

Восстановление нанесенного кобальта в присутствии добавки алюминия

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

Г.А. Пухомелин, А.Н. Ткаленко, Д.В. Титоренко

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

Аннотация: В статье рассмотрено влияние концентрации Al_2O_3 на физические и химические свойства кобальтовых катализаторов. Концентрация добавки оксида алюминия оказывает существенное влияние как на фазовые и текстурные свойства, так и на процесс восстановления кобальта в составе исследуемых образцов. Установлено, что с ростом концентрации добавки снижается удельная поверхность катализаторов, процесс восстановления кобальта замедляется, а дисперсность и площадь активной поверхности возрастают. Определено, что образец, содержащий 15 % активатора, обладает минимальным размером частиц и наиболее развитой поверхностью активного компонента.

Ключевые слова: кобальт, оксид алюминия, промотирующая добавка, синтез углеводородов, катализатор, температурно-программируемое восстановление.

Нанесенные кобальтовые катализаторы находят широкое применение в низкотемпературном синтезе Фишера-Тропша (СФТ), процессе, в котором реакции образования связей С-С сопровождаются получением длинноцепочечных углеводородов из синтез-газа, смеси CO и H_2 . В настоящее время производства в нефтегазовой отрасли основаны на использовании ископаемого топлива. Синтез-газ в основном производится из природного газа или угля, а эффективность процесса СФТ обеспечивается за счет переработки газообразных (газ-жидкость) или твердых (уголь-жидкость) реагентов в более ценные продукты, такие, как твердые парафины, смазочные материалы и не содержащие серу моторные топлива [1, 2].

Катализаторы на основе кобальта более активны, менее подвержены побочным реакциям с водой и углекислым газом, работают при более низкой температуре и обладают более высокой селективностью в отношении тяжелых углеводородов [3]. Одним из ключевых показателей СФТ является конверсия CO, и на нее, как правило, влияют степень дисперсности, степень восстановления катализатора и многие другие факторы. При получении

эффективного Со-катализатора с высокой концентрацией металла, обеспечение повышенной дисперсности активного компонента затруднительно в связи с ускорением агрегации частиц кобальта. Кроме того, при использовании в качестве носителя традиционных SiO_2 или Al_2O_3 образуются трудновосстановимые силикаты или алюминаты, что снижает восстанавливаемость катализатора. Поэтому создание катализатора на основе кобальта не только с высокой концентрацией, но и удовлетворительной восстанавливаемостью, а также высокой дисперсностью, может эффективно улучшить производительность СФТ [4], для чего применяют промотирующие добавки [5].

Использование оксида алюминия в качестве промотора кобальтового катализатора известно [6, 7], однако, добавку наносили непосредственно на носитель до введения кобальта, либо его концентрация не превышала 10 %. В настоящей работе исследованы катализаторы с концентрацией Al_2O_3 до 15 %, нанесенного совместной пропиткой с нитратом кобальта, что свидетельствует о новизне представленного исследования.

Образцы катализаторов готовили пропиткой силикатного носителя марки КСКГ при температуре 80 °С в течение 0.5 ч. Катализатор сушили при 80–140 °С, а затем прокаливали при 400 °С. Содержание кобальта во всех образцах катализаторов составляет 15 мас. %. Алюминий вводили в виде нитрата совместно с нитратом кобальта на стадии пропитки [8]. Образцы катализаторов обозначали следующим образом:

1 – катализатор на SiO_2 без добавки, 2 – 5% Al_2O_3 , 3 – 10% Al_2O_3 , 4 – 15% Al_2O_3 , 5 – катализатор на Al_2O_3 .

Площадь поверхности находили по результатам измерений методом тепловой десорбции аргона в аналитической ячейке прибора «Micromeritics ChemiSorb 2750».

С помощью рентгеновской дифракции исследовали фазовый состав

образцов на установке Thermo Scientific ARLX'TRA Powder Diffractometer с монохроматизированным $\text{CuK}\alpha$ -излучением в интервале 2θ 10–80°.

Восстановление кобальта изучали с использованием прибора «Micromeritics ChemiSorb 2750». Обработку образцов проводили в потоке 10 об. % H_2 в азоте при 20–800 °С [9].

