

## СКЕЛЕТНЫЙ КОБАЛЬТ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ В СИНТЕЗЕ ФИШЕРА-ТРОПША

И.Г. Соломоник, К.О. Грязнов, Э.Б. Митберг, В.З. Мордкович

Игорь Григорьевич Соломоник, Кирилл Олегович Грязнов, Эдуард Борисович Митберг,  
Владимир Зальманович Мордкович\*

Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов, ул. Центральная 7А, Троицк,  
Москва, Российская Федерация, 108840

E-mail: bunburyodo@narod.ru, gryaznovkirill@tisnum.ru, mitbergeb@tisnum.ru, mordkovich@tisnum.ru\*

*Проведены исследования, направленные на разработку способа получения скелетного кобальта (кобальта Ренея) для использования в высокоэффективных гранулированных катализаторах синтеза Фишера-Тропша, обладающих большой производительностью по жидким углеводородам C<sub>5+</sub>. Предложенный способ позволяет получать скелетный кобальт относительно просто, воспроизводимым методом и в безопасной, непирофорной форме ультрадисперсного порошка. Скелетный кобальт, наряду с вводимыми в состав композита дополнительными добавками, в состоянии обеспечить реализацию необходимой для теплопереноса перколяционной сети и оптимизированной пористой структуры катализатора. Полученный кобальт Ренея охарактеризован рядом физико-химических методов с выработкой параметров технологического контроля для производства кобальта Ренея. Показано методом просвечивающей электронной микроскопии, что частицы кобальта Ренея, которые выглядят на микрофотографиях низкого разрешения как монолиты, состоят из слабо связанных между собой наночастиц. При получении пористого металла обнаружено ранее не обсуждавшееся в литературе по получению металлов Ренея частичное растворение кобальта с образованием двухвалентного Co<sup>2+</sup> за счет окисления водой и дальнейшего перехода в окрашенный Co<sup>3+</sup> при взаимодействии с растворенным кислородом воздуха. Введение скелетного кобальта в количестве до 3% масс. в состав катализатора синтеза Фишера-Тропша приводит к значительному росту производительности катализатора, до 410 г/л/ч по сравнению с величиной 320-340 г/л/ч для исходного катализатора. Также показано, что собственная кислотность восстановленного кобальта достаточно низка, и основной вклад в кислотность катализатора вносят примесные оксидно-алюминиевые структуры или другие элементы композитного носителя катализатора.*

**Ключевые слова:** кобальт Ренея, скелетный кобальт, катализатор, выщелачивание

## SKELETAL COBALT FOR HYDROCARBON SYNTHESIS BY FISCHER-TROPSCH METHOD

I.G. Solomonik, K.O. Gryaznov, E.B. Mitberg, V.Z. Mordkovich

Igor G. Solomonik, Kirill O. Gryaznov, Eduard B. Mitberg, Vladimir Z. Mordkovich\*

Technological Institute for Superhard and Novel Carbon Materials, Tsentralnaya st., 7a. Troitsk, Moscow,  
108840, Russia

E-mail: bunburyodo@narod.ru, gryaznovkirill@tisnum.ru, mitbergeb@tisnum.ru, mordkovich@tisnum.ru\*

*A method for producing skeletal cobalt (Raney cobalt) for the use in highly efficient granular Fischer-Tropsch synthesis catalysts with high performance for C<sub>5+</sub> liquid hydrocarbons is presented. The proposed method makes it possible to obtain skeletal cobalt in a relatively simple, reproducible method and in a safe, non-pyrophoric form of ultrafine powder. Skeletal cobalt, along with additional additives introduced into the composite, can provide the implementation of the percolation network necessary for heat transfer and the optimized porous structure of the catalyst. The obtained Raney cobalt is characterized by a number of physical and chemical methods*

