

Формирование наночастиц кобальта под влиянием модифицирующих добавок

*М.В. Ларина, Н.С. Чистякова, Д.В. Титоренко, М.С. Полякова,
А.И. Стовба, А.Н. Ткаленко*

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

Аннотация: В статье приведены результаты исследований кобальтовых катализаторов синтеза углеводородов на силикатном носителе с промотирующими добавками алюминия, марганца и хрома. Установлен характер воздействия добавок на структурные (удельная поверхность, дисперсность металлического кобальта, размер кристаллитов металла) и химические (степень восстановления кобальта) свойства катализаторов.

Ключевые слова: кобальт, катализаторы, синтез углеводородов, структурные свойства, промоторы.

Развитие современных технологий химической переработки углеродсодержащего сырья предполагает превращение его в синтез-газ (смесь оксида углерода и водорода) и дальнейший каталитический синтез различных органических веществ, в частности алифатических углеводородов C_1-C_{100} (синтез Фишера-Тропша). Жидкие углеводороды, полученные этим методом, в отличие от продуктов переработки ископаемой нефти, не содержат примесей ароматических, серо- и азотсодержащих соединений [1]. Одной из основных задач развития этого процесса является улучшение каталитических свойств применяемых катализаторов, позволяющее повысить его эффективность [2, 3]. В промышленности получение углеводородов из синтез-газа производят с использованием железо- и кобальтсодержащих катализаторов. Последние предпочтительны ввиду более высокой активности, селективности в отношении образования высокомолекулярных углеводородов и стабильности в эксплуатации. Кроме того, кобальтовые катализаторы синтеза Фишера-Тропша позволяют с высокой селективностью получать продукты, которые могут быть использованы в качестве компонентов моторных топлив и сырья для органического синтеза [4].

Для повышения активности и селективности катализаторов применяют различные способы, одним из которых является модификация поверхности добавками веществ, которые называют промоторами [5]. Они могут образовывать с катализатором твердые растворы с электронной структурой, соответствующей большей каталитической активности (электронное промотирование), способствовать увеличению поверхности активного компонента (структурное промотирование), а также повышать стабильность катализатора в условиях высоких температур и действия контактных ядов [6].

Целью данной работы является исследование структурных свойств кобальтовых катализаторов на основе SiO_2 , содержащих в качестве промотора соединения алюминия, марганца и хрома.

Приготовление образцов кобальтовых катализаторов осуществляли методом пропитки. В качестве носителя использовали силикагель марки КСКГ с размером частиц 1-2 мм, который пропитывали растворами нитратов кобальта и промотирующего металла с соотношением кобальт:металл 20:1. После пропитки образцы высушивали 1,5 часа при температуре 100 °С, затем прокаливали при 350 °С в течение 4 часов [7, 8]. Полученные образцы содержали 20% кобальта и 1% промотирующей добавки и были обозначены как Co_0 (без добавок), Co_Al, Co_Mn и Co_Cr.

Определение удельной поверхности методом БЭТ проводили с использованием сорбционного анализатора «Chemisorb-2750» (USA), предварительно выдержав образцы в токе гелия при температуре 200 °С в течение 1 ч. Поглощение аргона осуществляли при температуре –196 °С.

Исследования катализаторов методом температурно-программированного восстановления (ТПВ) проводили с использованием указанного выше прибора. Образец массой около 0,1 г выдерживали в токе гелия (20 мл/мин) при температуре 200 °С в течение 2 ч. После этого

температуру снижали до 20 °С и проводили ТПВ азото-водородной смесью с содержанием водорода 10% по объему в интервале температур 20-800 °С [9].

Исследования по температурно-программированной десорбции водорода (ТПД-Н₂) проводили также с использованием сорбционного анализатора «Chemisorb-2750». Образец массой 0,1 г помещали в U - образный реактор и продували гелием в течение 2 ч. Вначале проводили восстановление азото-водородной смесью с концентрацией водорода 10% по объему, затем охлаждали и продували азотом при температуре 100 °С для удаления физически адсорбированных соединений. ТПД-Н₂ проводили в токе азота, после чего осуществляли импульсное окисление образцов кислородом, на основе которого определяли значения степени восстановления кобальта.

