

Свойства кобальтовых катализаторов на цеолите НУ, полученных различными методами

М.В. Ларина, Н.С. Чистякова, М.С. Полякова, А.И. Стомба,

А.Н. Ткаленко, Г.А. Пухомелин.

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

Аннотация: Представлены результаты исследований структурных и химических свойств кобальтовых катализаторов на цеолитном носителе НУ. Образцы были охарактеризованы методами БЭТ, ТПВ, ТПД-Н₂, ИК-спектроскопии. Установлено, что указанные свойства в значительной степени зависят от способа приготовления.

Ключевые слова: синтез Фишера-Тропша, активная поверхность, кобальт, цеолит, метод приготовления.

В настоящее время основным источником углеводородов остается нефть. Синтез Фишера-Тропша (СФТ) – совокупность каталитических процессов, которые можно использовать для производства топлива и химических реагентов из синтез-газа (смеси СО и Н₂), который может быть получен из природного газа, угля или биомассы [1]. Продукты СФТ, как правило, представляют собой линейные парафины с небольшим количеством олефинов, концентрации которых соответствуют распределению Андерсона-Шульца-Флори [2].

Производство возобновляемых видов топлива, с использованием преобразования биомассы в жидкость с помощью процесса синтеза Фишера-Тропша, привлекает все большее внимание в последнее время. Возобновляемые виды топлива, полученные в процессе СФТ, менее вредны для окружающей среды, они содержат минимальное количество серы и других загрязняющих соединений, что соответствует ужесточающимся экологическим требованиям [3].

Кобальтовые катализаторы предпочтительнее систем на основе железа из-за их высокой активности, более высокой селективности, повышенной устойчивости к дезактивации водой и низкой активности в реакции водяного газа [4, 5].

Прямое производство высокооктанового бензина с помощью реакций ФТ является большой проблемой, связанной с разработкой катализаторов. Эта проблема может быть решена с помощью использования бифункциональных катализаторов на основе металлов, нанесенных на цеолит, которые могут повысить селективность синтеза по отношению к целевым продуктам [6]. В процессе ФТ на указанных катализаторах активная металлическая фаза стимулирует образование соединений, состоящих из широкого спектра углеводородов со значительным количеством тяжелых углеводородов, которые затем превращаются в продукты бензинового ряда с помощью различных механизмов, таких как гидрокрекинг, олигомеризация олефинов и изомеризация, индуцируемых цеолитовым компонентом катализатора. С другой стороны, образование тяжелых углеводородов значительно затруднено цеолитом вследствие его высокой селективности по отношению к продуктам бензинового ряда, что указывает на их двойную каталитическую функцию или бифункциональность.

Преимущество цеолитов перед другими пористыми материалами заключается в том, что они представляют собой неорганические кристаллические материалы с высокой стабильностью и широко используются в промышленности в качестве молекулярных сит и катализаторов [7].

Цель работы заключается в исследовании влияния способа получения и термической обработки на химический состав и структурные свойства поверхности кобальтсодержащих катализаторов на цеолитном носителе НУ.

Для достижения поставленной цели различными способами были приготовлены образцы кобальтовых катализаторов на цеолите НУ.

Нанесенный (пропиточный) катализатор Со/НУ(I) получали путем пропитки цеолитного носителя, модифицированного добавкой псевдобемита для увеличения механической прочности. Для получения носителя

смешивали цеолит, псевдобемит, азотную кислоту и триэтиленгликоль. Полученную смесь формовали, затем сушили и прокачивали при 500 °С. Пропитывали носитель раствором нитрата кобальта, после чего сушили при 100 °С и прокачивали при 350 °С.

Смешанно-осажденный катализатор Co/HY(MP) получали смешением цеолита HY со свежеприготовленным осадком $\text{Co}(\text{HCO}_3)_2$, полученным из водных растворов гидрокарбоната натрия и $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$. Сформованные гранулы сушили при температуре 100 °С.

Смешанно-осажденный прокаленный образец Co/HY(MPC) был получен путём термообработки высушенного катализатора Co/HY(MP) при 350 °С в течение 4 ч.

Для полученных образцов были проведены исследования структурных и химических свойств методами БЭТ, ТПВ, ТПД- H_2 , ИК-спектроскопии.

Одной из важнейших характеристик пористых веществ является удельная поверхность материала, которую для кобальт-цеолитных катализаторов определяли методом физической адсорбции аргона (БЭТ) при температуре жидкого азота с помощью анализатора Micromeritics Chemisorb-2750.

