

УДК 544.478.02;544.478.1

МОРФОЛОГИЯ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОБАЛЬТ-СОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ РАЗНЫМИ МЕТОДАМИ

© 2020 г. К. Досумов^а, Г. Е. Ергазиева^{а,*}, Б. Т. Ермагамбет^б,
Л. К. Мылтыкбаева^а, М. М. Тельбаева^а, А. В. Мироненко^а,
М. М. Мамбетова^а, Ж. Касенова^б

^аИнститут проблем горения, Алматы, Казахстан

^бИнститут химии и технологии угля, Нурсултан, Казахстан

*e-mail: ergazieva_g@mail.ru

Поступила в редакцию 12.07.2019 г.

После доработки 12.07.2019 г.

Принята к публикации 10.09.2019 г.

Кобальтсодержащие катализаторы исследованы методами БЭТ, РФА, СЭМ и ТПВ-Н₂. Изучена их активность в реакции углекислотной конверсии метана и в процессе синтеза Фишера–Тропша. Показано, что в отличие от методов пропитки, приготовление Co/ γ -Al₂O₃ методом solution combustion способствует увеличению дисперсности активной фазы катализатора, а также облегчает восстановление оксида кобальта, что приводит к повышению активности катализатора.

Ключевые слова: оксид кобальта, метод solution combustion, углекислотная конверсия метана, синтез-газ, синтез Фишера–Тропша

DOI: 10.31857/S0044453720040020

Известно, что на активность и селективность кобальтовых катализаторов в процессах получения синтез-газа из метана и жидких углеводородов из синтез-газа оказывает влияние множество различных факторов, например, природа носителя, промотора, способ приготовления, условия восстановления и др. [1–3]. Несмотря на большое количество работ, посвященных выбору носителя, активной фазы кобальтовых катализаторов, изучению влияния метода приготовления, условий активации катализаторов требуется более детальное исследование влияния перечисленных отдельных факторов на их активность в получении синтез-газа из метана, а также в процессе Фишера–Тропша. Исследования в данном направлении актуальны, особый интерес представляет изучение изменения свойств кобальтовых катализаторов, приготовленных различными методами.

В данной работе изучено влияние метода приготовления на морфологию и каталитические свойства кобальтсодержащего катализатора в углекислотной конверсии метана (УКМ) и в синтезе Фишера–Тропша.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Катализаторы были приготовлены методами пропитки и solution combustion. Метод solution combustion является одним из вариантов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза [4]. Оксидные катализаторы Co/ γ -Al₂O₃ готовили методом капиллярной пропитки (КП) носителя (γ -Al₂O₃) по влагоемкости водным раствором Co(NO₃)₂ · 6H₂O с содержанием оксида кобальта 3, 5, 10, 15 и 20 мас. % и затем исследовали в процессе УКМ до синтез-газа. Наибольшую активность среди изученных катализаторов показал состав 15 мас. % Co/ γ -Al₂O₃. Для сравнения 15 мас. % Co/ γ -Al₂O₃ готовили различными методами. Суть способа капиллярной пропитки носителя (γ -Al₂O₃) по влагоемкости водным раствором Co(NO₃)₂ · 6H₂O заключается в том, что носитель пропитывается по его влагоемкости растворами солей металлов, и активная фаза концентрируется на поверхности в виде “корочки”. Метод обычной пропитки носителя осуществляется традиционно погружением носителя в раствор солей металлов до глубокой его пропитки (ГП). В методе “solution combustion” применяется диспергирующее вещество, позволяющее получить активную фазу из наносимых солей металлов,

Таблица 1. Результаты БЭТ ($V_{уд}$ – удельный объем пор)

Образец	$S_{уд}$, м ² /г	$V_{уд}$, см ³ /г
γ -Al ₂ O ₃	180.0	0.084
Co(ГП)	166.0	0.071
Co(КП)	170.2	0.072
Co(SC)	174.3	0.074

которая равномерно распределяется на поверхности носителя. Синтезированные катализаторы сушили при 300°C (2 ч) и прокаливали при 500°C в течение 3 ч.

Тестирование активности синтезированных катализаторов в УКМ проводили на лабораторной установке проточного типа ПКУ-1. Условия проведения процесса: $P = 0.1$ МПа, $W = 500$ – 4000 ч⁻¹, $T = 600$ – 850 °C, $CH_4 : CO_2 = 1 : 1$, $V_{кат} = 2$ мл. Исследование катализаторов в синтезе Фишера–Тропша проводили на проточной установке высокого давления ПКУ-2ВД, при условиях: $T = 220$ – 280 °C, $P = 1$ МПа, $H_2 : CO = 2 : 1$, $V_{кат} = 4$ мл. Определение концентрации исходных реагентов и анализ продуктов реакции проводили на хроматографе (Хромос ГХ-1000) на следующих колонках: колонка с молекулярными ситами СаА для определения N₂, H₂ и O₂, колонка HP/Plot Q для идентификации CH₄, CO₂ и CO и капиллярная колонка HP-FFAP для определения жидких углеводородов (спирты, эфиры и др.). Физико-химические характеристики катализаторов исследовали методами БЭТ, РФА, СЭМ и ТПВ-H₂.

