

УДК 544.47

РАЗЛОЖЕНИЕ АММИАКА НА КОБАЛЬТ-СИЛИКАГЕЛЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ СИНТЕЗА ФИШЕРА–ТРОПША

© 2023 г. Р. Е. Яковенко^а, Т. В. Краснякова^{а, б}, А. Н. Салиев^а, М. А. Шилов^а,
А. В. Волик^а, А. П. Савостьянов^а, С. А. Митченко^{а, б, *}

^аЮжно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) им. М.И. Платова,
ул. Просвещения, 132, Новочеркасск, 346128 Россия

^бИнститут физико-органической химии и углеродной химии им. Л.М. Литвиненко,
ул. Р. Люксембург, 70, Донецк, 283114 Россия

*e-mail: samit_rpt@mail.ru

Поступила в редакцию 01.10.2022 г.

После доработки 25.11.2022 г.

Принята к публикации 29.11.2022 г.

Показана возможность применения кобальт-силикагелевых катализаторов синтеза Фишера–Тропша для разложения аммиака в проточном режиме в трубчатом реакторе со стационарным слоем катализатора при давлении 0.1 МПа, объемной скорости газа 1000–6000 ч^{–1} в интервале температур 400–650°C. Активность и производительность по водороду уменьшаются в ряду $\text{Co}-\text{Ru}/\text{SiO}_2 \geq \text{Co}-\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 > \text{Ru}/\text{SiO}_2 > \text{Co}-\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2(35\%)/\text{ZSM}-5(30\%)/\text{Al}_2\text{O}_3(35\%)$. Относительно небольшие эффективные энергии активации, оцененные для всех катализаторов, позволяют проводить реакцию с приемлемой конверсией при умеренных температурах.

Ключевые слова: разложение аммиака, производство водорода, кобальт-силикагелевый катализатор синтеза Фишера–Тропша, промотор

DOI: 10.31857/S0453881123020090, **EDN:** GNTPBZ

ВВЕДЕНИЕ

В последнее столетие перед человечеством остро стоит необходимость выработки все большего количества энергии для удовлетворения растущих потребностей общества. Фундаментальной проблемой современной энергетической системы является негативное влияние на окружающую среду последствий получения энергии из ископаемого топлива [1, 2]. Одним из путей ее решения могут быть возобновляемые источники, такие как энергия солнца и ветра. Однако их применение осложнено периодическим и/или сезонным действием, а долговременное накопление произведенной энергии ограничено для масштабного использования малой энергетической емкостью и скоростью зарядки–разрядки существующих систем ее хранения [3, 4].

В рамках перехода к экологически чистой энергетике ориентация на водород представляет-

ся перспективным направлением, не связанным с выбросами CO_x и NO_x в окружающую среду [5]. Однако хранение и транспортировка водорода сопряжены с рядом сложностей. Например, невозможность обеспечения достаточно хорошей теплоизоляции систем хранения жидкого водорода в сочетании с его низкой температурой кипения приводят к неминуемым потерям H_2 в результате испарения. Помимо этого, выкипание H_2 сопровождается возрастанием взрывоопасности. Еще одной проблемой долговременного хранения водорода является охрупчивание [6–8] емкостей для транспортировки: благодаря высокой диффузионной подвижности водород легко проникает в различные материалы, меняя их прочностные свойства. Кроме того, H_2 имеет низкую объемную плотность как в сжатом газообразном, так и в жидком состояниях. Увеличение объемной плотности жидкого водорода возможно путем криокомпрессии: при 20 К повышение давления от 1 бар до 240 бар приводит к возрастанию плотности H_2 с 70 г/л до 87 г/л [9]. Такое хранение снижает потери водорода при испарении, но сам процесс требует больших энергетических затрат [2].

Сокращения и обозначения: СФТ – синтез Фишера–Тропша; ТПВ – температурно-программированное восстановление; СЭМ – сканирующая электронная микроскопия; ЭДА – энергодисперсионный микроанализ; РФА – рентгенофазовый анализ; ОКР – область когерентного рассеяния; ОСГ – объемная скорость газа.

Концептуально иной подход представляет хранение водорода в виде какого-нибудь легко транспортируемого водородсодержащего соединения, получение H_2 из которого осуществляется непосредственно на месте. Потенциальными претендентами на роль такого “хранилища” могут быть сжиженный нефтяной газ, спирты, бензиновая и дизельная углеводородные фракции, метанол, гидриды металлов и др. Основным недостатком переработки в водород углеводородсодержащих соединений является так называемый “углеродный след”. При использовании гидридов металлов в качестве накопителей водорода зачастую требуются высокие температуры для адсорбции/десорбции. Кроме того, сорбционная емкость таких материалов мала, а энтальпия десорбции высока [10].

Применение NH_3 для хранения и транспортировки H_2 в химически связанном состоянии обладает рядом преимуществ. В настоящее время мировое производство аммиака составляет ~180 Мт в год [11] и имеет тенденцию к росту. Он находится в жидком состоянии при более низком давлении и высокой температуре, чем H_2 , ожижение NH_3 не так энергозатратно, средства для транспортировки и хранения меньше и легче [12]. Экономичность аккумуляирования химически связанного в аммиаке водорода заключается еще и в возможности использования аммиачного трубопровода вместо водородного [13].

Для разложения аммиака в качестве катализаторов применяют различные моно- и биметаллические системы. Основное внимание исследователей сосредоточено на рутениевых катализаторах как наиболее активных [14]. Высокая стоимость и ограниченная доступность Ru в сочетании с быстрой дезактивацией сдерживают его широкое использование в промышленности [12, 15–17]. Следующими по интенсивности изучения являются альтернативные дорогостоящему рутению переходные металлы Fe, Co и Ni [14]. В этой триаде никель и железо дешевле кобальта, однако применение Co эффективнее при меньших температурах [15, 18–21]. Кроме того, в Fe-содержащих системах при низких температурах образуются неактивные нитриды железа [16, 22]. Все это делает привлекательным применение кобальтовых катализаторов для разложения аммиака.

Активные состояния кобальта в этой реакции однозначно не идентифицированы. Имеются сведения, что в окисленной форме катализатор не демонстрирует высокой активности [2, 17], активным является металлический кобальт [23, 24]. Максимальную производительность демонстрируют катализаторы с размерами наночастиц металла в диапазоне 10–20 нм [2, 23, 25, 26]. Указанные ха-

рактеристики близки к присущим кобальтовым каталитическим системам синтеза Фишера–Тропша (СФТ), где активная форма катализатора представляет собой металлический кобальт с оптимальными размерами наночастиц 8 ± 2 нм [27]. Все это дает основания полагать, что исследованные нами ранее [28–31] высокопроизводительные кобальт-силикагелевые катализаторы СФТ будут активны также и в реакции разложения аммиака. Проверка такого предположения и составила цель настоящей работы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление катализаторов

Катализатор $Co-Al_2O_3/SiO_2$ готовили методом пропитки носителя водным раствором нитрата кобальта и нитрата алюминия по методике, описанной в [30]. В качестве носителя использовали силикагель марки КСКГ (ГОСТ 3956-76) производства ООО “Салаватский катализаторный завод”. Пропитку носителя осуществляли при температуре 75–80°C в течение 0.5 ч, после чего сушили в интервале температур 80–150°C. Катализатор $Co-Ru/SiO_2$ получали аналогично, применяя вместо нитрата алюминия гидроксотрихлорид рутения. Количество добавляемого $Al(NO_3)_3$ или $Ru(OH)Cl_3$ рассчитывали так, чтобы содержание соответствующего металла в катализаторе составляло 1 мас. %.

Гибридный катализатор $Co-Al_2O_3/SiO_2(35\%)/ZSM-5(30\%)/Al_2O_3(35\%)$ готовили путем смешения $Co-Al_2O_3/SiO_2$, бемита и цеолита ZSM-5 с последующим формованием экструзией, затем сушили при 80°C [31].

