

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

Ойбек Куйбокаров

Старший преподаватель ,

Каршинский инженерно-экономический институт,

Республика Узбекистан, г. Карши

Отабек Бозоров

проректор по учебной работе,

Каршинский инженерно-экономический институт,

Республика Узбекистан, г. Карши

Нормурод Файзуллаев

доктор химических наук, профессор

Самаркандский государственный университет,

Республика Узбекистан город Самарканд

Жонибек Хайитов

Старший преподаватель ,

Каршинский инженерно-экономический институт,

Республика Узбекистан, г. Карши

И.А. Худойбердиев

Магистр 1- курса, кафедра «Переработка нефти и газа»,

Каршинский инженерно-экономический институт,

Республика Узбекистан, г. Карши,

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 $\text{Co-Mg/Al}_2\text{O}_3$.

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 распространенных 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

°C и поддерживали ее в течении 4 часов, а для получения альфа модификации выдерживали в течении 6-8 часов при 1100 °C. 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 °C в сушильном шкафу в течение одного часа, затем - прокаливание в течение 1 часа при 200 °C и 3 часа при 350 °C.

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.

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 Al₂O₃. Удельная поверхность образца сократилась в 20 раз до 11,7 м²/г, объем пор снизился до 0,02 см³/г, по отношению к катализатору на основе γ -Al₂O₃ без термической обработки. 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 °С, которые можно соотнести со стадиями восстановления фаз оксида кобальта (Co₃O₄), соответствующие восстановлению Co₃O₄→CoO и CoO в металлический кобальт.

Оксид кобальта (Co₃O₄) начинает восстанавливаться около 300°С, а максимум поглощения водорода наблюдается в интервале 360-400°С. При температурах 600-750°С (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.

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 Al₂O₃ 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.