

## Влияние модификации носителя $Al_2O_3$ на свойства кобальтовых катализаторов синтеза Фишера-Тропша

*С.С. Иваненко, К.Н. Алексенко, А.А. Василенко, А.Л. Шмановская,  
А.А. Кутовой, 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, приготовленных методом пропитки по влагоемкости. Изучено влияние полиморфной модификации носителя на физико-химические свойства катализатора  $Co/Al_2O_3$ .

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

Синтез Фишера-Тропша (СФТ) является перспективным способом для получения углеводородов из синтез-газа [1]. В качестве исходного сырья для производства синтез-газа используются различные источники углерода: уголь, природный газ, биомасса. Жидкое топливо, полученное в результате синтеза, не содержит серу, азот и ароматические соединения [2, 3].

В качестве катализатора для синтеза углеводородов возможно использование переходных металлов, таких как: Fe, Co, Ni и Ru [4]. Среди них, большее практическое распространение получили катализаторы на основе Co, благодаря относительно высокой активности и селективности по отношению к углеводородам с длинной цепью, высокой устойчивости к дезактивации, и более низкой ценой, чем Ru. Активность катализаторов зависит от количества активных центров, поэтому кобальт наносят на вещества, имеющие высокую площадь поверхности ( $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$ ) с целью увеличения дисперсности активного компонента [5].

Оксид алюминия является одним из наиболее распространённых носителей для Co-катализаторов, благодаря своей высокой термической стабильности и механической прочности. Он обеспечивает каталитическую

---

активность в течение длительного времени, так как обладает способностью стабилизировать металлические кластеры, подавляя агрегацию частиц металлического кобальта в процессе синтеза. В ряде случаев сильное взаимодействие между частицами кобальта и носителя затрудняет восстановление оксида кобальта, что приводит к уменьшению активности катализатора  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  [6].

В природе оксид алюминия существует в нескольких основных фазах (полиморфных модификациях), его получают прокаливанием гидроксидной формы, а при повышении температуры происходит изменение фазового состояния полученного оксида. Структура получаемого катализатора после прокаливания зависит от природы исходного гидроксида (гиббсит, бемит и др.) и от условий процесса. В химической промышленности широкое применение в качестве каталитических носителей нашли  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  из-за хорошо развитой пористой структуры [7, 8].

Целью настоящей работы являлось исследование влияния полиморфной модификации носителя  $\text{Al}_2\text{O}_3$  на физико-химические свойства катализатора  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  для синтеза Фишера-Тропша.

Для получения катализаторов использовали промышленный  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  с размером частиц 1-2 мм, из которого путем прокаливания получены  $\theta$  и  $\alpha$  оксиды. Для получения  $\theta$ -модификации образец выдерживали при температуре  $900^\circ\text{C}$  в течении 4 часов. Прокаливали  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  при  $1100^\circ\text{C}$  в течении 6-8 часов для получения  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Катализаторы  $\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Co}/\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Co}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  были приготовлены методом пропитки по влагоемкости. Для получения катализаторов использовали пропиточный раствор нитрата кобальта, образцы сушили при температуре  $100^\circ\text{C}$  в течение часа и прокаливали в течение 1 часа при  $200^\circ\text{C}$ , а затем 3 часа при  $350^\circ\text{C}$ .

Для определения концентрации кобальта полученные образцы подвергали элементному анализу. Исследования проводили на энергодисперсионном флуоресцентном спектрометре Thermo Scientific ARL QUANT'X EDXRF Spectrometer. Определение удельной поверхности методом БЭТ проводили с использованием анализатора ChemiSorb 2750 (Micromeritics, USA), объема и размера пор – по методике [9]. Для изучения свойств катализаторов в динамических условиях использовали метод температурно-программированного восстановления (ТПВ), дающий возможность получить данные, которые позволяют определить стадии восстановления оксидов с различной дисперсностью, степенью окисления металлов и взаимодействия с носителем. Исследования проводили также с помощью анализатора ChemiSorb 2750.