Дисперсность, размер кристаллитов определяли методом термопрограммируемой десорбции водорода (ТПД- H_2). Восстановленный образец подвергали насыщению водородом, затем проводили ТПД- H_2 при температуре 25–500 °С. Для определения степени восстановления выполняли процедуру импульсного окисления кобальта.

По величине удельной поверхности образцов, определённой с помощью метода БЭТ, можно сделать вывод, что площадь поверхности катализаторов при введении алюмооксидных активаторов снижается с увеличением концентрации добавки, как показано в таблице № 1.

Таблица № 1

Удельная поверхность кобальтовых катализаторов

Катализатор	Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$
1	318.4
2	310.9
3	278.5
4	270.4
5	242.0

Анализ рентгенограмм, изображённых на рис. 1, позволил распознать кобальт в виде пиков, соответствующих кристаллической фазе Co_3O_4 , имеющий кубическую структуру, и оксида алюминия, который оказался нестехиометрическим с кубической структурой шпинели дефектного типа. Поскольку фаза Al_2O_3 формируется при температурах прокаливания 450–600 °С [10], в данных условиях полной ее кристаллизации не происходит.

Процесс восстановления катализаторов был изучен с помощью

процедуры термопрограммированного восстановления.

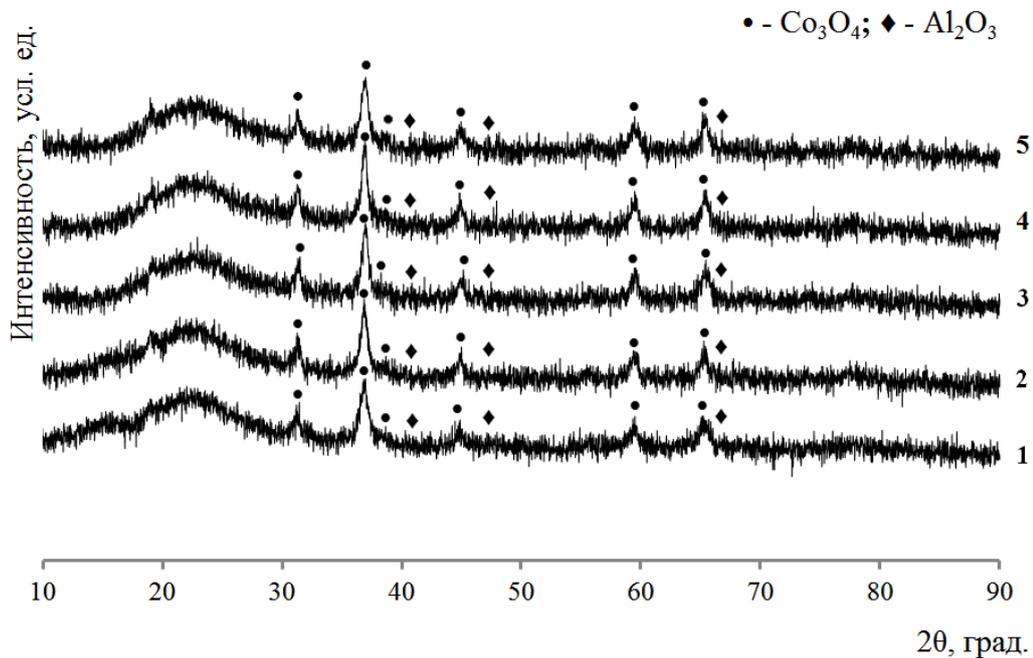


Рис. 1. – Дифрактограммы катализаторов

На спектрах ТПВ различных катализаторов, как показано на рис. 2, представлены два пика, расположенные в пределах 310–330 °С и 350–750 °С.

