

КИНЕТИКА ОБРАЗОВАНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО КОБАЛЬТА В ПРОЦЕССЕ СИНТЕЗА КОМПОЗИТА КОБАЛЬТ-ПОЛИВИНИЛОВЫЙ СПИРТ

© 2018 г. С. Н. Хаджиев¹, П. А. Чернавский¹, М. В. Куликова¹, *, М. И. Иванцов¹

¹Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия

*E-mail: m_kulikova@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 01.03.2018 г.

Изучена кинетика образования ультрадисперсного катализатора синтеза Фишера–Тропша на основе композита кобальт-поливиниловый спирт (Со-ПВС) с применением магнитометрии *in situ*. Изучен процесс восстановления СоО до Со. Установлено, что кинетические данные восстановления кобальта на стадии термолитического прекурсора композита Со-ПВС аппроксимируются наилучшим образом механизмом двумерной диффузии. Измерен размер частиц металлической фазы композита методом магнитной гранулометрии; показана применимость данного метода для оценки размерных характеристик. Установлено, что частицы кобальта частично капсулированы внутри пиролизованной матрицы; доля капсулированных частиц составляет около 54%.

Ключевые слова: композитные материалы, кинетика топочимических процессов, магнитометрия *in situ*, магнитная гранулометрия.

DOI: 10.1134/S0028242118040123

Стремительное развитие наногетерогенного катализа способствовало разработке нового класса ультрадисперсных каталитических контактов. Одним из процессов, в которых ультрадисперсные катализаторы показали высокую активность и производительность, является процесс Фишера–Тропша [1, 2]. В присутствии наноразмерных катализаторов синтез углеводородов (УВ) может осуществляться как в реакторах со стационарным слоем катализатора, так и в сларри-системе с катализатором, суспендированном в высококипящей углеводородной жидкости [3].

Недостатком традиционных металлсодержащих и металлоксидных катализаторов Фишера–Тропша является необходимость проведения предварительной активации. Цель этой процедуры – получение реакционноспособного состояния активного компонента катализатора, способного осуществлять адсорбцию реагентов (оксида углерода и водорода) на поверхности и формировать поверхностный активный комплекс, участвующий в полимеризационно-конденсационном процессе. Условия восстановления катализатора определяются его составом и генезисом (способом приготовления, длительностью предварительной термообработки и т.д.) [4].

Ранее [3, 5] авторами был предложен новый метод синтеза ультрадисперсных катализаторов синтеза Фишера–Тропша, заключающийся в

совместном термолитическом прекурсора катализатора и полимеров различной природы, осуществляемом методом обработки в установке импульсного фотонного отжига (ИК-пиролиз). Показано, что в процессе ИК-пиролиза прекурсора происходит формирование центров, активных в синтезе Фишера–Тропша, причем полученная система стабильна к действию внешних окислителей, таких, как кислород воздуха. Соответственно, изучение процесса формирования каталитически активной фазы является одной из актуальных задач при разработке катализаторов данного типа.

В данной работе изучена кинетика образования композита кобальт-поливиниловый спирт (Со-ПВС), в частности, процесса восстановления СоО до Со, с применением магнитометрии *in situ*.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных реагентов в работе использовали $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ч. д. а., Sigma Aldrich) и поливиниловый спирт (х. ч., Sigma Aldrich) с отношением количества гидроксильных групп к ацетатным группам 16/1.

Приготовление прекурсора катализатора осуществляли растворением поливинилового спирта (ПВС) в бидистиллированной воде при нагревании с последующим добавлением к полученному раствору навески $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ из расчета 20%

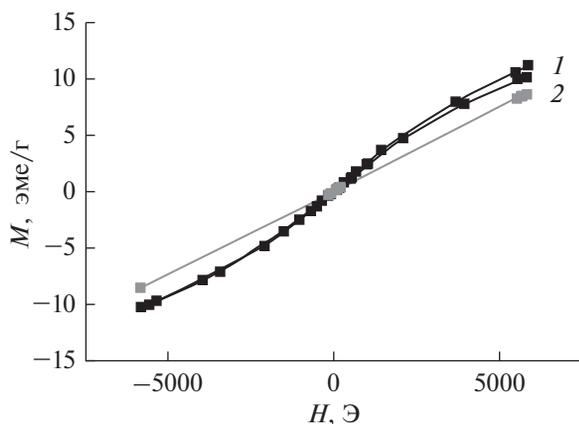


Рис. 1. Зависимость намагниченности образца M от величины внешнего магнитного поля H . (1 – 20°C; 2 – 100°C).

