

УДК 541.17:546.262.3

ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИЗАТОРА Co/SiO_2 С БИМОДАЛЬНЫМ РАСПРЕДЕЛЕНИЕМ ПОР МАГНИТНЫМИ МЕТОДАМИ

Г.В. Панкина, П.А. Чернавский, Г.П. Муравьева, В.В. Лунин

(кафедра физической химии; e-mail: pankina@pochtamt.ru; chern@kge.msu.ru)

Методом “золь-гель” синтезирован пористый носитель SiO_2 с бимодальным распределением пор по размерам. Приготовленный на его основе катализатор $10\%\text{Co}/\text{SiO}_2$ также имеет бимодальное распределение пор, а его свойства достаточно надежно могут быть охарактеризованы с помощью магнитных методов.

Топохимические реакции, протекающие в процессе приготовления нанесенных металлических катализаторов, контролируются рядом факторов, таких как свойства носителя, химическая природа прекурсора активного компонента, температура и время прокаливания. Среди характеристик носителя одной из важнейших является распределение пор по размерам (РПР), которое существенным образом влияет на процессы массопереноса и определяет как каталитическую активность, так и селективность. Размер частиц нанесенного металла непосредственно связан со средним размером пор и удельной поверхностью носителя. Для катализаторов синтеза Фишера–Тропша микропористые носители нежелательны, так как микропоры в процессе синтеза интенсивно блокируются тяжелыми углеводородами, а находящийся в них Co быстро исключается из процесса катализа. Так, самая высокая активность и селективность по углеводородам наблюдаются для $20\%\text{Co}/\text{SiO}_2$ с диаметром пор 10 нм. По углеводородам C_{5+} и по метану она проходит через максимум и минимум соответственно [1].

Для приготовления Ni/SiO_2 -катализаторов метанирования CO в [2] предложено использовать носители с бимодальной текстурой, где одновременно присутствуют и мелкие, и крупные транспортные поры. В работе [3] для приготовления носителя с бимодальной структурой на основе оксида алюминия использована обработка в среде спиртов, находящихся в сверхкритических условиях [4]. Такой тип структуры носителя обеспечивает высокий коэффициент диффузии реагентов и продуктов каталитической реакции, а также высокую дисперсность частиц Co . Ранее это было обосновано теоретически в литературе [4].

В настоящей работе для изменения пористой структуры широкопористого силикагеля С-80 применен метод “золь-гель”, позволяющий получать более мелкие поры на внутренних стенках носителя с крупными порами. Исследование катализатора

$10\%\text{Co}/\text{SiO}_2$ на основе бимодального носителя проведено магнитными методами: в режиме температурно-программированного восстановления и температурно-программированного окисления, проведена также оценка размера частиц кобальта по зависимости намагниченности от величины магнитного поля.

Экспериментальная часть

Бимодальный носитель был получен пропиткой силикагеля SiO_2 марки С-80 ($S_{\text{уд}} = 80 \text{ м}^2/\text{г}$, $d_{\text{пор}} = 50 \text{ нм}$) золем SiO_2 заданной концентрации [5]. Золь SiO_2 получали взаимодействием силиката натрия (20%-й раствор, pH 12,6) и разбавленной серной кислоты. Затем золь промывали этиловым спиртом и горячей дистиллированной водой до установления нейтрального значения pH. После пропитки полученный носитель сушили на воздухе при 80°C в течение 2 ч.

Катализаторы готовили методом трехкратной пропитки носителей раствором нитрата кобальта $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ заданной концентрации с последующей сушкой на воздухе при температуре 90°C . Таким образом, нами были получены системы $\text{Co}_3\text{O}_4/20\%\text{zolSiO}_2/\text{C}-80$ и $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}-80$ с содержанием 10 мас.% Co . Температурно-программируемое восстановление (ТПВ) проводили в токе 5% $\text{H}_2 + \text{Ar}$. Катализатор предварительно прокаливали в Ar при 300°C в течение 30 мин. Реактором служила ячейка вибрационного магнитометра, позволяющая непрерывно следить за намагниченностью исследуемого образца. В качестве детектора использовали катарометр. Непосредственно перед окислением катализатор восстанавливали в водороде. Перед каждым экспериментом магнитометр калибровали по образцу Co особой чистоты. Намагниченность полагали пропорциональной массе металлического Co . Восстановление проводили при 700°C до постоянной намагниченности, что соответствовало ~70%-й степени

восстановления кобальта. После восстановления катализаторы охлаждали до 7°C в токе Ar особой чистоты.

