Лермонтов Анатолий Сергеевич. Магнитные методы исследования кобальтовых катализаторов синтеза Фишера-Тропша : диссертация ... кандидата химических наук : 02.00.15.- Москва, 2003.- 108 с.: ил. РГБ ОД, 61 03-2/386-X

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

им. М.В. ЛОМОНОСОВА

Химический факультет

Кафедра физической химии

Лаборатория катализа и газовой электрохимии

*На правах рукописи* УДК 541.128: 542.973

Лермонтов Анатолий Сергеевич

«Магнитные методы исследования кобальтовых катализаторов синтеза Фишера-Тропша»

02.00.15 - Катализ

*Диссертация иа соискание ученой степени кандидата химических наук*

Научные руководители:

Акад. РАН, проф. Лунин В.В.

**В.Н.С., Д.Х.Н.**

**Чернавский П.А.**

Москва 2003

*Codep:>icamie*

1. ВВЕДЕНИЕ. 3

2. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ. 5

**2.1. Катализаторы синтеза Фишера-Тропша. 5**

**2.2. Методы исследования распределения частиц металла по размерам в катализаторах. 8**

2.2.1. Адсорбция газов на поверхности металла. 8

2.2.2. Рентгенографические методы. 9

2.2.3. Микроскопия. 10

2.2.4. Кристаллографическая структура наночастиц кобальта. 11

**2.3. Методы измерения намагниченности. 13**

2.3.1. Магнитные свойства массивных ферромагнетиков. 15

2.3.2. Свойства малых частиц ферромагнитных металлов. 16

2.3.3. Связь между зависимостью намагниченности от поля и размерами суперпарамагнитных частиц. 20

2.3.4. Принципы построения распределения ферромагнитных частиц по размерам. 23

2.3.5. Температурно-программируемое восстановление кобальтовых катализаторов. 25

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. 28

**3.1. Приготовление катализаторов. 28**

3.1.1. Со/АЬОз. 28

3.1.2. Co/ZrOi 29

3.1.3. Co/Si02. 29

3.1.4. Co/SiOi (Aerosil 200) 30

**3.2. Методики исследования катализаторов. 30**

3.2.1. Электронная микроскопия. 30

3.2.2. Измерение пористой структуры поверхности. 31

3.2.3. Рентгеновский анализ. 31 Экстракционный магнитометр. 32

3.2.5. Вибрационный магнитометр. 33

3.2.6. Температурно-программируемое восстановление. 36

3.2.7. Изотермическое восстановление. 37

3.2.8. Окисление катализаторов. 38

3.2.9. Импульсные методы анализа. 39

**3.3. Синтез Фишера-Тропша. 40**

**3.4. Анализ углеродных отложений 40**

**4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. 42 4.1. Определение распределения супернарамагнитных частиц по размерам. 42**

*Содержание 2*

4.1.1. Определение распределения смеси суперпарамагнитных и

ферромагнитных частиц по размерам. 44

4.2. Проверка па сунерпарамагнитность. 46

4.3. Построение распределения частиц по размерам для образцов Iv и Im. 47

4.4. Определение критического диаметра перехода суперпарамагнетика в ферромагнетик при различных температурах. 51

4.5. Влияние времени восстановления на размер частиц. 53

4.6. Окисление образца 3% Co/SiOz. 54

4.7. Функции распределения по объемам и по количеству частиц. 56

4.8. Окисление ансамбля частиц металла, обладающих логнормальным распределением по размерам. 58

4.9. Кинетика окисления металлических наночастиц. 60

4.10. Температурно-нрограммируемое окисление кобальтовых катализаторов. 62

4.11. Связь пористой структуры носителя, распределения частиц по размерам и спектров ТПО. 67

4.12. Спектры температурно-программируемого восстановления кобальтовых катализаторов. 70

