

Фазовый состав и структура мезопористых аморфных материалов на основе диоксида кремния и кобальта

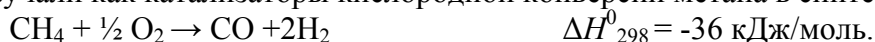
Спесивцев Н.А.^{а)}, Локтев А.С.^{а)}, Пархоменко К.В.^{б)}, Дедов А.Г.^{а)}

^{а)} Россия, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Российский государственный университет нефти и газа имени И.М. Губкина», *genchem@gubkin.ru*, ^{б)} Франция, Страсбургский университет

Россия занимает лидирующие позиции в мире по запасам и добыче природного газа, а также по объемам сжигаемого попутного нефтяного газа. Поэтому для России актуальной задачей является вовлечение газообразных углеводородов в химическую переработку, что позволит расширить сырьевую базу нефтехимии и решить многие экологические проблемы.

Большинство продуктов нефтехимии может быть получено переработкой природного газа, попутного нефтяного газа и биогаза через стадию получения синтез-газа, которое в настоящее время преимущественно осуществляется методом паровой конверсии. В то же время, альтернативные способы – кислородная и углекислотная конверсия – позволяют выделять синтез-газ оптимального состава для его дальнейшей переработки в углеводороды и кислородсодержащие соединения. Реализация этих процессов требует создания высокоэффективных и селективных катализаторов.

Темплатным золь-гель синтезом нами получены мезопористые аморфные материалы на основе кобальта, диспергированного в матрице диоксида кремния, содержащие от 1 до 20% мас. кобальта. Этот метод, включавший стадии растворения прекурсоров, гидролиза (образования геля), сушки, гидротермальной обработки и прокаливания, позволяет вводить металлсодержащие компоненты в состав кремнеземной матрицы непосредственно на стадии приготовления катализатора и добиваться высокой дисперсности металлического компонента в составе развитой однородной мезопористой структуры. Наличие мезопор способствует снятию диффузионных ограничений. Полученные материалы изучали как катализаторы кислородной конверсии метана в синтез-газ:



Исследование каталитических свойств проводили при атмосферном давлении с использованием лабораторной установки с проточным кварцевым реактором. Данные рисунка 1 показывают, что образцы с содержанием Co – 1%, 2%, 5% мас. являются малоактивными – конверсия метана не превышала 31%, а селективность по CO была не более 72%. Увеличение содержания кобальта привело к увеличению конверсии метана до 54% на катализаторе с 10% мас. кобальта и до 95% на катализаторе с 20% Co. Одновременно увеличилась и селективность по CO – до 81% на 10% катализаторе и до 96 – 100% на 20% Co катализаторе. Причины отличия каталитических свойств исследованных катализаторов можно объяснить, используя данные исследования их физико-химических свойств: катализаторы, содержавшие 1, 2 и 5 % мас. кобальта были малоэффективны в кислородной конверсии метана в синтез-газ, увеличение содержания кобальта до 10 и 20% существенно повышало конверсию метана и селективность образования монооксида углерода.

Целью нашей работы являлось изучение фазового состава и структуры катализаторов до и после проведения каталитических экспериментов и интерпретация полученных данных на основе результатов физико-химических исследований.



Общую удельную поверхность образцов определяли методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота (*Micromeritics TriStar surface area and porosity analyzer*). Методом рентгеновской дифрактометрии (РФА, дифрактометр *Rigaku MiniFlex 600*, Япония) изучалась кристаллическая структура образцов. Структуру поверхности изучали на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) высокого разрешения *Mira LMU* (*Tescan*, Чехия).