Со к весу полимерной матрицы. Полученную смесь перемещали в чашку Петри и сушили при комнатной температуре в течение недели. Затем сушку продолжали в сушильном шкафу при 80°C до постоянной массы. В результате получали металлполимерную пленку, которую в дальнейшем использовали в качестве прекурсора катализатора.

Термолиз прекурсора и его магнитометрические исследования *in situ* проводили в установке на основе вибрационного магнитометра при 425°C в токе аргона высокой чистоты [5]. Масса навески составляла 20 мг, величину магнитного поля изменяли источником постоянного тока GPR-30H10D в диапазоне от –0.6 до 0.6 Тл. Измерителем РШ1-10 осуществляли измерения значений величины магнитного поля. Колебания измерительной ячейки совершались с постоянной амплитудой 0.5 мм в вертикальной плоскости с частотой 35 Гц.

Окисление композитного материала проводили также в ячейке вибрационного магнетометра кислородом воздуха при комнатной температуре.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как известно, метод магнитометрии *in situ*, основанный на непрерывном измерении намагниченности, позволяет исследовать кинетику лю-

Таблица 1. Магнитные характеристики образца композитного материала

$T, ^\circ\text{C}$	M_S^* , эме/г	M_r^{**} , эме/г	γ
20	20.955	0.0325	0.996
100	15.105	0.0105	0.998

* M_S – намагниченность насыщения, ** M_r – остаточная намагниченность.

бых реакций, сопровождающихся изменением намагниченности [6]. Ранее показано [3, 5, 6], что в процессе синтеза композитного катализатора синтеза Фишера–Тропша происходит формирование наночастиц ферромагнитной фазы, соответственно, для изучения данного процесса может быть применена магнитометрия *in situ*.

Предварительные измерения показывают практически полное отсутствие остаточной намагниченности и высокое значения намагниченности насыщения (10 эме/г) для синтезируемого композитного материала. С одной стороны, эти данные свидетельствуют о протекании процесса восстановления Co^{2+} до Co^0 , так как намагниченность металлического кобальта значительно превышает намагниченность парамагнитного оксида кобальта, образующегося непосредственно из нитрата кобальта [7], а с другой стороны можно сделать вывод, что образующиеся частицы металлического кобальта ведут себя как суперпарамагнитные частицы.

Так как размер частиц кобальта является одной из основных характеристик полученного материала и может влиять на различные топохимические процессы, протекающие с частицами, то полученный материал охарактеризовывали методом магнитной гранулометрии, основанном на изменении магнитных характеристик при повышении температуры. Для решения данной задачи, получили зависимости намагниченности от величины магнитного поля при двух значениях температур (20° и 100°) (рис. 1).

Для определения распределения частиц по размерам, на основании представленных зависимостей, рассчитали параметр γ , характеризующий долю суперпарамагнитных частиц, и определяющийся по формуле $\gamma = 1 - \frac{2M_s}{M_r}$. Данные, требуемые для расчета искомых параметров, представлены в табл. 1

Из полученных значений (табл. 1) можно сделать вывод, что почти все частицы Co в образце суперпарамагнитные. Последующий анализ полученных данных позволяет получить распределение частиц по размерам [8] (рис. 2).

По данным распределения частиц, можно заключить, что средний размер наночастиц Co составляет 3,95 нм. Полученный результат подтверждается результатам просвечивающей электронной микроскопии [9], что свидетельствует о том, что метод магнитной гранулометрии применим для исследования данного класса объектов.

