

Катализаторы синтеза углеводородов на основе цеолита ЦВМ

А.В. Семенцова, М.С. Полякова, В.В. Пятиконова

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

Аннотация: Исследовано влияние содержания цеолитной составляющей в составе кобальтовых катализаторов синтеза углеводородов на их физико-химические свойства. Катализаторы получали методом пропитки цеолитсодержащего носителя с последующей термообработкой. Полученные образцы с концентрацией цеолита ЦВМ 30-70 % охарактеризованы методами БЭТ, ТПВ, ТПД H_2 . Результаты анализа показывают, что повышение концентрации цеолитной составляющей катализатора способствует увеличению удельной поверхности, дисперсности и снижению температуры восстановления нанесенного кобальта.

Ключевые слова: нанесенный катализатор, кобальт, цеолит, дисперсность, удельная поверхность, активный компонент, синтетическое топливо, степень восстановления.

В настоящее время ключевым источником углеводородов для получения жидких моторных топлив и компонентов органического синтеза является нефть. Однако истощение запасов и негативное влияние на окружающую среду стимулируют производство нефтяных углеводородов. Жидкие продукты конверсии синтез-газа (смеси CO и H_2), который получают из природного газа, биомассы или угля, могут заменить большое количество традиционных веществ, производимых на основе нефти. Синтез Фишера-Тропша (СФТ) – это сочетание каталитических реакций, протекающих при переработке синтез-газа [1]. Топлива, получаемые с использованием СФТ, не содержат серы, при их сжигании в атмосферу выделяется меньше загрязняющих веществ, таких, как NO_x и твердые частицы, чем при сжигании нефтяного топлива. Внимание к их применению в качестве альтернативных видов энергии стремительно растет не только в связи с уменьшением природных источников сырой нефти, а также по причине строгого экологического законодательства в отношении качества топлива и норм, касающихся выбросов выхлопных газов [2,3].

Синтез углеводородов проводится на гетерогенных катализаторах, основой которых являются переходные металлы (Fe , Ni , Ru , Pt и Co)

нанесенные на пористые носители с развитой поверхностью. Среди большого числа известных гетерогенных катализаторов СФТ наиболее часто используются кобальтовые катализаторы, демонстрирующие высокую активность в процессе синтеза длинноцепочечных углеводородов вследствие их высокой селективности по линейным парафинам и устойчивости к реакции водяного газа [4]. Каталитические системы с высокой концентрацией кобальта и плотностью активных центров могут быть приготовлены путем контролируемого восстановления предшественников нитратов, введенных путем пропитки их растворами [5].

Продукты СФТ по большей части представляют собой линейные парафины с небольшим количеством олефинов, концентрации которых соответствуют распределению Андерсона Шульца-Флори [6]. Получение углеводородов бензиновой и дизельной фракций с высоким выходом и концентрацией изо-алканов, повышающих октановое число, возможно в одну стадию при реализации совмещенного синтеза ФТ на бифункциональных металл-цеолитных катализаторах [7].

В настоящей работе исследовано влияние концентрации высококремнеземного цеолита марки ЦВМ на физико-химические свойства бифункционального катализатора – удельную поверхность, восстановимость и дисперсность кобальта.

На первой стадии приготовления катализаторов получали носитель путем смешивания бемита с цеолитом, а затем с водно-спиртовым раствором триэтиленгликоля (ТЭГ) с азотной кислотой. Полученную пастообразную смесь формовали, сушили при 80-100 °С и прокаливали при 400 °С. Готовые гранулы пропитывали раствором нитрата кобальта (II). Схема приготовления катализаторов представлена на рис. 1. Состав и номенклатура полученных образцов приведен в табл. №1.



Рис. 1. - Схема приготовления катализаторов

Удельную поверхность образцов кобальтовых катализаторов определяли методом БЭТ на анализаторе Chemisorb-2750, предварительно выдержав образцы в токе гелия при температуре 200 °С в течение 1 ч [8, 9].

Величина удельной поверхности образцов представлена в таблице №1.