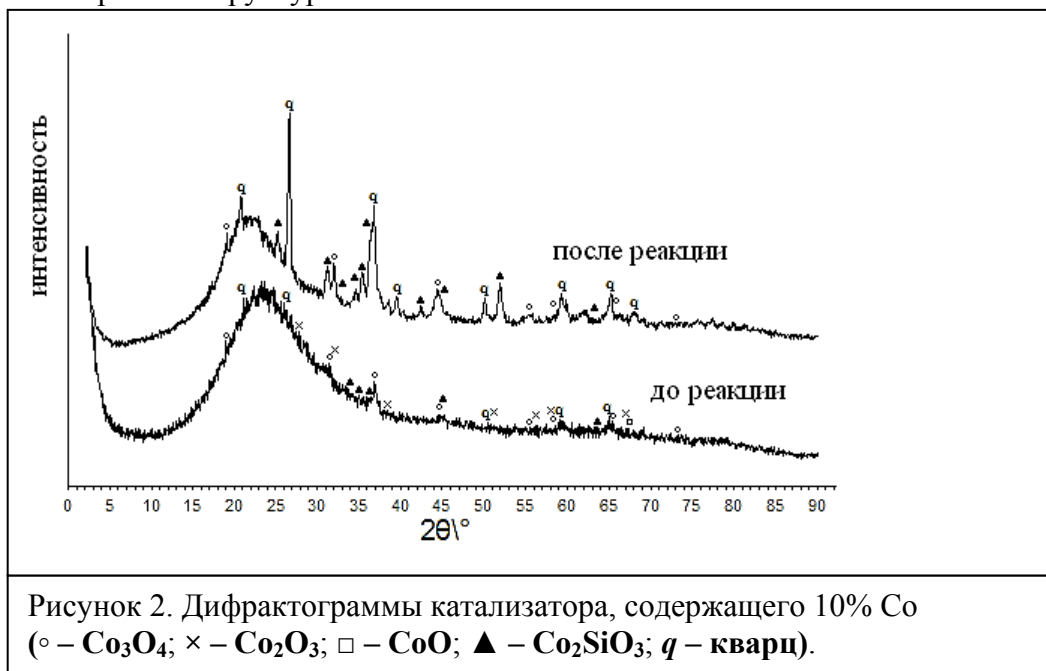
Данные таблицы 1 показывают, что все синтезированные материалы имели мезопористую структуру, но существенно отличались величинами удельной поверхности и распределением пор по диаметрам. Однако эти отличия не влияли на эффективность катализаторов, содержавших 1, 2 и 5% Со. Для наиболее активного и селективного катализатора, содержавшего 20% Со, отмечено существенное снижение удельной поверхности и увеличение доли макропор после каталитических экспериментов.

