

Морфология нанесённых кобальтовых катализаторов, промотированных оксидными добавками

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 морфологии кобальтовых катализаторов синтеза Фишера-Тропша на силикатном носителе с промотирующими добавками алюминия, марганца и хрома методами сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии. Определен характер воздействия добавок на строение поверхности и размерные характеристики металлического кобальта.

Ключевые слова: морфология, электронная микроскопия, катализаторы, синтез Фишера-Тропша, промоторы.

Введение

Каталитические процессы играют значительную роль в развитии химического и нефтеперерабатывающего комплекса. Выработка продукции в крупнотоннажных производствах во многих случаях происходит с применением гетерогенных катализаторов, поэтому их разработка и совершенствование является одним из основных направлений интенсификации современного производства [1].

Ключевой стадией получения синтетических топлив путём переработки углеродсодержащего сырья является синтез Фишера-Тропша (СФТ) [2]. Процесс протекает с участием гетерогенных катализаторов, главным образом, на основе кобальта. Продуктами синтеза являются углеводородные фракции, которые могут быть использованы в качестве моторных топлив, твёрдых парафинов, сырьевых компонентов для процессов органического синтеза. Актуальность СФТ обусловлена в том числе и экологическими факторами. Получаемая этим методом синтетическая нефть практически не содержит соединений серы, азота и других загрязняющих окружающую среду веществ. Синтез позволяет перерабатывать

возобновляемое сырьё (биомассу), что способствует уменьшению антропогенных выбросов парниковых газов в атмосферу [3, 4].

Каталитические характеристики в значительной степени связаны с внутренним строением катализатора, его морфологией. Развитая внутренняя поверхность, высокая дисперсность активного компонента являются необходимыми условиями для синтеза высокопроизводительных контактных масс [5, 6]. Известно также, что катализаторы с высокой активностью и селективностью в отношении углеводородов C_{5+} содержат металлический кобальт со средним размером частиц 8-10 нм [7].

Эффективным методом исследования морфологии, характеризующей размер, форму и пространственную организацию частиц твёрдых пористых материалов, является электронная микроскопия. С её помощью можно получать прямую информацию о дисперсном состоянии нанесенного компонента с высокой степенью разрешения [8]. Для решения этих задач, как правило, используют два основных метода: сканирующую (СЭМ) и просвечивающую (ПЭМ) электронную микроскопию. Использование СЭМ позволяет изучать строение поверхности гетерогенных катализаторов, метод ПЭМ даёт возможность осуществлять прямые измерения отдельных объектов в нанометровом диапазоне.

Целью настоящей работы является определение влияния оксидных добавок на морфологию поверхности кобальтовых катализаторов с помощью сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии.

Экспериментальная часть

Приготовление кобальтовых катализаторов осуществляли методом пропитки силикатного носителя с последующей сушкой и термообработкой [9]. Образцы катализаторов с промотирующими добавками получали в соответствии с методикой, изложенной в [10]. Принято

следующее обозначение образцов, содержащих 20 % кобальта и 1 % промотирующей добавки: Co_0 (без добавок), Co_Al, Co_Mn и Co_Cr.

Морфологию поверхности изучали методом сканирующей электронной микроскопии на микроскопе Hitachi SU8000 при ускоряющем напряжении до 15 кВ. Размер и дисперсность частиц кобальта определяли методом просвечивающей электронной микроскопии на микроскопе Hitachi HT7700 с ускоряющим напряжением 100 кВ.

Расчёт среднего размера частиц металлического кобальта ($d_{cp}(Co^0)$, нм) выполняли с использованием формулы (1):

$$d_{cp}(Co^0) = \frac{\sum n_i \cdot d_i^3}{\sum n_i \cdot d_i^2}, \quad (1)$$

где n_i - число частиц с диаметром d_i .

Дисперсность металлического компонента (D, %) определяли по формуле (2):

$$D = \frac{96}{d_{cp}(Co^0)}. \quad (2)$$

Результаты исследования

Изучение морфологии катализаторов (сравнение гетерогенности, формы и ориентации зерен кристаллитов активного компонента) методом СЭМ подтвердило разнородность образующихся поверхностных структур, связанную с природой введенных добавок (рис. 1). Для структуры образца Co_0 характерны четкие межфазные границы зерен и агломератов (рис. 1 а); для образцов Co_Al и Co_Cr характерны слабо выраженные межфазные границы (рис. 1 b, d); структура образца Co_Mn отличается более плотной конфигурацией и достаточно нечеткими границами (рис. 1 с).