*with the development of process control parameters for the production of Raney cobalt. It is shown by transmission electron microscopy that the Raney cobalt particles, which look like monoliths in low-resolution micrographs, consist of weakly interconnected nanoparticles. In the production of a porous metal, a partial dissolution of cobalt with the formation of divalent  $\text{Co}^{2+}$  due to oxidation by water and further transition to colored  $\text{Co}^{3+}$  in the interaction with dissolved air oxygen was found, which was not previously discussed in the literature on the production of Raney metals. The introduction of skeletal cobalt in an amount of up to 3% wt. in the composition of the Fischer-Tropsch synthesis catalyst leads to a significant increase in the performance of the catalyst, up to 410 g/l/h compared to the value of 320-340 g/l/h for the initial catalyst. It is also shown that the intrinsic acidity of reduced cobalt is sufficiently low and the main contribution to the acidity of the catalyst is made by impurity aluminum oxide structures or other elements of the composite catalyst carrier.*

**Key words:** Raney cobalt, skeletal cobalt, catalyst, leaching

**Для цитирования:**

Соломоник И.Г., Грязнов К.О., Митберг Э.Б., Мордкович В.З. Скелетный кобальт для получения углеводородов в синтезе Фишера-Тропша. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2020. Т. 63. Вып. 12. С. 71–76

**For citation:**

Solomonik I.G., Gryaznov K.O., Mitberg E.B., Mordkovich V.Z. Skeletal cobalt for hydrocarbon synthesis by Fischer-Tropsch method. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* [Russ. J. Chem. & Chem. Tech.]. 2020. V. 63. N 12. P. 71–76

## ВВЕДЕНИЕ

Скелетные металлические катализаторы гидрирования (металлы Ренея) известны с 20-х годов прошлого столетия, однако приготовление пористого кобальта Ренея до сих пор в основном остается на уровне лабораторных методик, хотя существуют и коммерчески доступные, различного качества препараты, изготавливаемые под заказ [1, 2]. Это высокоактивные пирофорные дисперсные структурированные пористые металлы с развитой поверхностью, достигающей по данным [3-7] до  $100 \text{ м}^2/\text{г}$ . Металлы Ренея получают из сплава каталитически активного металла высокотемпературным выщелачиванием из него легкорастворимого компонента (Al, Si, Zn и др.).

Известно, что кобальт широко применяется в промышленно важном синтезе Фишера-Тропша [8-13]. Во многих процессах в качестве катализатора применяют порошок кобальта Ренея [14-16], но в синтезе Фишера-Тропша перспективным представляется использование скелетного кобальта как компонента композитных высоко-теплопроводных систем наподобие катализатора ИНФРА S1 [17-20]. Для этого необходимо разработать надежный и воспроизводимый метод получения скелетного кобальта.

Целью настоящей работы было разработать метод получения скелетного кобальта, получить данные по его свойствам и влиянию на производительность каталитических систем синтеза Фишера-Тропша.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве исходного сырья для разрабатываемой методики был использован сплав с основной фазой по рентгенофазовому анализу  $\text{Co}_2\text{Al}_9$  размером 100 мкм производства компании Johnson Matthey, содержащий 99% масс. базовых металлов; примеси железа, никеля, галлия и кремния (менее сотых долей массовых процентов каждого). Также в сплаве присутствует фаза металлического алюминия, из-за чего фактическое содержание кобальта в образце составляет 31% масс. кобальта, что ниже паспортных расчетных 32,69% масс. для  $\text{Co}_2\text{Al}_9$ .

Выщелачивание сплава  $\text{Co}_2\text{Al}_9$  производилось на лабораторной установке, собранной из стандартной стеклянной посуды с перемешиванием обогреваемого (охлаждаемого) реакционного объема магнитной мешалкой и измерением объема выделяющегося газа счетчиком барабанного типа или газовой бюреткой.