Ru/SiO_2 получали пропиткой SiO_2 водным раствором гидроксотрихлорида рутения с последующей сушкой в интервале температур 80–140°C. После сушки все катализаторы прокаливали при 400°C в течение 4 ч.

Методика экспериментальных исследований

Определение активности катализаторов осуществляли на проточной установке (рис. 1) с интегральным реактором в непрерывном проточном режиме. Установка снабжена системой для подачи газа, регулирования расхода, температуры и давления.

При испытании катализаторов (фракция 1–2 мм) в реактор загружали 3 см³ образца, предварительно восстанавливали водородом в течение 1 ч при температуре 400°C и объемной скорости газа (ОСГ) 3000 ч⁻¹. Об активности катализаторов судили по конверсии NH_3 и производительности по водороду.

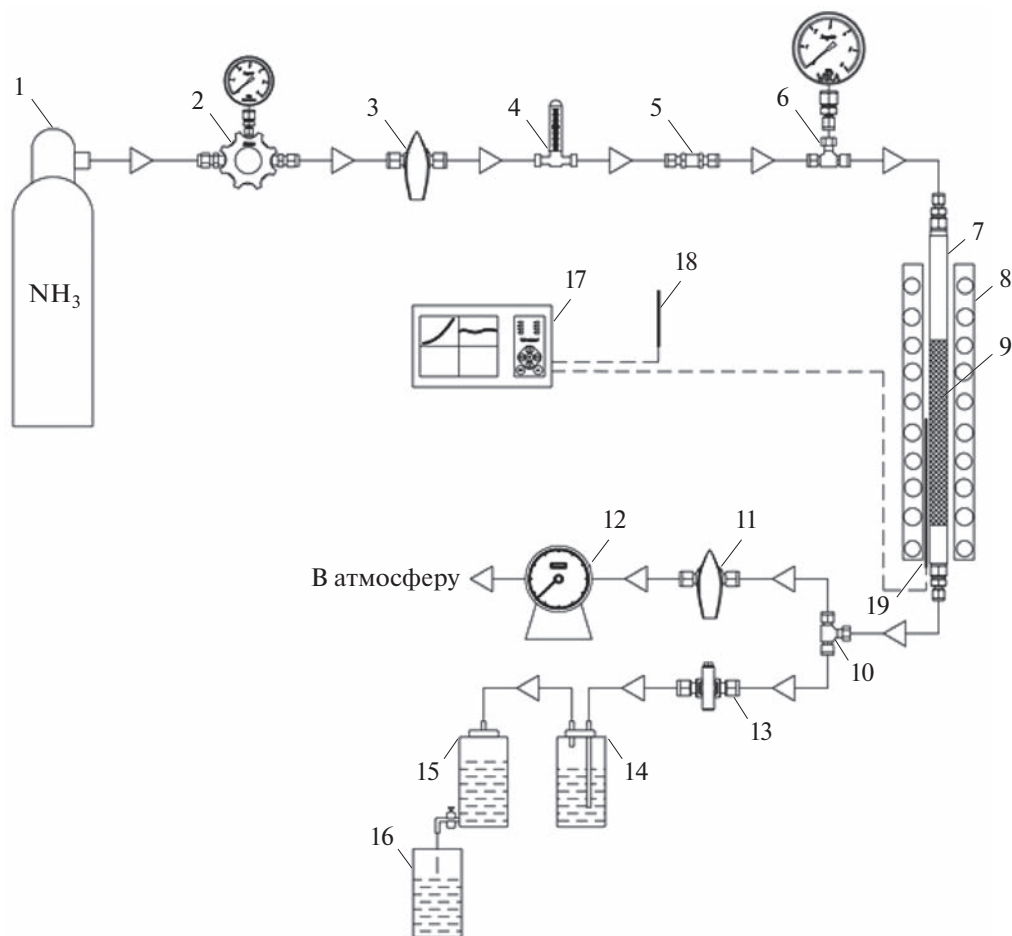


Рис. 1. Технологическая схема установки: 1 — газовый баллон с аммиаком; 2 — регулятор давления в системе; 3, 11, 13 — газовый кран; 4 — ротаметр; 5 — обратный клапан; 6 — манометр давления в системе; 7 — трубчатый реактор; 8 — электрическая печь; 9 — катализатор; 10 — тройник; 12 — газодинамический прибор; 14 — склянка Дрекселя; 15 — аспиратор; 16 — мерная емкость; 17 — регулятор температуры “Термодат”; 18, 19 — термопары.

Конверсию NH_3 определяли с учетом изменения объема газов в ходе реакции $2\text{NH}_3 = 3\text{H}_2 + \text{N}_2$ по формуле (1):

$$X_{\text{NH}_3} = \frac{100 - C_{\text{NH}_3}}{100 + C_{\text{NH}_3}} \times 100\%, \quad (1)$$

где C_{NH_3} — концентрация аммиака на выходе из реактора, об. %.

Производительность по водороду определяли согласно выражению (2):

$$G_{\text{H}_2} = \frac{1.5V_{\text{вх}}X_{\text{NH}_3}}{100V_{\text{кат}}}, \quad (2)$$

где $V_{\text{вх}}$ — объем подаваемого аммиака на входе в реактор, $\text{нм}^3/\text{ч}$; X_{NH_3} — конверсия аммиака, %; $V_{\text{кат}}$ — объем загружаемого катализатора, м^3 .

Методы анализа и определение конечной концентрации NH_3

Газовую смесь анализировали на содержание NH_3 пропусканием газового потока при помощи аспиратора и крана (рис. 1) через поглотительную склянку Дрекселя, которая содержала 50 см^3 воды, 10 см^3 0.1 н H_2SO_4 и несколько капель метилового оранжевого. Поглотительная склянка соединялась с аспиратором, создающим разрежение для прохождения газа через нее. Газ пропускали через поглотитель до тех пор, пока красная окраска раствора не переходила в желтую. Количество азота и водорода определяли по объему воды, вытекшей из аспиратора.

Содержание аммиака в газе на выходе из реактора C_{NH_3} (об. %) рассчитывали по формуле [32]:

$$C_{\text{NH}_3} = \frac{a100}{\frac{V273(P-p)}{TP} + a}, \quad (3)$$

где a — объем NH_3 (10 см^3 0.1 н. H_2SO_4 соответствует $22.4 \text{ см}^3 \text{ NH}_3$ при 0°C и $1.01 \times 10^5 \text{ Па}$), см^3 ; V — объем вытекшей воды из аспиратора, см^3 ; P — давление по барометру, Па ; T — температура в лаборатории, K ; p — парциальное давление водяных паров при температуре T , Па .

Исследование физико-химических свойств катализаторов

Температурно-программированное восстановление (ТПВ) катализаторов выполняли на анализаторе ChemiSorb 2750 (“Micromeritics”, США). После 1 ч дегазации образцы восстанавливали водородно-азотной смесью (10% H_2 по объему, 20 мл мин^{-1}) в интервале температур 20 – 800°C со скоростью 20°C/мин . Степень восстановления кобальта в катализаторах Co-Ru/SiO_2 и $\text{Co-Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ находили путем импульсного окисления восстановленных катализаторов 30% смесью кислорода в гелии при 550°C .

Удельную поверхность определяли методом БЭТ по тепловой десорбции аргона с использованием анализатора ChemiSorb 2750. Предварительно образцы выдерживали в токе гелия в течение 1 ч при температуре 200°C .

Микроструктуру и элементный состав поверхности катализаторов изучали методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и энергодисперсионного микроанализа (ЭДА) с помощью растрового электронного микроскопа Quanta 200 (“FEI”, США), оснащенного системой энергодисперсионного анализа EDAX Genesis при ускоряющем напряжении 30 кВ .