В результате проведенных исследований было установлено, что во всех образцах содержание кобальта находится в пределах 15-17 %, наибольшую удельную поверхность имеет катализатор  $\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (261,3 м<sup>2</sup>/г), а  $\text{Co}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  наименьшую (8,8 м<sup>2</sup>/г). Значения среднего размера пор находятся в пределах от 6,1 до 12,59 нм. Минимальным значением обладает образец  $\text{Co}/\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ . 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 <sup>2</sup> /г	Средний размер пор, нм	Объем пор, см <sup>3</sup> /г
$\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	16,61	261,3	10,97	0,72
$\text{Co}/\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$	15,51	73,3	6,1	0,11
$\text{Co}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	15,84	8,8	12,59	0,03

ТПВ проводили в потоке (объемная скорость подачи газовой смеси составляла  $20 \text{ мл}\cdot\text{мин}^{-1}$ ) газовой смеси состава  $10\% \text{ H}_2 + 90\% \text{ N}_2$ . Подъем температуры осуществляли от  $25$  до  $800^\circ\text{C}$  со скоростью нагрева  $5\text{-}20^\circ\text{C}/\text{мин}$  [10]. Экспериментальные данные представлены в виде графика зависимости поглощения водорода от температуры (рис. 1).

Спектры ТПВ имеют два интенсивных пика поглощения водорода в области  $300\text{--}550^\circ\text{C}$ , которые можно отнести к стадийному восстановлению фазы оксида кобальта  $\text{Co}_3\text{O}_4$  соответствующие восстановлению  $\text{Co}_3\text{O}_4$  в  $\text{CoO}$  ( $280^\circ$ ) и  $\text{CoO}$  в металлический  $\text{Co}$ .

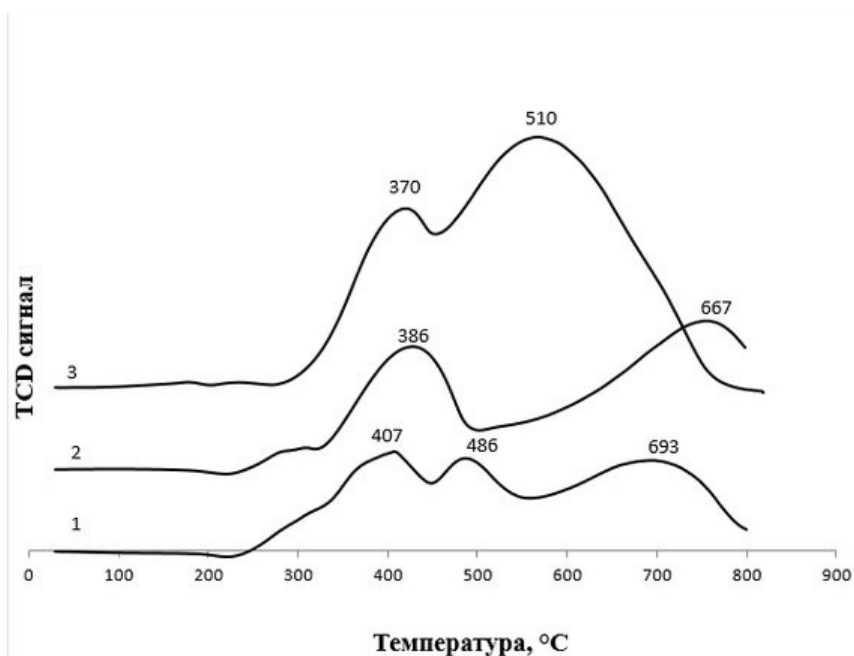


Рис. 1 – Спектры ТПВ: 1- $\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , 2- $\text{Co}/\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ , 3- $\text{Co}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

Оксид кобальта (II) начинает восстанавливаться при  $310^\circ\text{C}$ , максимум поглощения водорода наблюдается в интервале  $370\text{--}400^\circ\text{C}$ . При температурах более  $600\text{--}750^\circ\text{C}$ , происходит процесс восстановления твёрдых растворов на основе кобальта и алюминия.

По результатам проведенных исследований можно сделать вывод, что структурные и химические свойства катализаторов в значительной степени зависят от модификации  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Наиболее предпочтительным является

образец Co/, так как он характеризуется более развитой удельной поверхностью ( $261,3 \text{ м}^2/\text{г}$ ), размер пор –  $10,97 \text{ нм}$ , объем пор –  $0,72 \text{ см}^3/\text{г}$ , а также обладает хорошей восстановимостью в области низких и средних температур.

