Значения тока обмена и коэффициентов переноса для TbCl_3 представлены в таблицах 1 и 2, соответственно.

Таблица 1

Значения i_0 , А/см²

Т, К	Концентрация TbCl_3 , % масс.				
	1	3	5	7	10
1073	0,07	0,08	0,09	0,14	0,17
1098	0,09	0,11	0,14	0,16	0,19
1123	0,11	0,15	0,20	0,22	0,24
1148	0,15	0,19	0,25	0,27	0,29
1173	0,19	0,25	0,32	0,34	0,35

Значения токов обмена увеличиваются с ростом температуры и с ростом концентрации хлорида тербия.

Полученные значения i_0 по порядку близки к токам обмена, приведенным в работе [3] для аналогичной системы.

Таблица 2

Значения α_z

Т, К	Концентрация TbCl_3 , % масс.				
	1	3	5	7	10
1073	–	–	0,52	–	–
1098	–	–	0,54	–	–
1123	0,66	0,63	0,59	0,58	0,55
1148	–	–	0,62	–	–
1173	–	–	0,65	–	–

В расплавленных хлоридах РЗМ существуют преимущественно в виде комплексов LnCl_6^{3-} [1, 4]. На основании полученных данных можно предположить, что механизм катодного восстановления тербия в эквимольном расплаве NaCl-KCl происходит в две стадии:

1. Dienstbach F, Blachnik R. Mischungsenthalpien vor geschmolzenen Alkalihalogenid – Lanthanoidenhalogenid – systemtn. // Z. Anorg. Und allg. Chem. 1975. – V. 412. – No 2. – P. 97–109.
2. Поляков Е.Г., Стангрит П.Т. Методические особенности электрохимического исследования галогенидных расплавов, содержащих редкие элементы. // Расплавы. – 1993. – № 2. – С. 17–27.
3. Школьников С.Н., Толыпин Е.С., Затыцкий Б.Э. Исследование механизма разряда ионов лантана и иттрия на твердом катоде в расплавленных хлоридах. // Прикладная химия. – 1982. – № 2. – С.319–322.
4. Смирнов М.В., Чеботин В.Н. и др. активность ионов в расплавленных солях. // Тр. Ин-та электрохимии УФАН СССР. – 1970. – вып. 16. – С.3–16.

Чистякова Н.С., Денисов О.Д., Скоромный Н.О., Полякова М.С.
Исследование влияния хрома на физико-химические свойства кобальтового катализатора

*ФГБОУ ВО Южно-российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова
 (Россия, Новочеркасск)*

doi:10.18411/lj-11-2018-173

idsp: ljjournal-11-2018-173

Аннотация

Выполнены исследования структурных и химических свойств гетерогенных катализаторов синтеза углеводородов на основе кобальта, приготовленных методом

пропитки. Изучено влияние добавки хрома на указанные характеристики. Установлено, что в присутствии хрома снижается удельная поверхность и скорость восстановления кобальта.

Ключевые слова: Катализатор, синтез Фишера-Тропша, промотор, удельная поверхность, скорость восстановления

В настоящее время одним из наиболее перспективных альтернативных способов получения топлива является синтез Фишера - Тропша (СФТ). Это гетерогенный каталитический процесс, заключающийся в гидрировании СО для получения углеводородов, которые являются компонентами топлива [1]. По сравнению с переработкой нефтяного сырья, методом СФТ можно получить более чистые конечные продукты, не содержащие серу, азот и тяжелые металлы [2]. Как и в большинстве химических производств, реакции в данном синтезе протекают с участием катализаторов, среди которых наибольшее практическое распространение получили кобальтовые. Они отличаются относительно высокой активностью и селективностью по отношению к углеводородам с длинной цепью, высокой устойчивостью к дезактивации [1]. Для улучшения каталитических свойств часто используют промоторы: металлические и оксидные добавки, повышающие скорость образования продуктов и концентрации заданных веществ.

Целью настоящей работы является изучение влияния соединений хрома на химические (восстановимость) и структурные (удельная поверхность) свойства кобальтового катализатора.

Для синтеза катализаторов использовали метод пропитки, где крупнопористый силикагель марки КСКГ пропитывали раствором нитрата кобальта $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с концентрацией 55%. Для получения катализатора с добавкой хрома использовали пропиточный раствор нитрата кобальта и нитрата хрома $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$. В нём соотношение $\text{Co}:\text{Cr}_2\text{O}_3$ составляло 20:1. Гранулы носителя SiO_2 измельчали до фракции 1–2 мм. После пропитки катализаторы сушили 1,5 часа при температуре 100°C , затем подвергали термообработке в течение 4 часов при 350°C . Катализатор без добавки обозначили цифрой 1, а промотированный хромом – цифрой 2.

Рисунок 1. Спектры ТПВ катализаторов

С помощью метода БЭТ определили удельную поверхность катализаторов. Для 1 образца площадь удельной поверхности составила $150,2 \text{ м}^2 / \text{г}$, для 2 – $114,8 \text{ м}^2 / \text{г}$ (табл. 1). Как видно из полученных данных, введение добавки хрома приводит к снижению удельной поверхности катализатора на 24%, что можно объяснить блокировкой мелких пор частицами Cr_2O_3 .

Для изучения свойств катализаторов Co/SiO_2 и Co-Cr/SiO_2 в динамических условиях использовали метод температурно-программированного восстановления (ТПВ).

На графиках представлены спектры ТПВ исследуемых образцов (рис. 1). Можно выделить 2 основных пика, отличающихся наибольшими размерами. На диаграмме они обозначены буквами а и б. Первый пик (а) на обоих графиках соответствует восстановлению Co_3O_4 в CoO .

Второй пик (б) — восстановление CoO в металлический кобальт. Для образца, промотированного хромом, на графике между пиками (а) и (б) находится небольшой пик с температурой 394°C , соответствующий восстановлению Cr_2O_3 до металлического хрома. Спектр 1 также имеет выраженный третий пик, характеризующий восстановление сильносвязанных соединений кобальта с носителем.

Таблица 1.

Структурные и химические свойства катализаторов

Катализатор	Удельная поверхность, м ² /г	Температурные максимумы, °C		
		334	449	766
Co/SiO_2 (1)	150,2			
Co-Cr/SiO_2 (2)	114,8	331	394	562

Как следует из полученных результатов, температура восстановления Co_3O_4 (пик 1) практически не изменяется с внесением добавки хрома, однако скорость восстановления значительно снижается. Температура максимума восстановления CoO до металлического кобальта заметно увеличивается в присутствии хрома (более, чем на 100°C). Добавка хрома также оказывает влияние и на удельную поверхность катализатора, снижая её значение на 24%.

1. M. Trepanier, A. Tavasoli, A. Dalai. Co, Ru and K loadings effects on the activity and selectivity of carbon nanotubes supported cobalt catalyst in Fischer–Tropsch synthesis. *Applied Catalysis*, (2009), 353, 193 – 202.
2. M. Bartolini, J. Molina, J. Alvarez, M. Goldwasser, P. Pereira Almao, M.J.P. Zurita, Effect of the porous structure of the support on hydrocarbon distribution in the Fischer–Tropsch reaction. *J. Power Sources*, (2015), 285, 1–11.