

Исследование воздействия промоторов Zr и Mn на свойства кобальтовых катализаторов синтеза Фишера-Тропша

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

Н.С. Чистякова, А.В. Карабанов

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

Аннотация: Проведены исследования параметров пористой структуры и активной поверхности кобальтовых катализаторов для синтеза Фишера-Тропша (СФТ), приготовленных методом пропитки. Характеристики состава и пористой структуры изучали с помощью элементного анализа и метода Брунауэра-Эммета-Тейлора (БЭТ). Изучено влияние добавок оксидных промоторов на удельную поверхность, объем и размеры пор катализатора Co/SiO₂.

Ключевые слова: синтез Фишера-Тропша, гетерогенный катализатор, промотор, носитель, удельная поверхность, пористая структура, селективность, активность, метод окунания.

Одним из распространенных методов получения синтетических углеводородов является синтез Фишера-Тропша (СФТ). Для такого процесса применяют гетерогенные катализаторы, имеющие сложный состав и обеспечивающие быстрое протекание реакции, а также высокую производительность.

Каталитические свойства контактных масс определяются следующими показателями: активностью, селективностью, теплопроводностью, устойчивостью к отравлению, прочностью. Для СФТ важны катализаторы с высокой активностью и селективностью, поэтому процесс разработки новых катализаторов для данного процесса интенсивно развивается [1-3].

Влияние на эффективность работы катализатора в синтезе Фишера-Тропша оказывает подбор активного компонента (Co, Ni), носителя (SiO₂, Al₂O₃), промотора (Cr, Mn), а также метод его приготовления (пропитка, смешение и т.д.) [4].

Пропитка является одним из простых способов приготовления катализаторов, поэтому этот метод получил широкое распространение. Метод пропитки заключается в том, что носитель подвергают обработке

раствором соли активного компонента, удаляют избыток раствора, а далее сушат и прокаливают при определенных температурах. Преимуществами этого метода являются эффективное использование активного компонента вследствие его высокой дисперсности, меньшее количество вредных отходов и др. [5, 6]. В практическом использовании наибольшее применение находят два способа пропитки: пропитка по влагоёмкости и пропитка окунанием.

Рассмотрим приготовление катализаторов методом пропитки окунанием. Метод окунания [6] заключается в том, что носитель погружают в пропиточный раствор и выдерживают некоторое время при определенной температуре и перемешивании. При этом некоторые компоненты избирательно адсорбируются на носителе. Для получения требуемого соотношения активных компонентов в катализаторе используют пропиточный раствор определенной концентрации. Этот способ приготовления имеет недостаток – избыток пропиточного раствора, однако его часто применяют из-за того, что в этом случае обеспечивается оптимальная структура активного компонента и высокая степень поглощения активных солей по сравнению с пропиткой по влагоёмкости [7-9].

Целью настоящей работы являлось исследование кобальтовых катализаторов синтеза Фишера-Тропша, приготовленных методом окунания с использованием промотирующих добавок.

Процесс приготовления катализаторов проходил в несколько стадий: подготовка носителя (измельчение, распределение по фракциям, сушка), приготовление пропиточного раствора, пропитка носителя, сушка (1,5 часа при температуре 100°C), термообработка образца (4 часа при 350°C), восстановление, активация.

Катализаторы Co/SiO_2 , $\text{Co-ZrO}_2/\text{SiO}_2$, $\text{Co-MnO}_2/\text{SiO}_2$ были приготовлены методом окунания. Носитель SiO_2 погружали в пропиточный раствор, содержащий нитрат кобальта, азотнокислый цирконил и ацетат

марганца, соответственно для каждого катализатора. Каждый образец пропитывали в течении 30 минут при температуре 70°C и перемешивании. При этом целевые компоненты избирательно адсорбировались на носителе. Пропитке подвергали дробленые частицы силикагеля фракции от 1 до 2 мм. Затем полученные образцы сушили и прокачивали в условиях, указанных выше.

Для определения концентрации кобальта полученные образцы подвергали элементному анализу на энергодисперсионном флуоресцентном спектрометре Thermo Scientific ARL QUANT'X EDXRF Spectrometer. Определение удельной поверхности методом Брунауэра-Эммета-Тейлора (БЭТ) проводили с использованием анализатора ChemiSorb 2750 (Micromeritics, USA). Расчет объема и размера пор вели по результатам БЭТ [10].

Методом элементного анализа установлено, что во всех образцах, приготовленных методом окунания, содержание кобальта находится в пределах 20-23% масс. Повышенные значения концентрации активного компонента в образцах объясняются проникновением пропиточного раствора в мелкие поры катализатора.