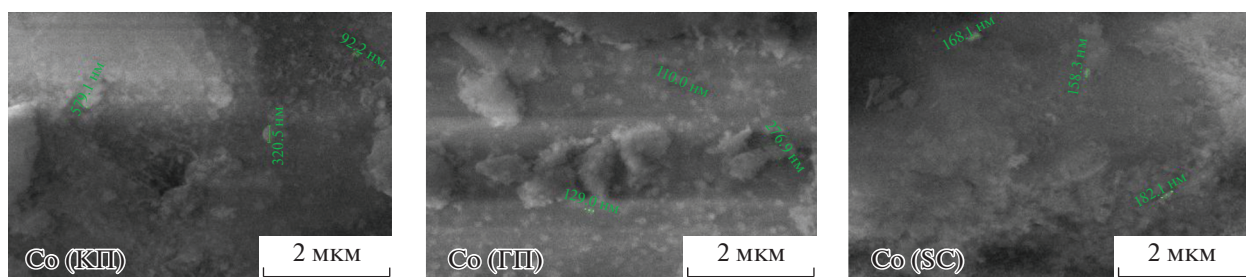
ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Текстурные характеристики чистого носителя γ -Al₂O₃ и исследуемых катализаторов представлены в табл. 1. Чистый носитель γ -Al₂O₃ имеет развитую поверхность ($S_{уд} = 180.0$ м²/г) и удельный объем пор 0.084 см³/г. Из табл. 1 видно, что нане-

сение нитрата кобальта методами пропитки – Co(ГП) и Co(КП) приводит к большему снижению значений удельной поверхности и удельного объема пор γ -Al₂O₃ по сравнению с методом solution combustion Co(SC).

По данным РФА, во всех образцах основной кристаллической фазой является оксид кобальта Co₃O₄, а также образовавшаяся кристаллическая фаза шпинели CoAl₂O₄. Исследование кобальтовых катализаторов методом СЭМ (рис. 1) показало, что на микроснимках катализаторов Co(КП) и Co(ГП) наблюдаются более крупные частицы по сравнению с Co(SC). На СЭМ-снимке Co(SC) можно увидеть более равномерное распределение дисперсных аморфных частиц.

На ТПВ спектре (рис. 2) исследуемых катализаторов наблюдаются два интенсивных пика, которые относятся к двухступенчатому восстановлению Co₃O₄ в металлический кобальт через CoO, аналогичные результаты получены в работе [5]. Из рис. 2 видно, что на спектре H₂-ТПВ катализатора Co(КП) наблюдаются два интенсивных пика с максимумами при $T_{max}^1 = 394$ °C и $T_{max}^2 = 573$ °C, количество поглощенного водорода на восстановление оксидов кобальта составляет $A^1 = 472$ мкмоль/г и $A^2 = 962$ мкмоль/г соответственно. На H₂-ТПВ-профиле Co(ГП) и Co(SC) также присутствуют два интенсивных пика с $T_{max}^1 = 390$ °C, $A^1 = 640$ мкмоль/г, $T_{max}^2 = 566$ °C, $A^2 = 1318$ мкмоль/г и $T_{max}^1 = 384$ °C, $A^1 = 588$ мкмоль/г и $T_{max}^2 = 532$ °C, $A^2 = 950$ мкмоль/г соответственно. Сравнение полученных результатов показывает, что при приготовлении катализатора 15 мас. % Co/ γ -Al₂O₃ методом solution combustion в ТПВ-спектрах пики, относящиеся к восстановлению оксида кобальта до Co⁰ (Co₃O₄ → CoO → Co⁰), смещались в низкотемпературную область по сравнению с наблюдаемыми для катализаторов, синтезированных методами обычной и капиллярной пропитки. Эти данные могут свидетель-

**Рис. 1.** СЭМ микрофотографии катализаторов.

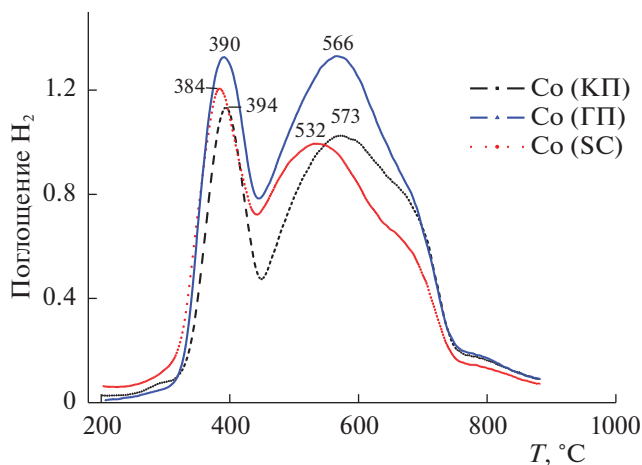


Рис. 2. ТПВ-профили катализаторов.