Окисление проводили в смеси 1% O₂ + He в температурно-программируемом режиме (ТПО). Скорость нагрева для всех экспериментов составляла 0,5 град/мин, масса образца катализатора – 30 мг. Перед обработкой в режиме ТПО исследуемый образец окисляли до постоянной намагниченности при 7°C.

Измерение удельной поверхности, среднего размера пор и удельного объема пор носителей проведено на абсорбтометре “Micrometrics ASAP 2010N”. Полевые зависимости намагниченности образцов при комнатной температуре получали на вибрационном магнитометре с максимальным полем 7,2 кЭ.

Рентгенометрический анализ образцов катализаторов после окисления при 300°C, проведенный на дифрактометре ДРОН-3М в отфильтрованном CoK_α-излучении, показал, что средний размер ОКР для частиц Co₃O₄ не превышает 15 нм. Таким образом, средний размер частиц металлического Co в исследуемых системах был меньше 15 нм.

Результаты и обсуждение

В таблице, где приведены сравнительные свойства носителей SiO₂, показано, что для носителя C-80 существует одномодальное распределение пор по размерам (РПР) с одним средним размером пор 61 нм. Пропитка силикагеля C-80 золей 20% SiO₂ приводит к увеличению его удельной поверхности в 1,5 раза и к увеличению удельного объема пор в 4 раза. Это свидетельствует о том, что золя, проникая в поры силикагеля, распределяется по их внутренним стенкам. Очевидно, имеет место два вида пор: более крупные (со средним размером d₁ = 58 нм) и более мелкие (со средним размером d₂ = 30 нм), что характерно для носителя с бимодальным РПР. На рис. 1 схематически изображено распределение золь SiO₂ по внутренним стенкам крупных пор силикагеля C-80.

На рис. 2 приведены спектры ТПВ и зависимости намагниченности от температуры для Co-нанесенных катализаторов. Первый пик соответствует процессу

Сравнительные свойства носителей вида SiO₂

Вид носителя	S, м ² /г	d, нм	V 10 ⁻⁴ , м ³ /г
SiO ₂ марки C-80	70	61	9
20%SiO _{2(zol)} / C-80	101	30 и 58	35

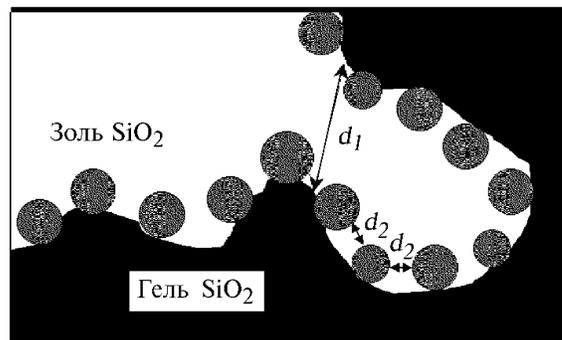


Рис. 1. Схематическое изображение распределения золь SiO₂ в крупнопористом силикагеле C-80

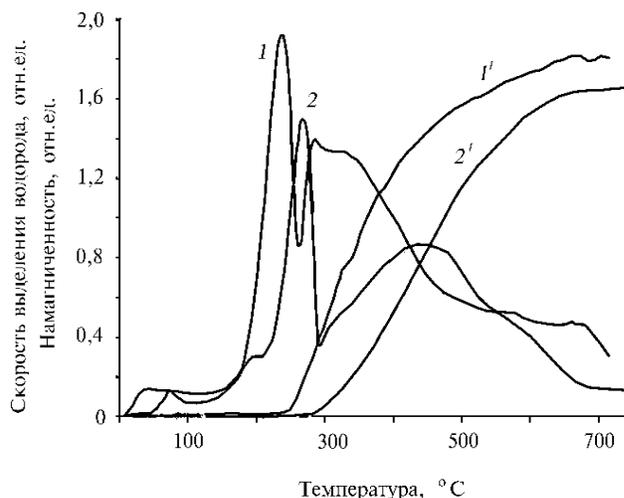


Рис. 2. Спектры ТПВ и зависимости намагниченности M от температуры T для катализаторов 10%Co/C-80 (1, 1') и 10%Co/20%SiO_{2(zol)}/C-80 (2, 2') соответственно

восстановления Co₃O₄ → CoO, а второй – процессу восстановления CoO → Co_{мет}. Как показано на рис. 2, скорость восстановления катализатора 10%Co/20%SiO_{2(zol)}/C-80 существенно меньше, чем катализатора 10%Co/C-80, а значит, и степень восстановления его ниже. Это связано с меньшим размером частиц Co или с более высокой его дисперсностью. В таком катализаторе между активным компонентом и носителем может возникать оксид-оксидное взаимодействие с образованием силиката кобальта, восстановление которого происходит при значительных температурах [6].