Структурные параметры пористой системы образцов изучены по физической сорбции азота на приборе Autosorb-1С и гелиевом пикнометре Ultrapyc 1200e производства Quantachrome Instruments. Для устранения возможного влияния микро-неоднородности (по приготовлению) систем все изотермы сорбции-десорбции, а также пикнометрические данные получены в каждом случае на физически одном и том же образце после одинаковой пробоподготовки (термовакuumирование,  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

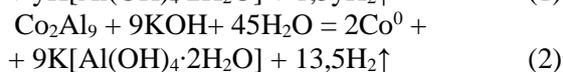
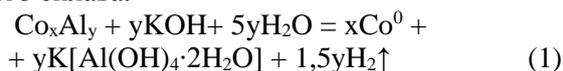
Аналогичным образом по термодесорбции  $\text{NH}_3$  на Autosorb-1C (с катарометром) исследована кислотность изученных систем. Образец после (или без) предобработки нагревался ( $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ ) в токе чистого  $\text{H}_2$  до  $400^\circ\text{C}$ , восстанавливался при этой температуре 1 ч и охлаждался до  $40^\circ\text{C}$ . Затем при этой же температуре на очищенную 0,5 ч от продуктов восстановления вакуумированием поверхность сорбиривался в течение 0,5 ч аммиак из газового потока (1%  $\text{NH}_3/\text{N}_2$ ). Затем проводилась при скорости нагрева  $20^\circ/\text{мин}$  термопрограммированная десорбция (ТПД) с использованием  $\text{He}$  в качестве газа-носителя.

Комплексный термический анализ (NETZSCH STA-449 F1) также использован для оценки поведения исходных систем и изменения их фазового, а также поверхностного состава. Применение в эксперименте не только инертного газа-носителя, но и окислителя (синтетический воздух) позволило моделировать модификацию систем при прокалке на воздухе.

Электронные микрофотографии морфологии и текстуры поверхности катализаторов получены на растровом электронном микроскопе TESCAN VEGA 3 SEM при ускоряющем напряжении 5-30 кВ, также на просвечивающем электронном микроскопе JEM-2010 (JEOL).

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Условия получения скелетного кобальта из исходного сплава искали и оптимизировали исходя из расчетов равновесий по уравнению Нернста двух основных реакций (1) и (2), общей и для конкретного сплава:



При этом полнота и скорость протекания реакции определяется следующими факторами: температура выщелачивания, скорость добавления раствора щелочи к находящемуся в воде сплаву, скорость перемешивания раствора, полнота удаления кислорода из системы, концентрация щелочного раствора, частичное растворение образующегося кобальта

Температура среды оказывает основное влияние на скорость реакции. Чем выше эта температура, тем быстрее протекает выщелачивание. При этом, из-за высокой экзотермичности реакции, чем выше температура, тем сложнее удержать процесс в выбранном температурном диапазоне. Установлено, что снижение температуры

выщелачивания способствует получению скелетного кобальта с большей удельной поверхностью. Однако, как показано в настоящей работе, часто цитируемые в литературе высокие значения для синтезированного пористого металла могут быть обусловлены плохо отмытыми именно из-за низкой температуры среды остаточными после синтеза фазами гидроксидов алюминия в порах препарата. Это можно наблюдать на рис. 1, где показана электронная микроскопия двух образцов скелетного кобальта: до и после тщательного отмыывания гидроксидов. Действительно, выщелачивание сопровождается образованием малорастворимых в воде гидроокисей алюминия, которые, отлагаясь в порах, затрудняют дальнейший доступ щелочи к сплаву и придают дополнительную поверхность, достигающую  $200 \text{ м}^2/\text{г}$  при том, что поверхность по БЭТ отмытого от гидроксидов скелетного кобальта не превышает  $20 \text{ м}^2/\text{г}$ . Для очистки препарата от гидроокисей алюминия и завершения выщелачивания проводят их удаление последующей многократной отмывкой щелочью при повышенной температуре. При этом используют избыток щелочи по сравнению с необходимым по стехиометрии реакции для более эффективного перевода гидроокиси в растворимые в воде алюминаты.

