

Исследование поверхности прокаленных кобальтовых катализаторов на цеолитных носителях

М.В. Ларина, Е.В. Сулима, В.В. Пятиконова, М.С. Полякова,

А.В. Семенцова, М.А. Шилов

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

Аннотация: Проведено исследование влияния цеолитного носителя на физико-химические свойства кобальтовых катализаторов, приготовленных методом осаждения, прокаленных при 400 °С. Определены значения удельной поверхности катализаторов, степени восстановления кобальта, дисперсности металла и установлено наличие функциональных групп на поверхности катализаторов методами БЭТ, ТПВ, ТПД-Н₂, ИК-спектроскопии.

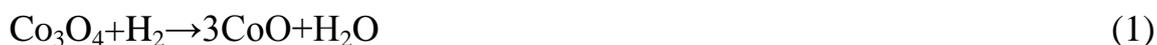
Ключевые слова: катализатор, оксид кобальта, углеводороды, дисперсность, активная поверхность.

В настоящее время глобальное потепление вызывает значительные изменения климата и нарушения экосистемы человека, животных и растений, а также наносит ощутимый ущерб здоровью и благосостоянию населения [1]. Это явление обусловлено множеством причин, включая природные факторы, такие, как солнечная и вулканическая активность, и антропогенные факторы, такие, как добыча полезных ископаемых, вырубка лесов для ископаемого топлива и сжигание нефтепродуктов, что приводит к увеличению выбросов парниковых газов - углекислого газа и метана [2].

Для снижения промышленных выбросов CO₂ необходима переработка газа в жидкость по технологии GTL (Gas-to-liquids) [3-5]. В данном процессе ключевой каталитической стадией является реакция синтеза Фишера-Тропша (ФТ), в ходе которой синтез-газ (CO + H₂) преобразуется в синтетические жидкие углеводороды, в основном парафины (от метана до восков) и олефины [6].

В реакции ФТ чаще всего применяют кобальтовые катализаторы, в составе которых кобальт находится в восстановленном состоянии. В процессе восстановления его подвергают воздействию непрерывного потока

чистого водорода в течение 10-16 ч при различных температурах в зависимости от типа катализатора. Восстановление оксида кобальта до металлического кобальта происходит в два этапа [7]:



В результате неселективного синтеза ФТ образуется широкий спектр углеводородов, молекулярно-массовое распределение которых определяется кинетикой полимеризации Андерсона–Шульца–Флори (АШФ) [8]. Преодоление ограничений на распределение продуктов АШФ для производства жидкого топлива является основной проблемой, изучаемой в современных исследованиях синтеза ФТ. Широкое распределение продукта может быть сужено последующими процессами, такими, как гидрокрекинг и изомеризация. Другой подход заключается в прямом введении цеолитов в каталитическую систему [9] с получением бифункциональных катализаторов, позволяющих в одну стадию селективно получать из СО и Н₂ синтетическую нефть, не содержащую тяжелых углеводородов.

Физико-химические и каталитические свойства катализаторов в значительной степени зависят от наличия ключевых физических и химических операций при их приготовлении. В настоящей работе были изучены физико-химические свойства прокаленных кобальтовых катализаторов, приготовленных смешением кобальтсодержащего осадка с различными цеолитными носителями. Ранее были опубликованы результаты исследований катализаторов на указанных носителях, прошедшие только стадию сушки, т.е. не прокаленных [10], а также прокаленных, но полученных методом пропитки [11].

Катализаторы готовили методом смешения цеолитного носителя и кобальтсодержащего осадка с дальнейшей термообработкой. Основные

этапы приготовления представлены на рис. 1. Характеристики поверхности катализаторов исследовали методами, описанными на рис. 2.