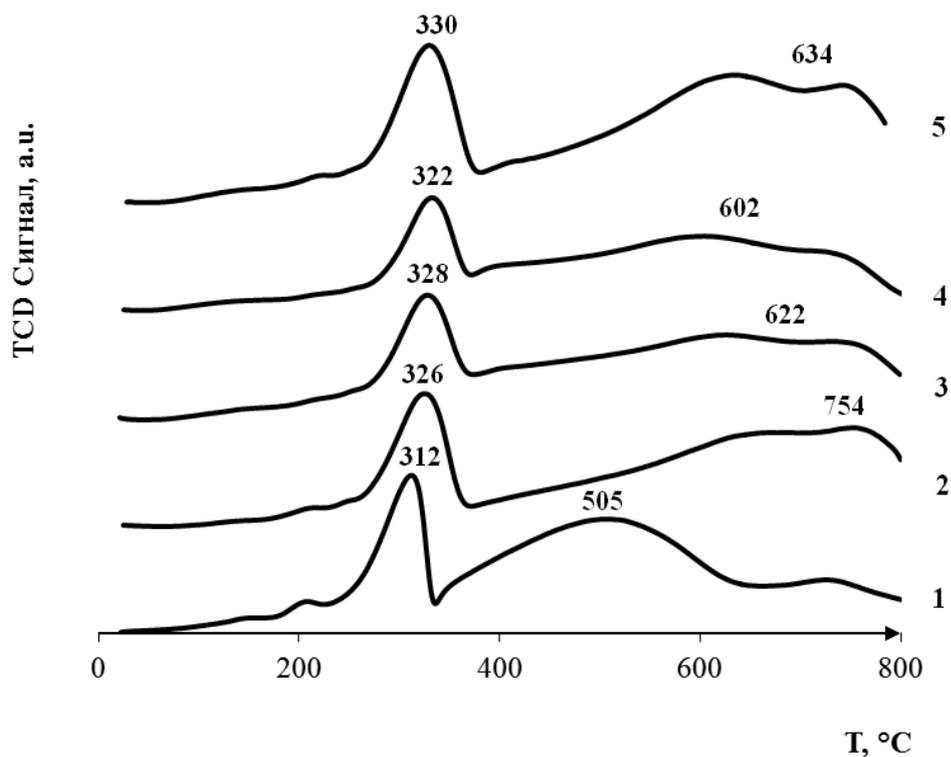


Рис. 2. – Спектры ТПВ образцов катализаторов

Эти пики были идентифицированы как превращение Co^{3+} в Co^{2+} с последующим переходом Co^{2+} в Co , а широкий интервал выше $560\text{ }^\circ\text{C}$ указывает на существование нескольких фаз, восстанавливающихся в этом температурном диапазоне. Для катализаторов, содержащих добавку Al_2O_3 , широкий пик в интервале 400 до $700\text{ }^\circ\text{C}$ следует отнести к восстановлению различных фаз кобальта, включая частицы с различными размерами. При восстановлении Co^{3+} в диапазоне температур $250\text{--}350\text{ }^\circ\text{C}$ влияние концентрации алюминия на параметры процесса, проявляется в незначительной степени. В процессе превращения Co^{2+} в Co в присутствии добавки алюминия восстановления кобальта протекает заметно медленнее, о чём свидетельствует снижение величины V_2/V_1 (таблица № 2), а также более пологая конфигурация второго пика. Температура при этом возрастает на $100\text{--}120\text{ }^\circ\text{C}$.

Результаты ТПД- H_2 представлены в таблице № 3. Степень восстановления с ростом концентрации алюминия снижается, а дисперсность и площадь активной поверхности возрастает. При этом снижается размер кристаллитов, который для образца с 15% Al_2O_3 приближается к оптимальному значению ($8\text{--}10\text{ нм}$).

Таблица № 2

Характеристика спектров ТПВ

Катализатор	Характеристика спектра ТПВ				V_2/V_1
	Температура максимума, $^\circ\text{C}$		Объем поглощенного водорода, $\text{см}^3/\text{г}$		
	Стадия 1	Стадия 2	Стадия 1	Стадия 2	
1	312	505	7.64	22.55	2.95
2	326	754	7.55	20.90	2.77
3	328	622	7.62	18.47	2.42
4	322	602	8.34	19.59	2.34

5	330	634	13.33	31.90	2.39
---	-----	-----	-------	-------	------

Таблица № 3

Характеристики активной поверхности катализаторов

Образец	1	2	3	4	5
Площадь активной поверхности, м ² /г кат.	2.13	2.50	3.52	5.34	2.73
Степень восстановления, %	69.1	63.2	53.3	51.3	61.8
Дисперсность металла, %	2.2	2.9	4.8	7.6	3.2
Средний размер кристаллитов, нм	36.3	28.3	17.0	10.8	25.4

В заключение следует отметить, что скорость и температура восстановления кобальта на разных этапах процесса в разной степени зависят от концентрации промотирующей добавки алюминия. Если при восстановлении Co^{3+} влияние алюминия сказывается в минимальной степени, то восстановление Co^{2+} с ростом содержания алюминия замедляется и протекает при более высоких температурах. Удельная поверхность снижается с ростом концентрации алюминия, на дифрактограммах распознаны фазы Co_3O_4 и Al_2O_3 . Размер кристаллитов с повышением концентрации оксида алюминия снижается и достигает 10,8 нм для образца с 15 % добавки, что близко к значению, необходимому для работы катализатора с высокой активностью.

