

Effect of electron beam irradiation on the activation of catalysts for Fischer-Tropsch synthesis

Kassenova Zh.¹, Yermagambet B.², Nurgaliyev N.³, Abylgazina L.⁴, Kholod A.⁵

Воздействие электронного пучка на активацию катализаторов синтеза

Фишера-Тропша

Касенова Ж. М.¹, Ермагамбет Б. Т.², Нурғалиев Н. У.³, Абылғазина Л. Д.⁴,

Холод А. В.⁵

¹Касенова Жанар Муратбековна / Kassenova Zhanar – магистр техники и технологии, заместитель директора;

²Ермагамбет Болат Толеуханулы / Yermagambet Bolat – доктор химических наук, профессор, директор;

³Нурғалиев Нуркен Утеуович / Nurgaliyev Nurken – кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник;

⁴Абылғазина Лейля Даулетовна / Abylgazina Leila – бакалавр техники и технологии, младший научный сотрудник;

⁵Холод Андрей Владимирович / Kholod Andrey – бакалавр техники и технологии, младший научный сотрудник,

Институт химии угля и технологии, г. Астана, Республика Казахстан

Аннотация: исследовано влияние облучения электронным пучком на активность кобальтового катализатора $\text{Co}/\text{Me}_1/\text{Me}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в процессе Фишера-Тропша для получения жидких углеводородов. Установлены оптимальные технологические параметры электронного облучения, при которых получается наибольший выход продуктов.

Abstract: the effect of electron beam irradiation on the activity of the cobalt catalyst $\text{Co}/\text{Me}_1/\text{Me}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ in the Fischer-Tropsch reaction to produce liquid hydrocarbons was investigated. The optimal technological parameters of electron irradiation were determined, at which the highest yield of products was obtained.

Ключевые слова: активация, синтез Фишера-Тропша, катализатор, радиационное облучение, электронный пучок.

Keywords: activation, the Fischer-Tropsch, catalyst, radiation exposure, electron beam.

Активация катализаторов синтеза Фишера-Тропша (ФТ-синтез) различными способами (химическим восстановлением, УФ-облучением, радиационным облучением и т.д.) для переработки синтетического газа в жидкие продукты является одной из важных задач современной газохимии и технологии получения катализаторов.

Наибольший интерес в ФТ-синтезе представляют активация катализаторов на основе переходных металлов (Co, Fe, Ni, Ru) нанесенных на носители (оксид алюминия, цеолит), в том числе на углеродные наноматериалы. Известно, что варьированием размером, составом и структурой частиц металла, нанесенных на носитель, можно добиться повышенной каталитической активности в требуемом процессе.

В настоящее время в катализе ФТ-процесса самым распространенным способом активации катализатора является химическое восстановление, что является далеко не дешевой технологией. Существуют незначительное количество работ по активации катализаторов электрофизическим способом. В работе [1] проведено исследование ряда свойств палладиевых катализаторов на носителе из оксида алюминия, приготовленных тремя способами:

- 1) радиационным восстановлением в присутствии изопропилового спирта,
- 2) восстановлением изопропиловым спиртом (без облучения),
- 3) кальцинацией в воздухе при 450 °С.

Для облучения использовались гамма-лучи, доза облучения - 27 кГр, мощность дозы 30 - Гр/мин. Для оценки сорбционных свойств исследовалась адсорбция на катализаторах монооксида углерода в режиме элюирования азотом методом ИК-Фурье спектроскопии. Показано, что наибольшее время удерживания СО показывает катализатор, полученный радиационным методом. Он же обладает и наивысшей селективностью в процессе гидрирования пропилена относительно метилацетилена при наибольшем ресурсе работы. Авторы предположили, что радиационное восстановление может происходить как за счет электронов (генерируемых облучением) в растворе, так и в веществе-носителе. Дополнительным фактором является захват наночастиц металла дырочными состояниями на поверхности носителя. В результате палладий оказывается лучше закреплен на носителе, чем при химическом восстановлении.

