

## ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК Zr И P НА ФОРМИРОВАНИЕ АКТИВНОЙ ПОВЕРХНОСТИ Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> КАТАЛИЗАТОРОВ ПРОЦЕССА ФИШЕРА – ТРОПША

*Работа выполнена в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007–2013 годы» (ГК №16.513.11.3026 от 12.04.2011) и ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы.*

Синтезированы кобальтсодержащие катализаторы на основе модифицированного добавками циркония и фосфора оксида алюминия для процесса Фишера – Тропша. Показано, что увеличение содержания модификаторов на поверхности алюмооксидного носителя приводит к снижению удельной поверхности катализаторов с увеличением среднего диаметра и объема пор. Методом температурно-программируемого восстановления установлена зависимость формирования активных частиц Co<sup>0</sup> от содержания фосфатного модификатора в составе катализаторов. Исследована каталитическая активность полученных систем в процессе Фишера – Тропша. Показано, что основными жидкими продуктами каталитической реакции являются углеводороды C<sub>5</sub> – C<sub>9</sub>.

**Ключевые слова:** кобальтсодержащие катализаторы; взаимодействие металл – носитель; модифицирование; синтез Фишера – Тропша.

В настоящее время очень актуальна разработка новых катализаторов для процесса получения углеводородов из синтез-газа – синтеза Фишера – Тропша. В качестве катализаторов восстановительной олигомеризации СО чаще всего исследуются металлы VIII группы, нанесенные на неорганические носители (оксиды алюминия, кремния, циркония, титана, диатомит, цеолиты), среди которых можно выделить кобальт и железо [1]. Наиболее перспективными катализаторами для синтеза Фишера – Тропша являются кобальтсодержащие системы, которые позволяют селективно получать линейные алканы. Модифицирование кобальтсодержащих катализаторов направлено, в первую очередь, на повышение селективности по узким фракциям углеводородов, например бензиновой фракции C<sub>5</sub> – C<sub>12</sub>. Кроме того, поиск новых и модификация существующих носителей связаны с проблемами распределения и стабильности частиц активного компонента.

Активность кобальтовых катализаторов главным образом определяется размером частиц кобальта, дисперсностью поверхностных соединений кобальта и способностью кобальта к восстановлению из них, а также природой носителя. Среди большого разнообразия носителей оксид алюминия и оксид кремния являются наиболее доступными и относительно недорогими, однако наряду с ними используют ряд других носителей [2]. Авторы [3] расположили активность Co-содержащих катализаторов в ряд: Co/TiO<sub>2</sub> > Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > Co/SiO<sub>2</sub> > 100% Co > Co/MgO. Важным условием роста углеводородной цепи является наличие кислотных центров Льюиса на поверхности носителя [1]. Алюмооксидный носитель обладает выраженной льюисовской кислотностью, и при этом для систем Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> характерна высокая стабильность кластеров кобальта на поверхности. Данный носитель прекрасно подходит для катализаторов олигомеризации СО, однако замечено, что после длительной восстановительной обработки катализаторов при 350°C наблюдается сильное взаимодействие активного компонента с носителем, так как остается значительная доля невосстановленного кобальта [4]. Для уменьшения эффекта связывания кобальта с носителем, а так же для увеличения дисперсности активного компонента используются различные модификаторы. В работах [5, 6] авторами показано, что, с одной стороны, модифицирование фосфатом кобальт-алюминиевых катализаторов приводит к увеличению каталитической актив-

ности и стабильности за счет равномерного распределения высокодисперсных частиц кобальта с высокой степенью восстановления [5], с другой стороны, введение циркония и фосфата в оксид кремния позволяет снизить агрегацию частиц кобальта в ходе реакции [6].

Таким образом, совместное введение таких структурных добавок, как цирконий и фосфор, на поверхность носителя является перспективным методом стабилизации частиц активного компонента – частиц Co<sup>0</sup>. В настоящей работе синтезированы Co-алюминиевые системы, модифицированные оксидом циркония и фосфатами, и изучены влияние вводимых добавок на пористость полученных систем, способность поверхностных соединений кобальта к восстановлению, а также каталитические характеристики в процессе Фишера – Тропша.

### Экспериментальная часть

Каталитические системы состава Co-P<sub>(x)</sub>ZrAl, где x – массовое содержание фосфора в модифицированном носителе (1, 2 и 3 мас. %), были приготовлены последовательной пропиткой водными растворами фосфорной кислоты и соли ZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O (содержание циркония для всех образцов составляет 6 мас. %). Нанесение кобальта проводили из раствора нитрата кобальта раствором Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, содержание Co в пересчете на металл – 37 мас. %. В качестве образцов сравнения были синтезированы системы Co/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Co-Al) и Co/Zr<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>4</sub> (Co-ZrP). Цирконий-фосфатный носитель состава Zr<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>4</sub> для образца Co-ZrP готовили золь-гель методом [7]. Готовые образцы прокачивали на воздухе при 400°C.