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре ARL X'TRA (“Thermo Fisher Scientific”, Швейцария) в CuK_α -излучении методом сканирования по точкам (шаг — 0.03° , время накопления в точке — 1 с) в интервале 2θ от 5° до 90° . Определение фазового состава осуществляли с помощью базы данных PDF-2 в программном комплексе Crystallographica. Размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) Co_3O_4 оценивали для рефлекса при $2\theta \approx 37.1^\circ$ по уравнению Шеррера [33]:

$$d(\text{Co}_3\text{O}_4) = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (4)$$

где $d(\text{Co}_3\text{O}_4)$ — средний размер кристаллитов, нм ; K — постоянная Шеррера ($K = 0.89$); λ — длина волны рентгеновского излучения ($\lambda = 0.154056 \text{ нм}$); θ — брэгговский угол, рад ; β — ширина рефлекса на полувысоте, рад .

Соответствующие им размеры кристаллитов металлического кобальта определяли согласно [34] как:

$$d(\text{Co}^0) = d(\text{Co}_3\text{O}_4) \times 0.75. \quad (5)$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Характеристика катализаторов

По данным микрорентгеноспектрального анализа распределение элементов, входящих в состав кобальтовых катализаторов, по поверхности образцов равномерное (рис. 2). Для не содержащих рутений образцов поверхность представлена микрочастицами сферической формы диаметром до 5 мкм (рис. 2а и 2б). В образце гибридного катализатора $\text{Co-Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2(35\%)/\text{ZSM-5}(30\%)/\text{Al}_2\text{O}_3(35\%)$ (рис. 2б) такие частицы разрознены, а для $\text{Co-Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ (рис. 2а) микросферы агломерированы в более крупные образования с линейными размерами до 50 мкм . Поверхность кобальт-рутениевого катализатора представлена (рис. 2в) блоками частиц, не имеющими правильной геометрической формы, размером $\sim 10 \text{ мкм}$. Содержание рутения в катализаторах близко к расчетному: 1.5 ± 0.4 и $1.0 \pm 0.3 \text{ мас. \%}$ для Co-Ru/SiO_2 и Ru/SiO_2 соответственно.

РФА свежеприготовленных кобальтовых катализаторов в окисленной форме свидетельствует о наличии рефлексов фазы Co_3O_4 со структурой шпинели [35] (рис. 3, кривые 1, 2, 3). Для $\text{Co-Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ (рис. 3, кривая 2) рентгеновские максимумы оксида алюминия зафиксированы не были, очевидно, в силу малого (1%) содержания этой фазы. На дифрактограмме $\text{Co-Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2(35\%)/\text{ZSM-5}(30\%)/\text{Al}_2\text{O}_3(35\%)$ (рис. 3, кривая 3) кроме линий Co_3O_4 наблюдаются рефлексы цеолита ZSM-5 [36] и нестехиометрического оксида алюминия $(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1.333}$ [37] с кубической структурой шпинели дефектного типа. Наличие линий $(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1.333}$ является следствием начала образования фазы Al_2O_3 в результате термической обработки добавленного в катализатор связующего бемита. Поскольку прокаливание в ходе приготовления осуществлялось при температуре 400°C , меньшей, чем необходимо для кристаллизации Al_2O_3 (450 – 600°C), эта фаза окончательно не сформировалась [38]. По данным рентгеновской дифракции в Ru-содержащих образцах фаза оксида рутения не обнаружена (рис. 3, кривая 4). Причиной отсутствия рефлексов кристаллической фазы RuO_x может быть малое содержание Ru в образцах, а также его высокая степень дисперсности.

Оцененные по формуле Шеррера величины области когерентного рассеяния (ОКР) оксида кобальта, а также соответствующие им размеры кристаллитов Co^0 приведены в табл. 1. Размеры кристаллитов металлического кобальта для $\text{Co-Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ и гибридного катализаторов в

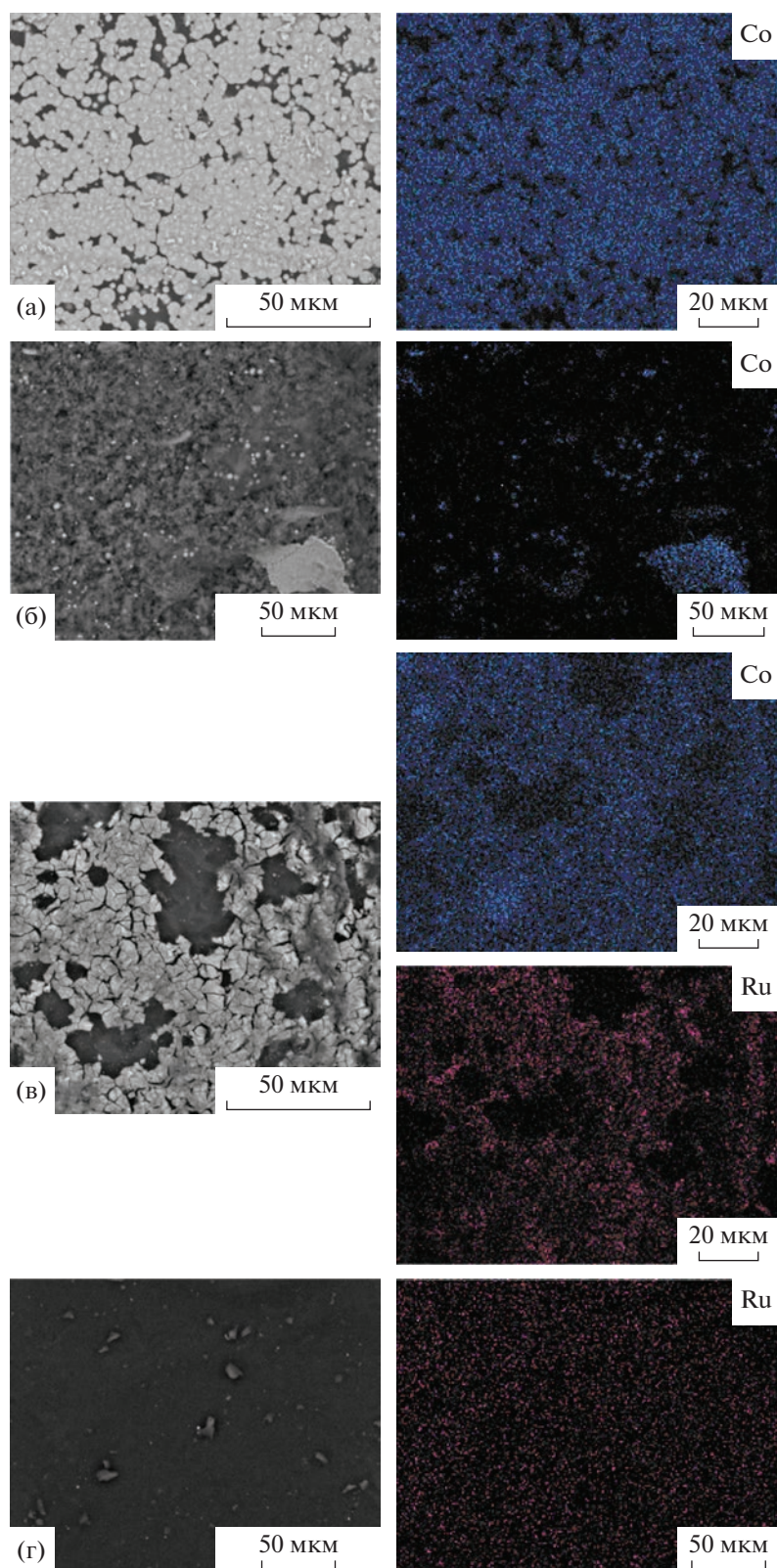


Рис. 2. СЭМ-микрофотографии поверхности и картографирование активных элементов катализаторов: (а) — $\text{Co-Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$, (б) — $\text{Co-Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2(35\%)/\text{ZSM-5}(30\%)/\text{Al}_2\text{O}_3(35\%)$, (в) — $\text{Co-Ru}/\text{SiO}_2$, г — Ru/SiO_2 .

