

Поверхностные характеристики кобальтовых катализаторов на цеолите NaX

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: Исследованы физико-химические свойства кобальтовых катализаторов на цеолитном носителе NaX. Определены параметры удельной поверхности, восстановления нанесенного кобальта, структурные свойства активного компонента каталитических систем. Для установления указанных свойств использованы методы БЭТ, ТПВ, ТПД-Н₂, ИК-спектроскопии. Показано, что процедура приготовления оказывает существенное влияние на физико-химические характеристики образцов.

Ключевые слова: катализаторы, кобальт, цеолит, дисперсность, удельная поверхность активного компонента.

Переход на возобновляемые источники энергии в последние годы является главным вектором направления развития топливно-энергетического комплекса вследствие неустойчивости ценообразования на рынках нефти и нефтепродуктов [1]. В условиях истощения ископаемых ресурсов и ужесточения требований к экологической безопасности значительно возрос интерес к синтезу Фишера-Тропша (СФТ) как неотъемлемой части газотопливного обмена [2]. Активными катализаторами процесса выступают металлы VIII группы, диспергированные по поверхности высокопористого носителя, наиболее перспективными из которых стали кобальт и железо, отличающиеся оптимальным соотношением цена/качество [3]. Кобальт показал более высокие характеристики по стабильности, конверсии СО, производительности и прочности в отношении средних дистиллятов и восков [4]. Железо способствует образованию олефинов и оксигенатов [5]. Выбор носителя определяется главным образом из требуемых параметров дисперсности активного компонента и характера получаемых продуктов. Так, катализаторы на цеолитных подложках, обладающих высокой пористостью, стабильностью в потоке и кислотностью, позволяют

производить преимущественно бензиновую фракцию углеводородов в одну стадию за счет бифункциональности системы [6]. Активный металл стимулирует формирование длинноцепочечных парафинов, в то время как в цеолите, отличающемся высокой селективностью к продуктам бензинового ряда, протекают реакции гидрокрекинга и изомеризации [7, 8].

Таким образом, изучение физико-химических свойств бифункциональных кобальтовых катализаторов на цеолитной подложке NaX в зависимости от метода их приготовления и проведения термической обработки, является вкладом в решение актуальных задач химической технологии.

Исследование катализаторов включает стадии их синтеза, а также проведения ряда анализов, позволяющих определить основные характеристики образцов: БЭТ, ТПВ, ТПД-Н₂, ИК-спектроскопии.

Нанесенный катализатор Co/NaX@I получали пропиткой цеолитной подложки, состоящей из непосредственно гранул цеолита NaX размером 2-3 мм, азотной кислоты и триэтиленгликоля, раствором Co(NO₃)₂·6H₂O в течение получаса при температуре 70 °С с последующими операциями сушки при 100 °С и прокаливания при 350 °С.

Смешанно-осажденный катализатор Co/NaX@MP был приготовлен путем смешения гидрокарбоната кобальта, выделенного из смеси водных растворов NaHCO₃ и Co(NO₃)₂, и цеолита NaX. Полученные методом экструзии гранулы подвергали сушке при 100 °С. Прокаленный образец Co/NaX@MPC подвергали термообработке при температуре 350 °С на протяжении 4 ч.

Методом БЭТ с помощью анализатора Micromeritics Chemisorb-2750 определяли значения удельной поверхности катализаторов. Используя тот же прибор, исследовали восстановимость оксидов кобальта, дисперсность, размер частиц и удельную поверхность Co⁰, а также степень восстановления

активного металла в образцах методами термопрограммированных восстановления (ТПВ) и десорбции водорода (ТПД-Н₂).

Применяя ИК-спектроскопию, на аппарате Varian 640-IR идентифицировали соединения, находящиеся на поверхности катализаторов, и их молекулярное строение.

Данные об удельной поверхности образцов содержатся в таблице № 1.

Таблица № 1

Удельная поверхность катализаторов

Образец	Удельная поверхность, м ² /г
NaX	920
Co/NaX@I	409
Co/NaX@MP	281
Co/NaX@MPC	192

Из таблицы следует, что величины удельной поверхности катализаторов значительно ниже таковой для чистого цеолита и в целом снижаются в ряду NaX > Co/NaX@I > Co/NaX@MP > Co/NaX@MPC.