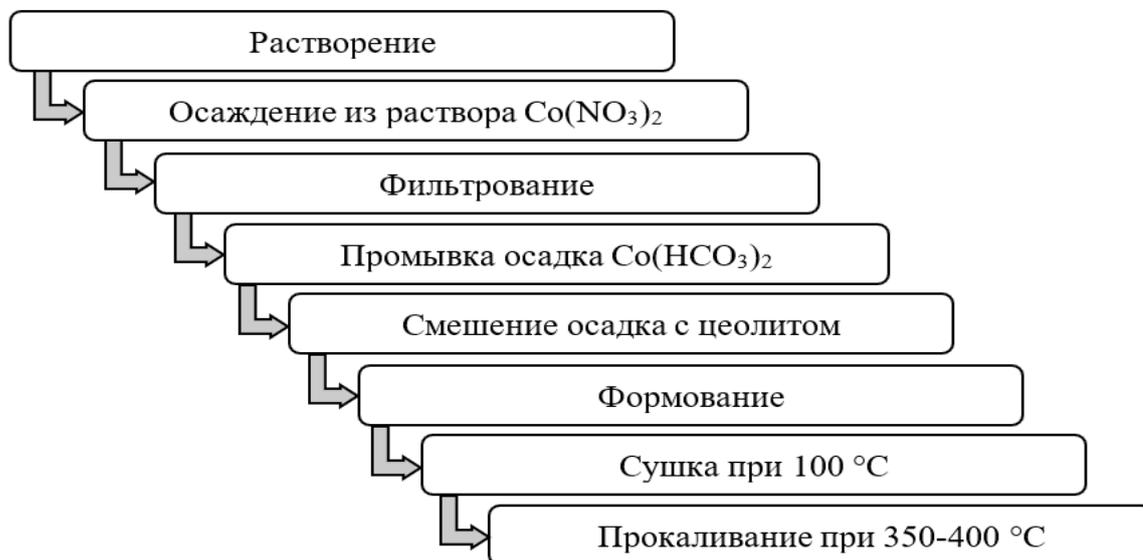


Рис. 1. – Этапы приготовления прокаленных катализаторов



Рис. 2. - Методы исследования образцов

Результаты исследования методом БЭТ приведены в таблице № 1. Величина удельной поверхности образцов находится в интервале 140-200 м²/г, в процессе приготовления катализаторов, в основном за счет блокировки мелких пор, она снижается в 2,5-4,8 раз по сравнению с поверхностью исходного цеолита.

Таблица № 1

Удельная поверхность катализаторов

Образец	Удельная поверхность, м ² /г	
	катализаторов	цеолитов
Co@Z	165	415
Co@Y	148	526
Co@NaX	192	920

На рис. 3 показаны результаты термопрограммируемого восстановления кобальта. На первом этапе происходит неполное восстановление Co до CoO при температурах 318-347 °С, этот процесс протекает с высокой скоростью, на что указывает конфигурация первого пика. Второй пик отражает образование Co⁰, которое характеризуется меньшей скоростью реакции и находится в интервале температур 487-609 °С. Второй пик образца Co@Y наиболее широкий, что подтверждает сильное взаимодействие кобальта с цеолитом.

Восстановление Co@NaX на второй стадии происходит при более низких температурах. Данный образец характеризуется более полным восстановлением кобальта (таблица № 2), на это указывает максимальное значение объёма поглощенного водорода, а также отношение V₂/V₁. Для остальных катализаторов температура пиков практически не отличается, что свидетельствует о сходном влиянии цеолитов ZSM-5 и HY на восстанавливаемость кобальта.

Характеристики спектров ТПД-Н₂ приведены в таблице № 3. Высокую степень восстановления Со показывают образцы на цеолитных подложках ZSM-5 и NaX, а оптимальные размеры частиц металлического кобальта – на цеолитах HY и NaX. Эти данные позволяют рекомендовать катализатор Со@NaX для практического применения. Образец на ZSM-5 характеризуется очень мелкими частицами кобальта ($d_{cp} = 1,9$ нм), что делает его промышленное использование нецелесообразным.