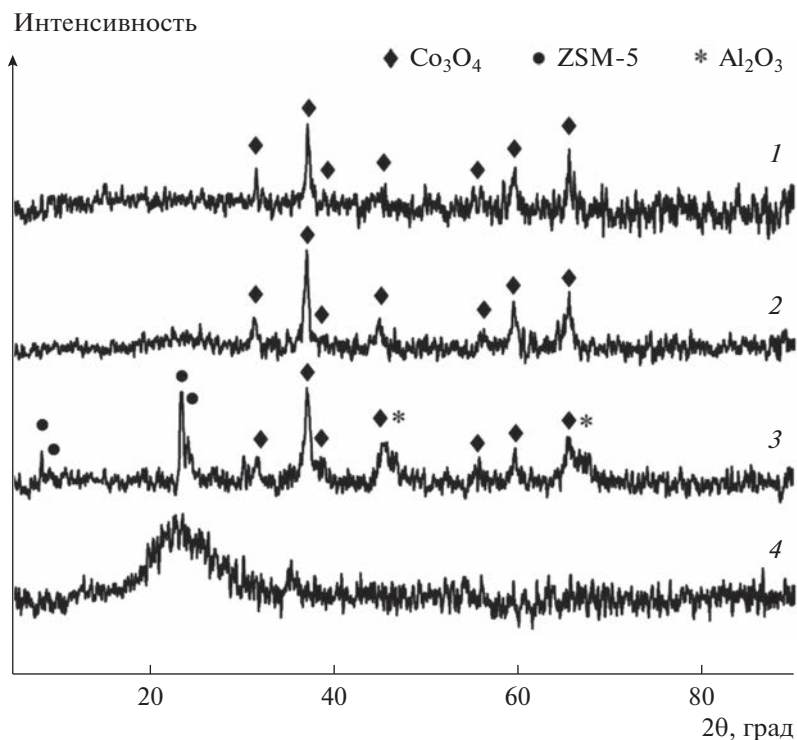
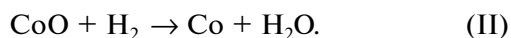
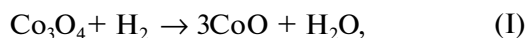


Рис. 3. Дифрактограммы катализаторов: (1) – Co–Ru/SiO₂; (2) – Co–Al₂O₃/SiO₂; (3) – Co–Al₂O₃/SiO₂(35%)/ZSM-5(30%)/Al₂O₃(35%); (4) – Ru/SiO₂.

пределах экспериментальных погрешностей совпадают с определенными методом ПЭМ [27, 28] диаметрами наночастиц 8 ± 2 для обоих катализаторов.

Размеры наночастиц металлического кобальта в пределах экспериментальных ошибок попадают в интервал 10–20 нм, оптимальный для высокопроизводительных катализаторов разложения аммиака.

Профили ТПВ кобальтсодержащих катализаторов (рис. 4, кривые 1, 2, 3) в целом однотипны. В интервале температур 200–600°C зафиксированы два интенсивных максимума, связанных со стадийным восстановлением Co₃O₄ [39, 40]:



Для образца Ru/SiO₂ (рис. 4, кривая 4) наблюдаются максимумы при 167 и 225°C, которые можно отнести к восстановлению RuO_x: согласно [41, 42] оксид рутения восстанавливается при более низких температурах, чем оксиды Co. Профиль ТПВ катализатора Co–Ru/SiO₂ (рис. 4, кривая 1) также содержит аналогичный максимум при 170°C.

На профиле ТПВ образца Co–Ru/SiO₂ (рис. 4, кривая 1) имеется смещение максимумов восстановления оксида кобальта в низкотемпературную область, связанное, очевидно, с введением Ru в состав катализатора. Появление металлического Ru в процессе восстановления способствует активации водорода путем диссоциативной адсорбции. Последующий спilloвер водорода с рутения на оксид кобальта [43] облегчает восстанов-

Таблица 1. Размер кристаллитов Co₃O₄ для катализаторов в окисленной форме, $d(\text{Co}_3\text{O}_4)$, и оценка ожидаемых размеров ОКР металлического кобальта в восстановленных катализаторах, $d(\text{Co}^0)$

Катализатор	$d(\text{Co}_3\text{O}_4)$, нм	$d(\text{Co}^0)$, нм
Co–Ru/SiO ₂	15 ± 3	11 ± 2
Co–Al ₂ O ₃ /SiO ₂	13 ± 3	10 ± 2
Co–Al ₂ O ₃ /SiO ₂ (35%)/ZSM-5(30%)/Al ₂ O ₃ (35%)	11 ± 3	8 ± 2

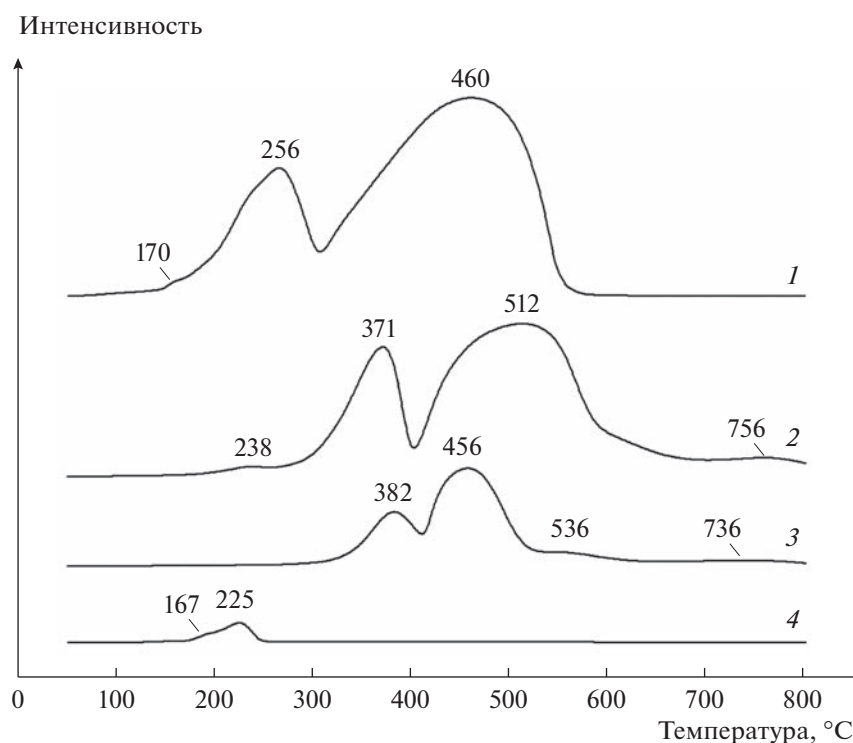


Рис. 4. Профили ТПВ катализаторов: (1) – Co–Ru/SiO₂; (2) – Co–Al₂O₃/SiO₂; (3) – Co–Al₂O₃/SiO₂(35%)/ZSM-5(30%)/Al₂O₃(35%); (4) – Ru/SiO₂.

ление последнего при более низких температурах по сравнению с катализаторами без рутения.

Профили ТПВ катализаторов Co–Al₂O₃/SiO₂ и Co–Al₂O₃/SiO₂(35%)/ZSM-5(30%)/Al₂O₃(35%) содержат еще и низкоинтенсивные максимумы. Для Co–Al₂O₃/SiO₂ небольшой пик в области низких температур при 238°C может быть обусловлен разложением остаточного Co(NO₃)₂ – предшественника оксида кобальта [44–46].

