

Формирование активной поверхности осажденных кобальтовых катализаторов

*М.В. Ларина, Н.С. Чистякова, В.В. Пятиконова, М.С. Полякова,
А.В. Семенцова, М.А. Шилов*

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

Аннотация: Влияние цеолитной подложки на физико-химические свойства кобальтовых катализаторов было исследовано на серии образцов с цеолитами ZSM-5, HY и NaX. Катализаторы получали осаждением с последующим смешением осадка с цеолитным носителем. Их свойства охарактеризованы методами БЭТ, ТПВ, ТПД-Н₂, ИК-спектроскопии. Результаты анализа показывают, что тип цеолитной подложки влияет на удельную поверхность, восстановление нанесенного кобальта и структурные свойства активного компонента каталитических систем.

Ключевые слова: осажденный катализатор, кобальт, цеолит, дисперсность, удельная поверхность, активный компонент, синтетическое топливо, степень восстановления.

В настоящее время значительная часть мирового спроса на первичную энергию удовлетворяется за счет ископаемых видов топлива, которые являются причиной серьезных экологических проблем и приводят к истощению запасов нефти [1]. Вследствие этого возрастает интерес к развитию производства чистых видов топлива из возобновляемых источников. Синтез Фишера-Тропша (СФТ) является ключевой стадией получения синтетических топлив на основе синтез-газа, добытого из угля, биомассы или природного газа [2]. Процесс протекает в реакторах различного типа в присутствии гетерогенных катализаторов.

Для приготовления катализаторов СФТ чаще всего используют кобальт и железо [3]. Кобальтовые катализаторы проявляют высокую активность, стабильность, обладают низкой активностью в отношении побочных реакций и позволяют селективно синтезировать линейные длинноцепочечные (C₅₊) парафины [4]. Рутениевые катализаторы известны своей высокой стабильностью и низкой скоростью дезактивации, однако его применение ограничено высокой стоимостью и необходимостью использования высокого давления в реакторе [5].

Получению дизельного топлива, пригодного для использования в широком диапазоне температур, способствуют дополнительные процессы переработки, такие как крекинг и изомеризация линейных парафинов, получаемых при синтезе Фишера-Тропша [6].

Для проведения СФТ в одноступенчатом режиме используют гибридные (бифункциональные) катализаторы. Одним из способов разработки таких катализаторов является использование цеолита в качестве носителя [7].

Бифункциональные каталитические системы получают различными методами: физическое смешивание катализатора Фишера–Тропша и цеолита, инкапсуляция катализатора Фишера–Тропша в цеолит, нанесение активного компонента (чаще кобальта) на цеолит путем пропитки и создание композитных смесей катализатора Фишера-Тропша и цеолита с использованием связующего. Состав конечного продукта во многом зависит от физико-химических характеристик цеолита [8].

В данной работе было изучено влияние различных типов цеолитов (ZSM-5, HY и NaX) на физико-химические свойства кобальтовых катализаторов, полученных методом смешения цеолитного носителя и кобальтсодержащего осадка.

Процесс приготовления катализаторов заключается в получении осадка гидрокарбоната кобальта, смешивании его с цеолитом и последующей сушкой образца. Схема приготовления катализаторов представлена на рис. 1.

Для определения удельной поверхности ($S_{уд}$) методом БЭТ использовали сорбционный анализатор Micromeritics ChemiSorb 2750, в ячейке которого при температуре $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ проводили физическую адсорбцию аргона с последующей десорбцией и автоматизированным расчетом.



Рис. 1 – Схема приготовления смешанных катализаторов

Распознавание функциональных поверхностных групп в составе катализатора и определение их молекулярной структуры методом ИК-спектроскопии осуществляли на ИК-Фурье спектрометре Varian 640-IR.

Метод термопрограммированного восстановления (ТПВ) на приборе Micromeritics ChemiSorb 2750 использовали для исследования процесса восстановления кобальта на поверхности катализаторов в режиме заданного изменения температуры в атмосфере азото-водородной смеси.

Основные характеристики активной поверхности катализаторов определяли в процессе термопрограммированной десорбции водорода (ТПД H_2), предварительно восстанавливая кобальт смесью азота и водорода. После осуществления процедуры ТПД H_2 проводили импульсное окисление кобальта кислородом.

Из результатов исследований методом БЭТ видно, что удельная поверхность образцов различается в 1,1-2 раза. Максимальным значением $S_{уд}$ обладает $Co@NaX$. По отношению к цеолиту, удельная поверхность готовых катализаторов уменьшается в 3-4 раза, что связано с уменьшением пор

носителя во время процедуры приготовления. Наибольшим значением удельной поверхности характеризуется катализатор на NaX, наименьшим – на HY. Данные представлены в таблице № 1.