Таблица 1. Пористая структура катализаторов.

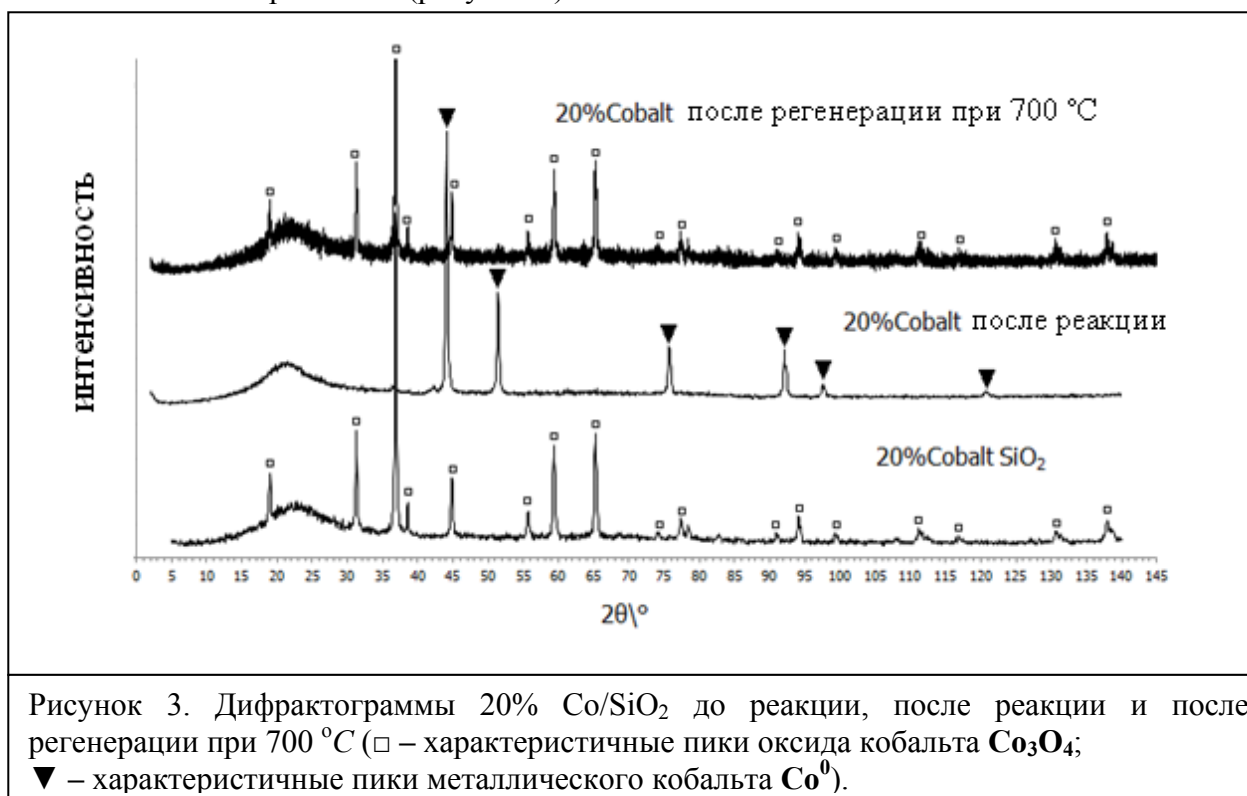
Катализатор	Характеристики пористой структуры		Доля различных пор в общем объеме, %		
	$S_{уд}$, $m^2 \cdot g^{-1}$	Преобладающий диаметр пор, нм	микро	мезо	макро
1% Co/SiO ₂	1103	4	10	88	2
2% Co/SiO ₂	511	27	1	45	54
5% Co/SiO ₂	499	31	1	37	62
10% Co/SiO ₂	648	11	6	84	10
20% Co/SiO ₂ до реакции	390	45	3	66	31
20% Co/SiO ₂ после реакции	30	100	1	10	89