Таблица 1
Характеристики состава и пористой структуры катализаторов

Промотор	-	Zr	Mn
Концентрация Co, %	22,2	22,9	20,7
Площадь удельной поверхности, м ² /г	259	176	223
Объем пор, см ³ /г	0,85	0,54	0,59
Средний размер пор, нм	13,2	12,4	10,5

Величина удельной поверхности и объема пор зависят от внесенной добавки. По результатам, представленным в таблице 1 видно, что площадь

поверхности находится в пределах от 176 до 259 м²/г. Для образцов с содержанием либо Zr либо Mn наблюдается значительное уменьшение площади поверхности. Максимальное уменьшение дает добавка циркония 176 м²/г. Это еще раз свидетельствует о том, что при пропитке окунанием происходит заполнение мелких пор, на долю которых приходится значительное количество пористого пространства. Аналогичная тенденция наблюдается у среднего объема пор. Значения среднего объема пор находятся в пределах от 10,5 до 13,2 нм. Максимальным значением обладает образец без промотора.

В результате проведенных исследований установлено, что все приготовленные катализаторы имеют развитую удельную поверхность (176-259 м²/г). Содержание кобальта в образцах находится в пределах 20-23% масс. При приготовлении катализаторов методом окунания промотирующие добавки несколько снижают значение удельной поверхности, тогда как в катализаторах, приготовленных пропиткой по влагоемкости, наблюдается ее увеличение [4]. Наименьшее значение наблюдается у образца с цирконием. Аналогичная тенденция наблюдается у среднего объема пор. Промотирующие добавки способствуют снижению среднего размера пор. У образца с марганцем наблюдается наименьшее значение этого показателя.

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

Литература

1. Iida H., Sakamoto K., Takeuchi M., Igarashi A. Fischer-Tropsch synthesis over Co/SiO₂ and Co-M (M: Ru, Re)/SiO₂ catalysts prepared by a hightemperature super-critical drying method. Applied Catalysis A: General. vol. 466, 2013, pp. 256–263.

2. Zhang Q., Deng W., Wang Y. Recent advances in understanding the key catalyst factors for Fischer-Tropsch synthesis. *Journal of Energy Chemistry*, 2013. vol. 22. No. 1. pp. 27–38.

3. 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.

4. Иваненко С.С., Алексенко К.Н., Василенко А.А., Шмановская А.Л., Кутовой А.А., Сулима С.И. Влияние модификации носителя Al_2O_3 на свойства кобальтовых катализаторов синтеза Фишера-Тропша // *Инженерный вестник Дона*, 2018, №1. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n1y2018/4683.

5. Dai X., Yu C., Li R., Shi H., Shen S. Role of CeO_2 Promoter in Co/SiO_2 Catalyst for Fischer-Tropsch Synthesis. *Chinese Journal of Catalysis*. 2006. vol. 27, No. 10, pp. 904–910.

6. Мухленов И.П. *Технология катализаторов*. Л.: Химия, 1989. – 272 с.

7. 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.

8. 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.

9. Сеттерфилд Ч. *Практический курс гетерогенного катализа*. М.: - Мир, 1984. – 520 с.

10. ChemiSorb 2750. *Operator's Manual*. 2009. pp. 1-8.

References

1. Iida H., Sakamoto K., Takeuchi M., Igarashi A. *Applied Catalysis A: General*. vol. 466, 2013, pp. 256–263.



2. Zhang Q., Deng W., Wang Y. Journal of Energy Chemistry, 2013. vol. 22. No. 1. pp. 27–38.
3. Zubkov I.N., Saliyev A.N., Soromotin V.N., Yakuba E.S., Yakovenko R.E. Inzhenernyj vestnik Dona (Rus), 2016, №4. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4y2016/3944.
4. Ivanenko S.S., Alexenko K.N., Vasilenko A.A., Shmanovskaya A.L., Kutovoy A.A., Sulima S.I. Inzhenernyj vestnik Dona (Rus), 2018, №1. URL: ivdon.ru/en/magazine/archive/n1y2018/4683.
5. Dai X., Yu C., Li R., Shi H., Shen S. Chinese Journal of Catalysis. 2006. vol. 27, No. 10, pp. 904–910.
6. Mukhlenov I.P. Tekhnologiya katalizatorov [Catalyst technology]. L. Khimiya, 1989. 272 p.
7. Yeliseyev O.L., Tsapkina M.V., Lapidus A.L. Khimiya tverdogo topliva, 2016, pp. 9–12.
8. Taranushich V.A., Savost'yanov A.P., Sulima S.I., Zemlyakov N.D., Bakun V.G., Narochnyy G.B., Il'in V.B., Ponomarev V.V. Tekhnologiya katalizatorov [Catalyst technology]. Novochoerkassk: YURGTU (NPI), 2012. 100 p.
9. Setterfild C. Prakticheskiy kurs geterogenogo kataliza [The practical course of heterogeneous catalysis]. M. Mir, 1984. 520 p.
10. ChemiSorb 2750. Operator's Manual. 2009. pp. 1-8.