Формирование кристаллитов металлического кобальта Co^0 происходит в процессе восстановления оксидного предшественника катализаторов

(рис. 2). По результатам определения размера и дисперсности частиц Co^0 методом ПЭМ установлено, что распределение наночастиц кобальта у образцов по размерам является мономодальным. Введение алюминия и марганца способствует заполнению поверхности частицами 4-13 нм со средним размером 8,0 и 8,7 нм соответственно (рис. 2 b, c).

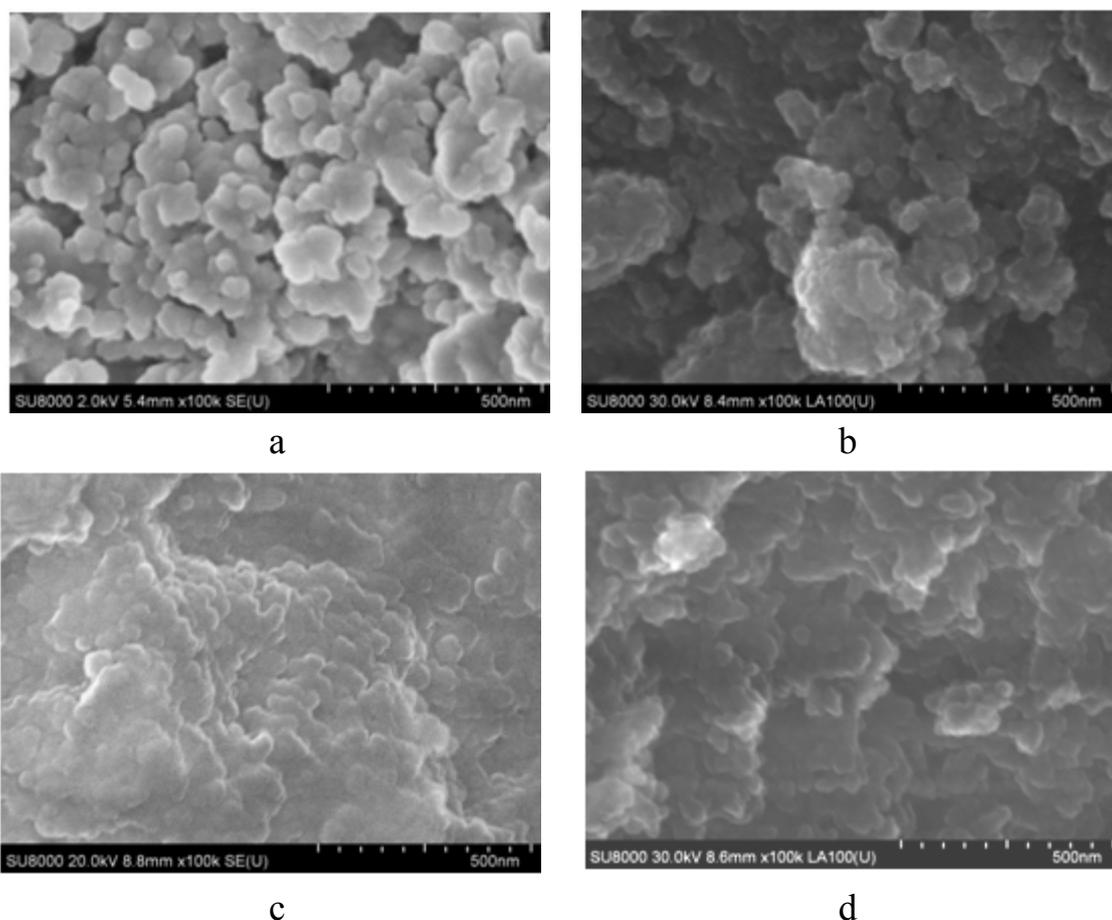


Рис. 1 – СЭМ-изображения восстановленных катализаторов: а – Co_0 ; б – Co_Al ; в – Co_Mn ; г – Co_Cr

Эти же образцы обладают наибольшей дисперсностью металлического кобальта (таблица №1). Внесение добавки хрома ведет к образованию преимущественно крупных частиц 6-16 нм со средним размером 11,5 нм (рис. 2 d).

