

Влияние типа цеолитного носителя на физико-химические свойства кобальтовых катализаторов

М.В. Ларина, Н.С. Чистякова, М.С. Полякова,

А.И. Стовба, А.Н. Ткаленко, Д.В. Титоренко

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

Аннотация: В статье приведены результаты исследований физико-химических свойств кобальтовых катализаторов на цеолитном носителе. Для исследований использованы методы БЭТ, термопрограммированное восстановление, термопрограммированная десорбция водорода, метод ИК-спектроскопии. Установлен характер воздействия природы носителя на структурные (удельная поверхность, дисперсность металлического кобальта, размер кристаллитов металла) и химические (степень восстановления кобальта) свойства катализаторов.

Ключевые слова: синтез Фишера-Тропша, катализаторы, цеолит, синтез углеводородов, структурные свойства.

В последнее время в связи с ограниченностью запасов нефти становится актуальным производство ценных химических продуктов, например, высокооктановых автомобильных бензинов, из ненефтяного сырья (угля, природного газа, торфа, биомассы) [1]. Синтез углеводородов из СО и Н₂ (синтез Фишера–Тропша) в промышленности ряда стран реализован с использованием кобальтовых катализаторов, которые являются наиболее селективными каталитическими системами в отношении образования нормальных алканов. Жидкие углеводороды, полученные этим методом, в отличие от углеводородов нефти, не содержат примесей ароматических, серо- и азотсодержащих соединений. Наиболее важной задачей развития этого процесса является разработка новых катализаторов, позволяющих повысить его эффективность [2]. В "классическом" синтезе ФТ на Со-катализаторах образуется широкая углеводородная фракция — преимущественно парафины нормального строения. Применение бифункциональных Со-цеолитных катализаторов позволяет в одну стадию осуществить высокоселективный синтез углеводородов или только бензиновой (C₅-C₁₀), или бензиновой и дизельной (C_n-C₁₈) фракций,

обогащенных изоалканами. Таким образом, Со-цеолитные катализаторы синтеза углеводородов из СО и Н₂ представляют собой интересный и перспективный объект для исследований [3].

Основной целью настоящей работы является определение влияния природы цеолитного носителя на химический состав и структурные свойства поверхности кобальтсодержащих катализаторов.

Образцы кобальтовых катализаторов готовили пропиткой носителей, полученных путем смешения порошков цеолита ZSM-5, HY и бемита с добавлением азотной кислоты и ТЭГ (триэтиленгликоль). Прокаливание носителей проводили в течение 4 ч при температуре 500 °С, измельчали до частиц размером 2-3 мм. Образец цеолита марки NaX предварительно измельчали до гранул размером 2-3 мм.

Для приготовления пропиточного раствора использовали $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, который растворяли в дистиллированной воде при 60 °С. Пропитку носителей проводили в течение 0,5 ч при температуре 70 °С перемешивая. По окончании пропитки избыток раствора удаляли. Гранулы влажного катализатора сушили 4 ч при температуре 80 °С, 4 ч при температуре 100-140 °С, прокаливали 4 ч при температуре 400 °С, при которой обеспечивается перевод нанесенных соединений кобальта в оксидное состояние [4, 5].

Полученные таким образом катализаторы были исследованы методами БЭТ, ИК-спектроскопии, ТПВ и ТПД-Н₂, используя которые, можно получить сведения о текстурных характеристиках, химическом составе поверхности образцов и окислительно-восстановительной способности их активного компонента.

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.

Величина удельной поверхности образцов представлена в таблице №1.

Таблица №1

Удельная поверхность кобальтовых катализаторов

Образец	Удельная поверхность, м ² /г	
	Катализатора	Носителя
Co/NaX	409	920
Co/HY	311	526
Co/ZSM-5	286	415

Как следует из таблицы №1, катализаторы характеризуются довольно высокими значениями удельной поверхности, 280-410 м²/г. Её снижение, по сравнению с исходными цеолитными носителями, обусловлено, вероятно, блокировкой мелких пор, которые создают большую часть развитой внутренней поверхности таких пористых материалов.

Для исследования процесса восстановления кобальта, входящего в состав активного компонента катализаторов, использовали метод ТПВ, который проводили на том же приборе. Образец массой ~ 0,1 г выдерживали в токе гелия (20 мл/мин) при температуре 200 °С в течение 2 ч. Температуру снижали до 20 °С и проводили ТПВ азото-водородной смесью с содержанием водорода 10 % по объему в интервале температур 20-800 °С (5 °С/мин) [6].

