

Влияние способа приготовления на физико-химические свойства цеолитных катализаторов на ZSM-5

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: В работе исследуется роль способа приготовления и термической обработки в формировании физико-химических свойств кобальтовых катализаторов на носителе ZSM-5. Определение основных характеристик образцов показало, что оптимальным значением дисперсности кобальта и размером кристаллитов обладает катализатор Co/ZSM-5 I, полученный методом пропитки.

Ключевые слова: синтез углеводородов, кобальт, цеолит, приготовление катализаторов, термическая обработка.

Жидкие продукты конверсии синтез-газа, получаемого путем парового риформинга природного газа или газификации угля и биомассы, могут заменить большинство традиционных веществ, производимых на основе нефти [1]. Топлива, получаемые с использованием синтеза Фишера-Тропша (СФТ), не содержат серы, и при их сжигании выделяется меньше загрязняющих веществ в атмосферу, таких как NO_x и твердые частицы, чем при сжигании нефтяного топлива. Интерес к их использованию в качестве альтернативных видов энергии стремительно растет и в связи с сокращением природных источников сырой нефти, а также из-за жесткого экологического законодательства в отношении качества топлива и норм, касающихся выбросов выхлопных газов [2].

Среди большого числа известных гетерогенных катализаторов СФТ наиболее часто используются кобальтовые катализаторы, демонстрирующие высокую активность в процессе синтеза длинноцепочечных углеводородов вследствие их высокой селективности по линейным парафинам и устойчивости к реакции водяного газа [3]. Результаты, представленные во многих работах, свидетельствуют о том, что фундаментальными свойствами, ответственными за каталитическую активность, являются размер и природа

частиц металлического кобальта [4,5]. Предпринимаются значительные усилия по поиску корреляций между степенью кристалличности катализатора, дисперсностью наночастиц Co, методами приготовления и эффективностью в синтезе углеводородов [6].

Для сокращения многоступенчатости процесса СФТ и проведения его в однореакторном режиме одновременно с повышением селективности в отношении жидких углеводородов используют цеолиты в качестве носителей кобальтовых катализаторов. 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 Co 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 [7]. Высокой селективностью по углеводородам бензиновой фракции обладают кобальтовые катализаторы на основе цеолита ZSM-5 благодаря его уникальной структуре пор, оптимальному количеству, типу кислотных центров и соотношению Si/Al [8].

Цель работы заключается в исследовании влияния способа получения и термической обработки на химический состав и структурные свойства поверхности кобальтсодержащих катализаторов на цеолитном носителе ZSM-5.

Образцы катализаторов, используемые в данном исследовании, были приготовлены двумя способами:

- 1) пропиткой носителя, полученного путём смешения порошков цеолита ZSM-5 и бемита с добавлением HNO_3 и триэтиленгликоля с

последующим прокаливанием в течение 4 ч при температуре 500 °С и измельчением до частиц размером 2-3 мм, в соответствии с методикой [9].

2) Смешением свежеприготовленного осадка гидрокарбоната кобальта с носителем (цеолит ZSM-5). Осадок $\text{Co}(\text{HCO}_3)_2$ получали смешением водных растворов гидрокарбоната натрия и гексагидрата нитрата кобальта. Полученную смесь формовали методом экструзии, после чего сушили 3 ч при температуре 100 °С. Прокаленный образец получали термообработкой при 350 °С в течение 4 ч.

Таким образом, получено три образца: нанесённый (пропиточный, *impregnating*), смешанно-осаждённый (*mixed-precipitated*) и смешанно-осаждённый прокаленный (*mixed-precipitated-calcined*), которым присвоены обозначения Co/ZSM-5 I, Co/ZSM-5 MP, Co/ZSM-5 MPC соответственно.

Удельную поверхность и размер пор исследуемых катализаторов определяли методом тепловой десорбции аргона (БЭТ) при минус 196 °С на приборе Micromeritics Chemisorb-2750.

Изучение последовательных стадий восстановления оксидных фаз проводили с использованием метода термопрограммированного восстановления (ТПВ- H_2), что позволяет получить информацию о взаимодействиях между носителем и активной фазой. Для этого на том же приборе образец массой 0,1 г обрабатывали азото-водородной смесью в интервале температур 20-800 °С.