Влияние природы носителя (CeO_2 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) на селективность медно-платинового катализатора в процессе окисления СО было изучено в работе [2]. В работе [3] описана методика получения

биметаллических катализаторов при помощи радиационно-стимулированного восстановления в растворе в присутствии носителя $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. В качестве прекурсоров использовались $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

В статье [4] был получен катализатор в виде наночастиц Co/Pd (ядро-оболочка) на поверхности многостенных углеродных нанотрубок радиационным методом. 15 мг нанотрубок диспергировались в смеси вода-изопропанол (3:7) в ультразвуковой ванне. После этого добавлялись N-[3-(метоксисил)пропил]анилин и прекурсоры (нитраты палладия и кобальта, 4.7 ммоль/л), после чего смесь подкислялась (0.3 М HCl) и облучалась (источник на основе Co-60, мощность дозы 6.48 кГр/час, доза 10 – 50 кГр). Полученный катализатор содержит крупные частицы кремния (200 нм) и более мелкие частицы металла. Размер биметаллических частиц находится в области 10 – 20 нм, индивидуальных частиц палладия и кобальта, если вводился один из прекурсоров, – 100 и 50 нм соответственно. Атомные доли металлов в катализаторе составляют 0.37 (Co) и 7.49 % (Pd). Структура ядро-оболочка подтверждена методом рентгеноструктурного анализа (спектр катализатора представляет суперпозицию спектров кобальта и платины). Приведены результаты исследования каталитической активности в реакции электрохимического восстановления кислорода, свидетельствующие о большей эффективности биметаллического катализатора, возможно, из-за меньшего размера частиц.

В работе [5] описано, что облучение электронным пучком приводит к значительному увеличению каталитической активности Pt/H пентасила в реакции гидрирования толуола в газовой фазе. Катализатор 1% Pt/H-TsVM был облучен пучком электронов, используя резонансный ускоритель. Были изучены изменения в структуре цеолита и в нанесенной металлической фазе, чтобы выявить причины увеличения каталитической активности.

В настоящей работе было проведено исследование по активации Co-содержащего катализатора (состава Co/Me₁/Me₂/Al₂O₃) электронным облучением. Радиационную обработку проводили для 15 образцов катализатора одного состава с поглощением доз от 0,05 кГр до 500 кГр. Параметры облучения электронного ускорителя марки СЭ ИЛУ-10 варьировались в следующих пределах: энергия электронов E=5 МэВ, импульсный ток I_{имп} = 320 мА, средний ток I_{ср} = 0,04-7 мА, частота следования импульсов ν = 2-50 Гц, скорость линии v = 1,2-9 м/мин. Мощность излучения от P_{изл} = 0,2-35 кВт.

В серии проведенных нами экспериментов по ФТ-синтезу на облученных катализаторах по получению жидких углеводородов наилучшие результаты показали образцы № 2 и № 3 при обработке облучениями 100 кГр и 400 кГр соответственно (рис. 1-3). Об этом свидетельствует значительный выход светлой фракции и уменьшение метанообразования. Параметры облучения наиболее активного катализатора №3 при 400 кГр составили: энергия электронов 5 МэВ, импульсный ток 320 мА, средний ток 7 мА, частота следования импульсов 50 Гц, скорость линии 1,2 м/мин, мощность излучения 35 кВт.

Таблица 1. Параметры процесса радиационной обработки катализаторов

Материал	Параметры технологического процесса радиационной обработки					
	Энергия электронов, МэВ	Средний ток пучка электронов, мА	Скорость лучевой секции конвейера, м/мин	Среднее значение поглощенной дозы, кГр	Режим работы	Примечание
Катализатор № 1 (контрольный образец)	–	–	–	–	–	–
Катализатор № 2	5	7	1,2	100	электроны	Однократное прохождение подпучкового пространства
Катализатор № 3	5	7	1,2	400	электроны	Четырехкратное прохождение подпучкового пространства

