

Влияние модификации оксида алюминия на кобальтовый катализатор синтеза Фишера-Тропша промотированный оксидом марганца

А.В. Карabanов, А.Л. Шмановская, А.А. Кутовой, К.Н. Алексенко,

А.А. Василенко, С.С. Иваненко, В.Ю. Ягмуров, М.В. Ларина

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

Аннотация: Проведено исследование физико-химических свойств кобальтовых катализаторов, промотированных оксидом марганца, для синтеза углеводородов по методу Фишера-Тропша. Рассмотрено влияние полиморфных модификаций носителя оксида алюминия на удельную поверхность, объём пор, размер кристаллитов кобальта, степень восстановления катализатора.

Ключевые слова: синтез Фишера-Тропша, синтетические углеводороды, кобальтовый катализатор, промотор MnO_2 , носитель Al_2O_3 , удельная поверхность, степень восстановления, каталитическая активность, дисперсность, кристаллиты кобальта.

Истощение запасов сырой нефти ставит перед необходимостью обратиться к другим самым разнообразным источникам энергии. Альтернативу нефтяным топливам могут составить синтетические топлива, получаемые из угля и природного газа, биотоплива, топливные элементы на основе водорода. По мнению некоторых ученых, наиболее перспективным направлением для дальнейших исследований являются переработка угля и природного газа, ввиду того что синтетические топлива получаемые из данных веществ схожи практически по всем свойствам с традиционными нефтяными топливами, что не требует масштабного и дорогостоящего переоснащения для потребителей.

Одним из способов переработки угля и природного газа является синтез Фишера-Тропша, при котором из CO и H_2 , получаемых из этого сырья, производят жидкие углеводороды. Продукты синтеза отличаются низким содержанием серы и тяжелых металлов, и являются более экологически чистыми, в отличие от производных ископаемой нефти.

Синтез углеводородов по методу Фишера-Тропша – каталитический процесс, протекающий при повышенном давлении. В литературе

значительное внимание уделяется разработке эффективных каталитических систем для данного процесса. Катализаторы для синтеза Фишера-Тропша включают в себя активный компонент, чаще всего кобальт или железо, носитель и промотирующую добавку. В качестве носителей используют SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 и его полиморфные модификации [1]. Промоторами служит Re , Ru , Rh , NiO , ZrO_2 , CrO_3 , и другие [2, 3]. Целевыми продуктами синтеза Фишера-Тропша являются жидкие фракции C_5 - C_{19} , а также твердые углеводороды C_{19+} - церезины.

В статье [4] было выявлено, что промотирование катализаторов оксидом марганца (MnO_2), повышает активность и селективность по жидким углеводородам, а также увеличивает устойчивость к долговременному использованию катализатора. На основании этого, было проведено изучение влияния полиморфного состояния оксида алюминия на кобальтовый катализатор промотированный оксидом марганца.

Целью данной работы является исследование свойств кобальтовых катализаторов промотированных оксидом марганца на носителях α , γ , θ Al_2O_3 . С этой целью были приготовлены образцы $\text{Co-MnO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Co MnO}_2/\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Co MnO}_2/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Промышленный $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с размерами частиц 1-2мм прокачивали для получения θ и α оксидов алюминия. Для производства θ модификации образец при температуре 900°C выдерживали 4 часа, При получении α Al_2O_3 , γ -оксид алюминия прокачивали при 1000°C в течении 7 часов.

Катализаторы $\text{Co-MnO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Co MnO}_2/\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Co MnO}_2/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, были приготовлены методом пропитки по влагоемкости. Образцы носителя пропитывали 40 % раствором нитрата кобальта, с добавкой оксида марганца, 30 минут. Соотношение массы кобальта в катализаторе к массе марганца 100:5. После чего сушили 1 час при температуре 100°C , в течении 2 часов при температуре 200°C , затем 4 часа при 350°C [5, 6].

Катализаторы исследовали методом элементного анализа БЭТ и температурно-программированной десорбции водорода (ТПД H₂). Эксперимент производили с помощью энергодисперсионного флуоресцентного спектрометра Thermo Scientific ARL QUANT'X EDXRF Spectrometer. Опираясь на расчеты [7] исследовали параметры пористой структуры методом БЭТ, с использованием анализатора ChemiSorb 2750 (Micromeritics, USA).

Дисперсность металла устанавливали методом ТПД H₂. Данный способ основан на фиксации десорбированных соединений с поверхности образца при постоянном увеличении температуры [3]. Опыт проводили в несколько этапов. Первый этап - это дегазация катализатора в токе гелия при температуре 200°C. Второй - термопрограммированное восстановление (ТПВ) кобальта при концентрации водорода 10% и температурах от 35 до 450°C. После этого в атмосфере водорода образец охлаждался от 450 до 100°C, а при температуре ниже 100°C в атмосфере азота, далее проводили ТПД H₂ в температурном интервале от 25 до 500°C. Завершающим этапом являлось импульсное окисление образца кислородом при температуре 500°C. Такие параметры катализатора как, дисперсность, размер кристаллитов, площадь активной поверхности рассчитывали по формулам [6].