Максимумы при температуре выше 700°C обычно связывают с восстановлением трудновосстановимых соединений, например, алюминатов кобальта [39].

Небольшой пик при 536°C на кривой 3 может быть вызван остаточным разложением бемита, ис-

пользованного в качестве связующего для приготовления гибридного катализатора: при термообработке бемит превращается в оксид алюминия.

Степень восстановления кобальта в Co–Ru/SiO₂ и Co–Al₂O₃/SiO₂ практически одинакова: 85 и 86% соответственно.

Удельная поверхность катализаторов приведена в табл. 2. Невысокие значения удельной поверхности для Co–Ru/SiO₂ и Co–Al₂O₃/SiO₂ обусловлены, вероятно, блокированием пор носителя SiO₂ кобальтом, массовая доля которого в катализаторе составляет 20%, а также уменьшением массовой доли носителя в катализаторе при большой загрузке активного металла. Существенная величина удельной поверхности гибридного

Таблица 2. Удельная поверхность катализаторов

Катализатор	Удельная поверхность, м ² /г
Co–Ru/SiO ₂	150
Co–Al ₂ O ₃ /SiO ₂	177
Co–Al ₂ O ₃ /SiO ₂ (35%)/ZSM-5(30%)/Al ₂ O ₃ (35%)	231
Ru/SiO ₂	239

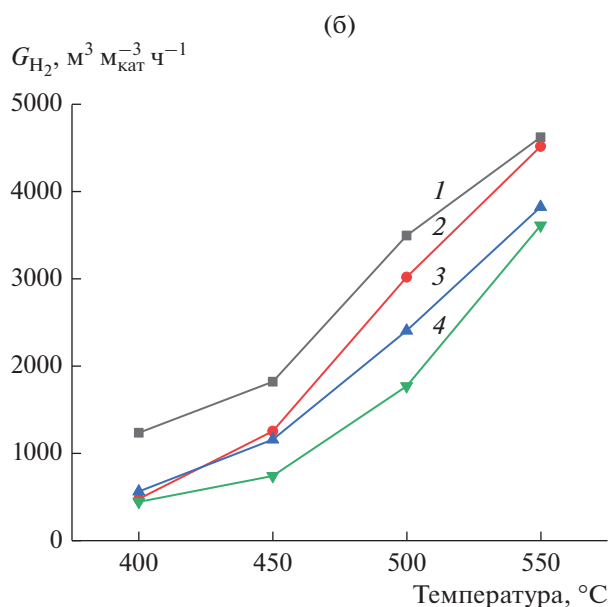
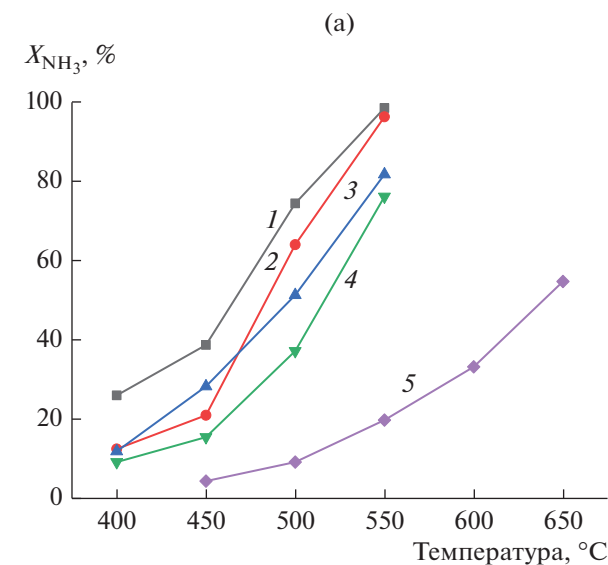


Рис. 5. Зависимости конверсии аммиака X_{NH_3} (а) и производительности по водороду G_{H_2} (б) от температуры при ОСГ 3000 ч^{-1} для катализаторов: (1) – Co-Ru/SiO_2 ; (2) – $\text{Co-Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$; (3) – Ru/SiO_2 ; (4) – $\text{Co-Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2(35\%)/\text{ZSM-5}(30\%)/\text{Al}_2\text{O}_3(35\%)$; (5) – SiO_2 .

катализатора, очевидно, связана с наличием в его составе высокопористого цеолита.

Каталитические испытания

Каталитические испытания нанесенных на силикагель катализаторов СФТ показали, что все они проявляют активность в реакции разложения аммиака. В реакторе, содержащем только носи-

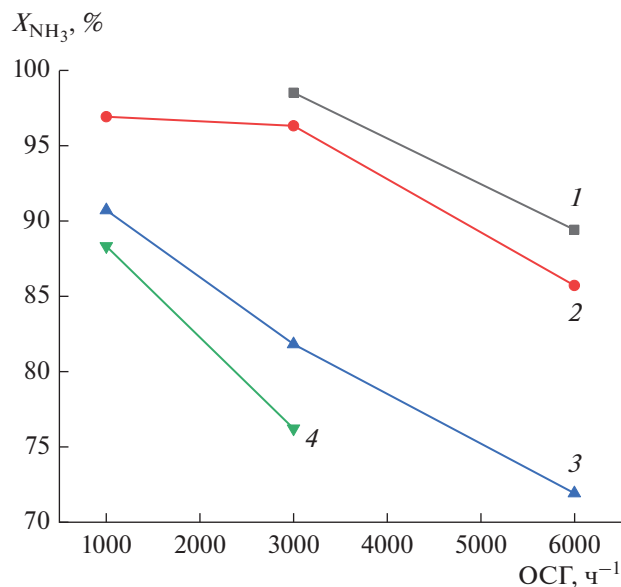


Рис. 6. Зависимость конверсии аммиака от ОСГ для катализаторов: (1) – Co-Ru/SiO_2 ; (2) – $\text{Co-Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$; (3) – Ru/SiO_2 ; (4) – $\text{Co-Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2(35\%)/\text{ZSM-5}(30\%)/\text{Al}_2\text{O}_3(35\%)$.

тель SiO_2 без активной составляющей катализатора, конверсия аммиака становится значимой только начиная с 550°C , при более низких температурах вкладом носителя в разложение NH_3 можно пренебречь. Степень превращения во всех каталитических системах увеличивается с повышением температуры (рис. 5а). Для исследуемых катализаторов в изученном температурном интервале активность убывает в следующем порядке: $\text{Co-Ru/SiO}_2 \geq \text{Co-Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 > \text{Ru/SiO}_2 > \text{Co-Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2(35\%)/\text{ZSM-5}(30\%)/\text{Al}_2\text{O}_3(35\%)$. Производительность по водороду также зависит от температуры (рис. 5б) и повторяет ряд активности катализаторов.

Повышение объемной скорости подаваемого аммиака с 1000 до 6000 ч^{-1} для всех катализаторов сопровождается снижением конверсии, обусловленным уменьшением времени контакта молекул NH_3 с поверхностью катализаторов (рис. 6).

Значения эффективной энергии активации, определенные из линейной анаморфозы уравнения Аррениуса (рис. 7), убывают в ряду $\text{Co-Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 \approx \text{Co-Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2(35\%)/\text{ZSM-5}(30\%)/\text{Al}_2\text{O}_3(35\%) > \text{Ru/SiO}_2 > \text{Co-Ru/SiO}_2$ (табл. 3).

Рутениевые катализаторы считаются наиболее эффективными среди каталитических систем на основе переходных металлов. Удельная каталитическая активность (объем аммиака, разложившегося в час на 1 г металла) исследованного нами нанесенного на силикагель Ru (1%) оказалась

сравнимой с зафиксированной для других рутенийсодержащих катализаторов (табл. 4): в наших экспериментах при пятикратно меньшей загрузке активного металла и сниженной в 4 раза объемной скорости подаваемого газа степень превращения аммиака составляет 82%, что сопоставимо с литературными данными.