Анализ состава приготовленных катализаторов проводили при растворении образцов в смеси кислот (HCl, HNO<sub>3</sub>) с последующим анализом растворов на атомно-эмиссионном спектрометре iCAP6000. Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов выполнен на дифрактометре Shimadzu XRD-6000 с использованием CuK<sub>α</sub>-излучения. Химический состав образцов исследован методом ИК-спектроскопии на ИК-спектрометре с Фурье преобразованием Thermo NIKOLET 5700. Спектры получены на приставке диффузного отражения в диапазоне 4 000–400 см<sup>-1</sup> с разрешением 4 см<sup>-1</sup>. Удельная поверхность образцов определена методом низкотемпературной адсорбции азота на анализаторе удельной поверхности

Tristar 3100. Исследования температурных интервалов восстановления кобальта на поверхности изучаемых материалов выполнены методом температурно-программированного восстановления (ТПВ) на хемосорбционном анализаторе ChemiSorb 2750. ТПВ проводилось от 25 до 650°C в потоке газовой смеси 10 об. % H<sub>2</sub>/Ar, скорость потока – 20 мл/мин, скорость нагрева – 10°C/мин.

### Результаты и обсуждение

Химический анализ образцов катализаторов Co-P<sub>(1-3)</sub>ZrAl и Co-Al показал, что содержание кобальта для всех образцов находится в пределах 32,6–38,4 мас. %. Содержание Zr составляет 2,09–2,45 мас. %, однако количество модифицирующих добавок фосфора в носителях значительно ниже расчетных значений: 0,088; 0,752; 0,792 мас. % для систем Co-P<sub>(1)</sub>ZrAl, Co-P<sub>(2)</sub>ZrAl, Co-P<sub>(3)</sub>ZrAl соответственно, что может быть связано с вымыванием фосфора на стадии синтеза. Также в растворенных образцах обнаружены примеси Cr, Ca, Fe, Mn, Ni, S, Ti, содержание которых не превышает 0,15 мас. %.

Текстурные характеристики чистого носителя  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и исследуемых катализаторов представлены в таблице. Исходный носитель  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> имеет развитую поверхность (S<sub>уд</sub>=197 м<sup>2</sup>/г) и объем пор 0,36 м<sup>3</sup>/г с максимумом распределения пор по размерам 5,4 нм (табл. 1). Осаждение нитрата кобальта раствором соды на поверхность немодифицированного носителя  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> приводит к снижению значения удельной поверхности до 144 м<sup>2</sup>/г, при этом средний диаметр пор и объем пор увеличиваются до 13,0 нм и 0,58 см<sup>3</sup>/г (таблица, Co-Al) соответственно. Модифицирование носителя 6 мас. % Zr и 1–2 мас. % P с последующим введением активного компонента ведет к еще большему

снижению удельной поверхности до 121–127 м<sup>2</sup>/г. Для катализатора, в котором количество фосфора 1 мас. %, средний объем пор составляет 0,55 см<sup>3</sup>/г с преимущественным размером пор 13,7 нм. Повышение количества фосфатного модификатора до 2 мас. % приводит к снижению объема пор (по сравнению с образцами Co-Al и Co-P<sub>(1)</sub>ZrAl) до 0,37 см<sup>3</sup>/г и уменьшению диаметра пор до 9,1 нм (таблица, Co-P<sub>(2)</sub>ZrAl). Только введение 3 мас. % P критически сказывается на пористом пространстве катализатора (таблица, Co-P<sub>(3)</sub>ZrAl): S<sub>уд</sub> = 26 м<sup>2</sup>/г. Такое резкое снижение S<sub>уд</sub> для системы Co-P<sub>(3)</sub>ZrAl может быть связано со «структурным коллапсом»  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в ходе кислотной обработки (перекрыванием пор на стадии введения фосфорной компоненты) за счет интенсивного образования поверхностных связей Al–O–P и их конденсацией. Вводимая добавка циркония, по-видимому, дополнительно блокирует узкопористое пространство носителя. Снижение объема пористого пространства (0,17 см<sup>3</sup>/г) и увеличение диаметра пор (d = 20,7 нм), по-видимому, может быть вызвано укрупнением частиц носителя в процессе модифицирования.