Силикагель марки КСКГ имеет удельную поверхность 364 м²/г и характеризуется моодисперсной пористой структурой.

Величина удельной поверхности образцов представлена в таблице № 1.

Таблица № 1

Удельная поверхность кобальтовых катализаторов

| Образец | Удельная поверхность, м ² /г |
|---------|---|
| Co_0 | 239 |
| Co_Al | 236 |
| Co_Mn | 223 |
| Co_Cr | 200 |

Как следует из таблицы 1, в процессе нанесения активного компонента и промоторов площадь поверхности катализаторов по сравнению с носителем значительно снижается (более чем на 30%). Введение добавок по-разному влияет на удельную поверхность катализатора. В присутствии алюминия значение $S_{уд}$ практически не изменяется, добавки марганца и хрома приводят к его снижению на 5-15%.

Сравнивая спектры ТПВ катализаторов, приведенные на рис. 1, можно заключить, что интенсивное восстановление соединений кобальта начинается при температуре 240 °С и достигает максимального значения скорости около 330-340 °С.

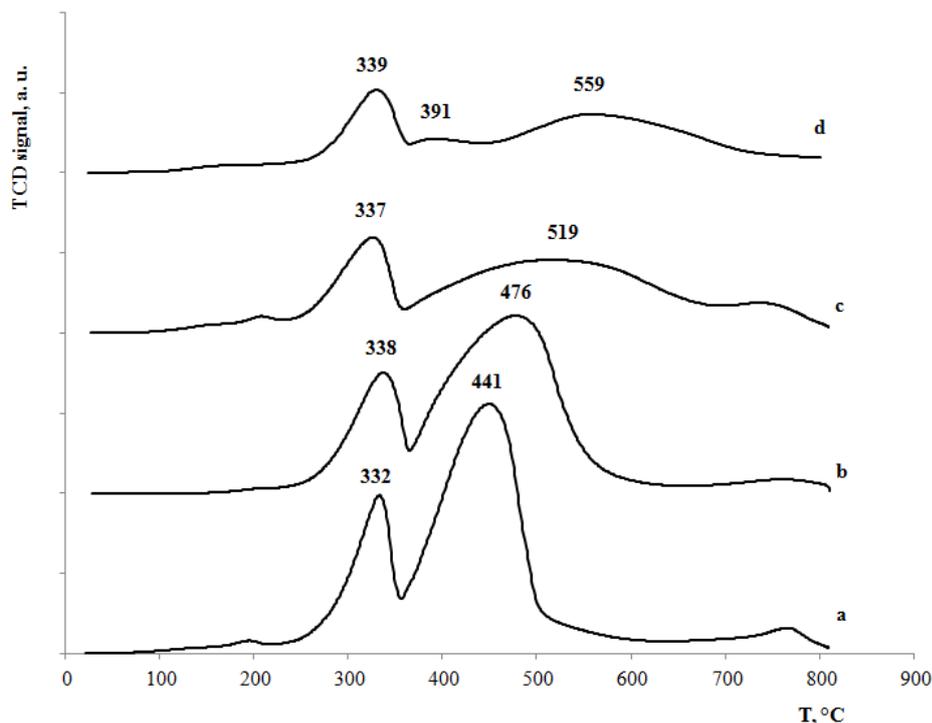


Рис. 1 – Спектры ТПВ для катализаторов: а – Co₀; б – Co_{Al}; с – Co_{Mn}; д – Co_{Cr}

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. Пик 1, отражающий восстановление Co₃O₄ до CoO, находится в интервале температур 330-340 °С, пик 2 (восстановление CoO до Co⁰) в интервале температур 440-560 °С. Менее выраженные пики при температуре до 200 °С отражают процессы восстановления остаточных соединений прекурсоров, в основном – нитрата кобальта. Пики с максимумом при

температуре более 700 °С соответствуют процессам восстановления соединений типа $Co_xM_ySiO_z$, где М – Al, Mn, Cr.