С помощью метода температурно-программируемой десорбции водорода (ТПД- H_2) исследовали физико-химические свойства катализаторов (дисперсность Co^0 , размер кристаллитов активного металла, степень восстановления кобальта). Для этого на анализаторе Micromeritics Chemisorb-2750 образец массой 0,1 г обрабатывали азотом при температуре 25-500 °С с последующей процедурой импульсного окисления.

Метод ИК-спектроскопии использовали для идентификации

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

Удельную поверхность образцов кобальтовых катализаторов определяли методом БЭТ на анализаторе Chemisorb-2750, предварительно выдержав образцы в токе гелия при температуре 200 °С в течение 1 ч.

Величина удельной поверхности образцов представлена в таблице №1.

Таблица № 1

Удельная поверхность катализаторов

Образец	Удельная поверхность, м ² /г
ZSM-5	415
Co/ZSM-5 I	286
Co/ZSM-5 MP	147
Co/ZSM-5 MPC	165

Как следует из таблицы, приготовление катализатора сопровождается уменьшением значения удельной поверхности по сравнению с цеолитом. В свою очередь, это значение в значительной степени зависит от способа получения катализатора. Более существенное влияние оказывает метод смешения, причем, стадия прокаливания катализатора приводит к некоторому повышению $S_{уд}$.

Профили ТПВ катализаторов представлены на рис. 1. Можно отметить, что характер восстановления в значительной степени определяется наличием стадии прокаливания при приготовлении образцов вне зависимости от основного метода приготовления.

Катализаторы Co/ZSM-5 и Co/ZSM-5 MPC демонстрируют сходные профили восстановления, на которых первый пик соответствует температуре 347-354 °С. Этот пик имеет более крутую конфигурацию, что объясняется слабым взаимодействием «металл-носитель». Второй пик является более

положим, вероятно, за счет замедленного восстановления частиц оксида кобальта (II), которые являются более чувствительными к взаимодействию с носителем [10].

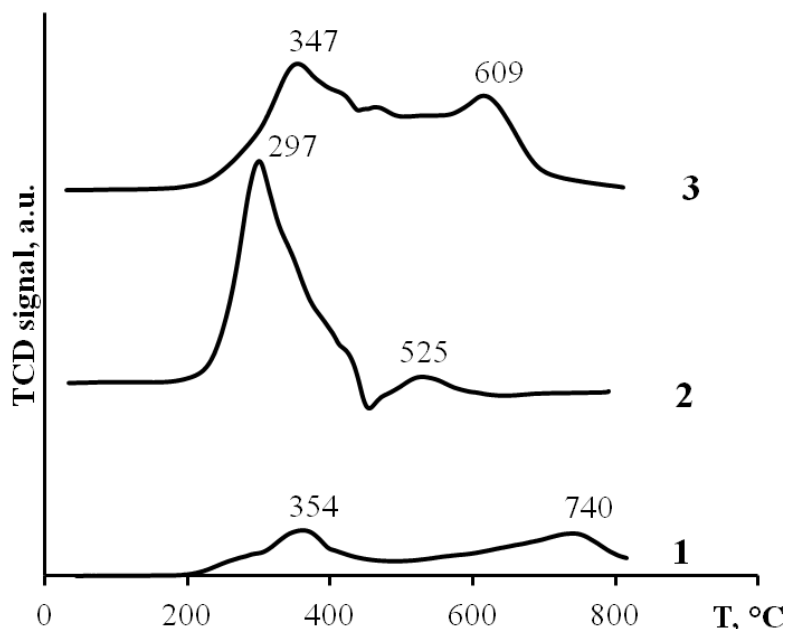


Рис. 1. – Спектры ТПВ для катализаторов: 1 – Co/ZSM-5 I; 2 – Co/ZSM-5 MP; 3 – Co/ZSM-5 MPC

Однако, температура второго пика для образца, полученного методом пропитки, выше почти на 130 °С, что свидетельствует о более высокой степени взаимодействия металла с носителем на поверхности указанного катализатора.

График восстановления катализатора Co/ZSM-5 MP, не прошедшего стадию прокаливания, значительно отличается от описанных выше образцов. Здесь основной процесс восстановления протекает на первой стадии, о чем свидетельствует значительная разница в величине первого и второго пика. Кроме того, первая стадия протекает при температуре около 300 °С, что на 50 °С ниже, чем в случае прокаленных образцов, а вторая стадия – на 85-215 °С. Эти факторы, а также величина объема водорода, пошедшего на восстановление, которая является минимальной для данного образца (таблица № 2), указывают на восстановление из карбонатной формы.

