

Исследование влияния добавок на физико-химические свойства кобальтовых катализаторов синтеза Фишера-Тропша

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

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

Аннотация: Проведено исследование физико-химических свойств кобальтовых катализаторов в синтезе углеводородов по методу Фишера-Тропша. Рассмотрено влияние добавок промоторов NiO, Fe₂O₃, MnO₂, на удельную поверхность, объём пор, размер кристаллитов кобальта, степень восстановления катализатора.

Ключевые слова: синтез Фишера-Тропша, синтетические углеводороды, катализатор, промотор, носитель, удельная поверхность, пористая структура, каталитическая активность, дисперсность, кристаллиты кобальта.

Нефть является стратегическим ресурсом человечества на данном этапе развития. Она является сырьем для производства топлива и целого ряда продуктов синтеза. Истощение ископаемых запасов нефти заставляет обратиться к другим природным источникам энергии, таким как уголь и природный газ. Одним из способов переработки этого сырья является синтез Фишера-Тропша позволяющий получать синтетические моторные топлива из CO и H₂.

В литературе значительное внимание уделяется поиску эффективных катализаторов для синтеза углеводородов по методу Фишера-Тропша. Применяемые в этом методе катализаторы включают активный компонент, носитель, и промотирующую добавку. В роли активного компонента применяют кобальт, железо, никель, рутений [1,2].

Одним из методов улучшения свойств катализатора, таких как термостойкость, прочность, стабильность является использование носителей-SiO₂, Al₂O₃, TiO₂, обладающих большой удельной поверхностью, пористостью и стойкостью к спеканию [3]. В катализатор в качестве промоторов, повышающих активность и селективность по целевым продуктам дополнительно вводят добавки Re, Ru, Rh, NiO ZrO₂, Ce₂O₃, Fe₂O₃

MnO₂ и другие [4,5]. Наиболее востребованные продукты синтеза - жидкие фракции C₅-C₁₁, и C₁₂-C₁₉, а также твердые углеводороды C₁₉₊- церезины.

Целью данной работы является изучение влияния промоторов на физико-химические свойства катализатора Co-Al₂O₃/SiO₂. В качестве основного образца для исследования был выбран катализатор Co-Al₂O₃/SiO₂ синтеза углеводородов.

Приготовление катализаторов состояло из нескольких стадий. Первая стадия – подготовка носителя, в свою очередь состоящая из: измельчения, распределения по размерам и высушивания. Вторая стадия - приготовление пропиточного раствора, далее пропитка носителя, термическая обработка катализатора, восстановление, активация.

Кобальт применяли как активный компонент, а силикагель марки КСКГ - как носитель. Промотирование производили оксидом никеля (NiO), оксидом железа (Fe₂O₃), оксидом марганца (MnO₂).

Катализаторы Co-Al₂O₃-NiO/SiO₂, Co-Al₂O₃-Fe₂O₃/SiO₂, Co-Al₂O₃-MnO₂/SiO₂ были приготовлены методом пропитки по влагоемкости, раствором с контракцией нитрата кобальта 40 %. Соотношение массы кобальта в катализаторе к массе промотора 100:5.

Размолотые частицы силикагеля размером от 1 до 2 мм пропитывали раствором нитрата кобальта, в течении 30 минут, при температуре 70° С, с промотирующими добавками. Далее катализатор высушивали 1,5 часа при температуре 100°С, после чего исследуемый образец при 350°С подвергали термообработке в течении 4 часов.

Готовые катализаторы исследовали методами элементного анализа, БЭТ и температурно-программированной десорбции водорода (ТПД H₂). Концентрацию кобальта в катализаторе устанавливали методом элементного анализа. Исследования проводили с помощью энергодисперсионного флуоресцентного спектрометра Thermo Scientific ARL QUANT'X EDXRF

Spectrometer. По методике [6] исследовали параметры пористой структуры методом БЭТ с использованием анализатора ChemiSorb 2750 (Micromeritics, USA).

