

# ВЛИЯНИЕ СПОСОБА МОДИФИЦИРОВАНИЯ КОБАЛЬТОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В ПРОЦЕССЕ ГИДРИРОВАНИЯ АЦЕТИЛЕНА

С.К. Танирбергенова\*, Д.А. Тугелбаева, Е. Нурзай, З.М. Азизов, Н.К. Жылыбаева, З.А. Мансуров

Институт проблем горения, ул. Богенбай батыра, 172, Алматы, Казахстан

Дата поступления:  
4 Августа 2019

Принято на печать:  
28 Сентября 2019

Доступно онлайн:  
6 Октября 2019

УДК: 541.128.124

## АННОТАЦИЯ

В данной работе описаны результаты исследования физико-химических характеристик кобальтовых катализаторов и методы модифицирования оксидом цинка. Исследованы особенности формирования структурного и фазового состава кобальтовых катализаторов. Определены влияние оптимальных параметров на удельную поверхность синтезированных образцов. Изучена поверхность кобальтовых катализаторов методом СЭМ. Показано, что способ введения модифицирующих добавок влияет на каталитическую активность. Раздельная пропитка в состав кобальтового катализатора оксида цинка в количестве 1% повышает каталитическую активность и селективность по этилену.

## Введение

В настоящее время для селективного гидрирования применяют катализаторы на основе металлов VIII группы периодической системы химических элементов. Наиболее широкое применение получили катализаторы на основе палладия и никеля нанесенные на поверхность пористого носителя. Российские катализаторы совершенствуются три поколения. Палладиевые катализаторы третьего поколения с низким содержанием активного компонента. Они обладают высокой активностью и чувствительны к монооксиду углерода, что усложняет технологическую схему введением узла метанирования [1-4].

За рубежом и в РФ для гидрирования ацетилена в хвостовых этиленовых потоках широко используются катализаторы производства Sud-Chemie (G-58C, G-58D, G-58E). Катализаторы характеризуются с низким образованием «зеленого масла», что обусловлено рабочими температурами от 20 °С, на сегодняшний день являются лучшими в мире [5]. Срок службы катализаторов 1,5-2 года, но они дорогие.

Можно модифицировать кобальтовый катализатор с целью создания достаточного количества центров зародышеобразования активных частиц, подбор материалов (носителя и активного компонента), обеспечивающих рост структурных кристаллических решеток, использование новых носителей с оригинальной геометрией порового пространства и многое другое. Положительный эффект, возникающий при модифицировании ко-

бальта цинком, обусловлен способностью цинка катализировать процессы гидрирования [6-7].

В реакциях гидрирования ацетилена, характеристикой эффективности работы носителя в упорядоченных алюмосиликатах кислотность в большей степени обусловлена наличием связей Si-O-Al. Для носителя наблюдается повышение кислотности по сравнению с суммой кислотности его компонентов. Размер пор и распределение объемов пор по их радиусам, обеспечивает доступность и транспортирование реагирующих молекул. В этом отношении природа глин обладающий каталитическим свойством, а также содержащий активную массу носитель, играет существенную роль при разработке катализаторов.

Настоящая работа посвящена изучению влияния содержания оксида цинка и способа его введения на активность кобальтовых катализаторов в реакции селективного гидрирования ацетилена в этилен.

## Экспериментальная часть

Исследованы влияние способа введения оптимальной концентрации оксида цинка на активность кобальтовых катализаторов. Изучали на двух сериях образцов с содержанием 1% ZnO. Серию 1 катализатора получали совместной пропиткой носителя смесью водных растворов солей цинка и кобальта с последующей сушкой и зауглероживанием при температуре 600 °С. Серию 2 образцов кобальтового катализатора готовый носитель пропи-

\*Ответственный автор  
E-mail: sandu2201@mail.ru (С.К. Танирбергенова).

тывали отдельно Zn после пропитки выдерживали 3 ч, после пропитывали солями кобальта условия дальнейшей обработки одинаковые.