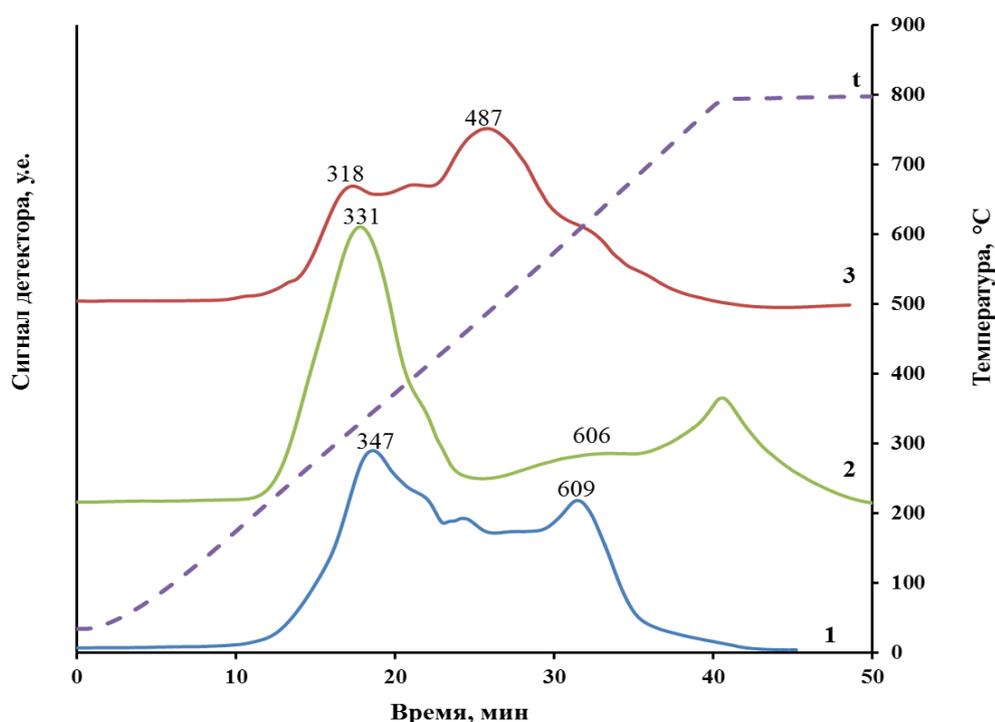


Рис. 3. - Спектры ТПВ для катализаторов: 1 – Со@Z; 2 – Со@Y; 3 – Со@NaX

На ИК-спектрах (рис. 4) четко выражены пики, характеризующие содержание поверхностных групп в составе катализаторов. Пик поглощения при волновом числе $1028-1061$ см⁻¹ характеризует колебания связей Si–O; пик 960 см⁻¹ - поперечные колебания связей Al–OH. Полоса при 800 см⁻¹ может быть отнесена к колебаниям связи Si–O–Si. Полосы поглощения в интервале $600-650$ см⁻¹ соответствуют Со–О колебаниям в кубической решетке оксида кобальта.

Таблица № 2

Характеристика спектров ТПВ

Катализатор	Характеристика спектра ТПВ				V_2/V_1
	Температура максимума, °С		Объем поглощенного водорода, см ³ /г		
	Стадия 1	Стадия 2	Стадия 1	Стадия 2	
Co@Z	347	609	76,3	48,1	0,63
Co@Y	331	606	97,8	39,3	0,40
Co@NaX	318	487	63,0	111,3	1,77

Таблица № 3

Характеристика спектров ТПД-Н₂

Катализатор	Степень восстановления кобальта, %	Удельная поверхность Co ⁰ , м ² /г _{кат}	Дисперсность, %	Размер частиц Co ⁰ , нм
Co@Z	24,2	8,47	51,5	1,9
Co@Y	15,5	1,5	2,2	7,2
Co@NaX	28,5	2,5	12,2	8,2

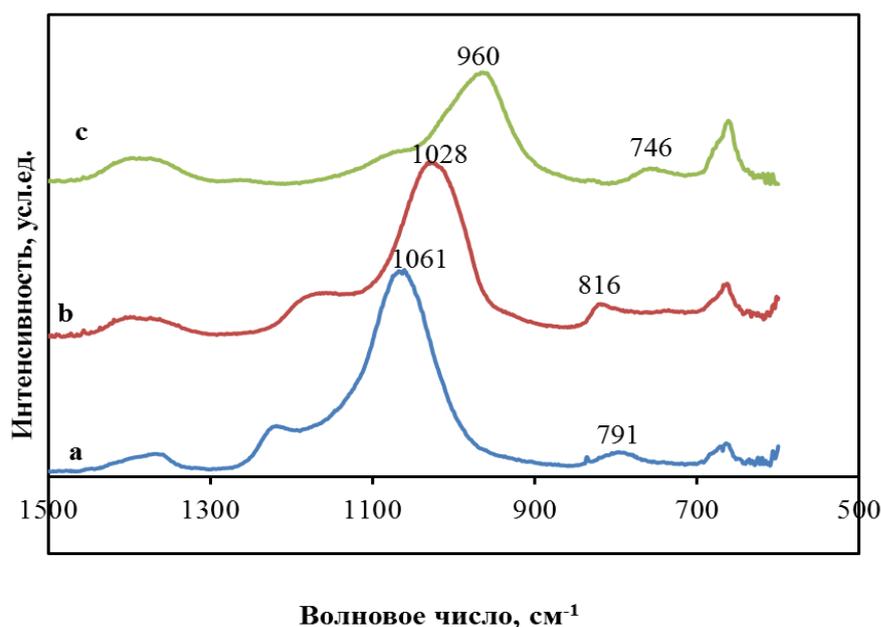


Рис. 4. - ИК-спектры для катализаторов: а – Co@Z; б – Co@Y; с – Co@NaX

В результате проведенных исследований можно сделать следующие выводы. Катализаторы после прокаливания обладают удельной поверхностью в 2,5-4,8 раза меньшей, чем исходные цеолиты, что вызвано блокировкой мелких пор. ИК- спектры образцов показывают наличие на их поверхности связей Si–O, Al–OH и Co–O. Образец на подложке NaX характеризуется образованием металлического кобальта при более низких температурах и максимальной степенью восстановления. Он также обладает оптимальным размером частиц металла для использования его в практических целях.