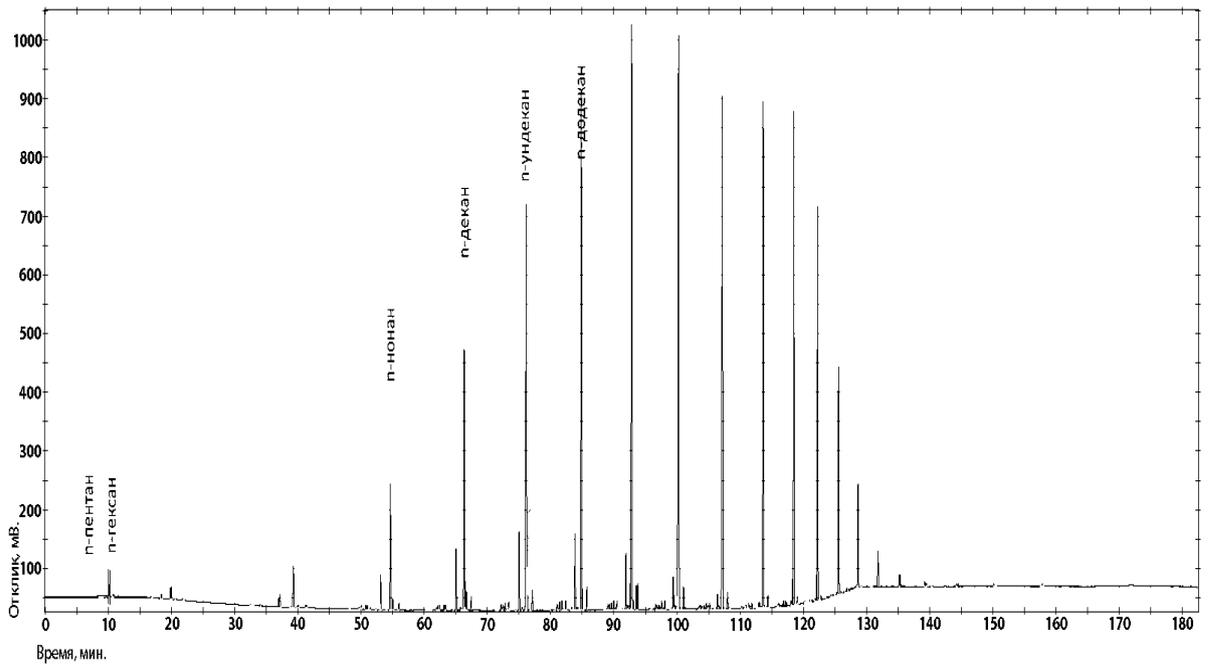


Рис. 1. Контрольный (образец № 1, не облученный катализатор)

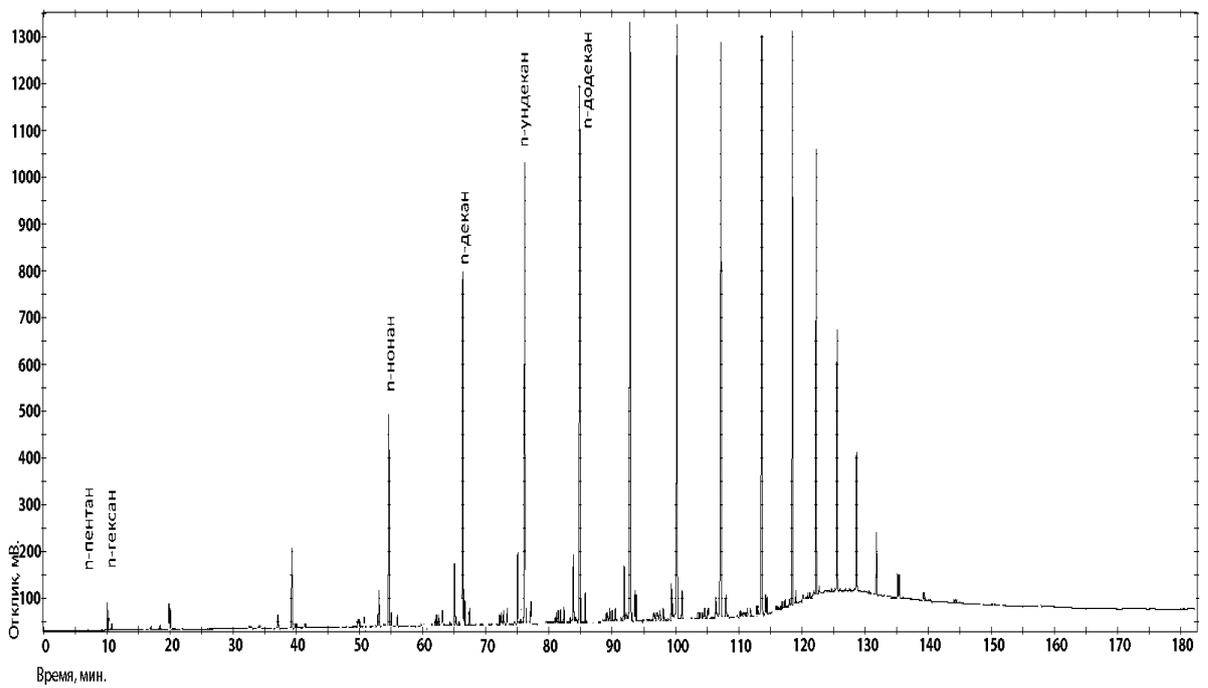


Рис. 2. Облученный катализатор (образец № 2, 100 кГр)