Исследованы особенности кобальтовых катализаторов формирования фазового состава и морфологии. Удельную площадь поверхности образцов и носителя измеряли с помощью низкотемпературной адсорбции азота, методом БЭТ по адсорбции азота мощности, измеряли объем пор и распределение пор по размерам.

Морфологию поверхности катализаторов изучали на сканирующем электронном микроскопе при разрешении в 1000 раз проводили сотрудники Национальной центральной лаборатории нефти, природного газа и химического угля КНР.

Каталитическую активность синтезированных катализаторов исследовали на установке гидрирования проточного типа при атмосферном давлении и без в диапазоне температур 120-240 °C (рис. 1). Катализатор предварительно обрабатывали в токе аргона при температуре 100-120 °C в течение 80 мин, далее восстановили в токе водорода 60 мин. Температура в зоне реакции измеряется термопарой. По достижении в реакторе заданной температуры дозировали поток ацетилена и водорода при разных соотношениях. На установке гидрирования ацетилен и водород предварительно смешиваются и нагревается до нужной температуры.

Установка гидрирования состоит из реактора, газовых ротаметров. Каталитическую активность синтезированных катализаторов исследовали на разработанной установке гидрирования. Продукты реакции анализировали с помощью газового хроматографа «Хром-3700» и газовая хроматография с масс-спектрометрическим детектированием (Agilent 7890A/5975C). В качестве газа-носителя

использовали гелий. Анализ проводили в следующем режиме: объем пробы (газ) 4 мкл в режиме без деления потока, колонка хроматографическая капиллярная DB-35MS (Agilent, США) 30м x 0,25 мм, толщина пленки 0,25 мкм, температура термостата колонки: 35 °C (выдержка 10 мин), температура испарителя: 80 °C, режим детектирования – мониторинг ионов в диапазоне m/z 10-550.

Продукты реакции идентифицировали путем сопоставления их времен удерживания со временами удерживания эталонных веществ в одинаковых условиях, по увеличению интенсивности соответствующего пика при добавлении эталонного вещества в смесь продуктов реакции. Во всех исследованиях относительная ошибка хроматографического анализа составляла не более 3%.

## Результаты и обсуждения

Изучены структурные особенности модифицированных цинком кобальтовых катализаторов на сканирующем электронном микроскопе. На рисунке 2 представлены микрофотографии СЭМ кобальтовых Co-Zn/SiAl-(5-1) катализаторов модифицированный цинком. По данным СЭМ, в образцах кобальтовых катализаторов модифицированный цинком, частицы кобальта равномерно нанесены по поверхности катализатора (2а). Образец 1 состоит из агломератов (2б), частицы порошка имеют размеры от 10 до 200 мкм. Среднее содержание равномерно распределенных частиц кобальта в образце составляет 4,5%, а также в следовых количествах обнаружен цинк. На рисунке (2 в, г) показаны снимки кобальтового катализатора модифицированный цинком отдельной пропиткой. Как видно,



Рис. 1. Установка гидрирования ацетилена.