Сравнивая спектры ТПВ катализаторов на рис. 1, можно сделать вывод, что интенсивное восстановление соединений кобальта начинается при температуре 200 °С и достигает максимального значения около 340 °С. На графиках ТПВ для каждого образца можно выделить два основных пика. Эти пики характеризуются наибольшим количеством поглощенного водорода и в общем случае соответствуют основным стадиям восстановления оксидов

кобальта (таблица №2). Стадия 1 находится в интервале температур 310-340 °С, стадия 2 – в интервале 410-560 °С.

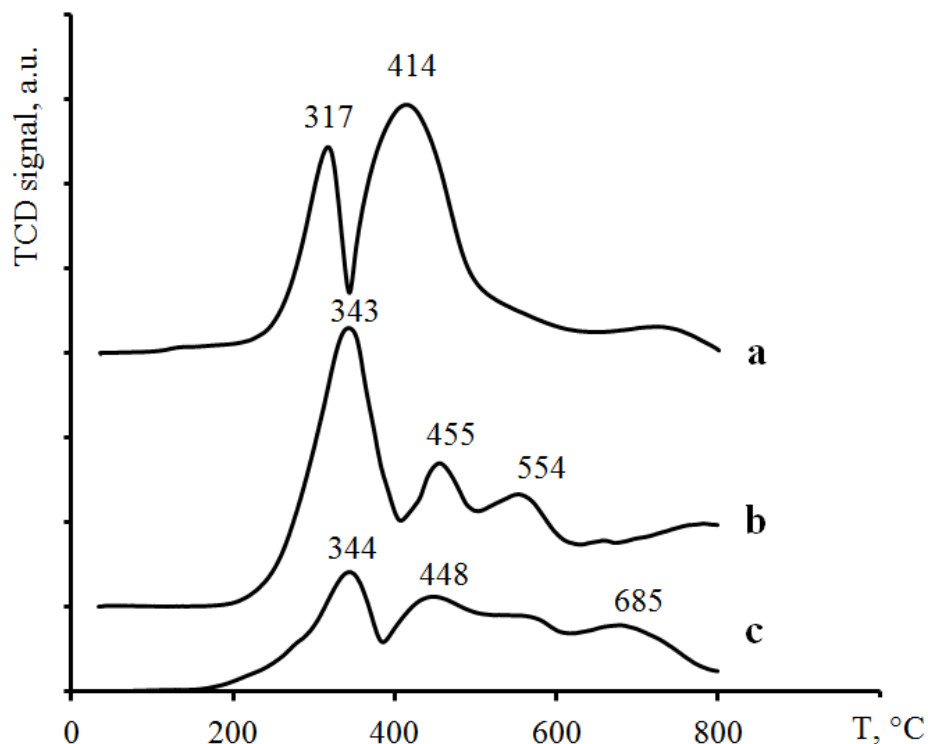


Рис. 1 – Спектры ТПВ для катализаторов: а – Co/NaX; б - Co/ ZSM-5; в – Co/HY

Менее выраженные пики при температуре до 200 °С отражают процессы восстановления остаточных соединений прекурсоров, в основном – нитрата кобальта. Пики с максимумом при температуре около 700 °С соответствуют процессам восстановления соединений типа смешанных оксидов CoAl_2O_4 [7].

Величина хемосорбции на поверхности катализатора характеризует концентрацию атомов водорода, которая, в свою очередь, напрямую влияет на скорость их диффузии по поверхности. Чем выше концентрация, тем выше скорость диффузии и, следовательно, выше эффективность работы отдельной каталитической частицы [8].

Таблица №2

Характеристика спектров ТПВ

Катализатор	Характеристика спектра ТПВ			
	Температура максимума, °С		Объем поглощенного водорода, см ³ /г	
	Стадия 1	Стадия 2	Стадия 1	Стадия 2
Co/NaX	317	414	17,4	46,8
Co/ZSM-5	343	455	21,9	31,6
Co/HY	344	448	16,7	34,7

Исследования по хемосорбции водорода методом ТПД-Н₂ проводили на анализаторе «Chemisorb-2750». Образец массой 0,1 г помещали в U-образный реактор и продували гелием при 200 °С в течение 2 ч. Вначале проводили восстановление азото-водородной смесью с концентрацией водорода 10 % по объему, охлаждали до 25 °С, продували азотом при температуре 100 °С для удаления физически адсорбированных соединений. ТПД-Н₂ проводили в токе азота, затем осуществляли кислородное титрование [9]. Как показывают полученные данные (таблица №3), природа носителя оказывает различное влияние на свойства активного компонента кобальтового катализатора.