Для определения восстановимости поверхностных оксидов были проведены исследования по термопрограммированному восстановлению (ТПВ). Перед процедурой ТПВ образцы предварительно обрабатывали в потоке He при 200 °С в течение 2 ч для удаления адсорбированной воды и других загрязнений.

Структурные свойства активного компонента катализаторов (дисперсность Co^0 , площадь поверхности и размер кристаллитов активного металла), а также степень восстановления кобальта исследовали на Micromeritics Chemisorb-2750 с помощью метода температурно-программируемой десорбции водорода (ТПД- H_2). Для этого образец массой

0,1 г, восстановленный в среде H_2 , обрабатывали азотом при температуре 25-500 °С с последующим импульсным окислением.

ИК-спектры образцов фиксировали на приборе Varian 640-IR методом нарушенного полного внутреннего отражения. Результаты анализа использовали для идентификации поверхностных групп, присутствующих в катализаторах, а также для определения структуры молекул, адсорбированных на поверхности.

Результаты исследований удельной поверхности полученных образцов представлены в таблице № 1.

Таблица № 1

Удельная поверхность катализаторов

Образец	Удельная поверхность, m^2/g
НУ	526
Co/НУ(I)	311
Co/НУ(MP)	131
Co/НУ(MPC)	148

Как следует из таблицы, значения удельной поверхности катализаторов значительно ниже удельной поверхности цеолита. Значение $S_{уд}$ для образца Co/НУ(I) в наименьшей степени отличается от удельной поверхности НУ. Наиболее существенное влияние оказывает получение катализатора методом смешения без прокаливания, а при прокаливании поверхность образца несколько возрастает.

Восстановительные свойства катализаторов исследовались методом ТПВ, результаты которого представлены на рис. 1. Восстановление катализаторов протекает в две стадии. Первый пик между 200 °С и 440 °С соответствует восстановлению Co_3O_4 до CoO, в то время как второй пик при температурах выше 440 °С связан с восстановлением CoO до Co^0 [8]. Образец Co/НУ(MP) показывает самую низкую температуру восстановления первой ступени. Положение и конфигурации пиков Co/НУ(MPC) аналогичны

таковым для катализатора Co/НУ(MP).

Результаты ТПД-Н₂ показывают, что Co/НУ(MP) имеет наименьший размер кристаллитов. Мелкие частицы Co₃O₄ легко восстанавливаются до CoO. Тем не менее, сильное взаимодействие между мелкими кристаллитами CoO и носителем приводит к образованию высокотемпературного пика.

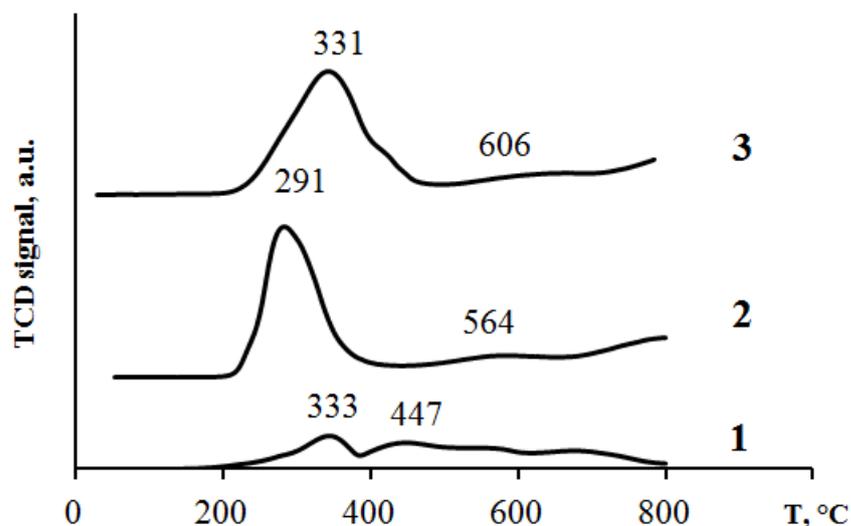


Рис. 1. – Спектры ТПВ для катализаторов: 1 – Co/НУ(I); 2 – Co/НУ(MP); 3 – Co/НУ(MPC)

Величина объёма водорода, пошедшего на восстановление (табл. № 2), различается для катализаторов, приготовленных методом пропитки и осаждения. Высокие значения для смешанно-осажденных образцов на первой стадии восстановления могут быть связаны с содержанием карбонатов в прекурсорах этих катализаторов.