Результаты исследований, полученных методом ТПВ, изображены на рис. 1 и показаны в таблице № 2. Катализаторам Co/NaX@MP и Co/NaX@MPC присущи сходные конфигурации спектров восстановления, на которых температуры основных пиков отличаются друг от друга на 10-11 °С, однако первый пик для непрокаленного образца имеет более крутую и вытянутую форму, что можно объяснить слабым взаимодействием кобальта с носителем и концентрированием процесса восстановления металла в основном на первой стадии от Co₃O₄ до CoO. Второй пик на обоих графиках пологий и широкий, что свидетельствует о более чувствительном взаимодействии «металл–носитель» и более медленном протекании восстановления на второй стадии от CoO до Co⁰.

Спектр катализатора Co/NaX@I в значительной степени отличается от остальных образцов. Во-первых, процесс восстановления оксидов кобальта

до металлической формы короче по времени. Во-вторых, оба пика находятся практически на одном уровне, что говорит о равномерном протекании восстановления по стадиям. В-третьих, температура второго пика ниже, чем у вышеупомянутых образцов на 40-51 °С, а также скорость восстановления на второй стадии выше, о чем свидетельствует более узкая его форма.

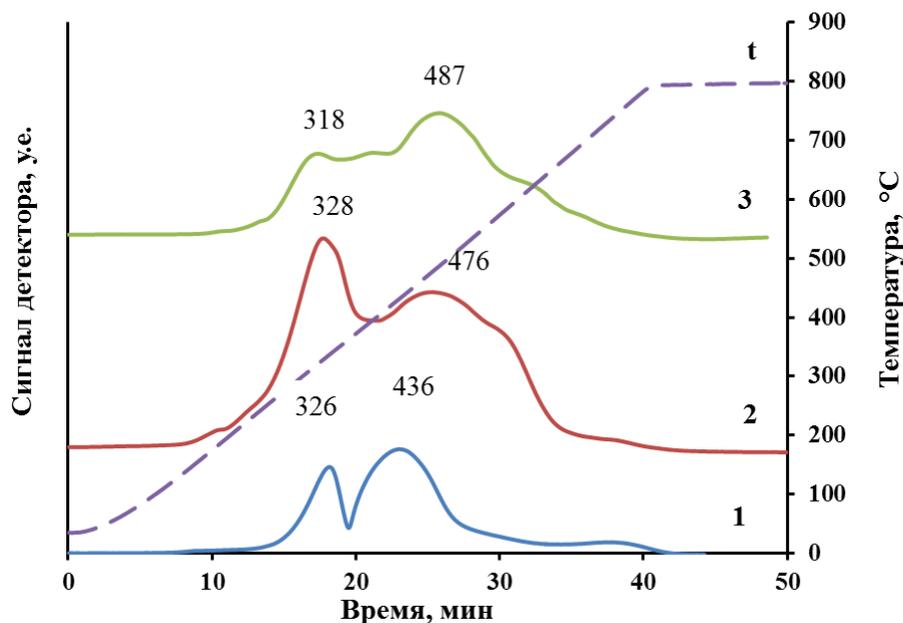


Рис. 1. – Спектры ТПВ для катализаторов: 1 – Co/NaX@I; 2 – Co/NaX@MP; 3 – Co/NaX@MPC

Исходя из таблицы № 2, значения объема поглощенного водорода, взаимодействующего с оксидами кобальта, различаются в зависимости от метода приготовления катализаторов. Так, для смешанно-осажденных образцов характерны более высокие величины, а для Co/NaX@I свойственно более полное восстановление кобальта, о чем свидетельствует отношение объемов поглощенного водорода на второй и первой стадиях процесса, близкое к трём [9].

Результаты исследования ТПД-Н₂, приведенные в таблице № 3, позволяют заключить, что с ростом размера кристаллитов кобальта растет и степень восстановления катализаторов в ряду Co/NaX@MPC > Co/NaX@MP > Co/NaX@I. Дисперсность же с увеличением этих величин снижается.

Таблица № 2

Характеристика спектров ТПВ

Катализатор	Характеристика спектра ТПВ			
	Температура максимума, °С		Объем поглощенного водорода, см ³ /г	
	Стадия 1	Стадия 2	Стадия 1	Стадия 2
Co/NaX@I	326	436	17,4	46,8
Co/NaX@MP	328	476	89,1	108,6
Co/NaX@MPC	318	487	63,0	111,3

Полученные значения удельной поверхности частиц активного компонента одинаковы для образцов Co/NaX@I и Co/NaX@MPC, что указывает на влияние проведения термической обработки в процессе их приготовления на данный показатель.

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/NaX@I	12,5	2,5	29,0	3,4
Co/NaX@MP	25,4	3,7	21,7	4,6
Co/NaX@MPC	28,5	2,5	12,2	8,2

Катализатор Co/NaX@MP имеет более высокое значение вышеупомянутой величины. Наиболее эффективным материалом для проведения СФТ может служить образец Co/NaX@MPC, имеющий оптимальный размер частиц Co⁰ [10].