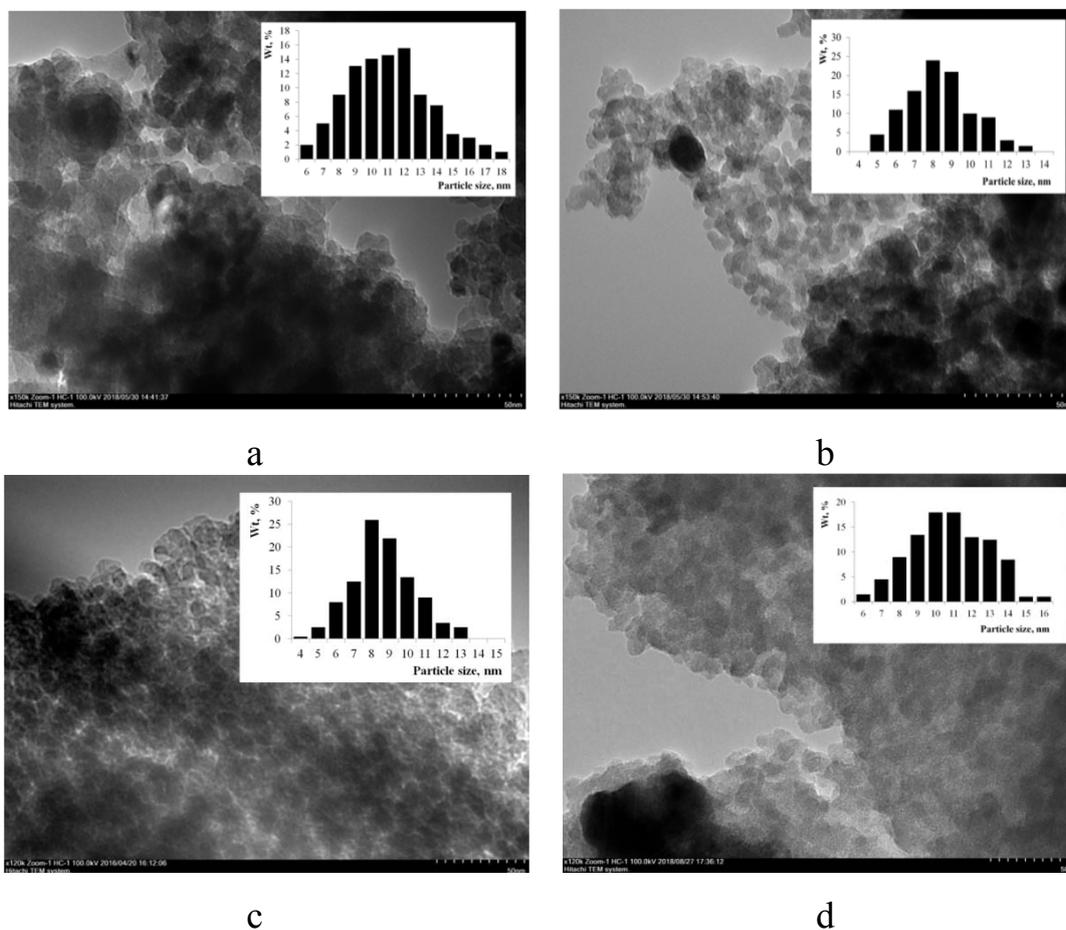


Рис. 2 – ПЭМ-изображения и гистограммы распределения частиц кобальта по размерам восстановленных катализаторов: а – Co₀; б – Co_{Al}; в – Co_{Mn}; д – Co_{Cr}

Таблица №1

Структурные характеристики активного компонента

Образец	Размер частиц, нм	Дисперсность, %
Co ₀	12,4	7,8
Co _{Al}	8,0	12
Co _{Mn}	8,7	11
Co _{Cr}	11,5	8,3

Заключение

Проведенные исследования показали, что добавки промоторов оказывают разнонаправленное влияние на морфологию кобальтового катализатора. Наибольшее влияние на строение поверхности оказывает добавка марганца, введение которой приводит к уплотнению её структуры. Добавки алюминия и хрома не приносят значительных изменений в морфологию поверхности образцов.

Внесение любой добавки препятствует агрегации частиц на поверхности катализатора, что приводит к уменьшению среднего размера кристаллитов металлического кобальта. Более сильное влияние оказывают добавки алюминия и марганца, в присутствии которых средний размер частиц кобальта составляет 8,0 и 8,7 нм соответственно. Добавка хрома вызывает минимальное снижение размера частиц до 11,5 нм.

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования “Нанотехнологии” ЮРГПУ (НПИ). Электронно-микроскопические исследования были выполнены в отделе структурных исследований Института органической химии имени Н.Д. Зелинского РАН.

