

Кобальтовые катализаторы синтеза Фишера-Тропша, нанесенные на Al_2O_3 различных полиморфных модификаций

К.Н. Алексенко, А.А. Василенко, С.С. Иваненко, А.В. Карабанов,

А.А. Кутовой, А.Л. Шмановская, В.Ю. Ягмуров, С.И. Сулима

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

Аннотация: Проведено исследование параметров пористой структуры и внешней поверхности кобальтовых катализаторов для синтеза Фишера-Тропша, промотированных магнием, приготовленных методом пропитки. Изучено влияние полиморфной модификации (γ , θ , α) носителя на физико-химические свойства катализатора $Co-Mg/Al_2O_3$.

Ключевые слова: синтез Фишера-Тропша, полиморфные модификации Al_2O_3 , синтетическое моторное топливо, катализатор, носитель, элементный анализ, метод БЭТ, удельная поверхность, пористая структура.

Синтез Фишера–Тропша (СФТ) является известным промышленным способом получения синтетических углеводородов, с возможностью их использования в виде моторных топлив [1,2]. При правильном подборе условий синтеза и выборе катализатора возможно достичь необходимого выхода целевого продукта искомого фракционного состава.

При синтезе применяются особые катализаторы, основой которых являются переходные металлы (Fe, Ru, Co, Pt и Ni) нанесенные на пористые носители, с большей развитой поверхностью. Экономически наиболее подходящими являются катализаторы на основе железа или кобальта, ввиду их стоимости по отношению к платине и рутению [3,4].

Оксид алюминия является одним из самых распространённых носителей для кобальтовых катализаторов из-за высокой его термической стабильности и устойчивости к истиранию. Он обеспечивает постоянную химическую активность массы в течение продолжительного времени, благодаря способности стабилизировать кластеры металлического кобальта, снижая агрегацию его частиц при каталитических реакциях [5]. Однако, данная связь носителя и Co-металла усложняет восстановление оксида

кобальта, уменьшает количество активных частиц металла, что приводит к подавлению активности катализатора [6,7].

Поэтому в качестве структурного промотора был выбран Mg, так как он в составе готового катализатора не только усиливает механические свойства носителя, но и снижает взаимодействие между металлическим Co и носителем, препятствуя образованию трудновосстановимых соединений кобальта, снижающих количество активных центров [8,9].

Целью данной работы являлось исследование физико-химических свойств катализатора Co/Al₂O₃, промотированного магнием, нанесенного на полиморфные модификации оксида алюминия, в процессе синтеза углеводородов по методу Фишера-Тропша.

Приготовление катализаторов осуществляли в несколько стадий: 1) подготовка носителя (дробление, фракционирование, сушка, прокаливание для получения необходимой модификации Al₂O₃), 2) смешение пропиточного раствора и пропитка им носителя, 3) термическая обработка образца с последующим восстановлением.

В процессе изучения был использован товарный γ -Al₂O₃ фракционированный до размера частиц 1-2 мм. Далее из него путем термической обработки получены необходимые θ и α модификации оксида. При изготовлении тетра модификации образец нагревали до температуры 900 °С и поддерживали ее в течении 4 часов, а для получения альфа модификации выдерживали в течении 6-8 часов при 1100 °С.

Катализаторы Co-Mg/ γ -Al₂O₃, Co-Mg/ θ -Al₂O₃, Co-Mg/ α -Al₂O₃ приготавливали методом пропитки по влагоемкости. Для этого использовался пропиточный раствор Co(NO₃)₂ с добавлением Mg(NO₃)₂ (на 10 см³ носителя приготовлено 6 см³ пропиточного раствора). Соотношение Co:MgO в готовом катализаторе 100:5. Расчетная массовая доля кобальта составляла 15%.

После пропитки образцы подвергали термической обработке, вначале - сушка при температуре 100 °С в сушильном шкафу в течение одного часа, затем - прокаливание в течение 1 часа при 200 °С и 3 часа при 350 °С.

Полученные катализаторы изучали методами элементного анализа, БЭТ и ТПД (температурно-программированной десорбции H₂). Используя элементный анализ, определяли концентрацию кобальта в образцах. Исследования проводили на энергодисперсионном флуоресцентном спектрометре ThermoScientificARL QUANT'XEDXRF Spectrometer. Определение удельной поверхности методом БЭТ проводили с использованием анализатора ChemiSorb 2750 (Micromeritics, USA), объема и размера пор – по методике [10].