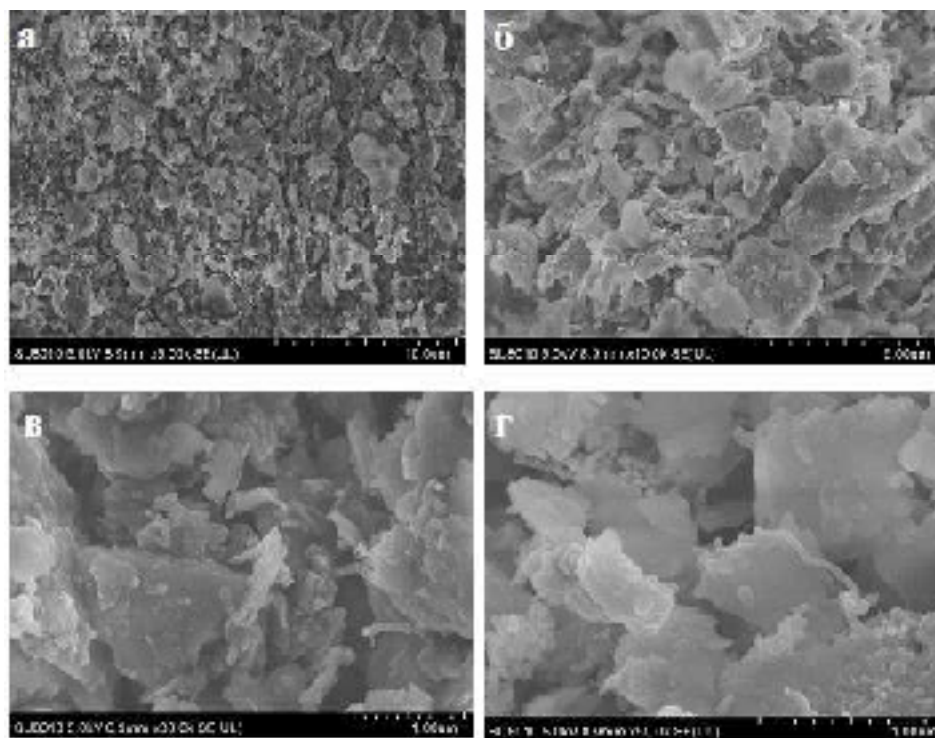


Рис. 2. Микрофотографии катализатора 5% Co + 1% Zn (30-350 нм): а – кобальтовый катализатор; б – кобальтоцинковый катализатор (совместная пропитка); в, г – кобальтоцинковый катализатор (раздельная пропитка).

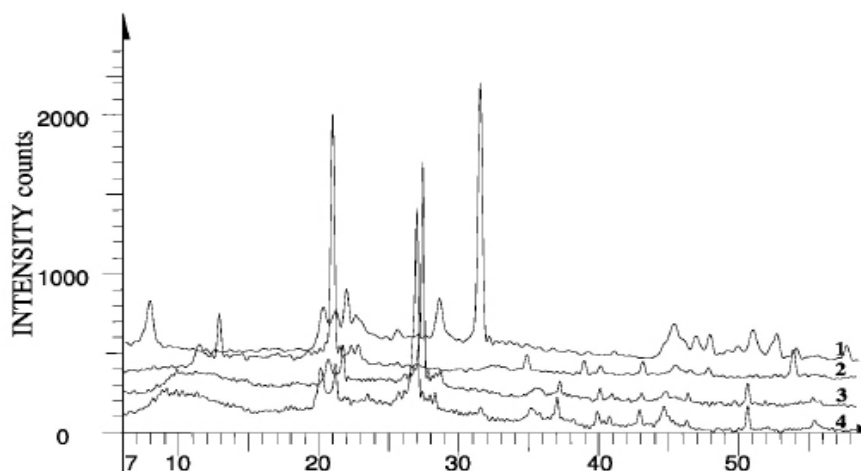


Рис. 3. Рентгенограмма кобальтовых катализаторов: 1 – глина без модификации; 2 – кобальтовый катализатор; 3 – кобальтоцинковый катализатор (совместная пропитка); 4 – кобальтоцинковый катализатор (раздельная пропитка).

из рисунка (2в) внутри имеются неупорядоченные каналы, внутри которых присутствуют частицы кобальта. По данным электронной микроскопии в образце Co-Zn/SiAl-(5) присутствуют частицы разных размеров и расположенные в промежутках между крупными агрегатами. На рисунке 2 (г) наблюдаются частицы кобальта разной формы диаметром в пределах 10-100 мкм. Отмечено, что со-

став и морфология частиц образцов серии 1 и 2 в целом аналогичны.