Таблица №1

Состав и удельная поверхность кобальтовых катализаторов

Катализатор	Содержание, % масс.			Удельная поверхность, м ² /г
	Со	Al ₂ O ₃	ЦВМ	
Со/ЦВМ_1	10	60	30	117
Со/ЦВМ_2	10	40	50	186
Со/ЦВМ_3	10	60	70	246

Образцы катализатора обладают высокими значениями удельной поверхности в интервале 115-249 м²/г. Величина удельной поверхности растет с увеличением концентрации цеолита.

Восстановительное поведение катализаторов исследовали в процессе температурно-программируемого восстановления на сорбционном анализаторе Chemisorb 2750 (Micromeritics, USA). Этот метод позволяет определить основные параметры процесса: температуру, скорость и степень восстановления [9]. Для устранения влияния примесей, находящихся в

пористом пространстве катализатора образец подвергали дегазации в токе гелия ($20 \text{ см}^3/\text{мин}$) при температуре $200 \text{ }^\circ\text{C}$. Затем температуру уменьшали до комнатной и проводили процедуру термо-программированного восстановления азото-водородной смесью при объемном соотношении азота к водороду соответственно 90:10. Восстановление проводили в температурном интервале $20\text{-}800 \text{ }^\circ\text{C}$ со скоростью $20 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ [10].

На рис. 2 представлены результаты проведенных исследований. Диаграммы ТПВ образцов цеолитсодержащих катализаторов отражают две основные стадии процесса. Первый пик находится в температурном интервале $420\text{-}480 \text{ }^\circ\text{C}$ (восстановление Co_3O_4 в CoO), а второй – в интервале $680\text{-}720 \text{ }^\circ\text{C}$ (восстановление CoO в металлический кобальт).

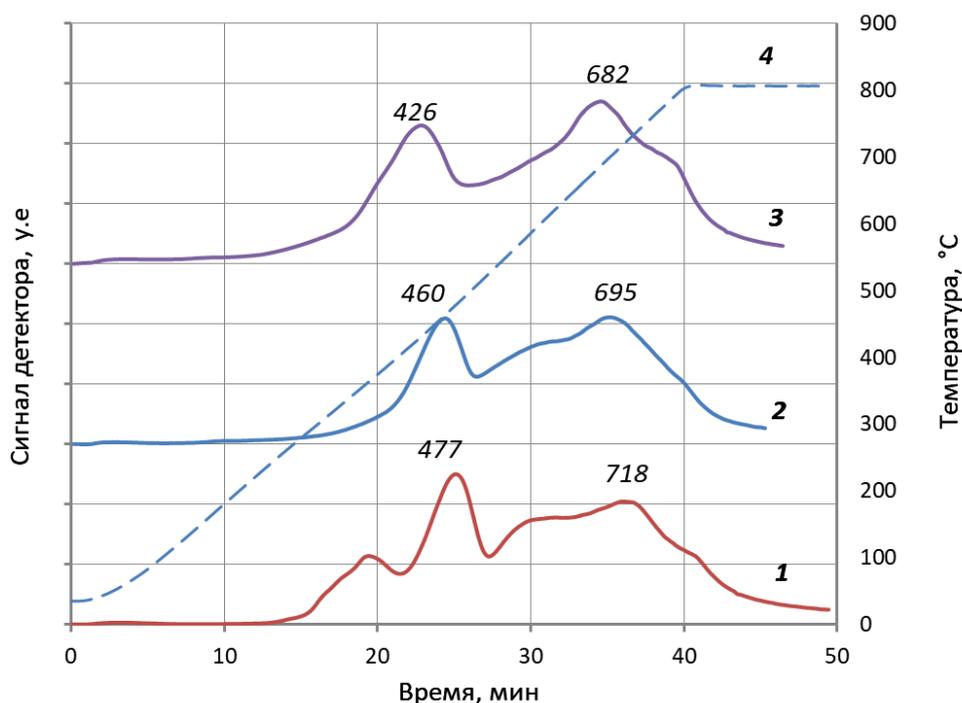


Рис. 2. – Спектры ТПВ для катализаторов: 1 – $\text{Co}/\text{ЦВМ}_1$; 2 - $\text{Co}/\text{ЦВМ}_2$; 3 – $\text{Co}/\text{ЦВМ}_3$; 4 – температура, $^\circ\text{C}$.