Дисперсность металла устанавливали методом ТПД H_2 . Этот способ основан на фиксации десорбированных соединений с поверхности при постоянном увеличении температуры [3]. Исследование проводили в несколько стадий. Первая стадия- это дегазация катализатора в токе гелия при температуре $200^\circ C$. Вторая – термопрограммированное восстановление (ТПВ) кобальта при концентрации водорода 10% и температурах от 25 до $500^\circ C$. После этого в атмосфере водорода образец охлаждался от 500 до $100^\circ C$, а при температуре ниже $100^\circ C$ в атмосфере азота, далее проводили ТПД H_2 в температурном интервале от 25 до $500^\circ C$. Последней стадией являлось импульсное окисление образца кислородом при температуре порядка $500^\circ C$. Все интересующие параметры такие как, дисперсность, размер кристаллитов, площадь активной поверхности вычисляли по формулам [7].

Таблица 1

Характеристики состава и параметры пористой структуры катализаторов

Катализатор	Содержание Co (% по массе)	Удельная поверхность, m^2/g	Средний размер пор, нм	Объём пор, cm^3/g
Co- Al_2O_3 -NiO/ SiO_2	17,2	212	9,4	0,74
Co- Al_2O_3 - Fe_2O_3 / SiO_2	21,3	266	11,7	0,89
Co- Al_2O_3 - MnO_2 / SiO_2	21,7	231	10,9	0,61

Результаты испытаний представлены в таблице 1. Кобальт содержится во всех образцах в пределах 17-22 %. Добавки промоторов оказывают

влияние на величину удельной поверхности и объем пор, который находится в пределах от 210 до 270 м²/г.

Внесение добавки оксида железа увеличивает площадь удельной поверхности. При промотировании никелем и оксидом марганца наблюдается уменьшение площади поверхности и объема пор до 0,6 см³/г. Что связано с заполнением значительного количества пор носителя, при пропитке промоторами Ni и MnO₂. Средний размер пор в данных катализаторах составляет 9,4 - 11,7 нм.

Результаты исследования хемосорбции водорода для исследуемых катализаторов приведены в табл. 2. Определенный по ТПД H₂ объём поглощённого водорода в процессе хемосорбции, находится в промежутке от 0,6 до 2,6 см³/г катализатора. Объём кислорода, пошедшего на импульсное окисление кобальта - от 1,9 до 2,5 см³/г.

Таблица 2

Данные исследования активной поверхности образцов методом ТПД H₂

Промотор	NiO	Fe ₂ O ₃	MnO ₂
Объём поглощённого H ₂ , см ³ /г	0,6	2,3	2,5
Объём поглощённого O ₂ , см ³ /г	2,5	1,9	2,4
Площадь активной поверхности, м ² /г кат	3,8,	4,7	5,9
Дисперсность металла, %	2,4	4,3	4,5
Степень восстановления, %	72,1	64,6	70,1
Средний размер кристаллитов, нм	32,2	25,6	19,7

Наиболее оптимальный размер кристаллитов кобальта на поверхности катализатора синтеза Фишера-Тропша, который соответствует максимальной активности, составляет 8-10 нм [8,9], но селективность по углеводородам C₅₊ и по C₁₉₊, а также устойчивость во время длительной эксплуатации растет с увеличением размера кристаллитов кобальта до 15-20 нм [10,11].

Таким образом, при исследовании данных образцов было выявлено, что значения среднего размера кристаллитов кобальта, близкие к оптимальным, наблюдаются у катализатора с добавкой оксида марганца (19,7 нм) и у катализатора, промотированного оксидом железа (25,6 нм). Катализатор на основе кобальта, промотированный оксидом марганца, является наиболее приемлемым и перспективным для дальнейшей разработки и применения в промышленности, так как он обладает наиболее высокой активностью, селективностью по жидким и твердым углеводородам и устойчивостью к долговременному использованию.