Литература

1. Хаджиев С.Н., Капустин В.М., Максимов А.Л., Чернышева Е.А., Кадиев Х.М., Герзелиев И.М., Колесниченко Н.В. Перспективные технологии для нефтепереработки и нефтехимии // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. 2014. №9. С. 3-10.
2. Jacobs G., Das T. K., Zhang Y., Li J., Racollet G., Davis B. H. Fischer–Tropsch synthesis: support, loading, and promoter effects on the reducibility of cobalt catalysts. Applied Catalysis A: General. 2002. №233 (1-2). pp. 263–281.
3. Мордкович В.З., Синева Л.В., Кульчаковская Е.В., Асалиева Е.Ю. Четыре поколения технологии получения синтетического жидкого топлива на основе



синтеза Фишера-Тропша. Исторический обзор // Катализ в промышленности. 2015. №15 (5). С. 23-45.

4. Кутовой А.А., Шмановская А.Л., Алексенко К.Н., Василенко А.А., Иваненко С.С., Карабанов А.В., Ягмуров В.Ю., Сулима С.И. Влияние оксидных добавок на структурные свойства кобальтового катализатора синтеза углеводородов // Инженерный вестник Дона, 2019, №1. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n1y2019/5481.

5. Mohammadnasabomran S., Tavasoli A., Zamani Y. The impact of different alumina supports on cobalt-catalyzed Fischer–Tropsch synthesis and investigation of kinetic model for the catalyst with optimum performance. Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis. 2019. №1. pp. 217–234.

6. Sulima S.I., Bakun V.G., Yakovenko R.E., Shabel'skaya N.P., Saliev A.N., Narochnyi G.B., Savost'yanov A.P. The Microstructure of cobalt silica gel catalyst in the presence of Al₂O₃ additive. Kinetics and Catalysis. 2018. №59 (2). pp. 218–228.

7. Bezemer G.L., Bitter J.H., Kuipers H.P.C.E., Oosterbeek H., Holewijn J.E., Xu X., Kapteijn F., Dillen A.J., de Jong K.P. Cobalt particle size effects in the Fischer–Tropsch reaction studied with carbon nanofiber supported catalysts. Journal of the American Chemical Society. 2006. №128 (12). pp. 3956–3964.

8. Florea I., Liu Y., Ersen O., Meny C., Pham-Huu C. Microstructural analysis and energy-filtered TEM imaging to investigate the structure-activity relationship in Fischer-Tropsch catalysts. ChemCatChem. 2013. №5 (9). pp. 2610–2620.

9. Мухлёнов И.П., Добкина Е.И., Дерюжкина В.И., Сороко В.Е. Технология катализаторов. Л.: Химия, 1989. 272 с.

10. 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.

References

1. Khadzhiyev S.N., Kapustin V.M., Maksimov A.L., Chernysheva E.A., Kadiyev H.M., Gerzeliyev I.M., Kolesnichenko N.V. *Neftepererabotka i neftekhimiya. Nauchno-tekhnicheskiye dostizheniya i peredovoy opyt.* 2014. №9. pp. 3-10.
2. Jacobs G., Das T.K., Zhang Y., Li J., Racoillet G., Davis B.H. *Applied Catalysis A: General.* 2002. №233 (1-2). pp. 263–281.
3. Mordkovich V.Z., Sineva L.V., Kul'chakovskaya E.V., Asaliyeva E.U. *Kataliz v promyshlennosti.* 2015. №15 (5). pp. 23-45.
4. Kutovoy A.A., Shmanovskaya A.L., Aleksenko K.N., Vasilenko A.A., Ivanenko S.S., Karabanov A.V., Yagmurov V.U., Sulima S.I. *Inzhenernyj vestnik Dona,* 2019, №1. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n1y2019/5481.
5. Mohammadnasabomran S., Tavasoli A., Zamani Y. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis.* 2019. №1. pp. 217–234.
6. Sulima S.I., Bakun V.G., Yakovenko R.E., Shabel'skaya N.P., Saliev A.N., Narochnyi G.B., Savost'yanov A.P. *Kinetics and Catalysis.* 2018. №59 (2). pp. 218–228.
7. Bezemer G.L., Bitter J.H., Kuipers H.P.C.E., Oosterbeek H., Holewijn J.E., Xu X., Kapteijn F., Dillen A.J., de Jong K.P. *Journal of the American Chemical Society.* 2006. №128 (12). pp. 3956–3964.
8. Florea I., Liu Y., Ersen O., Meny C., Pham-Huu C. *ChemCatChem.* 2013. №5 (9). pp. 2610–2620.
9. Mukhlyonov I.P., Dobkina E.I., Deryuzhkina V.I., Soroko V.E. *Tekhnologiya katalizatorov [Catalyst technology].* L.: Khimiya, 1989. 272 p.
10. 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.