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/ZSM-5 I	354	740	21,9	31,6
Co/ZSM-5 MP	297	525	30,5	1,8
Co/ZSM-5 MPC	347	609	76,3	48,1

Исходя из результатов, приведенных в таблице № 3, можно заключить, что степень восстановления образцов находится в пределах 24,2-45,8 %. Наибольшей удельной поверхностью металлического кобальта обладает образец Co/ZSM-5 MPC. Катализаторы Co/ZSM-5 I и Co/ZSM-5 MP имеют практически одинаковую удельную поверхность металла. Максимальное значение размера кристаллитов металлического кобальта наблюдается у образца Co/ZSM-5 MP, а наибольшей дисперсностью обладает катализатор Co/ZSM-5 MPC. Размер частиц кобальта на поверхности катализатора Co/ZSM-5 I (7,8 нм) указывает на перспективность этого образца для процесса СФТ [11].

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/ZSM-5 I	27,5	2,40	12,8	7,8
Co/ZSM-5 MP	45,8	2,42	7,8	12,7
Co/ZSM-5 MPC	24,2	8,47	51,5	1,9

ИК-спектры катализаторов (рис. 2) подтверждают наличие фаз Co₃O₄, CoO, цеолита и нестехиометрического оксида алюминия. Полосы поглощения в интервале 500-600 см⁻¹ соответствуют оксидным соединениям

кобальта, в диапазоне $800-1100\text{ см}^{-1}$ – колебаниям по внешним и внутренним связям тетраэдров AlO_4 и SiO_4 цеолита ZSM-5.

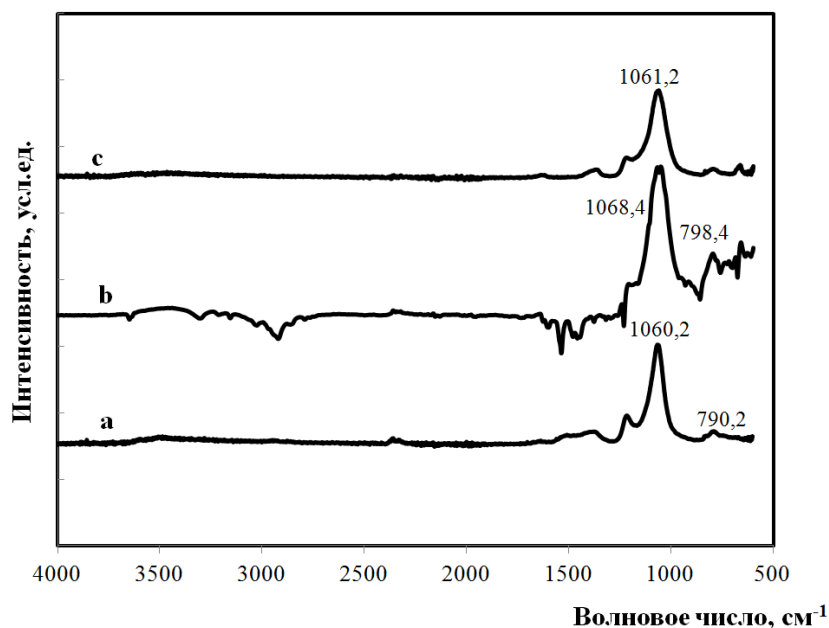


Рис. 2. – ИК-спектры для катализаторов: а – Co/ZSM-5 I; б – Co/ZSM-5 MP; в – Co/ZSM-5 MPC

Таким образом, полученные результаты позволяют сделать вывод о влиянии способа приготовления на физико-химические свойства кобальтовых катализаторов. Величина удельной площади поверхности катализаторов снижается в ряду $\text{Co/ZSM-5 MPC} > \text{Co/ZSM-5 MP} > \text{Co/ZSM-5 I}$. Объем поглощенного водорода, пошедшего на восстановление кобальта для образцов Co/ZSM-5 I и Co/ZSM-5 MPC, значительно меньше, чем для Co/ZSM-5 MP. Это обусловлено восстановлением кобальта из карбонатной формы. ИК-спектры свидетельствуют о наличии фаз оксидов кобальта, цеолита, соединений кремния и алюминия. Наибольшая площадь удельной поверхности металлического кобальта соответствует образцу Co/ZSM-5 MPC, однако его частицы отличаются малыми размерами. Оптимальным значением дисперсности кобальта и размером кристаллитов обладает катализатор Co/ZSM-5 I, полученный методом пропитки.