По данным РФА (рис. 1), во всех образцах основной кристаллической фазой является оксид кобальта Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> со структурой шпинели. Вероятно также образование кристаллической фазы шпинели CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, рефлексы которой могут перекрываться рефлексами Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Для двух катализаторов Co-P<sub>(1)</sub>ZrAl и Co-P<sub>(3)</sub>ZrAl установлено наличие сопутствующей фазы диоксида циркония ZrO<sub>2</sub> (куб.). Интенсивность рефлексов ZrO<sub>2</sub> для катализатора Co-P<sub>(3)</sub>ZrAl выше, чем для Co-P<sub>(1)</sub>ZrAl, что свидетельствует о неравномерном распределении модификатора в структуре этих катализаторов. Размеры ОКР для катализаторов Co-Al и Co-P<sub>(1-3)</sub>ZrAl находятся в пределах 10–25 нм, однако закономерности от количества введенного P не обнаружено.

Текстурные характеристики Co-содержащих катализаторов на основе оксида алюминия, модифицированного добавками фосфора и циркония

Образец	S <sub>уд</sub> , м <sup>2</sup> /г	Средний размер пор d, нм	Средний объем пор V, см <sup>3</sup> /г
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	197	5,4	0,36
Co-Al	144	13,0	0,58
Co-P <sub>(1)</sub> ZrAl	121	13,7	0,55
Co-P <sub>(2)</sub> ZrAl	127	9,1	0,37
Co-P <sub>(3)</sub> ZrAl	26	20,7	0,17

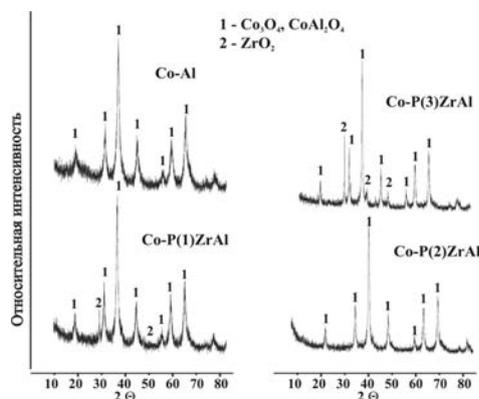


Рис. 1. Фазовый состав Co-содержащих катализаторов на основе модифицированного оксида алюминия

Химический состав исследуемых катализаторов определяли методом ИК-спектроскопии (рис. 2). Для всех образцов, прокаленных при 400°C, в спектрах

наблюдаются интенсивные полосы поглощения (п.п.) с максимумами в диапазонах 564–577 и 662–672 см<sup>-1</sup>, соответствующие валентным колебаниям Co–O [5, 8].

Обе эти п.п. характерны для оксидов кобальта  $\text{CoO}$ ,  $\text{Co}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Наличие в спектре образца  $\text{Co-Al}$  второго плеча п.п. при  $565 \text{ см}^{-1}$  в области низких значений

волновых чисел, а также характерного плеча в диапазоне  $700\text{--}900 \text{ см}^{-1}$  может свидетельствовать об образовании шпинели  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  [9].

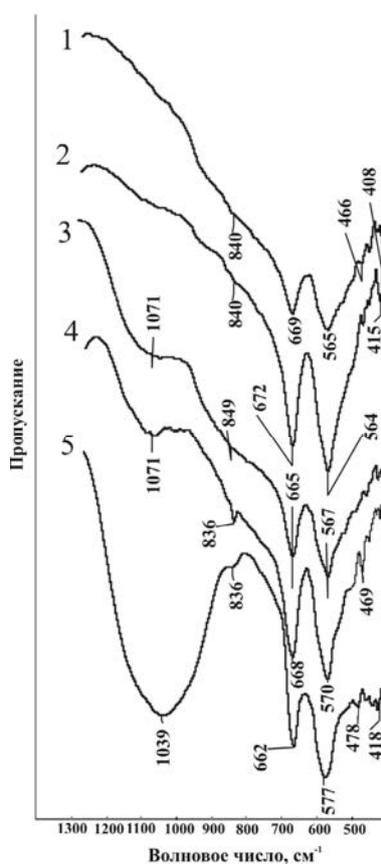
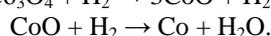
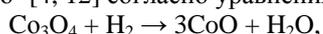


Рис. 2. ИК-спектры  $\text{Co}$ -содержащих катализаторов на основе модифицированного добавками  $\text{P}$  и  $\text{Zr}$  оксида алюминия: 1 –  $\text{Co-Al}$ , 2 –  $\text{Co-P}_{(1)}\text{ZrAl}$ , 3 –  $\text{Co-P}_{(2)}\text{ZrAl}$ , 4 –  $\text{Co-P}_{(3)}\text{ZrAl}$ , 5 –  $\text{Co-ZP}$