Таблица № 1

Удельная поверхность катализаторов

Образец	Удельная поверхность м ² /г	
	Катализатор	Носитель
Co@ZSM-5	147	415
Co@HY	131	526
Co@NaX	281	920

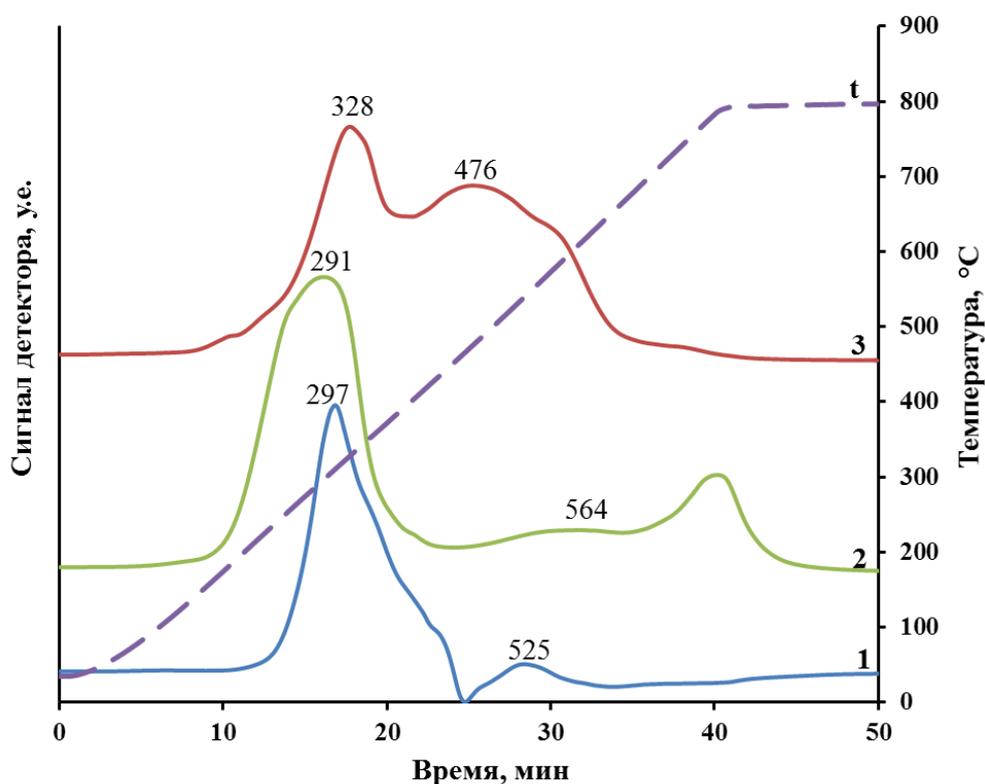


Рис. 2 - Спектры ТПВ для катализаторов: 1 – Co@ZSM-5; 2 – Co@HY;
 3 – Co@NaX

Данные ТПВ для всех образцов представлены на рис. 2 и в таблице № 3. При восстановлении кобальтовых катализаторов можно выделить четыре типа пиков: первый пик около 150-200 °С связан с разложением остаточного нитрата, а второй пик и третий пик в диапазоне 200-300 °С и 300-550 °С соответствуют восстановлению Co_3O_4 до CoO , а затем до металлического Co , соответственно [9]. В настоящем исследовании обнаружено два пика. Первый пик отражает процесс восстановления Co_3O_4 до CoO и находится в интервале температур 291-328 °С, второй пик объясняется восстановлением CoO до Co^0 при температурах 476-564 °С [10].

Восстановление кобальта, нанесенного на NaX, на второй стадии процесса протекает при температуре на 50-90 °С ниже по сравнению с Co@ZSM-5 и Co@HY и в более узком температурном интервале, что в совокупности со значением объема поглощенного водорода (табл. № 2), свидетельствует о большей скорости реакции.

Таблица № 2

Характеристика спектров ТПВ

Катализатор	Характеристика спектра ТПВ				V_2/V_1
	Температура максимума, °С		Объем поглощенного водорода, $\text{cm}^3/\text{г}$		
	Стадия 1	Стадия 2	Стадия 1	Стадия 2	
Co@ZSM-5	297	525	30,5	1,8	0,06
Co@HY	291	564	61,7	40,9	0,67
Co@NaX	328	476	89,1	108,6	1,22

Отношение объёмов поглощенного водорода, взаимодействующего с оксидами кобальта на второй и первой стадиях процесса увеличивается в ряду Co@ZSM-5 – Co@HY – Co@NaX . Таким образом, более полное восстановление кобальта характерно для катализатора Co@NaX .