Литература

1. Weststrate C.J., Sharma D., Garcia Rodriguez D., Gleeson M.A., Fredriksson H.O.A., Niemantsverdriet, J.W. Mechanistic insight into carbon-carbon bond formation on cobalt under simulated Fischer-Tropsch synthesis conditions. Nature Communications. 2020. № 11(1). pp. 1-10.
2. Ларина М.В., Чистякова Н.С., Полякова М.С., Стовба 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/magazine/archive/n1y2020/6286.

3. Chen Y., Li X., Dai L., Nisa M.U., Liu C., Lv S., Lv J., Li Z. Controllable synthesis of core-shell Co@C@SiO₂ catalysts for enhancing product selectivity in Fischer-Tropsch synthesis by tuning the mass transfer resistance. *Journal of Energy Chemistry*. 2020. V. 51. pp. 199-206.

4. 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.

5. 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/magazine/archive/n1y2019/5481.

6. Zhang Y., Nagamori S., Hinchiranan S., Vitidsant T., Tsubaki N. Promotional effects of Al₂O₃ addition to Co/SiO₂ catalysts for Fischer-Tropsch synthesis. *Energy & Fuels*. 2006. № 2. pp. 417-421.

7. Savost'yanov A.P., Yakovenko R.E., Sulima S.I., Bakun V.G., Narochnyi G.B., Chernyshev V.M., Mitchenko S.A. The impact of Al₂O₃ promoter on an efficiency of C₅₊ hydrocarbons formation over Co/SiO₂ catalysts via Fischer-Tropsch synthesis. *Catalysis Today*. 2017. № 1. pp. 107-114.

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 углеводородов по методу Фишера-Тропша // Кинетика и катализ. 2017. № 1. С. 1-11.

9. Голубина Е.В. Изучение процессов восстановления в катализаторах методом температурно-программированного восстановления. URL: kge.msu.ru/education/prak_13.pdf.

10. Липпенс Б.К, Стеггерда И.И. Активная окись алюминия. Строение и свойства адсорбентов и катализаторов. М.: Мир, 1973. С. 190-230.

References

1. Weststrate C.J., Sharma D., Garcia Rodriguez D., Gleeson M.A., Fredriksson H.O.A., Niemantsverdriet, J.W. Nature Communications. 2020. № 11(1). pp. 1-10.

2. 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/magazine/archive/n1y2020/6286.

3. Chen Y., Li X., Dai L., Nisa M.U., Liu C., Lv S., Lv J., Li Z. Journal of Energy Chemistry. 2020. V. 51. pp. 199-206.

4. Tavasoli A., Malek Abbaslou R.M., Dalai, A.K. Applied Catalysis A: General. 2008. № 346 (1-2). pp. 58-64.

5. 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/magazine/archive/n1y2019/5481.

6. Zhang Y., Nagamori S., Hinchiranan S., Vitidsant T., Tsubaki N. Energy & Fuels. 2006. № 2. pp. 417-421.

7. Savost'yanov A.P., Yakovenko R.E., Sulima S.I., Bakun V.G., Narochnyi G.B., Chernyshev V.M., Mitchenko S.A. Catalysis Today. 2017. № 1. pp. 107-114.

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. 1-11.

9. Golubina E.V. Izucheniye protsessov vosstanovleniya v katalizatorakh metodom temperaturno-programmirovannogo vosstanovleniya [The study of reduction processes in catalysts by the method temperature programmed reduction] URL: kge.msu.ru/education/prak_13.pdf.

10. Lippens B.K, Steggerda I.I. Aktivnaya okis' alyuminiya. Stroyeniye i svoystva adsorbentov i katalizatorov [Active alumina. The structure and properties



of adsorbents and catalysts]. М.: Mir, 1973. pp.190-230.