С увеличением содержания фосфора в составе модифицированных катализаторов до 2–3 мас. % в спектрах растет интенсивность п.п. при  $1071 \text{ см}^{-1}$ , относимой колебаниям группы  $\text{O-P-O}$  тетраэдра  $[\text{PO}_4]^{2-}$  [5, 8, 10, 11]. Максимум этой п.п. занимает промежуточное положение между поглощением групп  $\text{PO}_4$ , связанным с алюминием ( $1116\text{--}1118 \text{ см}^{-1}$ ) и цирконием ( $1040\text{--}1070 \text{ см}^{-1}$ ), однако лежит ближе к области поглощений соединений циркония (рис. 2,  $\text{Co-ZP}$ ). Таким образом, можно сделать вывод, что модифицирующая добавка циркония связана с поверхностью носителя через образование фосфатных связей типа  $\text{Al-O-P-O-Zr}$  и при увеличении содержания фосфора в составе образцов количество этих связей растет.

Профили ТПВ всех исследуемых образцов содержат два пика поглощения водорода (рис. 3). В литературе наличие двух пиков связывают с последовательным восстановлением двух оксидов кобальта: первый этап – восстановление  $\text{Co}_3\text{O}_4$  до  $\text{CoO}$ , второй – восстановление  $\text{CoO}$  до  $\text{Co}^0$  [4, 12] согласно уравнениям



Для образца  $\text{Co-Al}$  восстановление кобальта из оксида  $\text{Co}_3\text{O}_4$  начинается при температуре выше  $150^\circ\text{C}$ . Первый максимум поглощения  $\text{H}_2$  приходится на температуру  $330^\circ\text{C}$ . Второй пик восстановления начинается с  $430^\circ\text{C}$  и растет до  $640^\circ\text{C}$ , полное восстановление частиц активного компонента заканчивается при более высокой температу-

ре. При введении добавок соединений  $\text{Zr}$  и  $\text{P}$  происходит смещение сигналов поглощения водорода в область более высоких температур (рис. 3). Для  $\text{Co-P}_{(3)}\text{ZrAl}$  наблюдается один широкий пик до  $640^\circ\text{C}$ . Для сравнения приведен ТПВ спектр катализатора  $\text{Co-ZrP}$ , для которого восстановление активного компонента происходит в две стадии, но максимумы пиков поглощения  $\text{H}_2$  смещены в высокотемпературную область.

Повышение температуры восстановления  $\text{Co}$  может быть связано с уменьшением размера частиц  $\text{Co}_3\text{O}_4$  и прочным их связыванием с носителем, в том числе за счет образования связей  $\text{Co-O-P}$  (как это установлено для  $\text{Co-ZrP}$ ), в то же время возможно образование шпинелей типа  $\text{Co}_2\text{AlO}_4$ ,  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  и др. Последовательное внесение модифицирующих добавок в оксид алюминия предполагает более прочное связывание  $\text{ZrO}_2$  с поверхностью  $\text{Al}_2\text{O}_3$  за счет образования связей  $\text{Al-O-P-O-Zr}$ , а введение добавок циркония повышает температуру формирования частиц  $\text{Co}^0$ , что согласуется с данными, представленными в работе [4].

Каталитическая активность полученных систем была исследована в процессе Фишера – Тропша на прочной каталитической установке с неподвижным слоем катализатора. Установлено, что в зависимости от используемого носителя  $\text{Co}$ -содержащие катализаторы с одинаковым количеством активного компонента проявляют различную активность. Так,  $\text{Co-ZrP}$  и  $\text{Co-P}_{(3)}\text{ZrAl}$  показывают низкую

каталитическую активность (конверсия CO 7%) при 200°C, а в качестве основного продукта образуется метан.

Вероятно, это вызвано связыванием частиц кобальта в фосфат кобальта, восстановление до металла из которого протекает сложнее, чем из оксида. В аналогичных каталитических условиях для образцов Co-P<sub>(1)</sub>ZrAl, Co-P<sub>(2)</sub>ZrAl

конверсия CO достигает 50%. Основными жидкими продуктами являются углеводороды C<sub>5</sub>–C<sub>9</sub>.

Методом последовательной пропитки получены модифицированные соединениями P и Zr оксиды алюминия, используемые для получения кобальтовых катализаторов для олигомеризации CO.