Характер восстановления кобальта в значительной степени определяется взаимодействием «металл-носитель». При увеличении содержания цеолита температура первого пика уменьшается (примерно на

30 °С), что свидетельствует об ослаблении указанного воздействия со снижением доли алюминия в составе образцов. Незначительный пик в низкотемпературной области для образца Со/ЦВМ_1 отображает процесс восстановления остаточного нитрата кобальта, неразложившегося на стадии приготовления.

Второй пик в значительной степени смещен в высокотемпературную область (более 700 °С), что можно объяснить образованием соединений типа Co_2SiO_4 или CoAl_2O_4 , которые при низких температурах очень медленно восстанавливаются [9]. На второй стадии температура пика также уменьшается почти для всех образцов с ростом концентрации Al_2O_3 , что объясняет уменьшение среднего диаметра частиц кобальта на поверхности исследуемого катализатора.

Исследования по температурно-программированной десорбции H_2 (ТПД) проводили с использованием анализатора «Chemisorb-2750». Образец массой 0,1 г помещали в U - образный реактор и продували гелием в течение 2 ч. Восстановление азото-водородной смесью с концентрацией водорода 10% по объему вели при 400 °С в течение 2 ч, охлаждали до 20°С и проводили импульсную адсорбцию в токе гелия (20 мл/мин) до насыщения поверхности образца. Продували гелием при температуре 100°С в течение 1 часа для удаления физически адсорбированного газа. ТПД H_2 проводили, повышая температуру до 500°С со скоростью 20°С/мин [11]. Результаты исследований активной поверхности методом температурно-программированной десорбции водорода представлены в таблице №2.

Анализ полученных результатов показывает, что содержание цеолитной составляющей компонента нанесенного кобальтового катализатора оказывает заметное влияние на структурные параметры его активного компонента. Степень восстановления кобальта находится в пределах 9-35 %, причем максимальная степень приходится на образец,

содержащий 70% цеолита. В целом, невысокие значения степени восстановления объясняются значительной концентрацией алюминия в составе образцов, повышение которой указывает на более сильное взаимодействие в системе «металл-носитель».

Таблица №2

Характеристика спектров ТПД H_2

Катализатор	Степень восстановления кобальта, %	Удельная поверхность Co^0 , $m^2/g_{кат}$	Дисперсность, %	Размер частиц Co^0 , нм
Co/ЦВМ_1	9,24	2,6	40,9	2,4
Co/ЦВМ_2	21,8	3,51	23,8	4,2
Co/ЦВМ_3	34,5	3,56	15,3	8,5

Образец Co/ЦВМ_3 характеризуется также оптимальным с точки зрения активности и селективности в отношении тяжелых углеводородов размером кристаллитов – 8,5 нм. Максимальная дисперсность зафиксирована для образца Co/ЦВМ_1, однако средний размер кристаллитов (2,4 нм) далек от оптимальных значений (8-10 нм).

В заключение можно отметить, что основные структурные и химические характеристики кобальтового катализатора на смешанном цеолитсодержащем носителе в значительной степени зависят от концентрации цеолита. Оптимальными параметрами – развитой удельной поверхностью, высокой степенью восстановления, средним размером частиц металлического кобальта характеризуется образец, содержащий 70% цеолита, 10% кобальта и 20 % оксида алюминия.

Литература

1. Dry M.E. The Fischer–Tropsch process: 1950–2000. Catalysis Today. - Vol. 71. - 2002. – P. 227–241.

2. Bartholomew C.H. Mechanisms of catalyst deactivation. Applied Catalysis A: General. 2001. № 212 (1). pp. 17–60.

3. Савостьянов А.П., Ильин В.Б., Бакун В.Г., Нарочный Г.Б., Вязенова И.А. Земляков Н.Д., Таранушич В.А. Исследование физико-химических свойств катализаторов синтеза углеводородов. Новочеркасск: ЮРГТУ (НПИ), 2011. 36 с.