На рисунке 3 представлены рентгенограмма образцов кобальтовых катализаторов. Фазовый состав кобальтовых катализаторов характеризуется фазами глины (носителя) и фазами оксидов кобальта, цинка и восстановленного кобальта. Как видно, из рисунка 3 фазовый состав образцов ко-

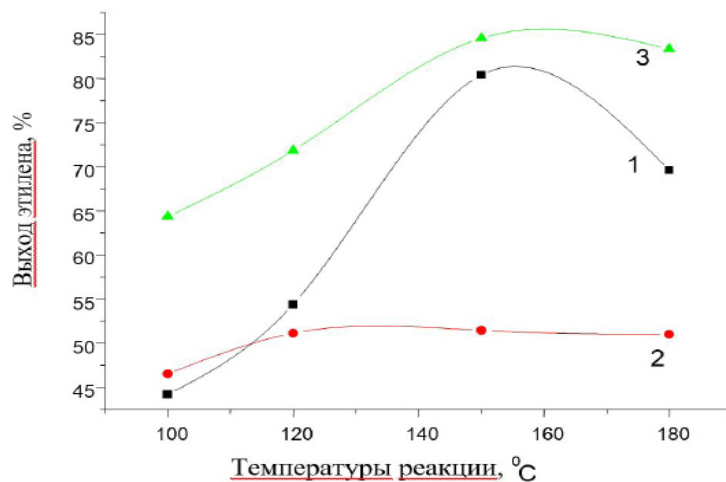


Рис. 4. Влияния модифицирующих добавок на выход этилена при разных температуры: 1 – 5% Co/SiAl; 2 – 5% CoO+1% ZnO/SiAl (совместная пропитка); 3 – 5% CoO + 1% ZnO/SiAl (раздельная пропитка).

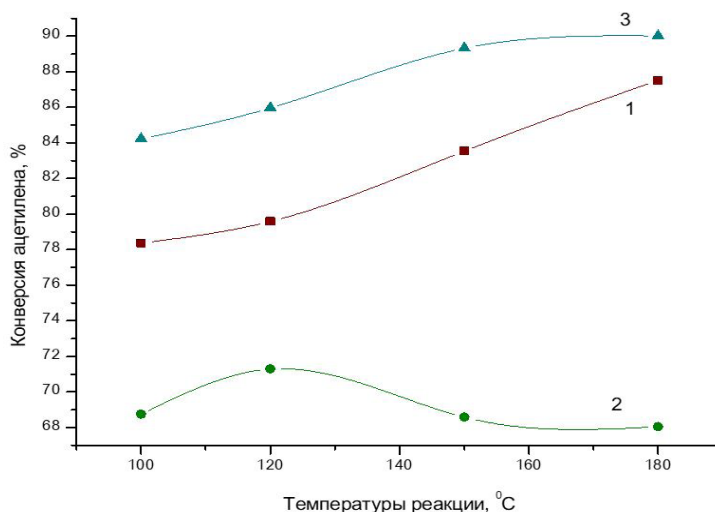


Рис. 5. Влияния модифицирующих добавок на конверсию ацетилена: 1 – 5% Co/SiAl; 2 – 5% CoO+1%ZnO/SiAl (совместная пропитка), 3 – 5% CoO+1% ZnO/SiAl (раздельная пропитка).

бальтовых катализаторов при модифицировании оксидом цинка происходит перераспределение интенсивностей пиков, отвечающих различным плоскостям. В рентгенограммах (3, 4) после модифицирования оксидом цинка появилась рентгеноаморфная фаза. На рентгенограмме (3) образца с совместной пропиткой присутствует не идентифицированная линия с межплоскостным расстоянием 4,476 Å, возможно она относится к соединению цинка и кобальта, которая присутствует в образцах 3-4.

Изучено влияние оксида цинка в качестве модифицирующих добавок на каталитическую активность 5% Co/SiAl кобальтового катализатора в процессе гидрирования ацетилена. Исследования активности модифицированных разработанных катализаторов было изучено в интервале темпера-

тур 100-180 °C, при соотношении 1:2. Оптимальные режимы определены на кобальтовых катализаторах для процессов гидрирования ацетилена. Полученные результаты представлены на рисунках 3-4. Как видно из рисунка 3, при раздельной пропитке выход этилена составляет 85,7%, тогда как при таком же содержании оксида цинка при совместной пропитке выход этилена – 71%. Кобальтовые катализаторы модифицированные при совместной пропитке менее активны.