Данные о составе и параметрах пористой структуры катализаторов представлены в табл. 1

Таблица 1

Содержание кобальта и параметры пористой структуры катализаторов

Катализатор	Содержание Co (% по массе)	Удельная поверхность, м ² /г	Средний размер пор, нм	Объём пор, см ³ /г
Co-Mg/ γ -Al ₂ O ₃	16.65	242.1	7.62	0.46
Co-Mg/ θ -Al ₂ O ₃	17.09	76.2	10.85	0.21
Co-Mg/ α -Al ₂ O ₃	14.99	11.7	6.98	0.02

Приведенные в таблице результаты показывают, что содержание кобальта в образцах находится на уровне 15-17 %. Отклонение содержания кобальта, по сравнению с расчетным значением, связано с более развитой внутренней поверхностью носителей γ -Al₂O₃ и θ -Al₂O₃.

Величина удельной поверхности образцов находится в пределах от 11,7 до 242,1 м²/г, а объем пор от 0,02 до 0,46 см³/г, что свидетельствует о значительном различии данных показателей для исследуемых полиморфных

модификаций оксида алюминия. Это объясняется изменением его структуры в процессе термической обработки носителя.

По результатам исследований, представленным в таблице 1, можно сделать вывод, что наибольшим изменениям среди исследуемой группы подверглась α -модификация Al_2O_3 . Удельная поверхность образца сократилась в 20 раз до $11,7 \text{ м}^2/\text{г}$, объем пор снизился до $0,02 \text{ см}^3/\text{г}$, по отношению к катализатору на основе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ без термической обработки.

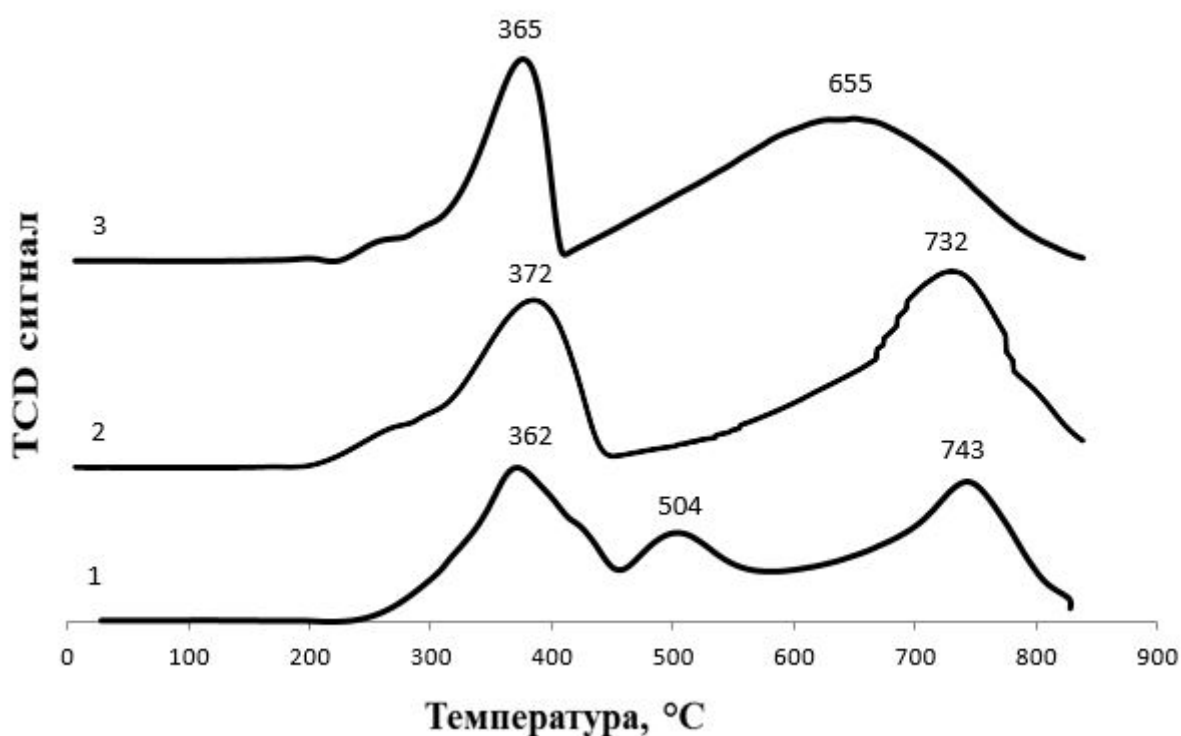


Рисунок 1. Спектры ТПВ катализаторов: 1-Co-Mg/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 2-Co-Mg/ $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, 3-Co-Mg/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