Анализ дифрактограмм, полученных методом РФА, показал, что свежеприготовленные материалы, содержавшие 1 – 10 % Со, в целом характеризовались

аморфной структурой (рисунок 2), наличие узкого пика в малоугловой области указывало на наличие мезопористой структуры.

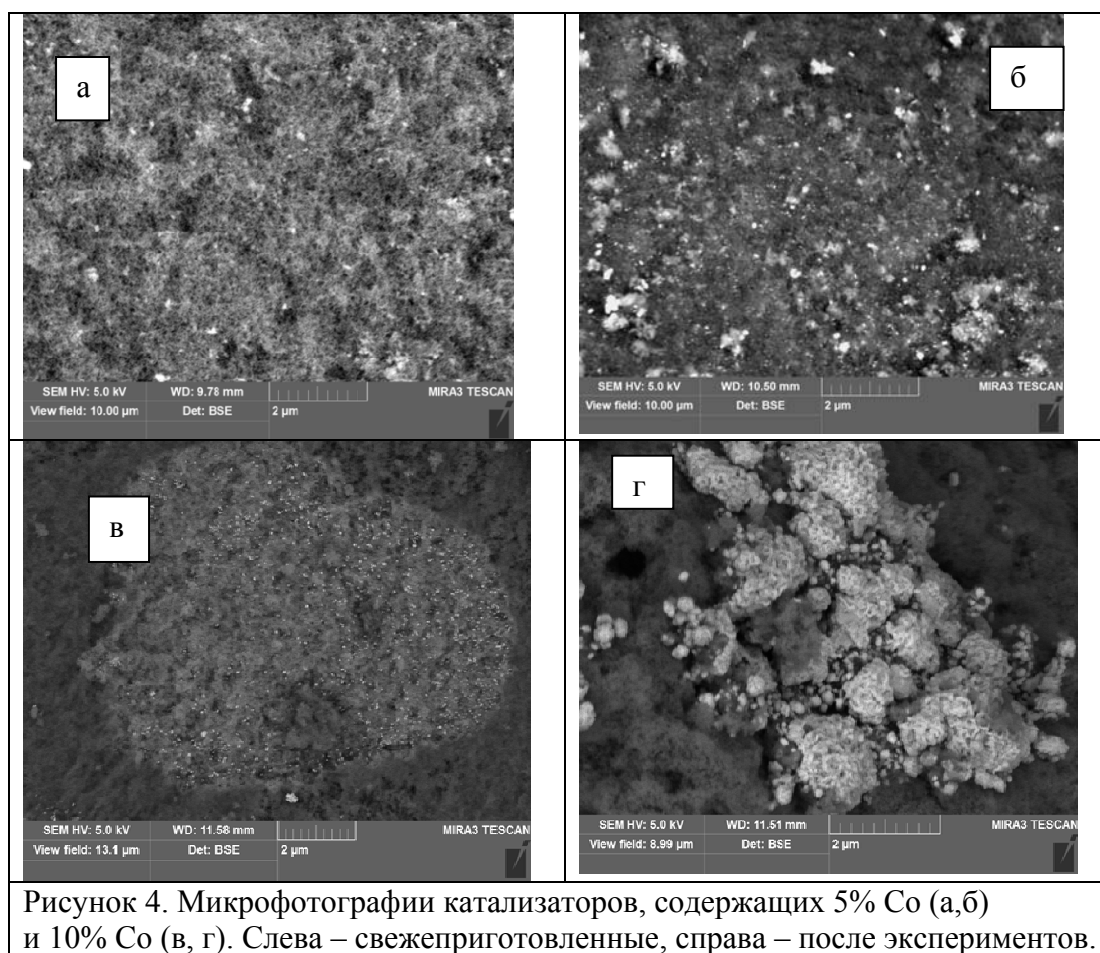


Малоактивные катализаторы с содержанием Co 1 – 5% мас. имели аморфную структуру как до, так и после проведения экспериментов. Более активный и селективный катализатор, содержащий 10% Co, наряду с аморфным кремнеземом содержал (после проведения эксперимента) заметные количества кристаллических фаз кварца, силиката кобальта и его оксидов (рисунок 2). Оксид кремния в составе наиболее активного и селективного катализатора 20% Co/SiO₂ имел аморфную структуру до и после каталитических экспериментов (рисунок 3).



Однако на дифрактограмме свежеприготовленного образца идентифицируются пики закристаллизованного кубического Co_3O_4 , который после проведения экспериментов полностью восстановился до металлического кобальта (рисунок 3). Окислительная регенерация катализатора вновь привела к образованию кристаллов оксида кобальта. Можно предположить, что именно кристаллический оксид кобальта является поставщиком активного кислорода в процессе окисления метана, а металлический кобальт, образующий достаточно крупные кристаллиты, выступает в качестве катализатора.

Изучение поверхности катализаторов на СЭМ показало, что менее активные и селективные катализаторы, содержащие 1 – 10 % Co, в свежеприготовленном виде характеризуются однородной мезопористой структурой кремнезема и наличием гетерогенных ассоциатов из незакристаллизованных частиц оксида кобальта (рисунок 4). В образцах после реакции размеры гетерогенных частиц увеличиваются. Структура поверхности кремнеземной матрицы практически не изменяется у образцов, содержащих 1 – 5 % Co, а у образца с 10% Co наблюдается формирование поверхностных макропор.



Наиболее активный и селективный катализатор 20% Co (рисунок 5) содержит на поверхности мезопористого SiO_2 значительное количество хорошо закристаллизованного кубического Co_3O_4 , равномерно распределенного на поверхности. После каталитического эксперимента аморфная структура поверхности кремнеземной матрицы содержит большое количество макропор. Оксид кобальта на поверхности данного катализатора, согласно данным РФА, после реакции восстанавливается до металлического кобальта, образующего крупные частицы округлой формы. После окислительной регенерации

(рисунок 6) частицы металлического кобальта преобразуется в агломераты кристаллов кубического Co_3O_4 .

Таким образом, активный и селективный катализатор 20% Co/SiO_2 отличается от образцов с меньшим содержанием Co склонностью к формированию кристаллических фаз оксида кобальта и металлического кобальта, а также склонностью кремнеземной матрицы к перестройке мезопористой структуры в макропористую после каталитических экспериментов.