Протестированные кобальтовые катализаторы также демонстрируют активность в разложении аммиака, близкую к известной из литературы (табл. 5). Следует отметить, что изученные нами катализаторы для достижения достаточно высокой активности не требуют промотирования и/или использования в качестве носителя коммерчески ограниченно доступных углеродных наноматериалов или оксидов редкоземельных металлов.

В настоящей работе самым активным оказался промотированный рутением кобальтовый катализатор — степень превращения NH_3 при 550°C составила 98.5%. При той же температуре близкую активность (96.3%) демонстрирует Со-катализатор, промотированный Al_2O_3 , что обусловлено, очевидно, сходством их характеристик — близостью степени восстановления кобальта, удельной поверхности и размеров кристаллитов Co^0 . Эффективность указанных катализаторов, вероятно, является следствием высокой степени восстановления Со и оптимального размера наночастиц металлического кобальта, который попадает в интервал 10–20 нм. Причиной большей активности катализатора Со–Ru/ SiO_2 может быть [54] структурная и электронная модификация каталитически активных центров в результате промотирования рутением.

Минимальная в ряду исследованных нами кобальтовых образцов производительность гибридного катализатора, скорее всего, обусловлена меньшей загрузкой активного металла — содержание Со в нем примерно в три раза ниже, чем в Со– Al_2O_3 / SiO_2 , вследствие его разбавления цеолитом ZSM-5 (30 мас. %) и Al_2O_3 (35%). При этом, как и следовало ожидать, природа активных центров катализатора Со– Al_2O_3 / SiO_2 и его гибридного аналога одинакова — на это указывают совпадающие в пределах экспериментальных погрешностей

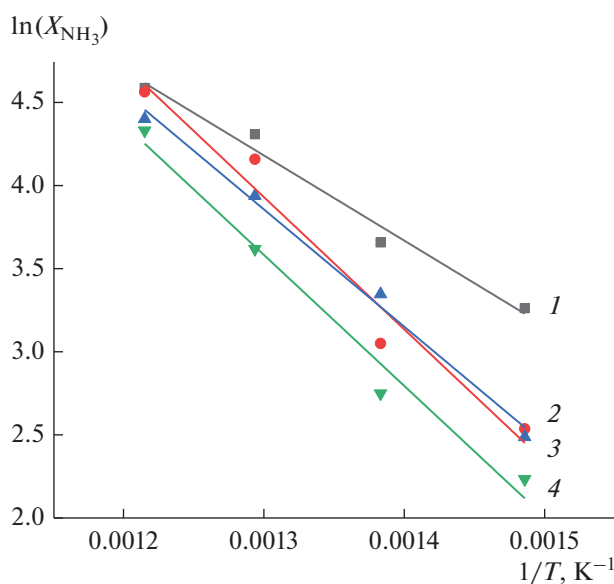


Рис. 7. Температурные зависимости конверсии аммиака X_{NH_3} в аррениусовских координатах при ОСГ 3000 ч⁻¹ для катализаторов: (1) — Со–Ru/ SiO_2 ; (2) — Со– Al_2O_3 / SiO_2 ; (3) — Ru/ SiO_2 ; (4) — Со– Al_2O_3 / SiO_2 (35%)/ZSM-5(30%)/ Al_2O_3 (35%).

значения энергии активации диссоциации аммиака (табл. 3).

При выборе для тестирования в разложении аммиака гибридного катализатора СФТ мы полагали, что наличие кислотных центров цеолита будет благоприятствовать адсорбции основных молекул NH_3 , и, тем самым, увеличению скорости их превращения. Действительно, в изученном температурном интервале удельная каталитическая активность гибридного катализатора Со– Al_2O_3 / SiO_2 (35%)/ZSM-5(30%)/ Al_2O_3 (35%), отнесенная к единице массы активного металла, оказалась выше, чем у Со– Al_2O_3 / SiO_2 (табл. 6). Отметим, что кислотные центры цеолита в гибридном катализаторе (т.е. центры преимущественной адсорбции аммиака) не содержат активного в его разложении металлического кобальта, локализованного на силикагеле. Тем не менее, их присутствие способствует увеличению удельной каталитической активности последнего по сравнению с традиционным катализатором СФТ Со– Al_2O_3 / SiO_2 .

Таблица 3. Параметры уравнения Аррениуса реакции каталитического разложения аммиака

Катализатор	Со–Ru/ SiO_2	Со– Al_2O_3 / SiO_2	Ru/ SiO_2	Со– Al_2O_3 / SiO_2 (35%)/ZSM-5(30%)/ Al_2O_3 (35%)
E_a , кДж/моль	42.7 ± 4.2	66.3 ± 8.7	58.8 ± 3.4	65.7 ± 6.6
ln(A)	10.9 ± 0.7	14.3 ± 1.4	13.1 ± 0.5	13.9 ± 1.1

Таблица 4. Конверсия аммиака X_{NH_3} в Ru-содержащих системах при 550°C

Загрузка Ru, мас. %	Носитель	Промотор	ОСГ, мл г ⁻¹ ч ⁻¹	X_{NH_3} , %	Источник
5	АУ		30000	14	[47]
5	Al ₂ O ₃		30000	78	[48]
5	Al ₂ O ₃	К	30000	86	[47]
5	Мезопористый уголь СМК-3	К	30000	79	[49]
5	Углеродные нанотрубки		30000	85	[47]
5	Графитизированный уголь		30000	95	[47]
1	SiO ₂		7500	82	Настоящая работа

Таблица 5. Конверсия аммиака X_{NH_3} в Со-содержащих системах при температуре 500°C и ОСГ 6000 ч⁻¹

Загрузка Со, мас. %	Носитель	X_{NH_3} , %	Источник
5	АС	34	[50]
5	MWCNTs	~60	[51]
10	MWCNTs	74.6	[50]
5	MgO-La ₂ O ₃	60	[52]
5	Mg-La	53	[53]
20*	SiO ₂	51	Настоящая работа
20**	SiO ₂	59	Настоящая работа

* Катализатор промотирован 1% Al₂O₃. ** Катализатор промотирован 1% Ru.

Этот факт является косвенным подтверждением того обстоятельства, что активные центры катализатора СФТ и кислотные центры цеолита в зерне гибридного катализатора находятся в наноразмерной близости друг к другу [28, 31].

Одна из насущных технологических задач получения водорода из аммиака — снижение температуры осуществления реакции. Оцененная эффективная энергия активации в исследованных нами системах (табл. 3) существенно меньше, чем для известных из литературы катализаторов на

основе кобальта и рутения (табл. 7). Небольшая энергия активации позволяет проводить реакцию с приемлемой конверсией при более низких температурах. Минимальная энергия активации присуща катализатору Со–Ru/SiO₂, именно этот образец демонстрирует максимальную активность в исследованном нами температурном диапазоне 400–550°C, несмотря на малую величину предэкспоненциального множителя (табл. 3). На основании вышесказанного можно в согласии с данными работы [61] заключить, что энергия ак-

Таблица 6. Удельная каталитическая активность кобальтовых катализаторов СФТ в реакции диссоциации аммиака в расчете на единицу массы активного металла в зависимости от температуры при ОСГ 3000 ч⁻¹

T , °C	Удельная активность катализаторов, ммоль _{H₂} г _{мет} ⁻¹ мин ⁻¹			
	Со–Ru/SiO ₂ *	Ru/SiO ₂	Со–Al ₂ O ₃ /SiO ₂	Со–Al ₂ O ₃ /SiO ₂ (35%)/ZSM-5(30%)/Al ₂ O ₃ (35%)
400	1.51	100.5	3.7	10.6
450	2.23	207.4	6.2	17.7
500	4.27	430.2	18.8	42.4
550	5.65	684.7	28.3	86.7

* Приведена удельная каталитическая активность в расчете на единицу массы катализатора, ммоль_{H₂} г_{кат}⁻¹ мин⁻¹.