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@ZSM-5	45,8	2,42	7,8	12,7
Co@HY	26,0	4,7	7,0	3,7
Co@NaX	25,4	3,7	21,7	4,6

Из таблицы № 3 видно, что образцы Co@HY и Co@NaX обладают практически одинаковой степенью восстановления 25,4-26%, а Co@ZSM-5 имеет наибольшее значение 45,8%.

Удельная поверхность кобальта различается незначительно – в 1,5-2 раза. Образец на цеолите NaX показал более высокую дисперсность, а самый крупный размер частиц – катализатор Co@ZSM-5.

Исследованиями катализаторов методом ИК-спектроскопии (рис. 3) было установлено, что все катализаторы имели полосы поглощения Si-O-Si и Si-O в области 1034-1068 см⁻¹ и 821 см⁻¹, соответственно. Изучение полос поглощения показало, что они принадлежат соединениям кобальта в октаэдрической и тетраэдрической координации в Co₃O₄, колебаниям тетраэдрически координированных связей AlO₄ и SiO₄ цеолитов, связи Al-O, колебаниям молекул H₂O и гидроксильных групп, отличающихся геометрией.

Из проведенных исследований следует, что природа цеолитной подложки существенно воздействует на физическо-химические свойства катализаторов на основе кобальта. Так, большей удельной поверхностью обладает Co@NaX. Также этот катализатор обладает самым высоким объёмом поглощенного водорода, что свидетельствует о максимальном

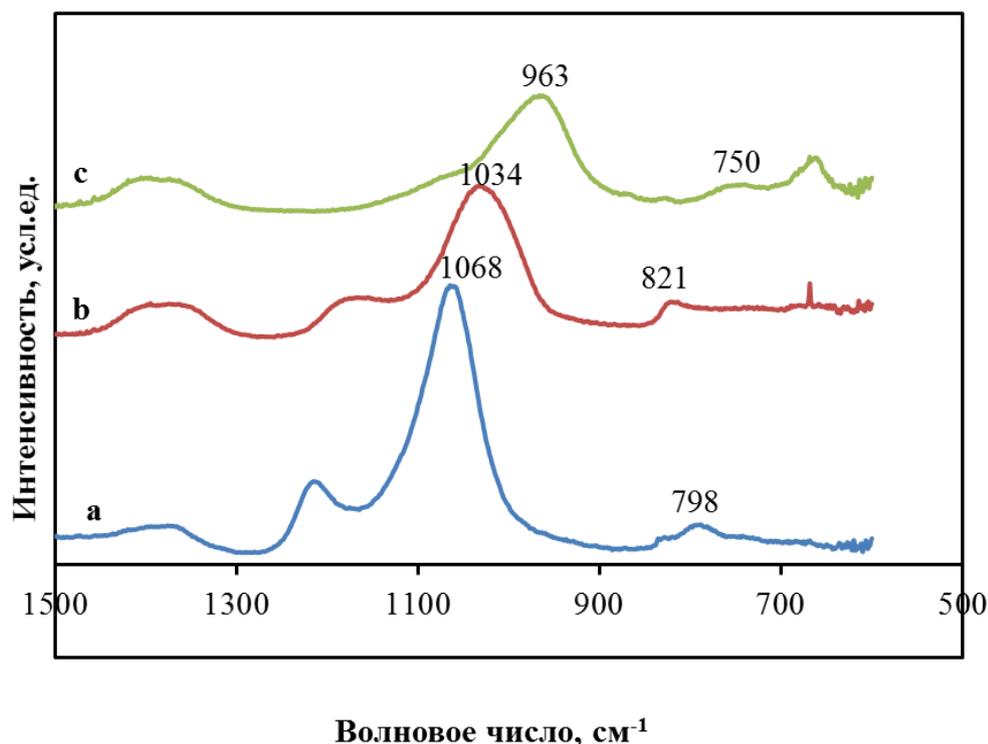


Рис. 3 - ИК-спектры для катализаторов: а – Co@ZSM-5; б – Co@HY;
с – Co@NaX

восстановлении Co на его поверхности по окончании ТПВ. Наибольшей дисперсностью отличается Co@NaX, а по размеру частиц Co@ZSM-5 и Co@NaX близки к оптимальным значениям.