Частичное растворение образующегося кобальта имеет существенное значение. При проведении экспериментов было зафиксировано не обсуждавшееся в известной литературе изменение окраски раствора в ходе выщелачивания. Учитывая, что в данной химической системе хромофором может являться только ион кобальта и существует потенциальная возможность окисления нульвалентного кобальта водой в зависимости от рН среды, был проведен подробный анализ данного явления. Было показано, что, в зависимости от степени деаэрации раствора, температуры, скорости перемешивания образующийся  $\text{Co}(\text{OH})_2$  окисляется растворенным в воде кислородом до коричнево-бурого  $\text{Co}(\text{OH})_3$ , который обладает еще меньшей растворимостью и, с выпадением хлопьев гидроксида  $\text{Co}^{3+}$ , быстро окрашивает раствор.

Полученный металлический кобальт с развитой поверхностью не может быть сразу извлечен из жидкости на воздух в связи с его чрезвычайной пирофорностью. Для ликвидации этого эффекта создают тонкую оксидную пленку на поверхности препарата, предохраняющую металл от дальнейшего окисления т.е. производят пассива-

цию. В ту же колбу с уже промытым порошком при интенсивном перемешивании по каплям добавляют 0,5 н водный раствор  $\text{HNO}_3$ , контролируя температуру.

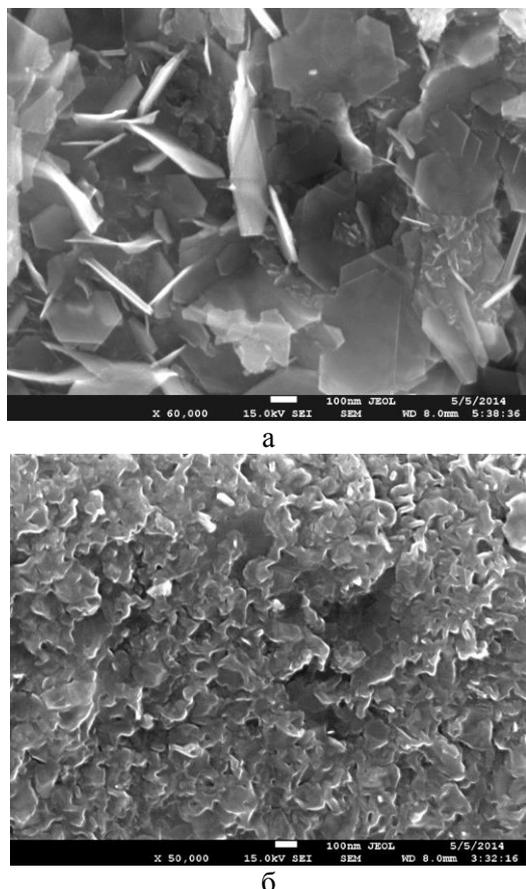


Рис. 1. Изображения растровой электронной микроскопии полученного скелетного кобальта: (а) до дополнительной отмывки (пластинчатые кристаллы гидроксидов алюминия хорошо видны); (б) – после дополнительной отмывки  
Fig. 1. SEM images of the produced skeletal cobalt: (a) before additional alkali washing (lamellar crystals of aluminum hydroxide are clearly visible); (b) – after additional washing

После прибавления каждой капли раствора перемешивание продолжают не менее 10-15 мин. Процесс пассивации контролируют по цвету раствора. Если раствор из светло-голубого начинает приобретать розовую либо желто-бурую окраску, пассивацию немедленно прекращают. Препарат декантируют до нейтральной реакции среды и оставляют под слоем воды.

После декантации и сушки в колбу с высушенным препаратом медленно напускают воздух и следят за возможным разогревом образца за счет выделяющегося при окислении (или просто сорбции газов) тепла, не допуская появления высокой температуры.

