенных на поверхность твердого пористого носителя (Al₂O₃, SiO₂, SiC, TiO₂ и др.) [6, 7]. Вследствие структурной чувствительности реакции СФТ значительное влияние на активность катализатора оказывают

структурные параметры активного компонента – дисперсность и размеры кристаллитов металлического кобальта. Однако, при приготовлении катализатора возникает сложность с регулированием распределения металла на поверхности носителя [8]. Слишком большие скопления кобальта не позволяют полноценно задействовать активный компонент в синтезе, а мелкие частицы наоборот, снижают селективность из-за резкого повышения температуры и соответственно большим выходом метана [1].

Для эффективного регулирования структуры активного компонента применяют различные приемы (изменение условий, метода приготовления, введение добавок). В настоящее время существует большое количество способов, например, пропитка по влагоемкости (IWI), «золь-гель»-технология (SG), совместное осаждение (PCT) [8, 9].

Одним из оптимальных методов приготовления катализаторов является пропитка по влагоемкости [1], которая позволяет при относительной простоте технологии приготовления каталитической массы в промышленных масштабах обеспечить сопоставимые показатели готового катализатора с полученными другими способами.

Часто в процессе синтеза Фишера-Тропша в состав катализаторов добавляют промотеры для увеличения активности, селективности или стабильности катализаторов. Для облегчения восстановления соединений кобальта используются промотеры, такие как рений, платина, алюминий, а цирконий (ZrO_2) для повышения селективности по отношению к углеводородам C_{5+} . Также могут использоваться иные промотеры для улучшения различных свойств катализаторов [10].

Целью настоящей работы является исследование влияния природы и метода введения оксидной промотирующей добавки в состав катализаторов $Co-Me_xO_y/SiO_2$ на структурные и химические характеристики активного компонента. Для достижения поставленной цели применяли физико-

химические методы исследования - температурно-программированное восстановление (ТПВ) и температурно-программированную десорбцию водорода (ТПД H_2).

Приготовлено 3 партии образцов, различающихся порядком внесения добавки: 1) Совместное введение промотирующей добавки с активным компонентом (кобальтом); 2) Внесение промотора на поверхность катализатора Co/SiO_2 ; 3) Введение промотора на поверхность носителя SiO_2 с последующим введением активного компонента. В качестве промотирующих добавок использовали оксиды Al и Zr .

Исследование восстанавливаемости образцов методом ТПВ проводили азото-водородной смесью с содержанием водорода 10% по объему в интервале температур 20-800 °С и скоростью нагрева 5 °С/мин.

Анализ спектров ТПВ (табл. 1) показывает, что температура первого пика, соответствующего восстановлению Co_3O_4 до CoO , смещается в сторону увеличения для всех промотированных образцов по сравнению с образцом без добавок. Наиболее сильное воздействие на процесс восстановления показывает добавка Zr , внесенная на поверхность катализатора (температура 1-го пика увеличивается почти на 40°С). Наименьшее воздействие оказывает введение добавок на поверхность носителя. Аналогичное влияние оказывают добавки и на вторую стадию восстановления, соответствующую уравнению $CoO \rightarrow Co$ (внесение Zr на поверхность катализатора дает наибольшую температуру 2-го пика). Третий пик, отражающий восстановление сильно связанных соединений присутствует только у 3-х образцов, причем наименьшая температура (638°С) наблюдается у непромотированного образца.

Введение добавок по-разному влияет на количество водорода, пошедшего на восстановление. Введение добавки на поверхность носителя приводит к уменьшению количества объема H_2 , на первой стадии

восстановления, причем наиболее значительное уменьшение дает добавка Al. Эта же добавка приводит к уменьшению V_1 и при совместном внесении с кобальтом.

Отношение V_2/V_1 объемов водорода, пошедшего на восстановление, в общем случае приближается к значению, равному 3 – величине, теоретически ожидаемой из стехиометрии восстановления оксидов кобальта. Для образцов, полученных на носителе и образца с Al, внесенным на поверхность катализатора, наблюдается неполное восстановление (2,69-2,85), остальные образцы восстанавливаются полностью (табл. 1).

Таблица №1

Характеристика спектров ТПВ катализаторов

Метод	Промотор	1 пик		2 пик		3 пик		V_2/V_1
		t, °C	V_{H_2} , см ³ /г	t, °C	V_{H_2} , см ³ /г	t, °C	V_{H_2} , см ³ /г	
-	-	337	20,68	437	65,99	638	3.75	3,19
Совместно с кобальтом	Al ₂ O ₃	360	17,84	470	57,70	715	2.93	3,23
	ZrO ₂	357	20,88	468	67,90	704	0.91	3,25
На поверхность Co/SiO ₂	Al ₂ O ₃	356	21,63	483	58,19	-	-	2,69
	ZrO ₂	375	28,12	549	87,18	-	-	3,10
На поверхность SiO ₂	Al ₂ O ₃	343	14,28	458	39,53	-	-	2,77
	ZrO ₂	348	17,39	473	59,50	-	-	2,85

Анализ ТПД H₂ проводили при линейном нагреве со скоростью 20°/мин в интервале температур 25-500°С в среде N₂. Образцы предварительно восстанавливали при 400 °С в течение 2 ч, после чего охлаждали до 100 °С в токе азото-водородной смеси и до 20 °С в токе азота. ТПД H₂ проводили, повышая температуру до 500 °С со скоростью 20 °С/мин. Для определения степени восстановления кобальта проводили импульсное окисление образца при температуре 500°С.