Кривая намагниченности, полученная в процессе нагрева прекурсора катализатора (рис. 3), показывает неизменность магнитных характеристик образца вплоть до достижения искомой температуры термолиза (425 °C). Данный факт свиде-

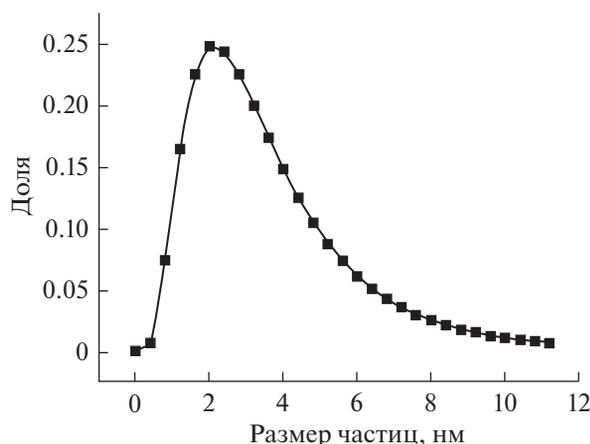


Рис. 2. Распределение частиц по размерам.

тельствует о малой скорости протекания реакции восстановления оксида кобальта и существенной зависимости скорости восстановления от температуры; соответственно, для изучения характера протекания формирования каталитически активных центров можно проводить процесс в изотермическом режиме и применять методы кинетического анализа для интерпретации полученных данных.

По полученным данным первоначально была построена кинетическая зависимость в координатах степень превращения (α) – время (t). Для перевода первичных данных намагниченности в степень превращения использовали формулу:

$$\alpha = \frac{\sigma(t) - \sigma(0)}{\sigma(\infty) - \sigma(0)}$$

График кинетической кривой представлен на рис. 4. Участком кривой намагниченности от времени (от 0 с до 1200 с (рис. 3)), ввиду отсутствия изменений степени превращения можно пренебречь.

Следующим этапом было построение графиков функций $g(\alpha)$ от t для кинетических моделей, после чего полученные кривые аппроксимировались линейной зависимостью по методу наименьших квадратов в линеаризованных координатах [10, 11]. В табл. 2 представлены основные типы кинетических зависимостей, которыми мы аппроксимировали наши данные, а также коэффициенты корреляции для каждой модели.

Математический анализ экспериментальной кривой показывает, что наилучшим образом данные можно аппроксимировать уравнениями замедляющегося типа, причем наибольшим коэффициентом детерминации характеризуется аппроксимация уравнением двумерной диффузии (рис. 5). Вследствие этого, можно допустить, что именно диффузия является скоростью-лимитирующей стадией данного процесса, причем определяющим фактором может быть как внешняя диффузия в порах формирующейся пиролизованной матрицы, так и внутренняя диффузия в металлсодержащей фазе.

Наличие диффузионных ограничений в синтезируемом композитном материале может являться причиной его устойчивости к окислению кислородом воздуха. При этом очевидно, что стабильностью к окислению будут обладать преимущественно частицы металлической фазы, капсулированные внутри пиролизованной матрицы. Для проверки данного предположения провели эксперименты по окислению композитного материала с непрерывной регистрацией его магнитных характеристик.

Известно, что окисление суперпарамагнитных частиц кобальта происходит по механизму, отличающемуся от окисления однодоменных крупных частиц. Это, главным образом, проявляется в том, что малые частицы окисляются уже при комнатной температуре [12].

Поскольку практически весь образец Со/ПВС состоит из суперпарамагнитных частиц, то весь содержащийся в образце Со должен окисляться

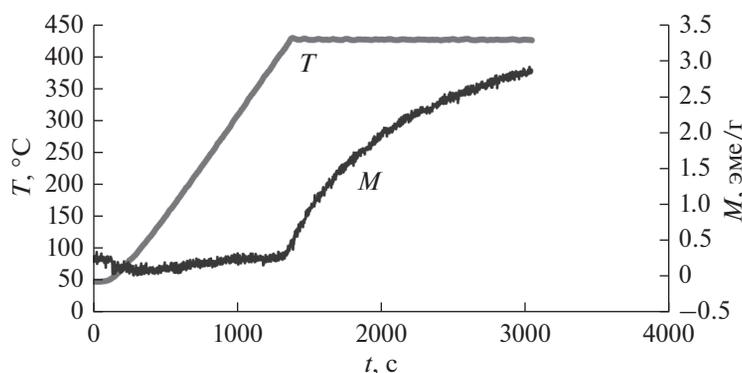


Рис. 3. Зависимость намагниченности и температуры от времени для образца прекурсора нанокompозита Со/ПВС.