По данным изотерм физической сорбции и десорбции азота на свежеполученном, стабилизированном и не пирофорном образце (соответствующему рис. 1б) удельная площадь поверхности по БЭТ составляет  $16,3 \text{ м}^2/\text{г}$ , поверхность микропор по Дубинину-Радушкевичу  $4,5 \text{ м}^2/\text{г}$  при общем объеме микро- и мезопор радиусом менее  $1600 \text{ \AA}$   $0,1 \text{ мл}/\text{г}$ .

Термический анализ в токе разбавленного воздуха показал, что после незначительной потери массы со слабыми эндоэффектами наблюдается хорошо выраженный экзоэффект до  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  с дальнейшим неструктурированным выделением тепла вплоть до конца эксперимента. Очевидно, что такую картину дает наложение эндоэффектов дегидратации поверхности скелетного кобальта на экзоэффект поверхностного окисления металла при формировании защитной пленки. Эти данные были использованы для выбора режима окончательной пассивации.

Было обнаружено, что полученный скелетный кобальт обладает собственной кислотностью, определенной по термодесорбции аммиака. При этом собственно кобальт, как следует из динамики интенсивности кривых ТПД аммиака с поверхности содержащих скелетный кобальт композитов и пропиточных катализаторов, практически не вносит вклад в кислотность системы. Фиксируемые чрезвычайно слабые эффекты в основном обусловлены примесными фазами гидроксида (оксида) алюминия, все же остающимися в образце после выщелачивания и окисления скелетного металла. Динамика интенсивностей основного пика на кривых ТПД для ряда катализаторов показывает, что он связан с поверхностными кобальтсодержащими структурами. Это могут быть как изолированные ионы  $\text{Co}^{\delta+}$  с частичным положительным зарядом, иммобилизованные на поверхности, так и протошпинельные или хорошо окристаллизованные кобальтоксидные (в том числе, алюминатные) структуры.

Следует отметить, что скелетный кобальт не представляет собой некую монолитную пронизанную микропорами структуру, как можно было бы ожидать. На самом деле структура скелетного кобальта представляет собой агрегаты слабо связанных наночастиц, как видно из просвечивающей электронной микроскопии – см. рис. 2. Этим объясняется и ограниченная площадь поверхности скелетного кобальта, и тот факт, что добавление его в композиты не сильно влияет на их общую

теплопроводность. В частности, введение скелетного кобальта в состав композитного катализатора синтеза Фишера-Тропша ИНФРА S1 обусловило незначительный рост коэффициента теплопроводности (4,58 и 4,93 Вт/(м·К), соответственно).

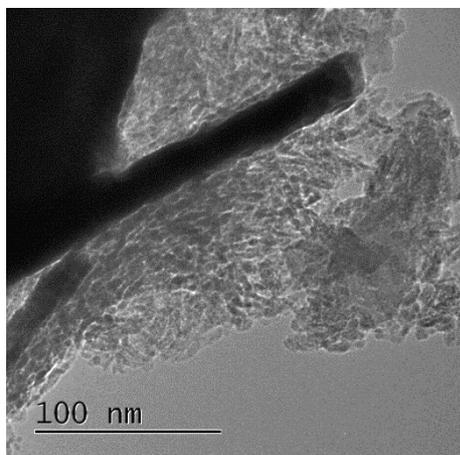


Рис. 2. Просвечивающая электронная микроскопия скелетного кобальта

Fig. 2. TEM image of a skeletal cobalt sample

При этом введение скелетного кобальта в количестве до 3 % масс. в состав катализатора ИНФРА S2 привело к значительному росту производительности катализатора, до 410 г/л/ч по сравнению с 320-340 г/л/ч для исходного катализатора.

