

Влияние состава носителя на свойства кобальтового катализатора

А. В. Семенцова, М.С. Полякова, В.В. Пятиконова

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

Аннотация: В статье приведены результаты исследования физико-химических и каталитических свойств кобальтовых катализаторов на смешанном цеолитсодержащем носителе. Образцы катализаторов, содержащие 10 % кобальта и от 30 до 70% высококремнеземного цеолита ЦВМ, были приготовлены методом пропитки с последующей термообработкой. Для исследования физико-химических свойств катализаторов использованы методы инфракрасной спектроскопии (ИК-спектроскопии), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) в сочетании с анализом энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС). Каталитические свойства исследовались в реакторе с неподвижным слоем при температуре 240 °С, давлении 20 МПа, объемной скорости газа 1000 ч⁻¹, Н₂/СО = 2.

В результате ИК-спектроскопии обнаружено присутствие функциональных групп Si–O, Al–OH, Co–O и др., изображения СЭМ-ЭДС подтвердили равномерный характер распределения кобальта на поверхности катализаторов. Установлены зависимости каталитических характеристик в зависимости от содержания цеолита, максимальная активность зафиксирована для образца, содержащего 70% цеолита ЦВМ.

Ключевые слова: катализаторы, синтез Фишера-Тропша, кобальт, цеолит, носитель, ИК-спектроскопия.

Развитие современных технологий химической переработки углеродсодержащего сырья предполагает превращение его в синтез-газ (смесь оксида углерода и водорода) и дальнейший каталитический синтез различных органических веществ, в частности, алифатических углеводородов C₁-C₁₀₀ (синтез Фишера-Тропша(СФТ)). Жидкие углеводороды, полученные этим методом, в отличие от продуктов переработки ископаемой нефти, не содержат примесей ароматических, серо- и азотсодержащих соединений [1]. 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 [2]. Как правило, продуктами СФТ являются линейные парафины и небольшое количество олефинов.

В качестве катализаторов для СФТ обычно применяют некоторые переходные металлы. 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 [1, 3]. Кобальт показал более высокие характеристики по стабильности, конверсии СО, производительности и прочности в отношении средних дистиллятов и восков [4]. Кроме того, кобальтовые катализаторы СФТ позволяют с высокой селективностью получать продукты, которые могут быть использованы в качестве компонентов моторных топлив и сырья для органического синтеза [5]. Для производства кобальтовых катализаторов синтеза углеводородов из СО и Н₂ используют практически все известные способы приготовления [6, 7].

Требуемые параметры дисперсности активного компонента, а также характер получаемых продуктов являются определяющими факторами при выборе носителя для катализатора. Обычно в качестве носителей катализаторов синтеза углеводородов в промышленности используются моно- или поли-металлоксидные системы: SiO₂, Al₂O₃, алюмосиликаты, цеолиты и др [3]. Помимо кислотных свойств цеолитов их высокая пористость, упорядоченная конфигурация и транспортные свойства пористой структуры делают их подходящими носителями катализаторов для этой сложной реакции. В каталитических системах на основе цеолитов металлический Со стимулирует превращение синтез-газа в длинноцепочечные углеводороды, которые подвергаются вторичным реакциям, таким как олигомеризация, изомеризация и крекинг на кислотных центрах цеолита. Таким образом, селективность конечного продукта во многом зависит от физико-химических характеристик цеолита [8]. 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 [9]. 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 [10].

Цель настоящей работы заключается в исследовании влияния, которое оказывает концентрация цеолита на физико-химические и каталитические свойства поверхности кобальтсодержащих катализаторов на носителе, содержащем высококремнеземный цеолит ЦВМ.

Нанесенные катализаторы, в которых кобальт в оксидной и металлических формах распределен по поверхности зерен носителя, были приготовлены методом пропитки. Процесс включал в себя следующие стадии: приготовление носителя (смешение, формовка, сушка), приготовление пропиточного раствора, пропитка носителя, термообработка, восстановление, активация. В этом случае распределение активного компонента зависит от гранулометрического состава и пористой структуры носителя, концентрации раствора наносимого активного компонента, типа взаимодействия с поверхностью носителя [11].