4. Ларина М.В., Чистякова Н.С., Пухомелин Г.А., Новак Е.В., Ткаленко А.Н., Сулима С.И. Влияние концентрации активного компонента на параметры поверхности кобальтовых катализаторов, промотированных алюминием // Инженерный вестник Дона, 2020, № 8. URL: ivdon.ru/magazine/archive/n8y2020/6564.

5. Van de Loosdrecht J., Botes F.G., Ciobica I.M. et. al. Fischer-Tropsch Synthesis: Catalysts and Chemistry (Book Chapter). Comprehensive Inorganic Chemistry II (Second Edition): From Elements to Applications. 2013. № 7. pp. 525-557.

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/magazine/archive/n4y2016/3944.

7. Iglesia E. Design, synthesis, and use of cobalt-based Fischer-Tropsch synthesis catalysts // Applied Catalysis A: General. – 1997. – V. 161, Issues 1-2. – P. 59-78.

8. Голубина Е. В. Изучение процессов восстановления в катализаторах методом температурно-программированного восстановления. URL: kge.msu.ru/education/prak_13.pdf.

9. 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.

10. Abellé S., Montané D. Exploring Iron based Multifunctional Catalysts for Fischer-Tropsch Synthesis: A Review // ChemSusChem, - 2011. - V. 4. – № 11. pp. 1538-1556.

11. Хаджиев С.Н., Капустин В.М., Максимов А.Л., Чернышева Е.А., Кадиев Н.М., Герзелиев И.М., Колесниченко Н.В. Перспективные технологии для нефтепереработки и нефтехимии // Нефтепереработка и нефтехимия. 2014. №9. С. 3-10.

References

1. Dry M.E. Catalysis Today. -Vol. 71. - 2002. – P. 227–241.
2. Bartholomew C.H. Applied Catalysis A: General. 2001. № 212 (1). pp. 17–60.
3. Savost'yanov A.P., Il'in V.B., Bakun V.G., Narochnyy G.B., Vyazanova I.A., Zemlyakov N.D., Yakovenko R.E., Taranushich V.A. Issledovanie fiziko-himicheskikh svojstv katalizatorov sinteza uglevodorodov [Investigation of physico-chemical properties of catalysts for the synthesis of hydrocarbons]. Novocherkassk: URG TU (NPI), 2011. 36 p.
4. Larina M.V., Chistyakova N.S., Pukhomelin G.A., Novak E.V., Tkalenko A.N., Sulima S.I. Inzhenernyj vestnik Dona, 2020, № 8. URL: ivdon.ru/magazine/archive/n8y2020/6564.
5. Van de Loosdrecht J., Botes F.G., Ciobica I.M. et. al. Comprehensive Inorganic Chemistry II (Second Edition): From Elements to Applications. 2013. № 7. pp. 525-557.
6. Zubkov I.N., Saliyev A.N., Soromotin V.N., Yakuba E.S., Yakovenko R.E. Inzhenernyj vestnik Dona, 2016, № 4. URL: ivdon.ru/magazine/archive/n4y2016/3944.
7. Iglesia E. Applied Catalysis A: General. 1997. V. 161, Issues 1-2. pp. 59-78.



8. Golubina E. V. Izuchenie processov vosstanovleniya v katalizatorah metodom temperaturno-programmirovannogo vosstanovleniya [Study of reduction processes in catalysts by the method of temperature-programmed reduction]. URL: kge.msu.ru/education/prak_13.pdf.

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

10. Abellé S., Montané D. ChemSusChem, 2011. V. 4. № 11. pp. 1538-1556.

11. Hadjiev S.N., Kapustin V.M., Maksimov A.L., Chernysheva E.A., Kadiev H.M., Gerzeliev I.M., Kolesnichenko N.V. Neftepererabotka i neftekhimiya. 2014. No.9. pp. 3-10.