#### ВЫВОДЫ

Разработан способ получения скелетного кобальта (кобальта Ренея) для использования в высокоэффективных гранулированных катализаторах синтеза Фишера – Тропша, обладающих большой производительностью по жидким углеводородам  $C_{5+}$ . Пористый металл, наряду с вводимым в состав композита чешуйчатым алюминием, обеспечивает реализацию необходимой для теплопереноса перколяционной сети и оптимизированной пористой структуры катализатора. Скелетный металл охарактеризован рядом физико-химических методов с выработкой параметров технологического контроля для производства кобальта Ренея. При получении пористого металла щелочным удалением алюминия из сплава обнаружено ранее не обсуждавшееся в литературе по получению металлов Ренея частичное растворение кобальта с образованием двухвалентного  $Co^{2+}$  за счет окисления водой и дальнейшего перехода в окрашенный  $Co^{3+}$  при взаимодействии с растворенным кислородом воздуха. Показано, что завышенные в ряде публикаций значения удельной

поверхности металлов Ренея обусловлены не до конца удаленным гидроксидом алюминия. При восстановительной активации катализатора Фишера – Тропша на основе непирофорного кобальта Ренея не достигается 100% удаления оксидов металла даже в жестких температурных условиях. Введение скелетного кобальта в количестве до 3 % масс. в состав катализатора ИНФРА S2 приводит к значительному росту производительности катализатора, до 410 г/л/ч по сравнению с 320-340 г/л/ч для исходного катализатора. Показано, что определенная по термодесорбции аммиака собственная кислотность восстановленного кобальта достаточна низка, и основной вклад в кислотность катализатора вносят примесные оксидно-алюминиевые структуры или другие элементы композитного носителя.

#### ЛИТЕРАТУРА REFERENCES

1. <https://grace.com/catalysts-and-fuels/en-us/chemical-catalysts/RANEY-Cobalt> Raney(R)-cobalt, W.R. Grace and Co. Raney(R)2700.
2. <http://www.chemnet.com/cas/supplier.cgi?terms=7440-48-4&l=ru&exact=dict&f=plist&mark=&submit.x=67&submit.y=28>.
3. **Smith A.J., Garciano II L.O., Tran T.** Effect of Chromate Addition on the Structure and Kinetics of Leaching for the Formation of Promoted Skeletal (Raney) Cobalt Catalysts. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2008. V. 47. N 8. P. 2518-2522. DOI: 10.1021/ie070809l.
4. **Smith A.J., Trimm D.L.** The preparation of skeletal catalysts. *Ann. Rev. Matls Res.* 2005. V. 35. N 1. P. 127-142. DOI: 10.1146/annurev.matsci.35.102303.140758.
5. **Garciano II L.O.** Development of Raney cobalt catalysts for the hydrogenation of squalene type compounds. *React. Kin. Mech. Catal.* 2013. V. 108. P. 127-138. DOI: 10.1007/s11144-012-0498-1.
6. **Abacıoğlu K., Salt Y.** Leaching process in the preparation of Raney cobalt catalyst. *React. Kin. Mech. Catal.* 2010. V. 101. P. 163-172. DOI: 10.1007/s11144-010-0218-7.
7. **Smith A.J., Garciano II L.O., Tran T.** Structure and Kinetics of Leaching for the Formation of Skeletal (Raney) Cobalt Catalysts. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2008. V. 47. N 5. P. 1409-1415. DOI: 10.1021/ie070801b.
8. **Mordkovich V.Z., Sineva L.V., Kulchakovskaya E.V., Asalieva E.Yu.** Four Generations of Technology for Production of Synthetic Liquid Fuel Based on Fischer – Tropsch Synthesis. Historical Overview. *Cat. Ind.* 2014. V. 15. P. 23-45. DOI: 10.18412/1816-0387-2015-5-23-45.
9. **Rane S.** Relation between hydrocarbon selectivity and cobalt particle size for alumina supported cobalt Fischer–Tropsch catalysts. *Appl. Cat. A.* 2012. V. 437-438. P. 10-17. DOI: 10.1016/j.apcata.2012.06.005.
10. **Fu T., Li Z.** Review of recent development in Co-based catalysts supported on carbon materials for Fischer–Tropsch synthesis. *Chem. Eng. Sci.* 2015. V. 135. P. 3-20. DOI: 10.1016/j.ces.2015.03.007.