В качестве носителя для приготовления образцов кобальтовых катализаторов использовали цеолит марки ЦВМ, а пропиточные растворы нитрата кобальта с концентрацией 10 % использовали для синтеза катализаторов. На стадии приготовления носителя вводили добавку алюминия в виде бемита ($AlOOH$), при этом его соотношение к цеолиту ЦВМ составляло 30, 50, и 70%.

Для приготовления носителя смешивали порошки бемита и цеолита ЦВМ, с размером частиц 0,1 мм, после чего с использованием водно-спиртового раствора триэтиленгликоля с азотной кислотой доводили до

пастообразного состояния. Полученную массу формовали, сушили при температуре 100-160 °С и прокаливали 4 ч при температуре 400 °С. Готовый носитель измельчали до размера частиц 2-3 мм.

Образцы катализаторов получали путем пропитки методом окунания. Для этого в пропиточный раствор погружали частицы носителя, после чего выдерживали 0,5 ч при температуре 75-80 °С при постоянном перемешивании. После окончания пропитки избыток раствора удаляли.

Термообработка гранул влажного катализатора проводилась при различных температурах: при 80 °С – до устранения слипания гранул, после чего постепенно повышали температуру. Перевод в оксидное состояние нанесенных соединений кобальта обеспечивала конечная температура термообработки 400 °С. Образец, содержащий 30% ЦВМ, обозначен Со/ЦВМ_1, 50% - Со/ЦВМ_2, 70% - Со/ЦВМ_3.

ИК-спектры (инфракрасные спектры) записывали на ИК-Фурье спектрометре Varian 640-IR (Agilent Technologies, США) с использованием метода однократного нарушенного полного внутреннего отражения, приставка MIRacle, материал призмы – алмаз.

Морфологию поверхности катализаторов в оксидной форме изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на растровом электронном микроскопе Quanta 200 («FEI», США). Съёмку изображений вели в режимах регистрации вторичных и отраженных электронов при ускоряющем напряжении до 30 кВ.

Изучение каталитических свойств проводили в изотермическом реакторе диаметром 16 мм со стационарным слоем катализатора. В реактор загружали 10 см³ катализатора (фракция 1-2 мм) в смеси с 30 см³ кварца того же гранулометрического состава. Катализатор восстанавливали водородом в течение 1 часа при температуре 400 °С и объёмной скорости газа 3000 ч⁻¹. Активацию образцов синтез-газом с соотношением $H_2/CO = 2$ и

каталитические испытания проводили при давлении 2,0 МПа и объёмной скорости газа 1000 ч^{-1} , поднимая температуру от $180 \text{ }^\circ\text{C}$ до $240\text{-}250 \text{ }^\circ\text{C}$ со скоростью $2,5 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{ч}^{-1}$.

На рис. 1 представлены ИК-спектры исследуемых образцов катализаторов. Кривые отражают наличие на их поверхности связей Si–O, Al–OH и Co–O, а также валентные колебания молекул воды и гидроксильных групп различной симметрии. Пик на 1040 см^{-1} связан с колебаниями связи Si–O, его интенсивность растёт с увеличением содержания цеолита в образцах. Пик, соответствующий 920 см^{-1} может быть отнесен к колебаниям связи Al–OH, что указывает на присутствие остаточного бемита, его величина мало различается для исследованных образцов. Полосы поглощения в области волновых чисел $500\text{-}600$ и $650\text{-}700 \text{ см}^{-1}$ отражают колебания связей Co–O для Co^{2+} и Co^{3+} . В ИК-спектрах катализаторов присутствуют полосы поглощения молекул воды, составляющей, в том числе, ближайшее окружение катионов и анионов ($1600\text{-}1650 \text{ см}^{-1}$), а также соответствующие водородным связям гидроксильных групп различной координации ($2800\text{-}3800 \text{ см}^{-1}$).