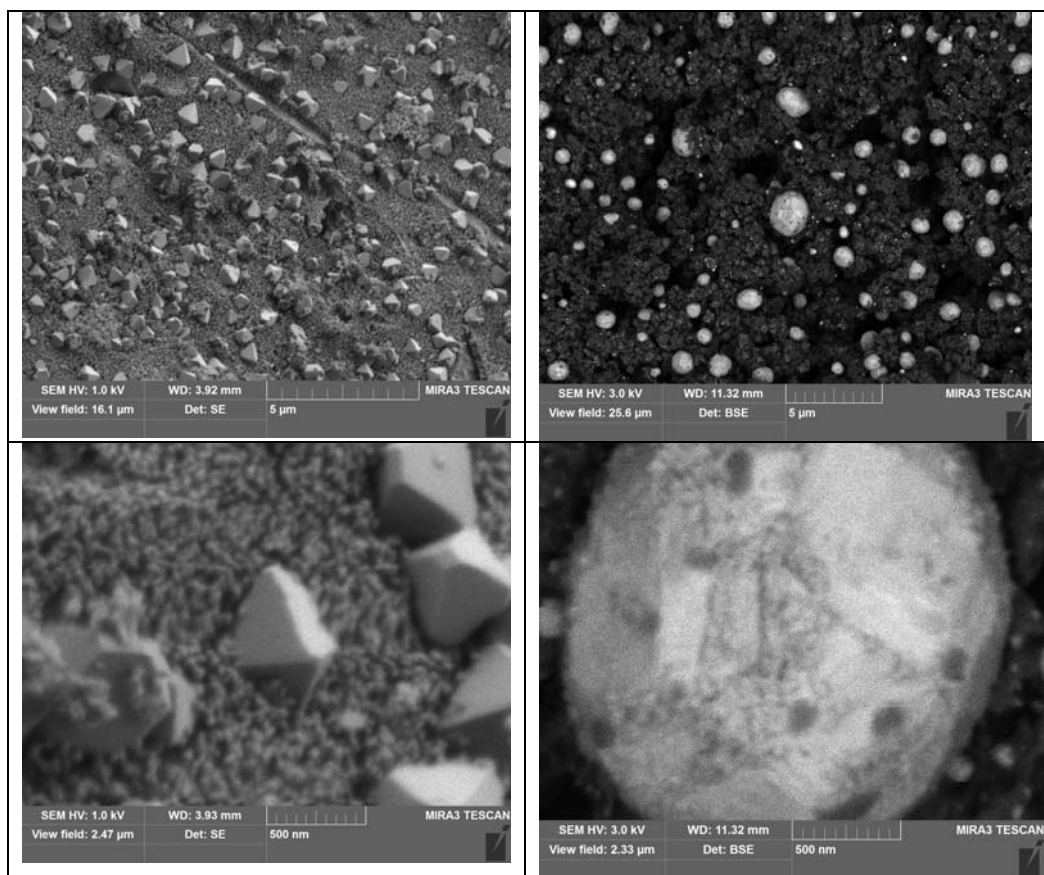


Рисунок 5. Микрофотографии катализатора, содержащего 20% Co . Слева – свежеприготовленные, справа – после экспериментов.

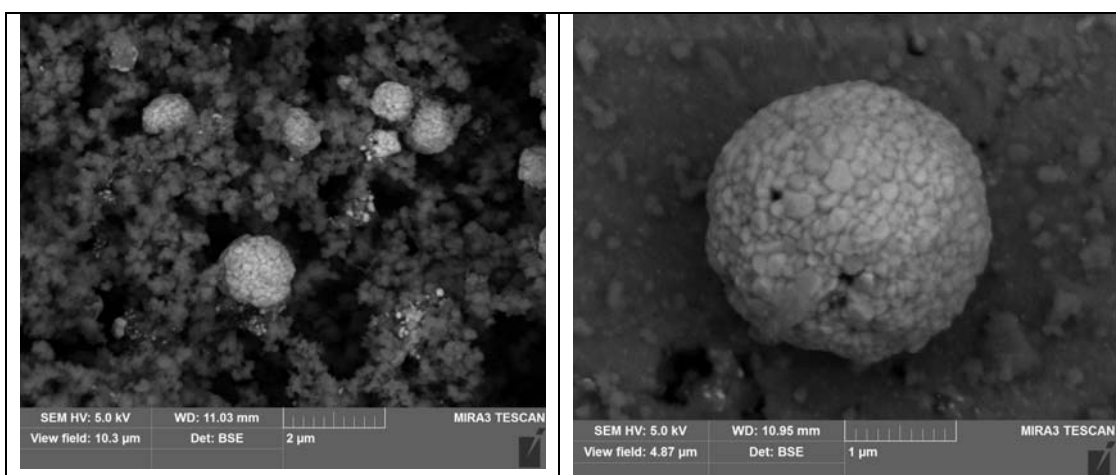


Рисунок 6. Микрофотографии катализатора, содержащего 20% Co , после окислительной регенерации.

На основании полученных результатов можно сделать следующие выводы.

1. Рост содержания кобальта в мезопористых аморфных кобальт-силикатных материалах от 1 до 20% ведет к увеличению конверсии метана и селективности по синтез-газу в реакции получения синтез-газа кислородной конверсией метана.
2. Методами СЭМ и РФА установлено, что наиболее эффективный 20%Co/SiO₂ катализатор отличается наличием закристаллизованной фазы оксида кобальта, которая в процессе реакции переходит в металлический кобальт, а после окислительной регенерации вновь образует оксид кобальта.
3. Методами СЭМ и термодесорбции азота показано, что катализаторы, содержащие от 1 до 10% кобальта, сохраняют мезопористую структуру после участия в катализе, тогда как катализатор 20% Co/SiO₂ характеризуется образованием развитой макропористой структуры.
4. Активные и селективные катализаторы кислородной конверсии метана на основе кобальта должны характеризоваться наличием закристаллизованного оксида кобальта в исходном катализаторе, способным в процессе катализа образовывать закристаллизованные частицы металлического кобальта.

Выражаем благодарность Бурмистрову А.А., НЦ "Износостойкость" МЭИ ТУ за помощь в съёмке и интерпретации данных СЭМ.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 13-03-00381.