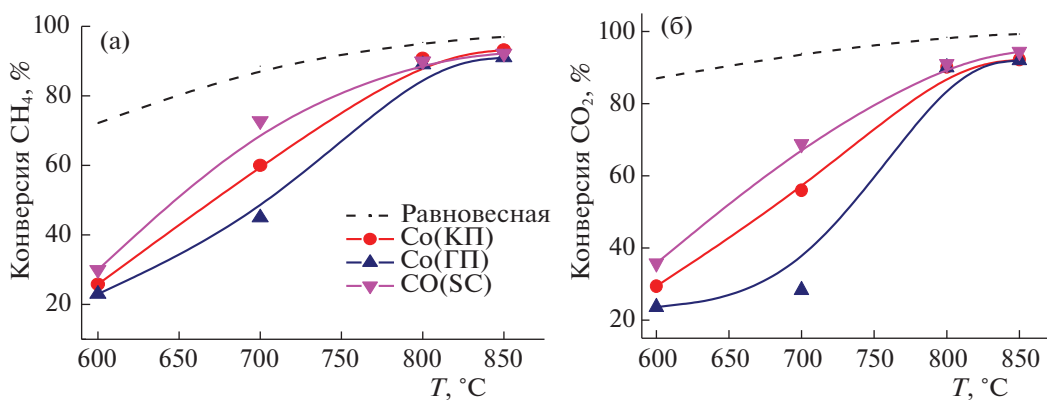


Рис. 3. Влияние метода приготовления 15 мас. % $\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ на активность в углекислотной конверсии метана.

ствовать о том, что при приготовлении 15 мас. % $\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализатора методом solution combustion облегчается восстановление оксидов кобальта и тем самым повышается активность катализатора.

Далее каталитическая активность полученных систем была исследована в процессах УКМ и Фишера–Тропша. На рис. 3 показаны результаты активности кобальтовых катализаторов в конверсии метана и диоксида углерода. Из рис. 3 видно, что конверсия метана и диоксида углерода до синтез-газа на катализаторе $\text{Co}(\text{SC})$, выше, чем на $\text{Co}(\text{GP})$ и $\text{Co}(\text{KP})$. Это может быть связано с уменьшением площади поверхности и затруднением восстановления кобальтового катализатора, приготовленного методами глубокой и капиллярной пропитки, по сравнению с методом solution combustion (см. табл. 1, рис. 2).

Исследование катализаторов в процессе Фишера–Тропша при 250°C и давлении 1 МПа показало, что активность $\text{Co}(\text{KP})$ и $\text{Co}(\text{GP})$ в реакции конверсии синтез-газа оказалась более низкой по сравнению с $\text{Co}(\text{SC})$. Конверсия монооксида углерода на них составила 3.2 и 2% соответственно, тогда как на $\text{Co}(\text{SC})$ – 9%.

Таким образом, приготовление 15 мас. % $\text{Co}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализатора разными методами приводит к изменению его физико-химических свойств. Приготовление 15 мас. % $\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ методом solution combustion по сравнению с методами обычной и капиллярной пропитки облегчает восстановление оксидов кобальта, увеличивает дисперсность активной фазы катализатора и способствует равномерному распределению активной фазы на поверхности носителя, которая при-

водит к значительному повышению активности катализатора в изучаемых реакциях.

Работа выполнена по грантам МОН РК № BR05236359 и № AP05132114.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лapidус А.Л., Цапкина М.В., Крылова А.Ю., Тонконогов Б.П. // Успехи химии. 2005. Т. 74 (6). С. 634.
2. Sun Y., Zhang G., Xu Y., Zhang Y. et al. // Fuel Processing Technology. 2019. V. 192. P. 1.
3. Gnanamani M.K., Jacobs G., Shafer W.D., Davis B.H. // Catalysis Today. 2013. V. 215. P. 13.
4. Dossumov K., Ergazieva G.E., Myltykbaeva et al. // Theoretical and Experimental Chemistry. 2019. V. 55(2). P. 137.
5. Jacobs G., Das T.K., Zhang Y., Li J. et al. // Applied Catalysis A: General. 2002. V. 223. P. 263.