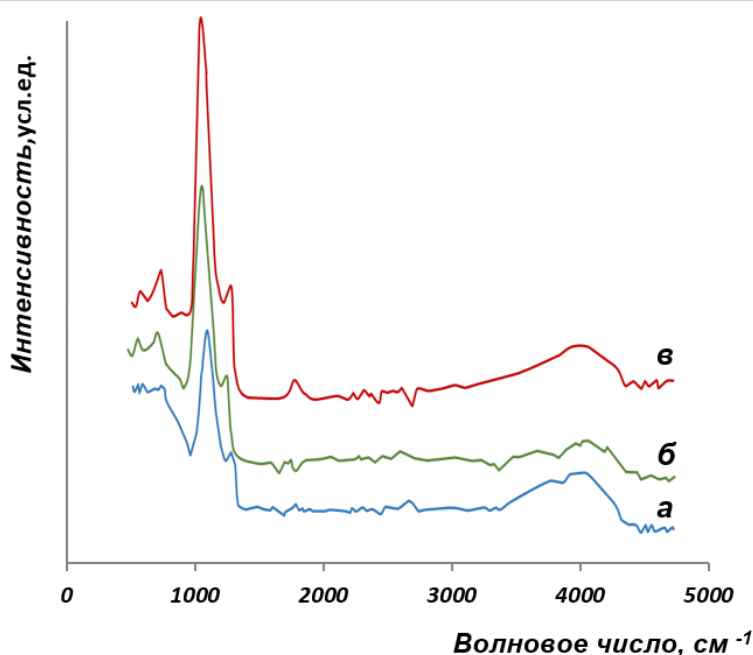


Рис. 1 – ИК-спектры для катализаторов: *а* - Со/ЦВМ_1; *б* - Со/ ЦВМ_2;
в - Со/ЦВМ_3

На рисунке 2 приведены микрофотографии, на которых можно наблюдать поверхность катализаторов в оксидной форме. Для определенного участка поверхности трех образцов катализаторов был выполнен элементный анализ с помощью приложения энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС). Наличие связующего (бемита) и цеолита объясняет присутствие атомов алюминия в окружающих областях. Частицы оксида алюминия хорошо заметны на приведенных фотографиях.