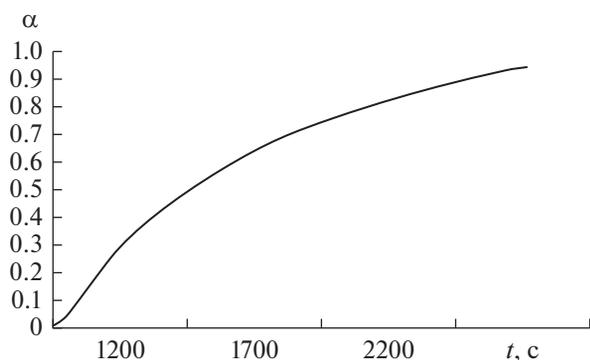


Рис. 4. Кинетическая кривая восстановления частиц Со.

уже при комнатной температуре, а намагниченность образца соответствовать значениям десятых долей emu/g . Однако, как известно из литературы, полимерная матрица для подобных систем, содержащих наночастицы, является прекрасным стабилизатором и может выполнять роль защиты от окислительной среды - воздуха. Поэтому, те частицы Со, которые полностью капсулированы в полимерную матрицу, не будут окисляться при комнатной температуре.

С целью определения доли капсулированных частиц, проводили окисление образца при комнатной температуре кислородом воздуха по методике [8, 12]. Полученная зависимость намагниченности образца от времени представлена на рис. 6.

На зависимости присутствует характерное для окисления малых частиц, падение намагничен-

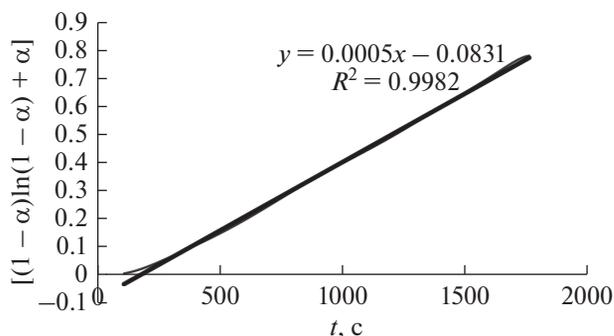


Рис. 5. Аппроксимация прямой в координатах кинетического уравнения двумерной диффузии.

ности в момент пуска окислителя. На кривой же зависимости температуры от времени наблюдается скачок температуры в момент подачи воздуха, что соответствует экзотермической реакции окисления наночастиц Со.

После окисления образца получили значение намагниченности $M = 4.6$ эме/г. Из этого следует, что часть частиц Со капсулированы в пиролизованной матрице. Основываясь на значениях намагниченности до и после окисления можно определить долю капсулированных наночастиц — она составляет $w = 54\%$.

Таким образом, установлено, что в процессе синтеза композитного материала происходит формирование наночастиц металлического кобальта размером порядка 4 нм, т.е. системы суперпарамагнитных частиц. Кинетические данные восстановления кобальта на стадии термолита прекурсора композитного материал аппроксимируются наи-

Таблица 2. Кинетические уравнения, применяемые для описания механизмов твердофазных реакций

Механизм	Кинетическое уравнение	R^2
Уравнения ускоряющегося типа:		
степенной закон	$\alpha^{1/n} = kt$	
$n = 2$		0.808
$n = 3$		0.7439
экспоненциальный закон	$\ln \alpha = kt$	0.9141
Уравнения сигмоидного типа:		
Аврами–Ерофеева	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/n} = kt$	
$n = 1$		0.8915
$n = 2$		0.924
$n = 3$		0.9669
Праута–Томпкинса	$\ln[\alpha/(1-\alpha)] = kt$	0.8813
Уравнения замедляющегося типа:		
одномерная диффузия	$\alpha^2 = kt$	0.9926
двумерная диффузия	$(1-\alpha)\ln(1-\alpha) + \alpha = kt$	0.9982
трехмерная диффузия	$[1 - (1-\alpha)^{1/2}]^2 = kt$	0.9434
Гинслинга–Браунштейна	$[1 - (2\alpha/3)] - (1-\alpha)^{2/3} = kt$	0.9811