Из рисунка 5 видно, что конверсия ацетилена на раздельной пропитке оксидом цинка составляет 91,5%, а при совместной пропитке – 58,5%. Конверсия ацетилена на кобальтовом катализаторе составляет 84%. Различие в активности кобальтовых катализаторов обусловлено разной степенью взаимодействия кобальта и оксида цинка, а также

состоянием хемосорбированного водорода. С этой целью состояние поверхности кобальтовых катализаторов было исследовано методом ТПД (термопрограммированная десорбция) водорода.

По методу ТПД водорода обнаружены относительно мало прочносвязанного водорода. При совместной пропитке при том же температурном интервале плохо разрешенные пики поглощения водорода в интервале температур 180-250 °С. Пропитка кобальтового катализатора нитратом цинка увеличивает долю реакций переноса водорода из-за способности катализировать процессы гидрирования.

В настоящей работе изучены структурные особенности кобальтовых катализаторов и их модификация нитратом цинка на основе глины и их каталитические свойства в процессе гидрирования ацетилена. При совместной пропитке глины нитратом кобальта и цинка с последующим зауглероживанием при температуре 550-600 °С образуются алюмосиликатные фазы. Раздельное введение цинка в кобальтовый катализатор значительно увеличивает каталитическую активность. Таким образом, модификация кобальтового катализатора 1% оксидом цинка повышает селективность по выходу этилена.

Методом электронной микроскопии обнаружены крупные кристаллиты кобальтовых частиц с средним размером 350 нм. По результатам РФА показано, структура кобальтовых катализаторов при модифицировании оксидом цинка не претерпевает сильных изменений, но содержит алюмосиликатные фазы, оксид кобальта и кобальт. В восстановленном виде цинк или оксид цинка не обнаружен. Оптимальная температура для кобальтоцинкового катализатора является 150 °С конверсии ацетилена – 89%, а выход этилена составляет 86%. Каталитическая селективность по этилену на модифицированных цинком кобальтовых катализаторах в реакции гидрирования ацетилена увеличивается на 15%, чем в кобальтовых катализаторах.

## Благодарность

Работа выполнена по проекту № AP05135250 «Разработка наноуглеродных катализаторов для процессов каталитического гидрирования ацетилена».

## Список литературы

[1]. Афонасенко Т.Н., Смирнова Н.С., Темеров В.Л., Льеонтева Н.Н., Гуляева Т.И., Цырульников П.Г. Катализаторы Pd/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> для жидкофазного селективного гидрирования

ацетилена в этилен // Кинетика и катализа, 2016. Т.57, №4. С. 493-500.