Литература

1. Liu X., Li X., Fujimoto K. Effective control of carbon number distribution during Fischer–Tropsch synthesis over supported cobalt catalyst. *Catalysis Communications*. V. 8. 2007. pp.1329-1335.
2. Ngamcharussrivichai C., Liu X., Li X., Vitidsant T., Fujimoto K. An active and selective production of gasoline-range hydrocarbons over bifunctional Co-based catalysts. *Fuel*. 2007 V. 86 (1-2), pp. 50-59.
3. Lima W.S., de Paula G.M., do Nascimento Rocha de Paula L., Quintela P. H. L., Fernandes F. A. N., Rodrigues M. G. F. Co-Ru/MCM-22 catalysts for

application in Fischer–Tropsch synthesis. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*. 2021. V. 134. pp. 441–458.

4. Ларина М.В., Чистякова Н.С., Полякова М.С., Стомба А.И., Ткаленко А.Н., Пухомелин Г.А. Свойства кобальтовых катализаторов на цеолите HY, полученных различными методами // *Инженерный вестник Дона*, 2021, № 12. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n12y2029/6776.

5. Horáček, J. Fischer–Tropsch synthesis, the effect of promoters, catalyst support, and reaction conditions selection. *Monatshefte für Chemie - Chemical Monthly*. 2020. V. 151. pp. 649–675.

6. Straß-Eifert A., Sheppard T. L., Becker H., Friedland J., Zimina A., Grunwaldt J.D., Güttel R. Cobalt-based Nanoreactors in Combined Fischer-Tropsch Synthesis and Hydroprocessing: Effects on Methane and CO₂ Selectivity. *ChemCatChem*. 2021. V. 13. pp. 2726-2742.

7. Ларина М.В., Чистякова Н.С., Полякова М.С., Стомба А.И., Ткаленко А.Н., Пухомелин Г.А. Влияние способа приготовления на физико-химические свойства цеолитных катализаторов на ZSM-5 // *Инженерный вестник Дона*, 2021, № 1. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n1y2021/6784

8. Savost'yanov A.P., Yakovenko R.E., Narochnyi G.B. Zubkov I. N., Nepomnyashchikh E. V. Development of a Highly Productive Supported Bifunctional Catalyst Based on Zeolite ZSM-5 for the Production of Fuel Grade Hydrocarbon Fractions from CO and H₂. *Petroleum Chemistry volume.2020*. V 60. pp. 577-584

9. Wang Z., Wang H., Yang C., Wang S., Gao P., Sun Y. Hierarchical ZSM-5 Supported CoMn Catalyst for the Production of Middle Distillate from Syngas. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2021. V. 60. pp. 5783-5791.

10. Nakanishi M., Uddin M. A., Kato Y., Nishina Y., Hapipi A. M.. Effects of preparation method on the properties of cobalt supported β -zeolite catalysts for Fischer-Tropsch synthesis. *Catalysis Today*. 2017. V 291. pp. 124-132.

References

1. Liu X., Li X., Fujimoto K. *Catalysis Communications*. V. 8. 2007. pp.1329-1335.
2. Ngamcharussrivichai C., Liu X., Li X., Vitidsant T., Fujimoto K. *Fuel*. 2007 V. 86 (1-2), pp. 50-59.
3. Lima W.S., de Paula G.M., do Nascimento Rocha de Paula L., Quintela P. H. L., Fernandes F. A. N., Rodrigues M. G. F. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*. 2021. V. 134. pp. 441–458.
4. Larina M.V., Chistyakova N.S., Polyakova M.S., Stovba A.I., Tkalenko A.N., Pukhomelin G.A. *Inzhenernyj vestnik Dona*, 2021, № 12. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n12y2029/6776.
5. Horáček, J. *Monatshefte für Chemie - Chemical Monthly*. 2020. V. 151. pp. 649–675.
6. Straß-Eifert A., Sheppard T. L., Becker H., Friedland J., Zimina A., Grunwaldt J.D., Güttel R. *ChemCatChem*. 2021. V. 13. pp. 2726-2742.
7. Larina M.V., Chistyakova N.S., Polyakova M.S., Stovba A.I., Tkalenko A.N., Pukhomelin G.A. *Inzhenernyj vestnik Dona*, 2021, № 1. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n1y2021/6784.
8. Savost'yanov A.P., Yakovenko R.E., Narochnyi G.B. Zubkov I. N., Nepomnyashchikh E. V. *Petroleum Chemistry volume.2020*. V 60. pp. 577-584.
9. Wang Z., Wang H., Yang C., Wang S., Gao P., Sun Y. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2021. V. 60. pp. 5783-5791.
10. Nakanishi M., Uddin M. A., Kato Y., Nishina Y., Hapipi A. M.. *Catalysis Today*. 2017. V 291. pp. 124-132.