Литература

1. Noh Y. S., Lee K.Y., Moon D.J. Studies on the Fischer-Tropsch synthesis over RuCo/SiC-Al₂O₃ structured catalyst. *Catalysis Today*. 2020. V. 348. pp. 157-165.
2. Bakhtiari K., Kootenaie A. S., Maghsoodi S., Azizi S., Tabatabaei Ghomsheh S. M. Dry methane reforming with nickel–cobalt bimetallic catalysts based on halloysite nanoclay modified by alkaline melting method. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*. 2021. V. 16. pp. 1932-2135.
3. Карабанов 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.
4. Ziaei M., Panahi M., Fanaei M. A., Rafiee A., Khalilpour K. A highly carbon-efficient and techno-economically optimized process for the renewable-assisted synthesis of gas to liquid fuels, ammonia, and urea products. *International Journal of Energy Research*. 2021. V. 45. pp. 16362-16382.

5. Yaghoobpour E., Zamani Y., Zarrinpashne S., Zamaniyan A. Profound synergetic effect of metal oxide promoters and TiO₂–SiO₂ binary support in cobalt Fischer-Tropsch catalyst. *Journal of the Chinese Chemical Society*. 2019. V. 67. pp. 751-765.
 6. Hong G. H., Moon D. J. Development of fixed bed reactor for application in GTL-FPSO: The effect of nitrogen and carbon dioxide contents in feed gas on Fischer-Tropsch synthesis reaction over Ru/Co/Al₂O₃ catalyst. *Catalysis Today*. 2020. V. 353. pp. 73-81.
 7. Eshraghi A., Mirzaei A. A., Rahimi R., Atashi H. A simple and low cost method for the synthesis of metallic cobalt nanoparticles without further reduction as an effective catalyst for Fischer–Tropsch Synthesis. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*. 2021. V. 134. pp. 127-141.
 8. Li J., He Y., Tan L., Zhang P., Peng X., Oruganti A., Yang G., Abe H., Wang Y., Tsubaki N. Integrated tuneable synthesis of liquid fuels via Fischer–Tropsch technology. *Nature Catalysis*. 2018. V. 1. pp. 787-793.
 9. 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. pp. 50-59.
 10. Ларина М.В., Чистякова Н.С., Пятиконова В.В., Полякова М.С., Семенцова А.В., Шилов М.А. Формирование активной поверхности осажденных кобальтовых катализаторов // *Инженерный вестник Дона*, 2021, № 12. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n12y2021/7374.
 11. Ларина М.В., Чистякова Н.С., Полякова М.С., Стомба А.И., Ткаленко А.Н., Титоренко Д.В. Влияние типа цеолитного носителя на физико-химические свойства кобальтовых катализаторов // *Инженерный вестник Дона*, 2020, № 1. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n1y2020/6286.
-

References

1. Noh Y. S., Lee K.Y., Moon D.J. *Catalysis Today*. 2020. V. 348. pp. 157-165.
2. Bakhtiari K., Kootenaei A. S., Maghsoodi S., Azizi S., Tabatabaei Ghomsheh S. M. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*. 2021. V. 16. pp. 1932-2135.
3. 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.
4. Ziaei M., Panahi M., Fanaei M. A., Rafiee A., Khalilpour K. *International Journal of Energy Research*. 2021. V. 45. pp. 16362-16382.
5. Yaghoobpour E., Zamani Y., Zarrinpashne S., Zamaniyan A. *Journal of the Chinese Chemical Society*. 2019. V. 67. pp. 751-765.
6. Hong G. H., Moon D. J. *Catalysis Today*. 2020. V. 353. pp. 73-81.
7. Eshraghi A., Mirzaei A. A., Rahimi R., Atashi H. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*. 2021. V. 134. pp. 127-141.
8. Li J., He Y., Tan L., Zhang P., Peng X., Oruganti A., Yang G., Abe H., Wang Y., Tsubaki N. *Nature Catalysis*. 2018. V. 1. pp. 787-793.
9. Ngamcharussrivichai C., Liu X., Li X., Vitidsant T., Fujimoto K. *Fuel*. 2007. V. 86. pp. 50-59.
10. Larina M.V., Chistyakova N.S., Pyatikonova V.V., Polyakova M.S., Sementsova A.V., Shilov M.A. *Inzhenernyj vestnik Dona*, 2021, № 12. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n12y2021/7374.
11. Larina M.V., Chistyakova N.S., Polyakova M.S., Stovba A.I., Tkalenko A.N., Titorenko D.V. *Inzhenernyj vestnik Dona*, 2020, № 1. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n1y2020/6286.