Из рентгенометрических данных следует, что размеры частиц Co не превышают 15 нм, следовательно, справедливо допустить, что система содержит только однодоменные частицы, поскольку критический диаметр однодоменности для частиц Co с одноосной анизотропией составляет приблизительно 20–25 нм [7]. Поэтому для определения размеров частиц

Со в процессе восстановления-окисления исследуемая система была рассмотрена как состоящая из двух типов частиц. К первому типу относятся частицы, размер которых удовлетворяет условиям суперпарамагнетизма, ко второму – частицы, размер которых удовлетворяет условию однодоменности, но при этом превышает размер, отвечающий верхней границе суперпарамагнетизма. Следует отметить, что для Со при 7°C предельный размер суперпарамагнитных частиц составляет 6,4 нм [8].

Известно [8], что доля суперпарамагнитных частиц при условии, что система содержит только однодоменные частицы, может быть определена из отношения:

$$\gamma = 1 - \frac{2 \cdot J_r}{J_s}, \quad (1)$$

где J_r – остаточная намагниченность, J_s – намагниченность насыщения. Средний размер частиц Со в исследуемых системах по данным рентгенометрии составляет ~15 нм. Следовательно, отношение (1) в нашем случае может быть использовано для определения доли суперпарамагнитных частиц Со.

Для катализатора 10%Со/20%SiO_{2(zol)}/С-80 была проведена оценка размеров частиц Со по зависимости намагниченности M от величины магнитного поля H , приведенной на рис. 3, где показано, что наблюдается гистерезис, характерный для систем, имеющих несуперпарамагнитные, т.е. относительно крупные, частицы. Так, количественная оценка показала, что для нашей системы ($J_r = 0,15$ и $J_s = 1,45$ отн. ед.) содержание несуперпарамагнитных (крупных) частиц со средним размером >6,4 нм составляет 20,7%, а содержание суперпарамагнитных (мелких) частиц со средним размером <6,4 нм – 79,3%.

В процессе окисления (восстановления) происходит уменьшение (увеличение) намагниченности от некоторого начального значения (J_0), соответствующего восстановленному кобальту ($J_0 = 0$ в случае восстановления), до значения намагниченности J_t в момент времени t .

Поскольку намагниченность J пропорциональна массе кобальта, то она пропорциональна объему, а значит и размеру частиц кобальта. Показано [9], что в случае окисления толщина оксидного слоя может быть определена следующим образом:

$$\delta = r \cdot \left[1 - \left(\frac{J(t)}{J_0} \right)^{1/3} \right]. \quad (2)$$

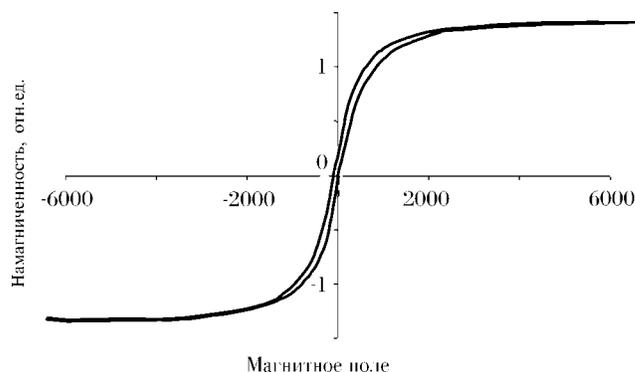


Рис. 3. Зависимость намагниченности M от величины поля H для катализатора 10%Со/20%SiO_{2(zol)}/С-80

Было показано, что масса исследуемого образца катализатора (10–50 мг) не влияет на температуру максимума скорости окисления при программируемом нагреве со скоростью 0,5 град/с, следовательно, процессами массо- и теплопереноса в слое катализатора при окислении можно пренебречь. В противном случае температура максимума скорости окисления должна была бы зависеть от толщины слоя катализатора, т.е. от массы образца.

Ранее было установлено экспериментально, что оксидный слой образуется в первые 30 с и в дальнейшем более не увеличивается [9]. Скорость окисления находили путем численного дифференцирования кинетических кривых зависимости доли окисленного кобальта от температуры.