Таблица № 2

Характеристика спектров ТПВ

Катализатор	Характеристика спектра ТПВ			
	Температура максимума, °C		Объем поглощенного водорода, см ³ /г	
	Стадия 1	Стадия 2	Стадия 1	Стадия 2
Co/НУ(I)	333	447	16,7	37,4
Co/НУ(MP)	291	564	61,7	40,9
Co/НУ(MPC)	331	606	97,8	39,3

Результаты ТПД H_2 , представленные в таблице № 3, позволяют сделать вывод о значительном влиянии способа получения катализатора на его активную поверхность. Образец $Co/HY(MP)$, полученный смешанно-осажденным методом, характеризуется высокими значениями степени восстановления, удельной поверхности металлического кобальта и его дисперсности. Несколько ниже эти показатели у образца $Co/HY(I)$, полученного методом пропитки. Однако, размер кристаллитов металла на поверхности обоих образцов слишком мал для эффективного использования их в процессе СФТ [9]. К укрупнению размеров частиц кобальта (средний размер кристаллитов увеличивается с 3,7 до 7,2 нм, что позволяет рекомендовать его для практического применения) приводит процедура прокаливания при 350 °С, хотя и сопровождается снижением первых трех показателей.

Таблица № 3

Характеристика спектров ТПД- H_2

Катализатор	Степень восстановления катализатора, %	Удельная поверхность Co^0 , $m^2/g_{кат}$	Дисперсность, %	Размер частиц Co^0 , нм
$Co/HY(I)$	18,2	3,2	4,8	3,8
$Co/HY(MP)$	26,0	4,7	7,0	3,7
$Co/HY(MPC)$	15,5	1,5	2,2	7,2

Результаты исследований катализаторов на цеолите HY методом ИК-спектроскопии представлены на рис. 2. Пики на ИК-спектрах образцов в диапазоне 800-1100 cm^{-1} соответствуют колебаниям тетраэдров AlO_4 и SiO_4 цеолита HY , а также связям типа $Si-O$ и $Al-O$, в основном, асимметричным валентным колебаниям [10]. Полосы поглощения в интервале 500-650 cm^{-1} соответствуют оксидным соединениям кобальта.

В заключение можно отметить, что физико-химические свойства кобальтовых катализаторов на цеолитном носителе типа HY в значительной

степени определяются способом приготовления и температурой термообработки. Методом пропитки цеолита получен катализатор с максимальной удельной поверхностью и близким к минимальному размером кристаллитов кобальта.

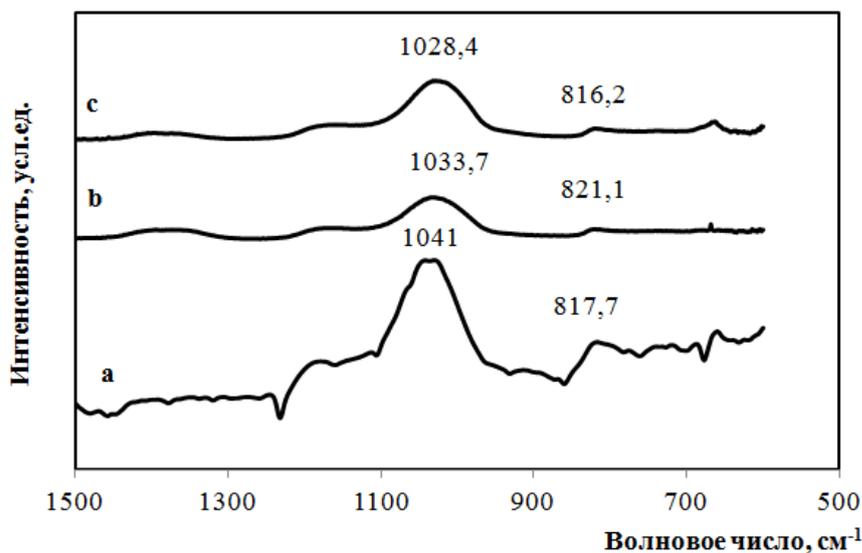


Рис. 2. – ИК-спектры для катализаторов: а – Co/HY(I); б – Co/HY(MP);
с – Co/HY(MPC)

Смешение осадка с цеолитом с последующей сушкой при 100 °С позволяет получить катализатор с минимальной удельной поверхностью и высокими значениями степени восстановления, площади поверхности и дисперсности металлического кобальта. Прокаливание при 350 °С смешанно-осажденного образца приводит к некоторому увеличению удельной поверхности катализатора и укрупнению частиц металлического кобальта до оптимального значения.