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

Литература

1. Shimura K., Miyazawa T., Hanaoka T., Hirata S. Factors influencing the activity of Co/Ca/TiO₂ catalyst for Fischer-Tropsch synthesis. *Catalysis Today*. 2014. V. 232. pp. 2-10.
2. Farzad S., Rashidi A., Haghtalab A., Mandegari M.A. Study of effective parameters in the Fischer-Tropsch synthesis using monolithic CNT supported cobalt catalysts. *Fuel*. 2014. V. 132. pp. 27-35.
3. 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.
4. Prieto G., Martínez A., Concepción P., Moreno-Tost R. Cobalt particle size effects in Fischer-Tropsch synthesis: structural and in situ spectroscopic characterisation on reverse micelle-synthesised Co/ITQ-2 model catalysts. *Journal of Catalysis*. 2009. V. 266, № 1. pp. 129-144.
5. Yang J., Tveten E.Z., Chen D., Holmen A. Understanding the Effect of cobalt particle size on Fischer-Tropsch Synthesis: Surface species and mechanistic studies by SSITKA and kinetic isotope effect. *Langmuir*. 2010. V. 26. № 21. pp. 16558-16567.
6. Zhu C., Gamliel D.P., Valla J.A., Bollas G.M. Fischer-tropsch synthesis in monolith catalysts coated with hierarchical ZSM-5. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2020. V. 284. pp. 119719-119753.
7. Xing C., Li M., Zhang G., Noreen A., Fu Y., Yao M., Lu C., Gao X., Yang R., Amoo C.C. Syngas to isoparaffins: Rationalizing selectivity over zeolites

assisted by a predictive isomerization model. *Fuel*. 2020. V. 285. pp. 119233-119240.

8. Zola A.S., Bidart A.M.F., Fraga A. do C., Hori C.E., Sousa-Aguiar E.F., Arroyo P.A. Cobalt supported on different zeolites for Fischer-Tropsch synthesis. *Studies in Surface Science and Catalysis*. 2007. V. 167. pp. 129-134.

9. 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.

10. Jermwongratanachai T., Jacobs G., Ma W., Shafer W.D., Gnanamani M.K., Gao P., Kitiyanan B., Davis B.H., Klettlinger J.L.S., Yen C.H., Cronauer D.C., Kropf A.J., Marshall C.L. Fischer-Tropsch synthesis: Comparisons between Pt and Ag promoted Co/Al₂O₃ catalysts for reducibility, local atomic structure, catalytic activity, and oxidation-reduction (OR) cycles. *Applied Catalysis A: General*. 2013. V. 464-465. pp. 165-180.

11. Diehl F., Khodakov A.Y. Promotion of cobalt Fischer-Tropsch catalysts with noble metals: a review. *Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP*. 2009. V. 64. № 1. pp. 11-24.

References

1. Shimura K., Miyazawa T., Hanaoka T., Hirata S. *Catalysis Today*. 2014. V. 232. pp. 2-10.

2. Farzad S., Rashidi A., Haghtalab A., Mandegari M.A. *Fuel*. 2014. V. 132. pp. 27-35.

3. 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.

4. Prieto G., Martínez A., Concepción P., Moreno-Tost R. *Journal of Catalysis*. 2009. V. 266, № 1. pp. 129-144.



5. Yang J., Tveten E.Z., Chen D., Holmen A. Langmuir. 2010. V. 26. № 21. pp. 16558-16567.
6. Zhu C., Gamliel D.P., Valla J.A., Bollas G.M. Applied Catalysis B: Environmental. 2020. V. 284. pp. 119719-119753.
7. 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.
8. Zola A.S., Bidart A.M.F., Fraga A. do C., Hori C.E., Sousa-Aguiar E.F., Arroyo P.A. Studies in Surface Science and Catalysis. 2007. V. 167. pp. 129-134.
9. 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.
10. Jermwongratanachai T., Jacobs G., Ma W., Shafer W.D., Gnanamani M.K., Gao P., Kitiyanan B., Davis B.H., Klettlinger J.L.S., Yen C.H., Cronauer D.C., Kropf A.J., Marshall C.L. Applied Catalysis A: General. 2013. V. 464-465. pp. 165-180.
11. Diehl F., Khodakov A.Y. Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP. 2009. V. 64. № 1. pp. 11-24.