ИК-спектры катализаторов показаны на рис. 2. Полосы поглощения в области 800-1100 см⁻¹ характерны для деформационного колебания тетраэдров AlO₄ и SiO₄, а также связей Si–O и Al–O цеолита NaX. Пики в диапазоне 500-650 см⁻¹ соответствуют оксидным соединениям Co₃O₄ и CoO. В районе 740-750 см⁻¹ зафиксированы пики, относящиеся к колебаниям структурных единиц псевдо-решетки цеолита.

На основании результатов исследования можно сделать вывод, что физико-химические свойства бифункциональных катализаторов на цеолитной подложке NaX изменяются в соответствии с методом приготовления и проведением процедуры прокаливания. Так, пропитка цеолита позволяет получить катализатор с наибольшей удельной поверхностью, с наиболее полным восстановлением кобальта в среде водорода, но наименьшими степенью восстановления катализатора и размером кристаллитов.

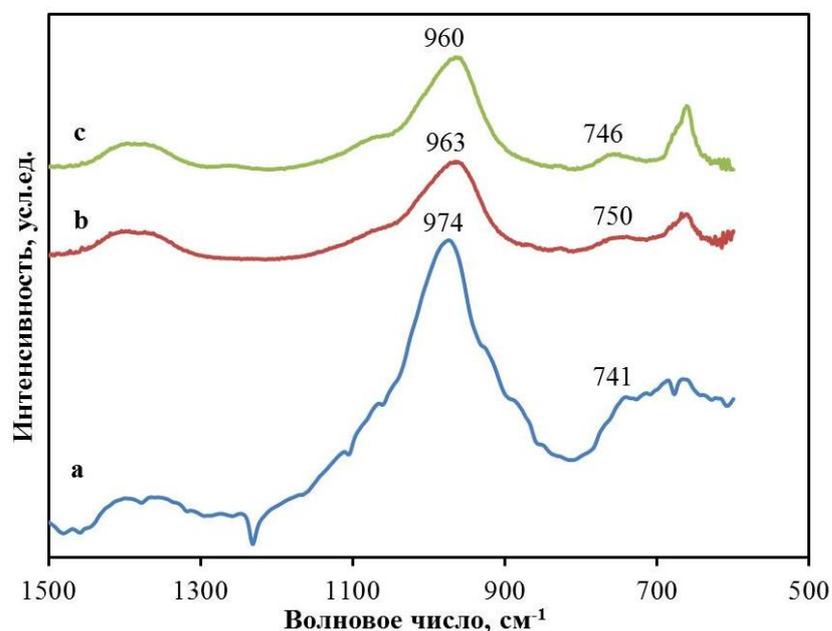


Рис. 2. – ИК-спектры для катализаторов: а – Co/NaX@I; б – Co/NaX@MP; в – Co/NaX@MPC

Методом смешения осадка с цеолитом без высокотемпературной обработки можно синтезировать образец со средними значениями удельной поверхности, степени восстановления катализатора, размера частиц активного компонента, но наибольшей удельной поверхностью металлического кобальта. Дополнительное прокаливание позволяет образцу с минимальной удельной поверхностью получить максимальную степень восстановления и размер кристаллитов Co⁰, что позволяет его рекомендовать к практическому применению.

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

Литература

1. Eliseev O.L., Tsapkina M.V., Dement'eva O.S., Davydov P.E., Kazakov A.V., Lapidus A.L. Promotion of cobalt catalysts for the Fischer-Tropsch synthesis with alkali metals. *Kinetics and Catalysis*. 2013. V. 54. pp. 207-212.

2. Marin R.P., Kondrat S.A., Gallagher J.R., Enache D.I., Smith P., Boldrin P., Davies T.E., Bartley J.K., Combes G.B., Williams P.B., Taylor S.H., Claridge J.B., Rosseinsky M.J., Hutchings G.J. Preparation of Fischer-Tropsch supported cobalt catalysts using a new gas anti-solvent process. *ACS Catalysis*. 2013. V. 3. pp. 764-772.

3. Mikhailov Y.M., Aleshin A.V., Zhemchugova L.V., Kulikova M.V., Panin A.A., Sagitov S.A., Kurkin V.I., Krylova A.Yu., Khadzhiev S.N. Fischer-Tropsch synthesis in presence of composite materials containing iron and cobalt nanoparticles. *Chemistry & Technology of Fuels & Oils*. 2012. V. 48. pp. 253-261.

