

Физико-химические свойства кобальтовых катализаторов с промотирующими добавками меди и циркония

А. В. Карабанов, А. А. Кутовой, А. Л. Шмановская

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

Аннотация: Проведено исследование физико-химических свойств кобальтовых катализаторов для синтеза Фишера-Тропша. Изучено влияние оксидов меди и циркония на удельную поверхность, концентрацию кобальта, объем и размеры пор, степень восстановления катализатора $\text{Co-Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$.

Ключевые слова: синтез Фишера-Тропша, углеродсодержащие ресурсы, катализатор, активный компонент, силикатный носитель, промоторы CuO и ZrO_2 , элементный анализ, степень восстановления, метод БЭТ, удельная поверхность.

В настоящее время истощение природных запасов нефти вынуждает к использованию других источников энергии – угля, природного газа, биомассы и др. Синтез Фишера-Тропша (СФТ), разработанный еще в 20е годы прошлого века, позволяет переработать это сырье в жидкие углеводороды. Однако до сих пор прямой процесс преобразования угля и природного газа в жидкие топлива затруднен.

Условия протекания процесса и выбор катализатора играют важную роль в получении углеводородов по методу СФТ. Наиболее часто в качестве основного компонента катализатора используют Co , Fe , Re , Ni и другие металлы [1,2].

На данный момент чаще всего применяют и исследуют кобальтовые катализаторы синтеза углеводородов, из-за их более высокой активности, селективности по длинноцепочечным углеводородам, а также низкого входа метана.

Катализаторы на основе кобальта состоят из активного компонента - кобальта, носителя - SiO_2 , Al_2O_2 , SiC , TiO_2 , а также активирующих добавок - Zr , Mn , Fe_2O_3 , Ni , CuO и других [2,3].

Важными характеристиками для катализатора синтеза Фишера–Тропша, определяющими его активность, являются структурные параметры активного компонента кобальта, а именно дисперсность и размеры кристаллитов [4].

В процессе приготовления катализатора важно четко соблюдать распределение частиц кобальта по поверхности носителя. При скоплении металла на носителе активность снижается из-за уменьшения полезной площади поверхности активного компонента. В случае уменьшения размеров частиц кобальта снижается селективность, так как возрастает температура синтеза Фишера-Тропша и увеличивается выход метана.

Выбор метода приготовления катализатора, изменение условий синтеза, введение добавок позволяют регулировать структуру активного компонента. В качестве основных приемов для придания катализатору определенных физико-химических свойств, используют такие приемы как, пропитка по влагоемкости (IWI) «золь-гель» технология (SG), совместное осаждение (PCT) [4,5].

Пропитка по влагоемкости является одним из наиболее приемлемых способов приготовления катализатора, так как она относительно проста в применении в промышленных масштабах.

Целью данной работы является изучение влияния оксидных промоторов на физико-химические свойства катализатора $\text{Co-Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$. В качестве базового образца для исследования был выбран катализатор $\text{Co-Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ [6].

Катализаторы были приготовлены методом пропитки по влагоемкости. Носитель измельчали до частиц размером 1-2 мм и пропитывали раствором с соотношением компонентов $\text{Co}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2=100:5:5$. 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

Промотирующая добавка	Отсутствует	CuO	ZrO ₂
Концентрация Co, %	17,9	17,1	17,6
Удельная поверхность, м ² /г	301,8	289	295,2
Средний объем пор, м ³ /г	1,2	1,1	1,3

Как следует из таблицы, промотирование оксидом меди и оксидом циркония приводит к снижению концентрации кобальта в катализаторе. Кроме того, при модифицировании происходит уменьшение площади поверхности, а под влиянием оксида меди снижается и средний объем пор. При добавке оксида циркония наблюдается обратная ситуация.

При температуре $300\text{-}500^\circ\text{C}$ оксиды кобальта восстанавливаются в 2 стадии по уравнениям (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 , и др.), проходящий при температурах свыше 600°C .

Добавка циркония 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), причем формирование данной структуры в одну стадию характерно для восстановления кобальта [9, 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. Характеристики спектров ТПВ катализаторов представлены в таблице 2.

По методике, указанной в источнике [8], были рассчитаны значения степени восстановления катализаторов. Из таблицы 2 следует, что катализаторы $\text{Co-Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ и $\text{Co-Al}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ восстанавливаются почти полностью, в то время как добавка оксида меди снижает степень восстановления на 10%.

Таблица 2

Характеристики спектров ТПВ катализаторов

Катализатор	Объем поглощенного водорода,	Степень
-------------	------------------------------	---------

	мл/г		восстановления, %
	1 стадия восстановления	2 стадия восстановления	
Co- Al ₂ O ₃ /SiO ₂	23,04	76,05	99,09
Co-Al ₂ O ₃ - ZrO ₂ /SiO ₂	20,15	75,00	95,15
Co-Al ₂ O ₃ - CuO/SiO ₂	35,30	53,85	89,15

Таким образом, промотирование оксидом циркония и оксидом меди практически не оказывает влияния на содержание кобальта в катализаторе, но снижает удельную поверхность активного компонента. Добавка оксида циркония способствует увеличению температур восстановления, а добавка оксида меди приводит к совмещению I и II стадий восстановления, что оказывает негативное влияние на физико-химические свойства катализатора.

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. 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.
3. 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.

4. 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.

5. Shimura K., Miyazawa T., Hanaoka T., Hirata S. Preparation of $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst for Fischer–Tropsch synthesis: Combination of impregnation method and homogeneous precipitation method. Applied Catalysis A: General 475. 2014, pp. 1–9.

6. 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.

7. 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.

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

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

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

References

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

2. 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.

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

4. Fratalocchi L. Applied Catalysis A: General. 2018, pp. 92-103.



5. Shimura K., Miyazawa T., Hanaoka T., Hirata S. Applied Catalysis A: General 475. 2014, pp. 1–9.
6. Savost'janov A.P., Jakovenko R.E., Narochnyj G.B., Bakun V.G., Sulima S.I., Jakuba Je.S., Mitchenko S.A.. Kinetika i kataliz, 2017, 58, № 1, pp. 86-97.
7. Taranushich V.A., Savost'yanov A.P., Sulima S.I., Zemlyakov N.D., Bakun V.G., Narochnyy G.B., Il'in V.B., Tekhnologiya katalizatorov [Catalyst technology]. Novocherkassk: YURGTU (NPI), 2012. 100 p.
8. ChemiSorb 2750. Operator's Manual. April 2009. 119 p.
9. Bulavchenko O.A., Cherepanova S.V., Malahov V.V., Kinetika i kataliz, 2009, 50, №2, pp. 205-211.
10. O. Ducreux, B. Rebours, J. Lynch, M. Roy-Auberger, D. Bazin. Oil & Gas Science and Technology. 2009, 64, pp. 49-62.