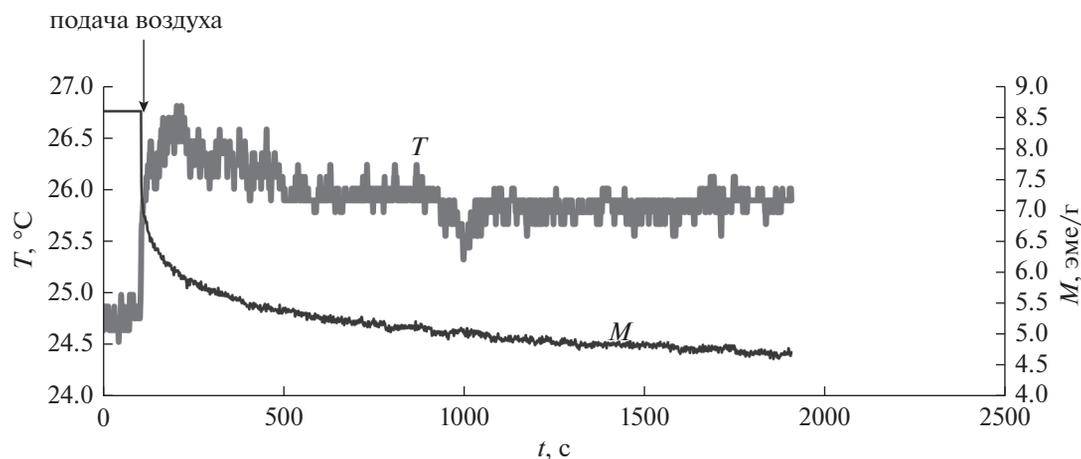


Рис. 6. Зависимость намагниченности образца от времени при окислении.

лучшим образом механизмом двумерной диффузии. При этом установлено, что образующиеся наночастицы можно условно разделить на два вида — капсулированные термолитзованной полимерной матрицей и некапсулированные, причем доля капсулированных наночастиц составляет примерно 54%. Также показано, что диффузионные ограничения могут быть обусловлены преимущественно влиянием пиролизованной матрицы.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИНХС РАН при финансовой поддержке ФАНО России.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хаджиев С.Н. // Наногетерогенный катализ. 2016. Т. 1. № 1. С. 3.
2. Куликова М.В., Чудакова М.В., Дементьева О.С., Иванцов М.И., Окнина Н.В. // Наногетерогенный катализ. 2016. Т. 1. № 1. С. 76.
3. Хаджиев С.Н., Куликова М.В., Иванцов М.И., Земцов Л.М., Карпачева Г.П., Муратов Д.Г., Бондаренко Г.Н., Окнина Н.В. // Наногетерогенный катализ. 2016. Т. 1. № 1. С. 63.
4. Чернавский П.А. // Кинетика и катализ. 2005. Т. 46. № 5. С. 674.
5. Чернавский П.А., Лунин Б.С., Захарян Р.А., Панкина Г.В., Перов Н.С. // Приборы и техника эксперимента. 2014. № 1. С. 119. [Instruments and Experimental Techniques. 2014. V. 57. № 1. P. 78].
6. Chernavskii P.A., Dalmon J.-A., Perov N.S., Khodakov A.Y. // Oil & Gas Science and Technology— Rev. 2009. V. 64. № 1. P. 25.
7. Kulikova M.V., Ivantsov M.I., Efimov M.N., Zemtsov L. M., Chernavskii P.A., Karpacheva G.P., Khadzhiiev S.N. // Eur. Chem. Bull. 2015. V. 4. № 4. P. 181.
8. Чернавский П.А., Панкина Г.В., Лунин В.В. // Успехи химии. 2011. Т. 80. № 6. С. 605.
9. Иванцов М.И. Дис. на соискание степени канд. хим. наук. ИНХС РАН. Москва. 2017. 128 с.
10. Браун М., Доллимор Д., Галвей А. Реакции твердых тел. М.: Мир, 1983. 360 с.
11. Jankovic B. // J. Phys. and Chem. Solids. 2007. V. 68. № 12. P. 2233.
12. Мугтасимов А.В., Песков Н.В., Чернавский П.А., Панкина Г.В., Лунин В.В. // Журн. физ. химии. 2010. Т. 85. С. 266.
13. Елисеев А.А., Лукашин А.В. Физические свойства веществ в нанокристаллическом состоянии. М.: МГУ, 2007. 61 с.