Таблица 7. Эффективные энергии активации E_a в Co- и Ru-содержащих системах

Катализатор	E_a , кДж/моль	Источник
Co(90%)/Al ₂ O ₃	123	[25]
Co(90%)/Al ₂ O ₃	148	[55]
Co(7%)/AX-21	89	[56]
Co(5%)/CNTs	93	[57]
Co(5%)/CNTs	79	[58]
Co(7%)/CNTs	94	[55]
Co(20%)/La-MgO	167	[59]
Co(7%)/MESO-C	104	[55]
Co(5%)/MgO-Al ₂ O ₃	192	[26]
Co(5%)/MgO-CeO ₂	81	[26]
Co(5%)/MgO-La ₂ O ₃	67	[18]
Co(7%)/MSC-30	102	[55]
Co(10%)/MWCNTs	69	[43]
Co(10%)/Ti-NT	85	[60]
Co(10%)/Ce _{0.6} Zr _{0.3} Y _{0.1} O ₂	50	[61]
Co/NC	75	[62]
Co(20%)-Al ₂ O ₃ (1%)/SiO ₂	67	Настоящая работа
Co(20%)-Ru(1%)/SiO ₂	43	Настоящая работа
Ru(4%)/Al ₂ O ₃	125	[63]
Ru(10%)/SiO ₂	82	[19]
Ru(8.5%)/Al ₂ O ₃	117	[64]
Ru(1%)/SiO ₂	59	Настоящая работа

тивации оказывает большее влияние на эффективность разложения аммиака, чем предэкспоненциальный фактор.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Протестированные нами промышленные катализаторы синтеза Фишера–Тропша демонстрируют достаточно высокую эффективность в разложении аммиака. Активность и производительность по водороду кобальт-силикагелевых катализаторов СФТ уменьшаются в ряду Co–Ru/SiO₂ ≥ Co–Al₂O₃/SiO₂ > Ru/SiO₂ > Co–Al₂O₃/SiO₂(35%)/ZSM-5(30%)/Al₂O₃(35%). Близкая активность Co–Ru/SiO₂ и Co–Al₂O₃/SiO₂ может быть следствием сходства основных параметров этих катализаторов, таких как степень восстановления кобальта, удельная поверхность и размеров кристаллитов Co⁰. Максимальная активность Co–Ru/SiO₂ обусловлена, вероятно, синергетическим эффектом, вызванным добавками рутения. Относительно небольшие эффективные энергии активации, оцененные для всех катализаторов, позво-

ляют осуществлять реакцию с приемлемой конверсией при умеренных температурах.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках стратегического проекта “Научно-инновационный кластер “Контрактный R&D центр” Программы развития ЮРГПУ(НПИ) при реализации программы стратегического академического лидерства “Приоритет-2030”.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. York R., Bell S.E. // Energy Res. Soc. Sci. 2019. V. 51. P. 40.
2. Lucentini I., Garcia X., Vendrell X., Llorca J. // Ind. Eng. Chem. Res. 2021. V. 60. № 51. P. 18560.
3. Hameer S., Niekerk J.L. // Int. J. Energy Res. 2015. V. 39. № 9. P. 1179.

4. Chang F., Gao W., Guo J., Chen P. // Adv. Mater. 2021. V. 33. № 50. P. 2005721.
5. Mukherjee S., Devaguptapu S.V., Sviripa A., Lund C.R., Wu G. // Appl. Catal. B: Env. 2018. V. 226. P. 162.
6. Silverstein R., Eliezer D., Glam B. // Energy Procedia. 2017. V. 107. P. 199.
7. Kobayashi N., Koyama M., Kobayashi K., Hojo T., Akiyama E. // Mater. Transact. 2022. V. 63. № 2. P. 247.
8. Robertson I.M., Sofronis P., Nagao A., Martin M.L., Wang S., Gross D.W., Nygren K.E. // Metallurg. Mater. Transact. A. 2015. V. 46. № 6. P. 1085.
9. Hwang H.T., Varma A. // Curr. Opin. Chem. Eng. 2014. V. 5. P. 42.
10. Фатеев В.Н., Алексеева О.К., Коробцев С.В., Серегина Е.А., Фатеева Т.В., Григорьев А.С., Алиев А.Ш. // Chemical Problems. 2018. № 4. С. 453.
11. UTL:https://ar2020.phosagro.ru/download/full-reports/ar_ru_annual-report_pages_phosagro_2020.pdf (дата обращения: 09.09.2022 г.)
12. Lamb K.E., Dolan M.D., Kennedy D.F. // Int. J. Hydrogen Energy. 2019. V. 44. № 7. P. 3580.
13. Тарасов Б.П., Лотоцкий М.В., Яртысь В.А. // Российский химический журнал. 2006. Т. 50. № 6. С. 34.
14. Le T.A., Do Q.C., Kim Y., Kim T.W., Chae H.J. // Korean J. Chem. Eng. 2021. V. 38. № 6. P. 1087.
15. Lendzion-Bielun Z., Narkiewicz U., Arabczyk W. // Materials. 2013. V. 6. № 6. P. 2400.
16. Zhang J., Xu H., Ge Q., Li, W. // Catal. Commun. 2006. V. 7. № 3. P. 148.
17. Li G., Yu X., Yin F., Lei Z., Zhang H., He X. // Catal. Today. 2022. V. 402. P. 45.
18. Podila S., Driss H., Zaman S.F., Alhamed Y.A., AlZahrani A.A., Daous M.A., Petrov L.A. // J. Mol. Catal. A: Chem. 2016. V. 414. P. 130.
19. Choudhary T.V., Sivadinarayana C., Goodman D.W. // Catal. Lett. 2001. V. 72. № 3. P. 197.
20. Li X.K., Ji W.J., Zhao J., Wang S.J., Au C.T. // J. Catal. 2005. V. 236. № 2. P. 181.
21. Liu H., Wang H., Shen J., Sun Y., Liu Z. // Appl. Catal. A: Gen. 2008. V. 337. № 2. P. 138.
22. Ertl G., Knözinger H., Weitkamp J. // Weinheim: VCH. 1997. V. 2. P. 427.
23. Bell T.E. // Top. Catal. 2016. V. 59. № 15. P. 1438.
24. Lendzion-Bielun Z., Pelka R., Arabczyk W. // Catal. Lett. 2009. V. 129. № 1. P. 119.
25. Gu Y.Q., Jin, Z., Zhang H., Xu R.J., Zheng M.J., Guo Y.M., Song Q.S., Jia C.J. // J. Mater. Chem. A. 2015. V. 3. № 33. P. 17172.
26. Podila S., Alhamed Y.A., AlZahrani A.A., Petrov L.A. // Int. J. Hydrogen Energy. 2015. V. 40. № 45. P. 15411.
27. Savost'yanov A.P., Yakovenko R.E., Sulima S.I., Bakun V.G., Narochnyi G.B., Chernyshev V.M., Mitchenko S.A. // Catal. Today. 2017. V. 279. P. 107.
28. Yakovenko R.E., Savost'yanov A.P., Narochnyi G.B., Soromotin V.N., Zubkov I.N., Papeta O.P., Svetogorov R.D., Mitchenko S.A. // Catal. Sci. Technol. 2020. V. 10. P. 7613.
29. Савостьянов А.П., Яковенко Р.Е., Нарочный Г.Б., Бакун В.Г., Сулима С.И., Якуба Э.С., Митченко С.А. // Кинетика и катализ. 2017. Т. 58. № 1. С. 1.
30. Яковенко Р.Е., Zubkov I.N., Нарочный Г.Б., Панета О.П., Денисов О.Д., Савостьянов А.П. // Кинетика и катализ. 2020. Т. 61. № 2. С. 278.
31. Яковенко Р.Е., Zubkov I.N., Савостьянов А.П., Соромотин В.Н., Краснякова Т.В., Панета О.П., Митченко С.А. // Кинетика и катализ. 2021. Т. 62. № 1. С. 109.
32. Авербух А.Я., Тумаркина Е.С., Мухленов И.П., Копылев Б.А., Румянцева Е.С. Практикум по общей химической технологии: Учебное пособие для студентов вузов. Под ред. И.П. Мухленова. Москва: Высшая школа, 1979. 421 с.
33. Young R.A. The Rietveld Method. Oxford University Press, 1995. 298 p.
34. Schanke D., Vada S., Blekkan E.A., Hilmen A.M., Hoff A., Holmen A. // J. Catal. 1995. V. 156. № 1. P. 85.
35. PDF-2. The powder diffraction file TM. International Center for Diffraction Data (ICDD). PDF-2 Release 2012. web site: www.icdd.com. 2014. № (ICDD 42-1467)
36. PDF-2. The powder diffraction file TM. International Center for Diffraction Data (ICDD). PDF-2 Release 2012. web site: www.icdd.com. 2014. № 000-61-0765
37. PDF-2. The powder diffraction file TM. International Center for Diffraction Data (ICDD). PDF-2 Release 2012. web site: www.icdd.com. 2014. № 010-75-0921
38. Липпенс Б.К., Стеггерда И.И. Активная окись алюминия. Строение и свойства адсорбентов и катализаторов. Москва: Мир, 1973. С. 190.
39. Lin H.Y., Chen Y.W. // Mater. Chem. Phys. 2004. V. 85. № 1. P. 171.
40. Wong L., Tang L., Scarlett N.V., Chiang K., Patel J., Burke N., Sage V. // Appl. Catal. A: Gen. 2017. V. 537. P. 1.
41. Wang C., Liu N., Zhang, C., Liu X., Li X., Zhao X.S. // Appl. Surf. Sci. 2019. V. 497. P. 143776.
42. Li J., Liu Z., Wang R. // J. Colloid Interface Sci. 2018. V. 531. P. 204.
43. Bruce L.A., Hoang M., Hughes A.E., Turney T.W. // Appl. Catal. A: Gen. 1993. V. 100. № 1. P. 51.
44. Prieto G., Concepción P., Murciano R., Martínez A. // J. Catal. 2013. V. 302. P. 37.
45. Pei Y., Ding Y., Zhu H., Zang J., Song X., Dong W., Wang T., Lu Y. // Catal. Lett. 2014. V. 144. № 8. P. 1433.
46. Steen E., Sewell G.S., Makhothe R.A., Micklethwaite C., Manstein H., Lange M., O'Connor C.T. // J. Catal. 1996. V. 162. № 2. P. 220.
47. Li L., Zhu Z.H., Yan Z.F., Lu G.Q., Rintoul L. // Appl. Catal. A: Gen. 2007. V. 320. P. 166.
48. Su Q., Gu L., Yao Y., Zhao J., Ji W., Ding W., Au C.T. // Appl. Catal. B: Env. 2017. V. 201. P. 451.
49. Li L., Zhu Z.H., Lu G.Q., Yan Z.F., Qiao S.Z. // Carbon. 2007. V. 45. № 1. P. 11.
50. Zhang H., Alhamed Y.A., Al-Zahrani A., Daous M., Inokawa H., Kojima Y., Petrov L.A. // Int. J. Hydrogen Energy. 2014. V. 39. № 31. P. 17573.