Процесс восстановления кобальта в присутствии добавок металлов на второй стадии замедляется, причем воздействие алюминия незначительно, а марганца и хрома - более выражено. Об этом можно судить по количеству водорода, пошедшего на реакцию восстановления (таблица № 2), а также по форме 2-го пика, который характеризуется более пологой конфигурацией, особенно в случае с указанными добавками.

Таблица № 2

Характеристика спектров ТПВ

| Образец | Характеристика спектра ТПВ | | | |
|---------|----------------------------|-------|---|-------|
| | Температура максимума, °С | | Объем поглощенного водорода, см ³ /г | |
| | Пик 1 | Пик 2 | Пик 1 | Пик 2 |
| Co_0 | 332 | 441 | 28,7 | 84,3 |
| Co_Al | 338 | 476 | 28,8 | 79,1 |
| Co_Mn | 337 | 519 | 36,3 | 88,4 |
| Co_Cr | 339 | 559 | 40,2 | 98,1 |

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 [10].

Как показывают полученные данные (таблица № 3), оксидные добавки оказывают различное влияние на свойства поверхности кобальтового катализатора.

Степень восстановления кобальта с включением добавок в состав катализатора однозначно уменьшается, причем наиболее существенное

снижение наблюдается в присутствии алюминия. Добавка марганца повышает удельную поверхность металлического кобальта, добавка хрома снижает ее, наличие алюминия не приводит к существенному изменению.

Таблица № 3

Характеристика спектров ТПД-Н₂

| Образец | Степень восстановления кобальта, % | Удельная поверхность Co ⁰ , м ² /Г _{кат} | Дисперсность, % | Размер частиц Co ⁰ , нм |
|---------|------------------------------------|---|-----------------|------------------------------------|
| Co_0 | 62,4 | 4,5 | 6,9 | 14,0 |
| Co_Al | 45,7 | 4,4 | 8,3 | 11,6 |
| Co_Mn | 53,6 | 7,8 | 12,5 | 7,7 |
| Co_Cr | 52,1 | 2,5 | 6,8 | 14,2 |

Средний размер кристаллитов металлического кобальта, определенный по результатам ТПД-Н₂, уменьшается под воздействием алюминия и марганца, добавка хрома практически не влияет на размер частиц. Дисперсность кобальта увеличивается в присутствии алюминия и марганца, хром не оказывает существенного влияния на указанную величину.

Таким образом, введение модифицирующих добавок в состав кобальтовых катализаторов оказывает значительное влияние на физико-химические свойства их поверхности. Величина удельной площади поверхности модифицированных катализаторов снижается в ряду Al>Mn>Cr. Наличие добавки металла приводит к некоторому снижению восстанавливаемости кобальта в высокотемпературной области (более 700 °С), в особенности это касается хрома и марганца. Кроме того, указанные добавки изменяют характер протекания адсорбции водорода, что свидетельствует об изменении структурных характеристик металлического кобальта.