Из результатов ТПД H_2 видно, что средний размер кристаллитов кобальта находится в пределах 12,7-23,8 нм, за исключением образца с добавкой Zr, внесенной совместно с Co. Добавка Al независимо от метода приготовления приводит к небольшому снижению среднего размера кристаллитов. Площадь активной поверхности возрастает с внесением всех добавок, кроме добавки Zr, внесенной совместно с Co, добавка алюминия способствует ее наибольшему увеличению. Степень восстановления для всех образцов находится в интервале 65-85%, кроме образца без добавок, для которого это значение составляет 29,3% (табл. 2).

Таблица №2

Данные исследования методом ТПД H_2

Метод	-	Совместно с кобальтом		На поверхность Co/SiO ₂		На поверхность SiO ₂	
		Al ₂ O ₃	ZrO ₂	Al ₂ O ₃	ZrO ₂	Al ₂ O ₃	ZrO ₂
Промотор	-	Al ₂ O ₃	ZrO ₂	Al ₂ O ₃	ZrO ₂	Al ₂ O ₃	ZrO ₂
Объем поглощенного H_2 , см ³ /г	0,42	1,36	0,35	1,18	0,99	1,53	1,27
Объем поглощенного O_2 , см ³ /г	6,62	19,41	15,87	36,94	20,54	16,86	15,56
Площадь активной поверхности, м ² /г кат.	1,50	4,84	1,25	4,19	3,54	5,46	4,52
Площадь активной поверхности, м ² /г Co	9,11	29,04	7,73	24,49	21,23	37,86	25,92
Дисперсность металла, %	1,35	4,29	1,14	3,62	3,14	5,60	3,83
Степень восстановления, %	29,2	84,8	71,2	76,2	89,8	85,3	65,0
Дисперсность металла (скорректированная), %	4,60	5,06	1,60	2,30	3,49	6,56	5,90
Средний размер кристаллитов, нм	18,3	16,4	51,8	17,5	23,8	12,7	14,1

Наиболее эффективным методом является внесение промоторов на поверхность носителя, которое приводит к уменьшению размеров кристаллитов. Этот метод дает возможность получать катализаторы с

размером кристаллитов, близким к оптимальному для достижения наибольшей активности в процессе синтеза углеводородов (8-10 нм) [11].

Литература

1. Song H. Selection of highly active and stable Co supported SiC catalyst for Fischer-Tropsch synthesis: Effect of the preparation method. *Fuel*. 2018, pp. 144-150.
 2. 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.
 3. 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.* 2011, pp. 38–46.
 4. Крылов О.В. Гетерогенный катализ: учеб. пособие для вузов. М.: Академкнига, 2004, 679 с.
 5. Zhang Y., Nagamori S., Hinchiranan S., Vitidsant T., Tsubaki N. Promotional Effects of Al₂O₃ Addition to Co/SiO₂ Catalysts for Fischer-Tropsch Synthesis. *Energy & Fuels*. 2006, pp. 417-421.
 6. 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.
 7. Иваненко С.С., Алексенко К.Н., Василенко А.А., Шмановская А.Л., Кутовой А.А., Сулима С.И. Влияние модификации носителя Al₂O₃ на свойства кобальтовых катализаторов синтеза Фишера-Тропша // *Инженерный вестник Дона*, 2018, №1. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n1y2018/4683.
-

8. Fratalocchi L. A promising preparation method for highly active cobalt based Fischer-Tropsch catalysts supported on stabilized Al_2O_3 . *Applied Catalysis A: General*. 2018, pp. 92-103.

9. Pedersen E.Ø., Svenum I.H., Blekkan E.A. Mn promoted Co catalysts for Fischer-Tropsch production of light olefins—An experimental and theoretical study. *Journal of Catalysis*. 2018, pp. 23-32.

10. Hong J., Chu W., Chernavsky P.A., Khodakov A.Y. Cobalt species and cobalt-support interaction in glow discharge plasma-assisted Fischer-Tropsch catalysts. *J. Catal.* 2010, pp. 9–17.

11. Bezemer G.L., Bitter J.H., Kuipers H.P.C.E., Oosterbeek H., Holeyijn J.E., Xu X., Kapteijn F., Jos van Dillen A., Jong K. P. Cobalt Particle Size Effects in the Fischer-Tropsch Reaction Studied with Carbon Nanofiber Supported Catalysts. *J. American Chemical Society*. 2006, pp. 3956-3964.

References

1. Song H. *Fuel*. 2018, pp. 144-150.
 2. Munnik P., Jongh P.E., Jong K.P. *Journal of the American Chemical Society*. 2014, pp. 7333-7340.
 3. Huang X., Hou B., Wang J., Li D., Jia L., Chena J., Suna Y. *Appl. Catal., A: Gen.* 2011, pp. 38–46.
 4. Krylov O.V. *Geterogennyy kataliz: ucheb. posobiye dlya vuzov* [Heterogeneous catalysis: a textbook for high schools]. M.: Akademkniga, 2004, 679 s.
 5. Zhang Y., Nagamori S., Hinchiranan S., Vitidsant T., Tsubaki N. *Energy & Fuels*. 2006, pp. 417-421.
 6. 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.
-



7. 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.
8. Fratalocchi L. Applied Catalysis A: General. 2018, pp. 92-103.
9. Pedersen E.Ø., Svenum I.H., Blekkan E.A. Journal of Catalysis. 2018, pp. 23-32.
10. Hong J., Chu W., Chernavsky P.A., Khodakov A.Y. J. Catal. 2010, pp. 9–17.
11. Bezemer G.L., Bitter J.H., Kuipers H.P.C.E., Oosterbeek H., Holewijn J.E., Xu X., Kapteijn F., Jos van Dillen A., Jong K.P. J. American Chemical Society. 2006, pp. 3956-3964.