Таблица №3

Характеристика спектров ТПД-Н₂

Катализатор	Степень восстановления катализатора, %	Удельная поверхность Co ⁰ , м ² /г _{кат}	Дисперсность, %	Размер частиц Co ⁰ , нм
Co/NaX	12,5	2,5	29,0	3,4
Co/ZSM-5	27,6	2,4	12,8	7,8
Co/HY	18,2	3,2	26,3	3,8

Степень восстановления всех образцов находится в пределах 12,5-27,6 %. Максимальная удельная поверхность металлического кобальта наблюдается у образца Co/HY. Для катализаторов Co/NaX и Co/ZSM-5 эти значения практически одинаковы. Наибольшим размером кристаллитов металлического кобальта и оптимальным значением дисперсности обладает образец катализатора Co/ZSM-5.

Методом ИК-спектроскопии (рис. 2) в структуре катализаторов подтверждено наличие фаз Co_3O_4 , цеолитов и нестехиометрического оксида алюминия.

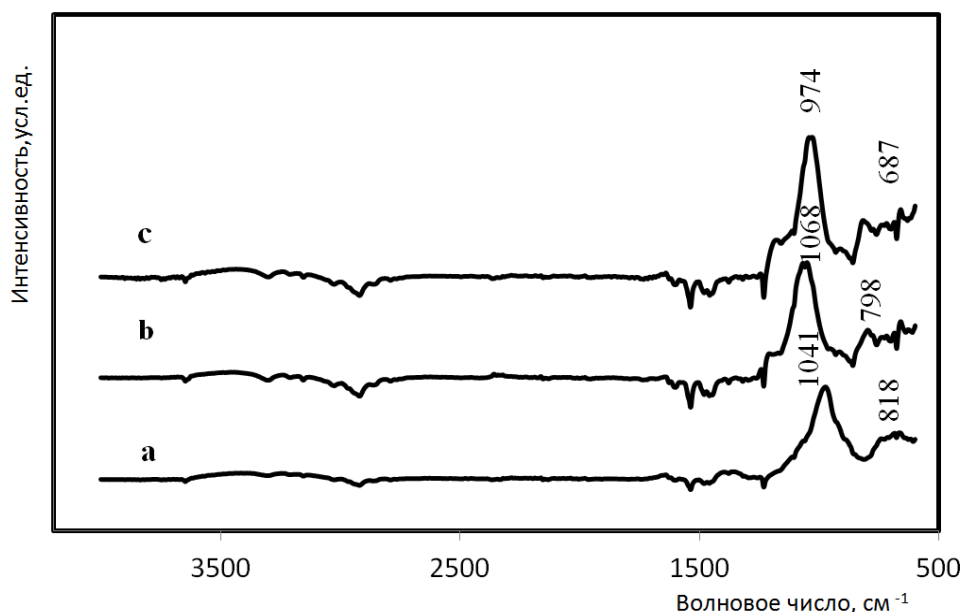


Рис. 2 – ИК-спектры для катализаторов: а – Co/NaX; б - Co/ ZSM-5;
с – Co/HY

Идентифицированные полосы поглощения соответствуют окта- и тетраэдрически координированному кобальту в Co_3O_4 , колебаниям по внешним и внутренним связям тетраэдров AlO_4 и SiO_4 цеолита, связи Al-O, а также валентным колебаниям молекул воды и гидроксильных групп различной симметрии [10].

Таким образом, полученные результаты позволяют сделать вывод о влиянии природы цеолитного носителя на физико-химические свойства кобальтовых катализаторов. Величина удельной площади поверхности катализаторов снижается в ряду $\text{Co/HY} > \text{Co/NaX} > \text{Co/ZSM-5}$. Объем поглощенного водорода, пошедшего на восстановление кобальта для образцов Co/ZSM-5 и Co/HY значительно меньше, чем для NaX , что обусловлено наличием алюминия, который был введен в носитель на стадии приготовления в качестве связующего компонента. Алюминий способствует образованию сильносвязанных соединений, что приводит к неполному восстановлению катализаторов Co/ZSM-5 и Co/HY . ИК-спектры свидетельствуют об окта- и тетраэдрически координированном кобальте в поверхностном Co_3O_4 , оптимальным значением дисперсности кобальта обладает образец Co/ZSM-5 .