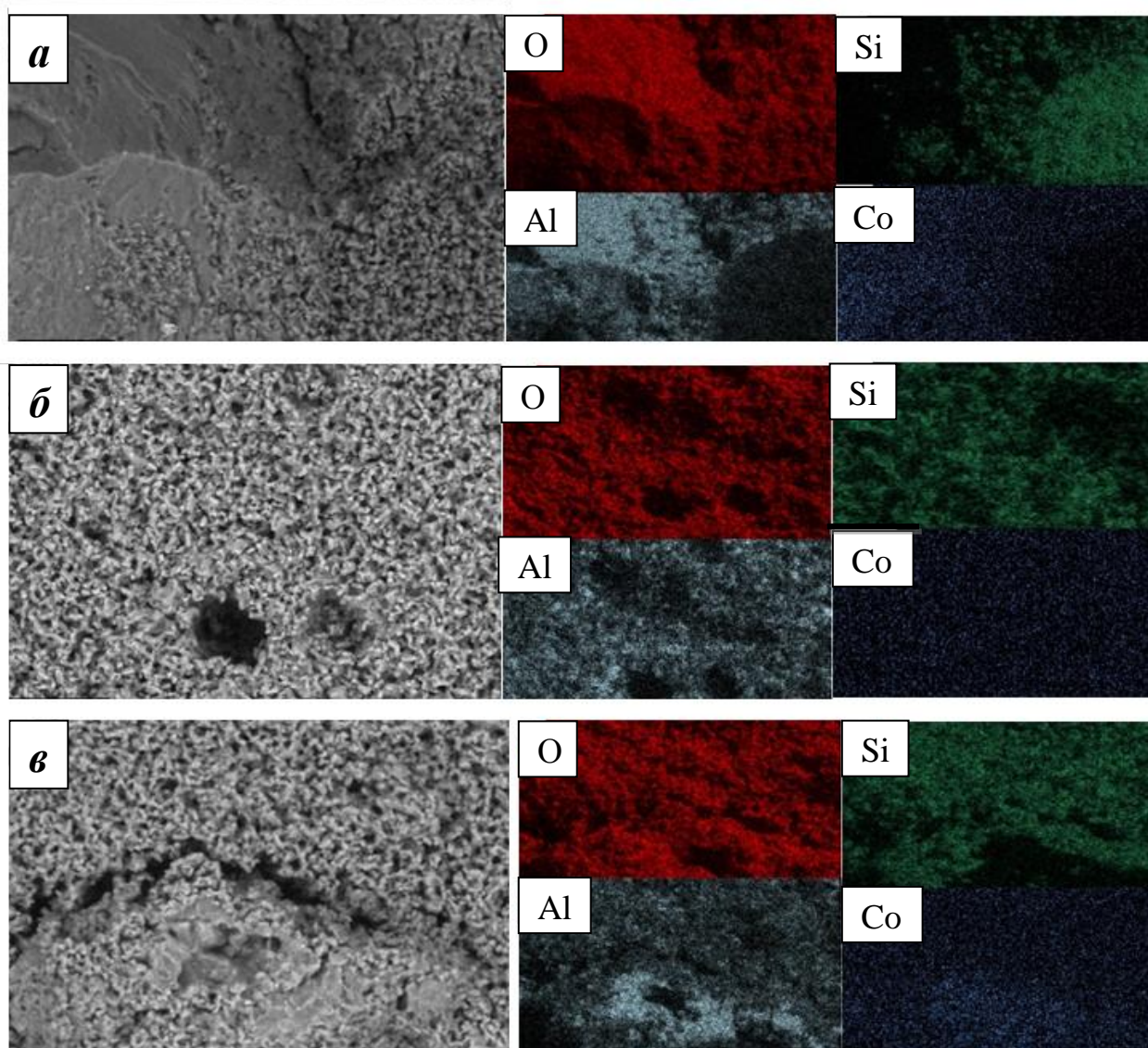


Рис. 2. – СЭМ микрофотографии катализаторов с различным содержанием цеолита ЦВМ: *a* - Co/ЦВМ_1; *б* - Co/ ЦВМ_2; *в* - Co/ЦВМ_3 и картирование их основных элементов

Частицы цеолита преобладают вокруг алюминиевой фазы, в то же время некоторая их часть находится непосредственно на Al_2O_3 . Об этом можно сделать вывод, анализируя карту распределения атомов кремния, описывающую только локализацию цеолита. В отличие от атомов кремния, атомы кислорода распределены более равномерно. Каталитически активная фаза атомов кобальта распределена по поверхности носителя достаточно равномерно, однако на фотографии можно увидеть определенный минимум распределения плотности непосредственно на поверхности Al_2O_3 . Этот минимум не является таким значительным относительно атомов кремния.

Результаты исследования активности, представленные в таблице № 1, показывают зависимость каталитических характеристик испытанных образцов от их состава, в первую очередь, от содержания цеолитной составляющей.

Таблица №1

Активность цеолитсодержащих катализаторов

Образец	Конверсия CO, %	Селективность, %		
		C ₁ -C ₄	C ₅₊	CO ₂
Co/ЦВМ_1	33,8	38,1	60,3	1,6
Co/ЦВМ_2	53,5	35,2	62,6	2,2
Co/ЦВМ_3	67,4	32,8	65,4	1,8

Конверсия CO, характеризующая активность образцов, увеличивается с ростом концентрации ЦВМ и находится в интервале 33-68%. Наиболее активным является образец Co/ЦВМ_3, значение конверсии CO для которого составляет 67,4%. Этот же образец проявляет и максимальную селективность в отношении образования углеводородов C₅₊, являющихся целевой фракцией

продуктов синтеза. Селективность по газообразным продуктам C_1-C_4 находится в интервале 32-39%, зависимость ее от концентрации цеолита носит обратный характер. Доля CO_2 , образующегося в реакции CO и воды, невелика и составляет 1,6-2,2 %.