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования “Нанотехнологии” ЮРГПУ (НПИ).

Литература

1. Kaygusuz K. Energy for sustainable development: A case of developing countries. Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2012. V. 16. № 2. pp. 1116-1126.

2. Hodala J.L., Moon D.J., Reddy K.R., Reddy C.V., Kumar T.N., Ahamed M.I., Raghu A.V. Catalyst design for maximizing C₅₊ yields during Fischer-Tropsch synthesis. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2020. V. 46. № 4. pp. 3289-3301.

3. Yang J.H., Kim H.J., Chun D.H., Lee H.T., Hong J.C., Jung H., Yang J.I. Mass transfer limitations on fixed-bed reactor for Fischer-Tropsch synthesis. *Fuel Processing Technology*. 2010. V. 91. pp. 285-289.

4. Кутовой А.А., Шмановская А.Л., Сулима С.И., Бакун В.Г. Исследование физико-химических свойств промотированных катализаторов на основе Co-Al₂O₃/SiO₂ // *Инженерный вестник Дона*, 2018, № 1. URL: ivdon.ru/magazine/archive/n1y2018/4652.

5. Dry M.E. Present and future applications of the Fischer-Tropsch process. *Applied Catalysis A: General*. 2004. V. 276. № 1. pp. 1-3.

6. Wang C., Fang W., Wang L., Xiao F. Fischer-Tropsch reaction within zeolite crystals for selective formation of gasoline-ranged hydrocarbons. *Journal of Energy Chemistry*. 2020. V. 54. pp. 429-433.

7. Corma A. State of the art and future challenges of zeolites as catalysts. *Journal of Catalysis*. 2003. V. 216. № 1-2. pp. 298-312.

8. Saheli S., Rezvani A.R., Arabshahi A., Dusek M., Samolova E., Jarosova M. Synthesis new Co-Mn mixed oxide catalyst for the production of light olefins by tuning the catalyst structure. *Applied Organometallic Chemistry*. 2020. V. 35. № 1. pp. 1-11.

9. Ларина М.В., Чистякова Н.С., Титоренко Д.В., Полякова М.С., Стомба А.И., Ткаленко А.Н. Морфология нанесённых кобальтовых катализаторов, промотированных оксидными добавками // *Инженерный вестник Дона*, 2020, № 1. URL: ivdon.ru/magazine/archive/n1y2020/6269.

10. Трифонов С.А., Малыгин А.А., Дьякова А.К., Лопез-Квеста Ж.-М., Синозеро Н. Термостабильность полимерных композиций с

модифицированным оксидом алюминия // Российский химический журнал. 2008. Т. 52. № 1. С. 42-47.

References

1. Kaygusuz K. Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2012. V. 16. № 2. pp. 1116-1126.
2. Hodala J.L., Moon D.J., Reddy K.R., Reddy C.V., Kumar T.N., Ahamed M.I., Raghu A.V. International Journal of Hydrogen Energy. 2020. V. 46. № 4. pp. 3289-3301.
3. Yang J.H., Kim H.J., Chun D.H., Lee H.T., Hong J.C., Jung H., Yang J.I. Fuel Processing Technology. 2010. V. 91. pp. 285-289.
4. Kutovoy A.A., Shmanovskaya A.L., Sulima S.I., Bakun V.G. Inzhenernyj vestnik Dona, 2018, № 1. URL: ivdon.ru/magazine/archive/n1y2018/4652.
5. Dry M.E. Applied Catalysis A: General. 2004. V. 276. № 1. pp. 1-3.
6. Wang C., Fang W., Wang L., Xiao F. Journal of Energy Chemistry. 2020. V. 54. pp. 429-433.
7. Corma A. Journal of Catalysis. 2003. V. 216. № 1-2. pp. 298-312.
8. Saheli S., Rezvani A.R., Arabshahi A., Dusek M., Samolova E., Jarosova M. Applied Organometallic Chemistry. 2020. V. 35. № 1. pp. 1-11.
9. Larina M.V., Chistyakova N.S., Titorenko D.V., Polyakova M.S., Stovba A.I., Tkalenko A.N. Inzhenernyj vestnik Dona, 2020, № 1. URL: ivdon.ru/magazine/archive/n1y2020/6269.
10. Trifonov S.A., Malygin A.A., D'yakova A.K., Lopez-Kvesta Zh.-M., Sinozero N. Rossiyskiy khimicheskiy zhurnal. 2008. V. 52. № 1. pp. 42-47.