Литература

1. Кутовой А.А., Шмановская А.Л., Сулима С.И., Бакун В.Г. Исследование физико-химических свойств промотированных катализаторов на основе $\text{Co-Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ // Инженерный вестник Дона, 2018, № 1. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n1y2018/4652.
2. Мордкович В.З. Синтетическое топливо: четыре поколения технологии // Oil&Gas Journal Russia. 2018. № 10 (130). С. 70–77.
3. Eliseev O.L., Savost'yanov A.P., Sulima S.I., Lapidus A.L. Recent development in heavy paraffin synthesis from CO and H₂. Mendeleev Communications. 2018. № 28 (4). pp. 345-351.
4. Van de Loosdrecht J., Botes F.G., Ciobica I.M., Ferreira A., Gibson P., Moodley D.J., Saib A.M., Visagie J.L., Weststrate C.J., Niemantsverdriet J.W. Fischer-Tropsch Synthesis: Catalysts and Chemistry (Book Chapter). Comprehensive Inorganic Chemistry II (Second Edition): From Elements to Applications. 2013. № 7. pp. 525-557.
5. Алексенко К.Н., Иваненко С.С., Василенко А.А., Ягмуров В.Ю., Чистякова Н.С., Карабанов А.В. Исследование воздействия промоторов Zr и Mn на свойства кобальтовых катализаторов синтеза Фишера-Тропша // Инженерный вестник Дона, 2018, № 4. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4y2018/5323.
6. Сняк Ю.В., Колпаков А.Ю. Эффективность производства синтетических моторных топлив из природного газа // Проблемы прогнозирования. 2012. № 1. С. 38-48.
7. Bartholomew C.H. Mechanisms of catalyst deactivation. Applied Catalysis A: General. 2001. № 212 (1). pp. 17–60.
8. Савостьянов А.П., Яковенко Р.Е., Нарочный Г.Б., Бакун В.Г., Сулима С.И., Якуба Э.С., Митченко С.А. Промышленный катализатор

селективного синтеза длинноцепочечных углеводов по методу Фишера–Тропша // Кинетика и катализ. 2017. № 1. С. 86-97.

9. Савостьянов А.П., Ильин В.Б., Бакун В.Г., Нарочный Г.Б., Вязенова И.А., Земляков Н.Д., Яковенко Р.Е., Таранушич В.А. Исследование физико-химических свойств катализаторов синтеза углеводов. Новочеркасск: ЮРГТУ (НПИ), 2011. 36 с.
10. Tavasoli A., Malek Abbaslou R.M., Dalai A.K. Deactivation behavior of ruthenium promoted Co/ γ -Al₂O₃ catalysts in Fischer–Tropsch synthesis. Applied Catalysis A: General. 2008. № 346 (1-2). pp. 58-64.

References

1. Kutovoy A.A., Shmanovskaya A.L., Sulima S.I., Bakun V.G. Inzhenernyj vestnik Dona, 2018, № 1. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n1y2018/465.
2. Mordkovich V.Z. Oil&Gas Journal Russia. 2018. № 10 (130). pp. 70–77.
3. Eliseev O.L., Savost'yanov A.P., Sulima S.I., Lapidus A.L. Mendeleev Communications. 2018. № 28 (4). pp. 345-351.
4. Van de Loosdrecht J., Botes F.G., Ciobica I.M., Ferreira A., Gibson P., Moodley D.J., Saib A.M., Visagie J.L., Weststrate C.J., Niemantsverdriet J.W. Comprehensive Inorganic Chemistry II (Second Edition): From Elements to Applications. 2013. № 7. pp. 525-557.
5. Aleksenko K.N., Ivanenko S.S., Vasilenko A.A., Yagmurov V.U., Chistyakova N.S., Karabanov A.V. Inzhenernyj vestnik Dona, 2018, № 4. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4y2018/5323.
6. Sinyak U.V., Kolpakov A.U. Problemy prognozirovaniya. 2012. № 1. pp. 38-48.
7. Bartholomew C.H. Applied Catalysis A: General. 2001. № 212 (1). pp. 17–60.
8. Savost'yanov A.P., Yakovenko R.E., Narochnyy G.B., Bakun V.G., Sulima S.I., Yakuba E.S., Mitchenko S.A. Kinetika i kataliz. 2017. № 1. pp. 86-97.
-



9. Savost'yanov A.P., Il'in V.B., Bakun V.G., Narochnyy G.B., Vyazenova I.A., Zemlyakov N.D., Yakovenko R.E., Taranushich V.A. Issledovaniye fiziko-khimicheskikh svoystv katalizatorov sinteza uglevodorodov [Investigation of physical and chemical properties of catalysts for hydrocarbon synthesis]. Novocherkassk: URGTU (NPI), 2011. 36 p.
10. Tavasoli A., Malek Abbaslou R.M., Dalai A.K. Applied Catalysis A: General. 2008. № 346 (1-2). pp. 58-64.