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-MnO ₂ /γ-Al ₂ O ₃	18,2	219	11,8	0,83
Co MnO ₂ /α-Al ₂ O ₃	15,4	45	8,3	0,27
Co MnO ₂ /θ-Al ₂ O ₃	17,8	94	10,5	0,48

Результаты исследований представлены в таблице 1. Содержание кобальта во всех образцах содержится в пределах от 15 до 18 %. На различных носителях средний размер пор катализатора составляет 8-12 нм. Наибольшую удельную поверхность, ожидаемо показал катализатор на основе γ - Al_2O_3 , что связано с обширной внутренней поверхностью данной модификации оксида алюминия.

Параметры исследования хемосорбции водорода для исследуемых каталитических систем приведены в таблице 2. Объём водорода поглощённого в процессе хемосорбции, лежит в промежутке от 0,7 до 1,9 $\text{см}^3/\text{г}$ катализатора. Объём кислорода, пошедшего на импульсное окисление кобальта - от 12 до 17 $\text{см}^3/\text{г}$.

Таблица 2

Результаты исследования активной поверхности методом ТПД H_2

Носитель	γ - Al_2O_3	α - Al_2O_3	θ - Al_2O_3
Промотор	MnO_2	MnO_2	MnO_2
Объём поглощённого H_2 , $\text{см}^3/\text{г}$	1,9	0,7	0,8
Объём поглощённого O_2 , $\text{см}^3/\text{г}$	12,5	12,3	17,1
Площадь активной поверхности металла, $\text{м}^2/\text{г}$ кат	7,2,	3,1	3,1
Дисперсность металла, %	5,8	4,3	3,9
Степень восстановления Co, %	53,4	59,7	61,1
Средний размер кристаллитов, нм	13,6	24,5	44,5

Дисперсность металла зависит от особенностей пористой структуры и активности полиморфных модификаций Al_2O_3 [1]. Формированию мелких частиц металла способствуют развитая внутренняя поверхность и особенно высокая активность γ - Al_2O_3 , которая способствует взаимодействию кобальта с носителем, которая препятствует агрегации частиц. Активность

носителей α -Al₂O₃ и θ -Al₂O₃ и степень их воздействия с частицами кобальта меньше, вследствие формирования более крупных кристаллитов и их расположения ближе к поверхности катализатора.

Каталитические свойства синтеза Фишера-Тропша напрямую зависят от дисперсности металлического кобальта. Наибольшую активность и селективность кобальтовый катализатор показывает при размере кристаллитов активного компонента 10-15 нм [9, 10]. Катализатор Co-MnO₂/ γ -Al₂O₃ обладает самым выгодным значением среднего размера кристаллитов кобальта (13,6 нм).

При исследовании данных образцов было выявлено, что полиморфные модификации оксида алюминия оказывают значительное влияние на свойства кобальтового катализатора, промотированного оксидом марганца. Оптимальным носителем для такого катализатора является γ -Al₂O₃. Образец Co-MnO₂/ γ -Al₂O₃ содержит наибольшее количество металлического кобальта (18,2%), обладает развитой удельной поверхностью (219 м²/г) и, оптимальным средним размером кристаллитов кобальта (13,6 нм), что вызывает интерес для дальнейшей разработки

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 Co-катализаторах с добавками щелочноземельных металлов, Химия твердого топлива, 2016, С. 9–12.
3. Сеттерфилд Ч. Практический курс гетерогенного катализа. М.: - Мир, 1984. С. 520.

4 Карабанов А. В., Шмановская А. Л., Кутовой А. А. Исследование влияния добавок на физико-химические свойства кобальтовых катализаторов синтеза Фишера-Тропша // Инженерный вестник Дона, 2018, №3. URL: ivdon.ru/uploads/article/pdf/IVD_90_Karabanov.pdf_e503c247f8.pdf.

5. Элвин Б. С., Носители и нанесенные катализаторы. Теория и практика/: Пер. с англ./ под ред. А.А. Слинкина. – М.: Химия, 1991. С.13-51.

6. ChemiSorb 2750. Operator's Manual. April 2009. pp. 119.

7. 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. 512-517.

8. 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. 903–911.

9. 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.

10. Zhang Q., Kang J., Wang Y. Development of Novel Catalysts for Fischer–Tropsch Synthesis: Tuning the Product Selectivity. ChemCatChem 2010, pp.1030–1058.

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. Setterfild C. Prakticheskiy kurs geterogennoho kataliza [The practical course of heterogeneous catalysis]. M. Mir, 1984. pp. 520.
4. Karabanov A. V., Shymanovskaya A. L., Kutovoy, A. A. Inzhenernyj vestnik Dona (Rus) 2018, №3 URL: ivdon.ru/uploads/article/pdf/IVD_90_Karabanov.pdf_e503c247f8.pdf.
5. Stayldz E. B., Carriers and applied catalysts. Theory and practice, [Carriers and supported catalysts.]. M.: Khimiya, 1991. pp. 13-51.
6. ChemiSorb 2750. Operator's Manual. April 2009. pp. 119 .
7. Xiong H., Zhang Y., Wang S., Li. J. Fischer Catalysis Communications 2005, vol.6. No 8. pp. 512-517.
8. Dai X., Yu C., Li R., Shi H., Shen S. Chinese Journal of Catalysis. 2006. vol. 27, No. 10, pp. 903–911.
9. 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 J. American Chemical Society, 2006. vol. 128. No. 12. pp. 3956-3964.
10. Zhang Q., Kang J., Wang Y. ChemCatChem 2010, pp.1030–1058.