### Литература

1. Shimura, T. Miyazawa, T. Hanaoka, S. Hirata. Fischer-Tropsch synthesis over alumina supported cobalt catalyst: Effect of crystal phase and pore structure of alumina support - Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, Vol. 394 , 2014, pp. 22-32.

2. Г.Б. Нарочный, Р.Е. Яковенко, А.П. Савостьянов. Исследование процесса теплопередачи в трубчатом реакторе в условиях интенсивного синтеза углеводородов из CO и H<sub>2</sub> // Инженерный вестник Дона, 2015, №4. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4y2015/3308.

3. И.Н. Зубков, А.Н. Салиев, В.Н. Соромотин, Э.С. Якуба, Р.Е. Яковенко. 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. Ч. Сеттерфилд. Практический курс гетерогенного катализа. М.: - Мир, 1984. 520 с.

5. Z. Pan, M. Parvari, D.B. Bukur. Fischer-Tropsch Synthesis on CO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst: Effect of Pretreatment Procedure – Top Catal, Vol. 57, 2014. pp. 470-478.

6. S. Rane, O. Borg, J. Yang. Effect of alumina phases on hydrocarbon selectivity in Fischer-Tropsch synthesis – Applied Catalysis, Gen. 388, 2010. pp. 160-167.

7. Носители и нанесенные катализаторы. Теория и практика/ Элвин Б. Стайлдз: Пер. с англ./ под ред. А.А. Слинкина. – М.: Химия, 1991. с. 24-40.

8. В.А. Таранушич, А.П. Савостьянов, С.И. Сулима, Н.Д. Земляков, В.Г. Бакун, Г.Б. Нарочный, В.Б. Ильин, В.В. Пономарев. Технология катализаторов. Новочеркасск: ЮРГТУ (НПИ), 2012. – 100 с.

9. H. Xiong, Y. Zhang, S. Wang, J. Li. Fischer-Tropsch synthesis: the effect of  $Al_2O_3$  porosity on the performance of  $Co/Al_2O_3$  catalyst. *Catalysis Communications* 2005, №6. pp. 512-516.

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

### References

1. K. Shimura, T. Miyazawa, T. Hanaoka, S. Hirata. *Chemical*, Vol. 394, 2014. pp. 22-32.

2. G.B. Narochnyj, R.E. Yakovenko, A.P. Savost'yanov. *Inženernyj vestnik Dona (Rus)*, 2015, №4. URL: [ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4y2015/3308](http://ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4y2015/3308).

3. I.N. Zubkov, A.N. Saliyev, V.N. Soromotin, E.S. Yakuba, R.E. Yakovenko. *Inženernyj vestnik Dona (Rus)*, 2016, №4. URL: [ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4y2016/3944](http://ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4y2016/3944).

4. C. Setterfield. *Prakticheskiy kurs geterogenogo kataliza [The practical course of heterogeneous catalysis]*. M. Mir, 1984. 520 p.

5. Z. Pan, M. Parvari, D.B. Bukur. *Catal*, Vol. 57, 2014, pp. 470-478.

6. S. Rane, O. Borg, J. Yang. *Applied Catalysis, Gen.* 388, 2010. pp. 160-167.

7. *Nositeli i nanesennyye katalizatory. Teoriya i praktika [Carriers and supported catalysts. Theory and practice]*. E. B. Stayldz: Per. s angl. pod red. A.A. Slinkina. M.: Khimiya, 1991. pp. 24-40.

8. V.A. Taranushich, A.P. Savost'yanov, S.I. Sulima, N.D. Zemlyakov, V.G. Bakun, G.B. Narochnyy, V.B. Il'in, V.V. Ponomarev. *Tekhnologiya katalizatorov [Technology of catalysts]*. Novocherkassk: YURGTU (NPI), 2012. 100 p.

9. H. Xiong, Y. Zhang, S. Wang, J. Li. *Catalysis Communications*, №6. 2005. pp. 512-516.

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

---