Таким образом на основании проведенных исследований физико-химических и каталитических свойств кобальтовых катализаторов синтеза углеводородов и CO и H_2 , можно заключить, что предпочтительным является образец $Co/ЦВМ_3$, содержащий 70% цеолита ЦВМ, 20 % оксида алюминия и 10 % кобальта.

Литература

1. Кутовой А.А., Шмановская А.Л., Сулима С.И., Бакун В.Г. Исследование физико-химических свойств промотированных катализаторов на основе $Co-Al_2O_3/SiO_2$ // Инженерный вестник Дона, 2018, № 1. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n1y2018/4652.
2. 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.
3. Dry M.E. Present and future applications of the Fischer-Tropsch process. *Applied Catalysis A: General*. 2004. V. 276. № 1. pp. 1-3.
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. Van de Loosdrecht J., Botes F.G., Ciobica I.M., Ferreira A., Gibson P., Moodley D.J., Saib A.M., Visagie J.L., Weststrate C.J., Niemantsverdriet J.W. Fischer-Tropsch Synthesis: Catalysts and Chemistry (Book Chapter).

Comprehensive Inorganic Chemistry II (Second Edition): From Elements to Applications. 2013. № 7. pp. 525-557.

6. Schulz H. Appl. Catal. A: General, 1999, v. 186, p. 3-12.

7. Ducreux O., Rebours B., Lynch J., Roy-Auberger M., Bazin D. Microstructure of Supported Cobalt Fischer-Tropsch Catalysts. Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP, - 2009, Vol. 64. - No. 1, P. 49-62

8. Xing C., Li M., Zhang G., Noreen A., Fu Y., Yao M., Lu C., Gao X., Yang R., Amoo C.C. Fuel. 2020. V. 285. pp. 119233-119240.

9. Corma A. Journal of Catalysis. 2003. V. 216. № 1-2. pp. 298-312.

10. 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/n4y2016/3944.

11. Bartholomew C. H. Applied Catalysis A: General 212 (2001) 17-60.

References

1. Kutovoy A.A., Shmanovskaya A.L., Sulima S.I., Bakun V.G. Inzhenernyj vestnik Dona, 2018, № 1. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n1y2018/4652.

2. 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.

3. Dry M.E. Applied Catalysis A: General. 2004. V. 276. № 1. pp. 1-3.

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. Van de Loosdrecht J., Botes F.G., Ciobica I.M., Ferreira A., Gibson P., Moodley D.J., Saib A.M., Visagie J.L., Weststrate C.J., Niemantsverdriet J.W. Comprehensive Inorganic Chemistry II (Second Edition): From Elements to Applications. 2013. № 7. pp. 525-557.



6. Schulz H. Appl. Catal. A: General, 1999, v. 186, pp. 3-12.
7. Ducreux O., Rebours B., Lynch J., Roy-Auberger M., Bazin D. Microstructure of Supported Cobalt Fischer-Tropsch Catalysts. Oil & Gas Science and Technology. Rev. IFP, 2009, Vol. 64. No. 1, pp. 49-62
8. Xing C., Li M., Zhang G., Noreen A., Fu Y., Yao M., Lu C., Gao X., Yang R., Amoo C.C. Fuel. 2020. V. 285. pp. 119233-119240.
9. Corma A. Journal of Catalysis. 2003. V. 216. № 1-2. pp. 298-312.
10. 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/n4y2016/3944.
11. Bartholomew C. H. Applied Catalysis A: General 212 (2001) 17-60.