- [2]. Д.В. Глыздова, Н.С. Смирнова, Д.А. Шляпин, П.Г. Цырульников // Газофазное и жидкофазное гидрирование ацетилена в обедненных и обогащенных смесях на нанесенных модифицированных палладиевых катализаторах // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева), 2018, т.LXII, №1-2
- [3]. Э. Ярулин, М. Р. Креспо-Кесада, Е. В. Егорова, Л. Л. Киви-Минскер. Структурная чувствительность реакции селективного гидрирования ацетилена на катализаторах с контролируемой формой наночастиц палладия. Кинетика и катализ, 2012, том 53, № 2, с. 263–271.
- [4]. Чесноков В.В., Просвирин И.П., Зайцева Н.А., Зайковский В.И., Молчанов В.В. Влияние структуры углеродных нанонитей на состояние активного компонента и каталитические свойства Pd/C катализаторов в реакции селективного гидрирования бутадиена-1,3 // Кинетика и катализ. 2002. Т. 43. № 6. С. 902–911.
- [5]. Танирбергенова С.К., Жылыбаева Н.К., Наурзбаева Г.М., Тажу К., Айтуган А., Мансуров З.А. Изучение каталитической активности полученных модифицированных углеродистых катализаторов. IX Международный симпозиум «Физика и химия углеродных материалов/наноинженерия» Международная конференция «Наноэнергетические материалы и наноэнергетика». Алматы, Казахстан, 2016. С.272-277.
- [6]. Глотов А.П., Левшаков Н.С., Вутолкина А.В., Лысенко С.В., Гущин А.П., Винокуров В.А. Биметаллические серопонижающие добавки на основе алюмосиликата типа AL-MCM-41 к катализаторам крекинга: зависимость между жаропонижающей активностью и соотношением компонентов в носителе. Журнал прикладной химии. №2019. Т. 92., Вып.4. С. 523-529.
- [7]. Tanirbergenova S.K., Zhylybayeva N.K., Tairabekova S.Zh., Tugelbayeva D.A., Naurzbayeva G.M., Moldazhanova G.M., Mansurov B.A. Nanosized catalysts in the process of hydrogenating acetylene. Eurasian Chem.-Technol. J., 2018. V.20, N. 3, P.249-254.
- [8]. Чесноков В.В., Чичкань А.С., Исмагилов З.Р. Свойства Pd-Ag/C-катализаторов в реакции селективного гидрирования ацетилена. Кинетика и катализ, 2017 г. Том 58, №5, с.662-667.
- [9]. Choudhary T.V., Sivadinarayana C., Datye A.K., Kumar D., Goodman D.W. Acetylene hydrogenation on Au-based catalysts. Catalysis Letters, 2003. V. 86, Nos. 1–3, March
- [10]. S.K. Tanyrbergenova, A. Temirkhan, Z.A. Mansurov, N.K. Zhylybayeva, and G.M. Naurzbayeva. Rh-

Promoted carbon catalysts to obtain clean components of motor fuels. International Journal of Chemical Engineering and Applications. Vol. 7, No.1. P.11-16. February 2016.

- [11]. Стыценко В.Д., Мельников Д.П. Селективное гидрирование диеновых и ацетиленовых соединений на металлсодержащих катализаторах. Журнал физической химии, 2016, том 90, № 5. С. 691–702.

### **Influence of the method of modification of cobalt catalysts in the hydrogenation process of acetylene**

S.K. Tanirbergenova, D.A. Tugelbaeva, E. Nurzai, Z.M. Azizov, N.K. Zhylybaeva, Z.A. Mansurov

Institute of Combustion Problems, Bogenbai Batyr str., 172, Almaty, Kazakhstan

#### **ABSTRACT**

This work describes the results of physicochemical characteristics of cobalt catalysts and modification methods with zinc oxide. There are investigated some formation features of structural and phase composition of cobalt catalysts. The influence of optimal parameters on specific surface of synthesized samples is determined. The surface of cobalt catalysts was investigated by SEM method. It was shown that

injection method of modifying additives affects to catalytic activity. Separate impregnation of cobalt zinc oxide catalyst in amount of 1% in composition increases the catalytic activity and ethylene selectivity.

### **Кобальт катализаторларын модификациялау әдісінің ацетиленді гидрлеу процесіне әсері**

С.К. Танирбергенова, Д.А. Тугелбаева, Е. Нурзай, З.М. Азизов, Н.К. Жылыбаева, З.А. Мансуров

Жану проблемалары институты, Бөгенбай батыр көшесі 172, Алматы, Қазақстан

#### **АҢДАТПА**

Бұл жұмыста кобальт катализаторларының физика-химиялық сипаттамаларының нәтижелері және мырыш оксидімен модификациялау әдістері сипатталған. Кобальт катализаторларының құрылымдық және фазалық құрамын қалыптастыру ерекшеліктері зерттелді. Синтезделген үлгілердің оңтайлы параметрлерінің меншікті бетке әсері анықталды. СЭМ әдісімен кобальт катализаторының беті зерттелді. Модификациялаушы қоспаларды енгізу тәсілі каталитикалық белсенділікке әсер ететіндігі анықталды. Кобальт катализаторының құрамына мырыш оксидінің 1% мөлшерін енгізу каталитикалық белсенділікті және этиленнің шығымын арттырады.