Литература

1. 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.
 2. Елисеев О.Л., Цапкина М.В., Лapidус А.Л.. Синтез Фишера–Тропша на Со-катализаторах с добавками щелочноземельных металлов, Химия твердого топлива, 2016, С. 9–12.
 3. Сеттерфилд Ч. Практический курс гетерогенного катализа. М.: - Мир, 1984. – 520 с.
 4. Dai X., Yu C., Li R., Shi H., Shen S. Role of CeO₂ Promoter in Co/SiO₂ Catalyst for Fischer-Tropsch Synthesis. Chinese Journal of Catalysis. 2006. vol. 27, No. 10, pp. 904–910.
 5. 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.
 6. Xiong H., Zhang Y., Wang S., Li J. Fischer-Tropsch synthesis: the effect of Al₂O₃ porosity on the performance of Co/Al₂O₃ catalyst. Catalysis Communications 2005, vol.6. No 8. pp. 512-516.
-



7. ChemiSorb 2750. Operator's Manual. April 2009. 119 p.
8. Bezemer G.L., Bitter J.H., Kuipers H.P.C.E., Oosterbeek H., Holeyijn J.E., Xu X., Kapteijn F., Jos van Dillen A., de Jong K. P. Cobalt Particle Size Effects in the Fischer-Tropsch Reaction Studied with Carbon Nanofiber Supported Catalysts. J. American Chemical Society, 2006. vol. 128. No. 12. pp. 3956-3964.
9. Кутовой А.А., Шмановская А.Л., Сулима С.И., Бакун В.Г. // Инженерный вестник Дона, 2018, №1 URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n1y2018/4652.
10. Saib A.M., Moodley D.J., Cioboc I.M., Hauman M.M., Sigwebela B.H., Weststrate C.J., Niemantsverdriet J.W., Van de Loosdrecht J. Fundamental understanding of deactivation and regeneration of cobalt Fischer-Tropsch synthesis catalysts. Catalysis Today, 2010. vol.154. pp. 271–282.
11. Мухленов И.П. Технология катализаторов. Л.: Химия, 1989. – 272 с.

References

1. Narochnyj G.B., Yakovenko R.E., Savost'yanov A.P. Inženernyj vestnik Dona (Rus), 2015, №4. URL: ivdon.ru/uploads/article/pdf/IVD_14_Yakovenko.pdf_2983fc7ae6.pdf.
 2. Yeliseyev O.L., Tsapkina M.V., Lapidus A.L. Fischer-Tropsch synthesis on Co-catalysts with alkaline earth metal additives. Khimiya tverdogo topliva, 2016, pp. 9–12.
 3. Setterfield C. Prakticheskiy kurs geterogenogo kataliza [The practical course of heterogeneous catalysis]. M. Mir, 1984. 520 p.
 4. Dai X., Yu C., Li R., Shi H., Shen S. Role of CeO₂ Promoter in Co/SiO₂ Catalyst for Fischer-Tropsch Synthesis. Chinese Journal of Catalysis. 2006. vol. 27, No. 10, pp. 904–910.
 5. 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.
-



6. Xiong H., Zhang Y., Wang S., Li. J. Fischer-Tropsch synthesis: the effect of Al_2O_3 porosity on the performance of $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst. *Catalysis Communications* 2005, vol.6. No 8. pp. 512-516.
7. ChemiSorb 2750. Operator's Manual. April 2009. 119 p.
8. Bezemer G.L., Bitter J.H., Kuipers H.P.C.E., Oosterbeek H., Holewijn J.E., Xu X., Jos van Dillen A., de Jong K. P. Cobalt Particle Size Effects in the Fischer-Tropsch Reaction Studied with Carbon Nanofiber Supported Catalysts. *J. American Chemical Society*, 2006. vol. 128. No. 12. pp. 3956-3964.
9. Kutovoj A.A., Shmanovskaja A.L., Sulima S.I., Bakun V.G. *Inženernyj vestnik Dona (Rus)*, 2018, №1. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4y2016/3944.
10. Saib A.M., Moodley D.J., Cioboc I.M., Hauman M.M., van de Loosdrecht J. Fundamental understanding of deactivation and regeneration of cobalt Fischer–Tropsch synthesis catalysts. *Catalysis Today*, 2010. Vol.154. pp. 271–282.
11. Mukhlenov I.P. *Tekhnologiya katalizatorov L. Khimiya*, 1989. 272 p.