11. **Ellis P.R., Enache D.I., James D.W., Jones D.S., Kelly G.J.** A robust and precious metal-free high performance cobalt Fischer–Tropsch catalyst. *Nature Catalysis*. 2019. V. 2. P. 623-631. DOI: 10.1038/s41929-019-0288-5.
12. **Saib A.M., Moodley D.J., Ciobica I.M., Hauman M.M., Sigwebela B.H., Westrate C.J., van de Loosdrecht J.** Fundamental understanding of deactivation and regeneration of cobalt Fischer–Tropsch synthesis catalysts. *Cat. Today*. 2010. V. 154. P. 271-282. DOI: 10.1016/j.cattod.2010.02.008.
13. **Asalieva E., Gryaznov K., Kulchakovskaya E., Ermolaev I., Sineva L., Mordkovich V.** Fischer–Tropsch synthesis on cobalt-based catalysts with different thermally conductive additives. *Appl. Cat. A*. 2015. V. 505. P. 260-266. DOI: 10.1016/j.apcata.2015.08.006.
14. **Banwell M.G., Jones M.T., Reekie T.A., Schwartz B.D., Tan S.H., White L.V.** RANEY® cobalt – an underutilised reagent for the selective cleavage of C–X and N–O bonds. *Org. Biomol. Chem*. 2014. V. 12. P. 7433-7444. DOI: 10.1039/C4OB00917G.
15. **Korolev Yu.A.** Glycerol dehydroxylation in hydrogen on a Raney cobalt catalyst. *Catalysis Ind.* 2010. V. 2. P. 287–289. DOI: 10.1134/S2070050410030141.
16. **Muller J.L., Rickers A., Leitner W.** Raney Cobalt: An Effective and Recyclable Catalyst for the Pauson–Khand Reaction. *Adv. Synth. Catal.* 2007. V. 349. P. 287-291. DOI: 10.1002/adsc.200600453.
17. **Sineva L.V., Mordkovich V.Z., Khatkova E.Yu.** Fischer–Tropsch synthesis in the presence of composite catalysts with different types of active cobalt. *Mend. Commun.* 2013. V. 23. P. 44-45. DOI: 10.1016/j.mencom.2013.01.016.
18. **Asalieva E.Yu., Kul'chakovskaya E.V., Sineva L.V., Mordkovich V.Z.** Effect of Zeolite on Fischer–Tropsch Synthesis in the Presence of a Catalyst Based on Skeletal Cobalt. *Petr. Chem.* 2020. V. 60. N 1. P. 69–74. DOI: 10.1134/S0965544120010028.
19. **Kulchakovskaya E.V., Asalieva E.Yu., Gryaznov K.O., Sineva L.V., Mordkovich V.Z.** Effect of the Mode of Introduction of Cobalt into a Composite Zeolite Catalyst on the Product Composition of Fischer–Tropsch Synthesis. *Petr. Chem.* 2015. V. 55. N 1. P. 45–50. DOI: 10.1134/S0965544115010089.
20. **Mordkovich V.Z., Ermolaev V.S., Mitberg E.B., Sineva L.V., Solomonik, I.G., Asalieva, E.Yu.** Composite Pelletized Catalyst for Higher One-Pass Conversion and Productivity in Fischer–Tropsch Process. *Res. Chem. Intermed.* 2015. V. 41. N 12. P. 9539-9550. DOI: 10.1007/s11164-015-1978-5.

Поступила в редакцию 07.10.2020  
Принята к опубликованию 29.10.2020

Received 07.10.2020  
Accepted 29.10.2020