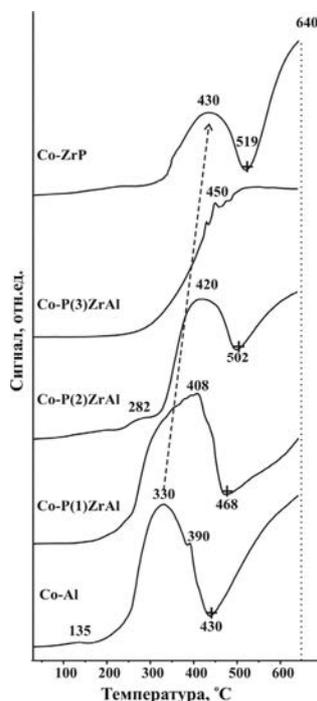


Рис. 3. ТПВ-H<sub>2</sub> профили Co-содержащих катализаторов на основе модифицированного добавками P и Zr оксида алюминия

Показано, что введение в носитель фосфора (более 2 мас. %) приводит к структурному коллапсу системы, что после нанесения кобальта выражается в критическом снижении удельной поверхности катализатора. Комплексом физико-химических методов установлено, что на поверхности оксида алюминия цирконий частично закреплен за счет образования смешанных фосфатов Al–O–P–O–Zr.

Несмотря на то что явной зависимости размера частиц Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> от введенного фосфора не обнаружено, наблюдается явная тенденция более прочного связывания активного компонента с поверхностью носителя (данные ТПВ). Нанесенные кобальтовые катализаторы на основе Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, модифицированного соединениями P и Zr, проявляют относительно высокую активность в процессе Фишера – Тропша при содержании фосфора в составе носителя ≤ 2 мас. %.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Лapidус А.Л., Крылова А.Ю. О механизме образования жидких углеводородов из CO и H<sub>2</sub> на кобальтовых катализаторах // Российский химический журнал. 2000. Т. XLIV, № 1. С. 43–56.
2. Sethuraman R., Bakhshi N.N., Katikaneni S.P., Idem R.O. Production of C<sub>4</sub> hydrocarbons from Fischer–Tropsch synthesis in a follow bed reactor consisting of Co–Ni–ZrO<sub>2</sub> and sulfated-ZrO<sub>2</sub> catalyst beds // Fuel Processing Technology. 2001. Vol. 73. P. 197–222.
3. Reuel R.C., Batholomew C.H. Effects of support and dispersion on the CO hydrogenation activity/selectivity properties of cobalt // Journal of Catalysis. 1984. Vol. 85. P. 78–88.
4. Jacobs G., Das T.K., Zhang Y., Li J., Racollet G., Davis B.H. Fischer–Tropsch synthesis: support, loading, and promoter effects on the reducibility of cobalt catalysts // Applied Catalysis A: General. 2002. Vol. 223. P. 263–281.
5. Jong Wook Bae, Seung-Moon Kim et al. Enhanced Fischer–Tropsch activity on Co/P – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts: effect of phosphorous content // Catalysis Communication. 2009. Vol. 10. P. 1358–1362.
6. Jong Wook Bae, Seung-Moon Kim et al. Highly active and stable catalytic performance on phosphorous-promoted Ru/Co/Zr/SiO<sub>2</sub> Fischer–Tropsch catalysts // Catalysis Communication. 2010. Vol. 11. P. 834–838.
7. Dorofeeva N.V., Vodyankina O.V., Pavlova O.S., Mamontov G.V. Synthesis of mixed zirconium-silver phosphates and formation of active catalyst surface for the ethylene glycol oxidation process // Studies in Surface Science and Catalysis. 2010. Vol. 175. P. 759–762.
8. Jong Wook Bae, Seung-Moon Kim et al. Effect of support and cobalt precursors on the activity of Co/AlPO<sub>4</sub> catalysts in Fischer–Tropsch synthesis // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 2009. Vol. 311. P. 7–16.
9. URL: <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?Range=400-1000&Zoom=C1333886&Index=0&Type=IR>
10. Baia L., Baia M., Kiefer W., Popp J., Simon S. Structural and morphological properties of silver nanoparticles–phosphate glass composites // Chemical Physics. 2006. Vol. 327. P. 63–69.
11. Rao K.J., Sobha K.C., Kumar S. Infrared and Raman spectroscopic studies of glasses with NASICON-type chemistry // Proceedings of the National Academy of Science. Vol. 113, № 5–6. P. 497–514.
12. Булавченко О.А., Черепанова С.В., Малахов В.В. и др. Дифракционные исследования процесса восстановления нанокристаллических образцов оксида кобальта в условиях in situ // Кинетика и катализ. 2009. Т. 50, № 2. С. 205–211.

Статья представлена научной редакцией «Химия» 1 октября 2012 г.