С целью изучения параметров процесса восстановления катализаторов были получены спектры термопрограммированного восстановления (ТПВ), которые приведены на рис. 1. В ТПВ профилях образцов наблюдаются два интенсивно выделенных пика поглощения водорода в области от 300 до $550 \text{ }^\circ\text{C}$, которые можно соотнести со стадиями восстановления фаз оксида

кобальта (Co_3O_4), соответствующие восстановлению $\text{Co}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{CoO}$ и CoO в металлический кобальт.

Оксид кобальта (Co_3O_4) начинает восстанавливаться около 300°C , а максимум поглощения водорода наблюдается в интервале $360\text{--}400^\circ\text{C}$. При температурах $600\text{--}750^\circ\text{C}$ (второй пик), происходит процесс восстановления кобальта, входящего в состав алюмосодержащих соединений.

Таким образом, полиморфные модификации оксида алюминия оказывают значительное влияние на свойства кобальт-магниевого катализатора. Удельная поверхность, как и объем пор, снижается в ряду $\gamma \rightarrow \theta \rightarrow \alpha$. Кроме того, α -модификация имеет более слабую связь носитель-металл, так как температура второго пика значительно ниже, чем у γ , θ оксидов.

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

Литература

1. Dry M. E. High quality diesel via the Fischer–Tropsch process—a review // Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental & Clean Technology. – 2002. – V. 77. – №. 1. – pp. 43-50.
2. 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.
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. Abelló S., Montané D. Exploring Iron-based Multifunctional Catalysts for Fischer–Tropsch Synthesis: A Review //ChemSusChem. – 2011. – V. 4. – №. 11. – pp. 1538-1556.

5. Rytter E., Holmen A. On the support in cobalt Fischer–Tropsch synthesis—Emphasis on alumina and aluminates //Catalysis Today. – 2016. – V. 275. – pp. 11-19.

6. Koo H. M. et al. Roles of Al₂O₃ promoter for an enhanced structural stability of ordered-mesoporous Co₃O₄ catalyst during CO hydrogenation to hydrocarbons //Fuel. – 2018. – V. 225. – pp. 460-471.

7. Rane S. et al. Effect of alumina phases on hydrocarbon selectivity in Fischer–Tropsch synthesis //Applied Catalysis A: General. – 2010. – V. 388. – №. 1-2. – pp. 160-167.

8. Gallagher J. R. et al. The effect of Mg location on Co-Mg-Ru/ γ -Al₂O₃ Fischer–Tropsch catalysts //Phil. Trans. R. Soc. A. – 2016. – V. 374. – № 2061. 20150087.

9. Forgiionny A. et al. Effect of Mg/Al Ratio on Catalytic Behavior of Fischer–Tropsch Cobalt-Based Catalysts Obtained from Hydrotalcites Precursors //Topics in Catalysis. – 2016. – V. 59. – №. 2-4. – pp. 230-240.

10. ChemiSorb 2750. Operator's Manual. April 2009, 119 p.

References

1. Dry M. E. Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental & Clean Technology. 2002. V. 77. №. 1. pp. 43-50.

2. 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.



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. Abelló S., Montané D. ChemSusChem. 2011. V. 4. №. 11. pp. 1538-1556.
5. Rytter E., Holmen A. Catalysis Today. 2016. V. 275. pp. 11-19.
6. Koo H. M. et al. Fuel. 2018. V. 225. pp. 460-471.
7. Rane S. et al. Applied Catalysis A: General. 2010. V. 388. №. 1-2. pp. 160-167.
8. Gallagher J. R. et al. Phil. Trans. R. Soc. A. 2016. V. 374. № 2061. Pp. 20150087.
9. Forgionny A. et al. Topics in Catalysis. 2016. V. 59. №. 2-4. pp. 230-240.
10. ChemiSorb 2750. Operator's Manual. April 2009. 119 p.