Литература

1. Ларина М.В., Чистякова Н.С., Титоренко Д.В., Полякова М.С., Стомба А.И., Ткаленко А.Н. Формирование наночастиц кобальта под влиянием модифицирующих добавок // Инженерный вестник Дона, 2019, №9. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/N9y2019/6174.
 2. Khodakov A.Y., Chu W., Fongarland P. Advances in the development of novel cobalt Fischer–Tropsch catalysts for synthesis of long-chain hydrocarbons and clean fuels. *Chemical Reviews*. 2007. №107 (5). pp. 1692–1744.
 3. Елисеев О.Л., Лapidус А.Л. Кобальт-цеолитные катализаторы синтеза углеводородов из CO и H_2 // Газохимия. 2009. №5. С. 72-78.
 4. Элвин Б.С. Носители и нанесенные катализаторы. Теория и практика. М.: Химия, 1991. 13-51 с.
 5. Bartholomew C.H. Mechanisms of catalyst deactivation. *Applied Catalysis A: General*. 2001. № 212 (1). pp. 17–60.
-

6. Савостьянов А.П., Ильин В.Б., Бакун В.Г., и др. Исследование физико-химических свойств катализаторов синтеза углеводородов. Новочеркасск: ЮРГТУ (НПИ), 2011. 36 с.
7. Карabanов А.В., Шмановская А.Л., Кутовой А.А., Алексенко К.Н., Василенко А.А., Иваненко С.С., Ягмуров В.Ю., Ларина М.В. Влияние модификации оксида алюминия на кобальтовый катализатор синтеза Фишера-Тропша промотированный оксидом марганца // Инженерный вестник Дона, 2019, №1. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n1y2019/5523.
8. Ещенко Л.С. Катализаторы и адсорбенты. Минск: БГТУ, 2009. 262 с.
9. Zhang Y., Nagamori S., Hinchiranan S., Vitidsant T., Tsubaki N. Promotional effects of Al₂O₃ addition to Co/SiO₂ catalysts for Fischer–Tropsch synthesis. *Energy & Fuels*. 2006. №20 (2). pp. 417–421.
10. Varghese S., Cutrufello M.G., Rombi E., Monaci R., Cannas C., Ferino I. Mesoporous hard-templated Me–Co [Me = Cu, Fe] spinel oxides for water gas shift reaction. *Journal of Porous Materials*. 2014. №21 (5). pp. 539–549.

References

1. Larina M.V., Chistyakova N.S., Titorenko D.V., Polyakova M.S., Stovba A.I., Tkalenko A.N. *Inzhenernyj vestnik Dona*, 2019, №9. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/N9y2019/6174.
 2. Khodakov A.Y., Chu W., Fongarland P. *Chemical Reviews*. 2007. №107 (5). pp. 1692–1744.
 3. Eliseyev O.L., Lapidus A.L. *Gazokhimiya*. 2009. №5. pp. 72-78.
 4. Elvin B.S. *Nositeli i nanesennyje katalizatory. Teoriya i praktika* [Supports and impregnated catalysts. Theory and practice]. M.: Khimiya, 1991. 13-51 p.
 5. Bartholomew C.H. *Applied Catalysis A: General*. 2001. № 212 (1). pp. 17–60.
 6. Savost'yanov A.P., Il'in V.B., Bakun V.G., i dr. *Issledovaniye fiziko-khimicheskikh svoystv katalizatorov sinteza uglevodorodov* [Investigation of
-



- physical and chemical properties of catalysts of hydrocarbon synthesis].
Novocherkassk: URGTU (NPI), 2011. 36 p.
7. Karabanov A.V., Shmanovskaya A.L., Kutovoy A.A., Aleksenko K.N., Vasilenko A.A., Ivanenko S.S., Yagmurov V.U., Larina M.V. Inzhenernyj vestnik Dona, 2019, №1. URL:ivdon.ru/ru/magazine/archive/n1y2019/5523.
 8. Eshchenko L.S. Katalizatory i adsorbenty [Catalysts and adsorbents]. Minsk: BGTU, 2009. 262 p.
 9. Zhang Y., Nagamori S., Hinchiranan S., Vitidsant T., Tsubaki N. Energy & Fuels. 2006. №20 (2). pp. 417–421.
 10. Varghese S., Cutrufello M.G., Rombi E., Monaci R., Cannas C., Ferino I. Journal of Porous Materials. 2014. №21 (5). pp. 539–549.