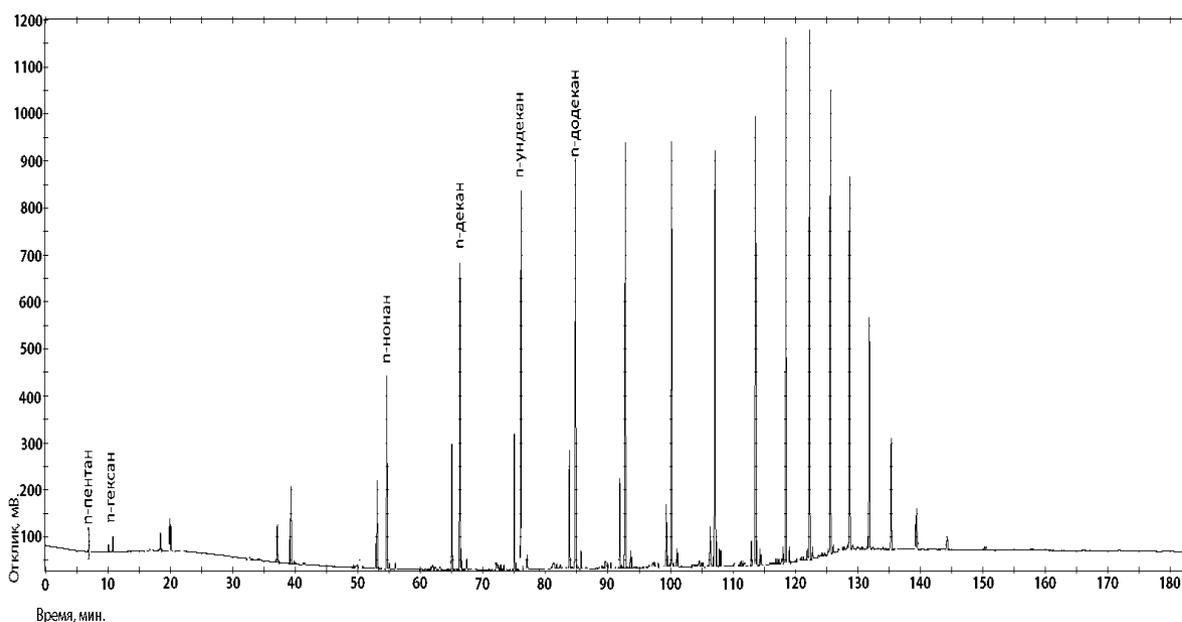


Рис. 3. Облученный катализатор (образец № 3, 400 кГр)

Для определения качественного и количественного состава полученных жидких углеводородов конверсии монооксида углерода и водорода анализы были проведены на газожидкостной хроматографе «Хромос GX-1000».

Также было установлено, что компонентный состав образующихся жидких фракций представлен большим набором соединений. Согласно результатам анализа (рисунок 1) при проведении синтеза Фишера-Тропша на не облученном катализаторе образуются алканы, изоалканы, алкены и нафтены. При этом основную долю углеводородов составляет алканы (плотность образца составила $0,820 \text{ г/см}^3$). В процессе проведенных испытаний на облученных катализаторах образцы № 2, № 3 из полученных данных следует, что идет заметное увеличение доли светлых фракций особенно при 400 кГр, при этом основную долю углеводородов также составляли алканы, изоалканы (плотность образца равна $0,85 \text{ г/см}^3$).

Экономическая эффективность данного способа заключается в том, что активация катализатора электронным пучком в оптимальном диапазоне уменьшает энергозатраты по процессу Фишера-Тропша и приводит к увеличению значительного выхода жидких продуктов.

Литература

1. Yua H. Highly. Selective Pd/Al₂O₃ catalyst for hydrogenation of methylacetylene and propadiene in propylene stream prepared by γ -radiation // Applied Catalysis A: General, 2012. № 445-446. Pp. 246-251.
2. Kugai J. Effect of support for Pt Cu bimetallic catalysts synthesized by electron beam irradiation method on preferential CO oxidation // Applied Catalysis B: Environmental, 2012. Vol. 126. Pp. 306-314.
3. Yamamoto T. A. Bimetallic nanoparticles of PtM (M= Au, Cu, Ni) supported on iron oxide: Radiolytic synthesis and CO oxidation catalysis // Applied Catalysis A: General, 2010. Vol. 387. Pp. 195-202.
4. Lee K.-P. Preparation of Co/Pd alloy particles dispersed multiwalled carbon nanotube supported nanocatalysts via gamma irradiation // Radiation Physics and Chemistry. 2012. Vol. 81. Pp. 1422-1425.
5. Markov A. S., Pribytkov N. N., Tolkachev A. Yu., Stakheev L. M., Kustov V. N., Golubeva A. V. Effect of Electron Beam Irradiation on the Formation of Active Sites in the Pt/H Pentasil Catalyst // Kinetics and Catalysis, 2008. Vol. 49. № 5. Pp. 804-808.