Зависимости скорости окисления от температуры ($d\alpha/dT$, где α – степень превращения) для катализаторов 10%Со/20%SiO_{2(zol)}/С-80 и 10%Со/С-80 приведены на рис. 4. Скорость окисления определяли по ско-

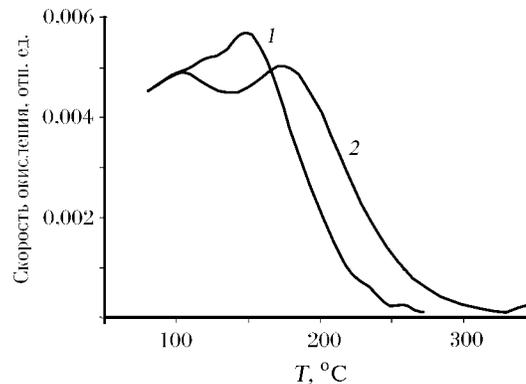


Рис. 4. Зависимости скорости окисления $d\alpha/dT$ от температуры T в процессе ТПО для катализаторов 10%Со/С-80 (1) и 10%Со/20%SiO_{2(zol)}/С-80 (2)

рости уменьшения намагниченности, поэтому спектры ТПО отражают скорость процесса $\text{Co}_{\text{мет}} \rightarrow \text{CoO}$, а не скорость поглощения кислорода. На рис. 4 показано, что в случае катализатора $10\% \text{Co}/20\% \text{SiO}_{2(\text{zol})}/\text{C}-80$ имеют место два пика максимума скорости, соответствующие разным температурам, что характерно для носителя с бимодальным распределением частиц по размерам. Окисляются сначала более мелкие частицы (при температуре 100°C), а затем более крупные частицы (при температуре 190°C). Разность температур максимумов пиков невелика и составляет 90°C , поэтому можно предположить, что размер мелких и крупных частиц различается несильно. Измерения остаточной намагниченности показали, что наблюдается уменьшение доли су-

перпарамагнитных частиц при переходе от 1-го пика ТПО ко 2-му [9]. Это означает, что 1-й пик соответствует окислению частиц Co достаточно малого размера, а 2-й – окислению более крупных частиц (по данным РФА средний размер частиц Co составляет от 8 до 10 нм).

Таким образом, магнитные методы позволяют получить надежную информацию о бимодальном распределении частиц по размерам кобальтовых катализаторов, что вызвано, по нашему мнению, особенностями пористой структуры носителя. Можно утверждать, что если носитель имеет бимодальное (РПП), то кобальтовый катализатор, приготовленный на его основе, также имеет бимодальное распределение частиц по размерам.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект №02-03-32556).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Saib A.M., Claeys M. van Steen E. // *Catalysis Today*. 2002. **71**. P. 395.
2. Inui N., Funabiki M., Suehiro M., Sezume T. // *J. Chem. Soc. Faraday I*. 1979. **75**. P. 496.
3. Inoue M., Kitamura K, Inui N. // *J. Chem. Tech. Biotechnol*. 1989. **46**. P. 233.
4. Levenspiel O. // *Chem. React. Eng., Second ed.* Wiley, N.Y., 1972. P. 496.
5. Noritatsu Tsubaki, Yi Zhang, Shouli Sun, Hisashi Mori // *Cat. Communications*. 2001. **2**. P. 311.
6. Чернавский П.А., Лунин В.В. // *Кинетика и катализ*. 1999. **40**. С. 417.
7. Петров Ю.И. *Физика малых частиц*. М., 1982. С. 358.
8. Weil L. // *J. Chim. Phys.* 1954. **51**. P. 715.
9. Петров Ю.И. *Физика малых частиц*. М., 1982. С. 358.
10. Чернавский П.А. // *ЖФХ*. 2003. **77**. С. 636.

Поступила в редакцию 29.09.03.

MAGNETIC CHARACTERIZATION OF BIMODAL $10\% \text{Co}/\text{SiO}_2$ CATALYST

G.V. Pankina, P.A. Chernavskii, G.P. Muravjeva, V.V. Lunin

(Division of Physical Chemistry)

Novel SiO_2 support with bimodal pore size distribution was prepared by sol-gel technique. Its impregnation with aqueous solution of cobalt nitrate and following reduction results $10\% \text{Co}/\text{SiO}_2$ catalyst also having bimodal metal particles size distribution. Using this catalyst effectiveness of magnetic methods for bimodal system characterization was proved.