51. Zhang H., Alhamed Y.A., Chu W., Ye Z., AlZahrani A., Petrov L. // Appl. Catal. A: Gen. 2013. V. 464. P. 156.
52. Podila S., Driss H., Zaman S.F., Alhamed Y.A., AlZahrani A.A., Daous M.A., Petrov L.A. // J. Mol. Catal. A: Chem. 2016. V. 414. P. 130.
53. Podila S., Driss H., Zaman S.F., Ali A.M., Al-Zahrani A.A., Daous M.A., Petrov L.A. // Int. J. Hydrogen Energy. 2017. V. 42. № 38. P. 24213.
54. Khan W.U., Alasiri H.S., Ali S.A., Hossain M.M. // Chem. Rec. 2022. V. 22. № 7. P. e202200030.
55. Zhang Z.S., Fu X.P., Wang W.W., Jin Z., Song Q.S., Jia C.J. // Sci. China Chem. 2018. V. 61. № 11. P. 1389.
56. Torrente-Murciano L., Hill A.K., Bell T.E. // Catal. Today. 2017. V. 286. P. 131.
57. Zhang H., Alhamed Y., Kojima Y., Al-Zahrani A.A., Petrov L.A. // Comptes rendus de l'Académie bulgare des Sciences. 2013. V. 66. P. 519.
58. Zhang J., Müller J.O., Zheng W., Wang D., Su D., Schlögl R. // Nano Lett. 2008. V. 8. № 9. P. 2738.
59. Hu X.C., Wang W.W., Jin Z., Wang X., Si R., Jia C.J. // J. Energy Chem. 2019. V. 38. P. 41.
60. Lara-Garcia H.A., Mendoza-Nieto J.A., Pfeiffer H., Torrente-Murciano L. // Int. J. Hydrogen Energy. 2019. V. 44. № 57. P. 30062.
61. Huang C., Li H., Yang J., Wang C., Hu F., Wang X., Lu Z.H., Feng G., Zhang R. // Appl. Surf. Sci. 2019. V. 478. P. 708.
62. Li G., Zhang H., Yu X., Lei Z., Yin F., He X. // Int. J. Hydrogen Energy. 2022. V. 47. № 26. P. 12882.
63. McCullough K., Chiang P.H., Jimenez J.D., Lauterbach J.A. // Materials. 2020. V. 13. № 8. P. 1869.
64. Di Carlo A., Vecchione L., Del Prete Z. // Int. J. Hydrogen Energy. 2014. V. 39. № 2. P. 808.

Ammonia Decomposition Over Cobalt-Based Silica-Supported Fischer-Tropsch Synthesis Catalysts

R. E. Yakovenko¹, T. V. Krasnyakova^{1, 2}, A. N. Saliev¹, M. A. Shilov¹,
A. V. Volik¹, A. P. Savost'yanov¹, and S. A. Mitchenko^{1, 2, *}

¹ Platov South-Russian State Polytechnic University (NPI), Prosveshcheniya Str., 132, Novocherkassk, 346428 Russia

² Litvinenko Institute of Physical Organic Chemistry and Coal Chemistry, R. Luxembourg Str., 70, Donetsk, 283114 Russia

*e-mail: samit_rpt@mail.ru

Decomposition of ammonia over silica-supported cobalt catalysts for Fischer–Tropsch synthesis has been studied at a pressure of 0.1 MPa, a gas hourly space velocity range of 1000–6000 h^{−1} and a temperature range of 400–650°C in a tubular fixed bed reactor in a flow-through mode. It was found that silica-supported cobalt catalysts for hydrocarbons synthesis via the Fischer–Tropsch protocol also exhibit high activity in ammonia decomposition. Both activity and hydrogen productivity decrease in the series: Co–Ru/SiO₂ > Co–Al₂O₃/SiO₂ > Ru/SiO₂ > Co–Al₂O₃/SiO₂(35%)/ZSM-5(30%)/Al₂O₃(35%). The relatively low values of effective activation energies estimated for all catalysts indicate that the reaction can proceed with a high conversion at moderate temperatures.

Keywords: ammonia decomposition, hydrogen production, cobalt-based silica-supported Fischer–Tropsch synthesis catalyst, promoter