4. Cheng K., Ordonsky V.V., Virginie M., Legras B., Chernavskii P.A., Kazak V.O., Cordier C., Paul S., Wang Ye, Khodakov A.Y. Support effects in high temperature Fischer-Tropsch synthesis on iron catalysts. *Applied Catalysis A: General*. 2014. V. 488. pp. 66-77.

5. Ordonsky V.V., Legras B., Cheng K., Paul S., Khodakov A.Y. The role of carbon atoms of supported iron carbides in Fischer-Tropsch synthesis. *Catalysis Science & Technology*. 2015. V. 5. pp. 1433-1437.

6. Зубков И.Н., Салиев А.Н., Соромотин В.Н., Якуба Э.С., Яковенко Р.Е. Полноциклового пилотный комплекс переработки природного и попутного нефтяного газов в синтетическую нефть // *Инженерный вестник Дона*, 2016, № 4. URL: ivdon.ru/magazine/archive/n4y2016/3944.

7. Sineva L.V., Khatkova E.Y., Kriventseva E.V., Mordkovich V.Z. Effect of introduced zeolite on the Fischer-Tropsch synthesis over a cobalt catalyst.

Mendelev Communications. 2014. V. 24. pp. 316-318.

8. Fotovat F., Kazemeini M., Kazemian H. Novel utilization of zeolited fly ash hosting cobalt nanoparticles as a catalyst applied to the Fischer-Tropsch synthesis. *Catalysis Letters*. 2008. V. 127. pp. 204-212.

9. Ларина М.В., Чистякова Н.С., Пухомелин Г.А., Новак Е.В., Ткаленко А.Н., Сулима С.И. Влияние концентрации активного компонента на параметры поверхности кобальтовых катализаторов, промотированных алюминием // Инженерный вестник Дона, 2020, № 8. URL: ivdon.ru/magazine/archive/n8y2020/6564.

10. Zeng B., Hou B., Jia L., Wang J., Chen C., Sun Y., Li D. Studies of cobalt particle size effects on Fischer-Tropsch synthesis over core-shell-structured catalysts. *ChemCatChem*. 2013. V. 5. pp. 3794-3801.

References

1. Eliseev O.L., Tsapkina M.V., Dement'eva O.S., Davydov P.E., Kazakov A.V., Lapidus A.L. *Kinetics and Catalysis*. 2013. V. 54. pp. 207-212.

2. Marin R.P., Kondrat S.A., Gallagher J.R., Enache D.I., Smith P., Boldrin P., Davies T.E., Bartley J.K., Combes G.B., Williams P.B., Taylor S.H., Claridge J.B., Rosseinsky M.J., Hutchings G.J. *ACS Catalysis*. 2013. V. 3. pp. 764-772.

3. Mikhailov Y.M., Aleshin A.V., Zhemchugova L.V., Kulikova M.V., Panin A.A., Sagitov S.A., Kurkin V.I., Krylova A.Yu., Khadzhiev S.N. *Chemistry & Technology of Fuels & Oils*. 2012. V. 48. pp. 253-261.

4. Cheng K., Ordonsky V.V., Virginie M., Legras B., Chernavskii P.A., Kazak V.O., Cordier C., Paul S., Wang Ye, Khodakov A.Y. *Applied Catalysis A: General*. 2014. V. 488. pp. 66-77.

5. Ordonsky V.V., Legras B., Cheng K., Paul S., Khodakov A.Y. *Catalysis Science & Technology*. 2015. V. 5. pp. 1433-1437.

6. Zubkov I.N., Saliyev A.N., Soromotin V.N., Yakuba E.S., Yakovenko R.E. *Inzhenernyj vestnik Dona*, 2016, № 4. URL: ivdon.ru/magazine/archive/n4y2016/10000.



ivdon.ru/magazine/archive/n4y2016/3944.

7. Sineva L.V., Khatkova E.Y., Kriventseva E.V., Mordkovich V.Z. Mendeleev Communications. 2014. V. 24. pp. 316-318.

8. Fotovat F., Kazemeini M., Kazemian H. Catalysis Letters. 2008. V. 127. pp. 204-212.

9. Larina M.V., Chistyakova N.S., Pukhomelin G.A., Novak E.V., Tkalenko A.N., Sulima S.I. Inzhenernyj vestnik Dona, 2020, № 8. URL: ivdon.ru/magazine/archive/n8y2020/6564.

10. Zeng B., Hou B., Jia L., Wang J., Chen C., Sun Y., Li D. ChemCatChem. 2013. V. 5. pp. 3794-3801.