4.12.1. Кобальт, нанесенный на у-АЬОз. 72

4.12.2. Кобальт, нанесенный на оксид циркония. 79

4.12.3. Кобальт, нанесенный на SiOa- 84

4.13. Изотермическое восстановление. 85

4.14. Влияние магнитного поля на форму кривых изотермического восстановления. 92

4.15. Синтез Фишера-Троиша на 30% кобальтовых катализаторах. 93

4.16. Исследование отработанных катализаторов. 96

5. ВЫВОДЫ. 102

6. СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ 104

*Введение*

**1. Введение.**

в последнее время в связи с резким увеличением цен на нефть, вновь возник интерес к нетрадиционным методам получения жидкого топлива. История реакции Фишера-Тропша - получения жидкого топлива из смеси водорода и окиси углерода насчитывает несколько переломных моментов. Первый связан с открытием синтеза Фишера-Тропша, когда Германия, находясь на грани войны, нуждалась в искусственном топливе. После войны этот метод получения бензина был практически забыт, так как были открыты огромные по масштабам месторождения нефти на ближнем Востоке. Второй этап связан с Южной Африкой, которая в условиях блокады режима апартеида всеми странами мира, оказалась вообще без жидкого топлива. В условиях экономической блокады в кратчайшие сроки было построено несколько предприятий по получению жидкого топлива из угля, обеспечивших всю страну топливом. В настоящее время цены на нефть находятся на пороге рентабельности для получения бензина с помощью синтеза Фишера-Тропша, поэтому в последние годы количество исследований по этой теме заметно возросло. Следует также отметить, что помимо бензина "побочными" продуктами синтеза являются низшие спирты, непредельные углеводороды, циклические и ароматические соединения. Разделение этой смеси в настоящее время не представляет особых затруднений и, поэтому, некоторые компании ставят на первый план не повышение селективности по бензину, а, наоборот, повышение выхода всевозможных "побочных" продуктов, которые также пользуются большим спросом на мировых рынках.

Традиционными активными компонентами катализаторов синтеза Фишера-Тропша являются железо и кобальт, нанесенные на носитель с развитой поверхностью. Активность и селективность катализатора зависят от ряда параметров, таких как пористая структура и химическая природа носителя, а также дисперсность, состояние и процентное содержание активного компонента.

*Введение 4*

В настоящее время не существует достаточно надежных методов, позволяющих быстро отслеживать даже процентное содержание металла в восстановленной форме, не говоря уж о его дисперсности.

Единственный метод, позволяющий контролировать эти параметры в ходе химических реакций, это магнитный метод, который не только позволяет количественно оценить содержание восстановленного металла, но и его дисперсность, а также при наличии некоторых предварительных данных о структуре носителя - содержание гидроксильных групп на его поверхности. Однако область применения магнитного метода несколько ограничена несовершенством существующей на сегодняшний день теории, малым количеством экспериментальных данных и различиями в технике экспериментов.

В связи с этим целью настоящей работы является изучение кобальтовых катализаторов синтеза Фишера-Тропша с использованием различных экспериментальных методов, что позволит провести их сравнение, а также прояснить некоторые аспекты эволюции кобальтовых наночастиц в ходе химических превращений.

**Выводы.**

1. Показано, что для систем, представляющих собой смесь суперпарамагнитных и однодоменных частиц кобальта, распределение частиц по размерам может быть получено из зависимости намагниченности системы от поля. Впервые экспериментально получены данные о нижней размерной границе однодомен-ности частиц кобальта при различных температурах.

2. Впервые получены данные о толщине оксидного слоя ^образующегося на на-ночастицах кобальта при различных температурах. Предложен вариант определения среднего диаметра частиц кобальта исходя из данных по окислению.

3. В случае независимости толщины оксидного слоя от размеров частиц число пиков на спектрах температурно-программируемого окисления (ТПО) всегда меньше или равно числу максимумов распределения частиц по размерам. Установлена корреляция между температурой максимумов ТПО и средними размерами частиц.

4. Модифицирование поверхности у-А^Оз окисью магния и гидротермальная г) обработка оксида циркония приводят к улучшению пористой структуры, и как '-следствие, качества катализаторов синтеза Фишера-Тропша. Стадии пропитки v катализатора и последующей сушки оказывают значительное влияние на распределение частиц металла по размерам. Предложен оптимальный вариант нанесения кобальта.

*Выводы 103*

5. В вибрационном магнитометре впервые исследована кинетика изотермического восстановления оксида кобальта в кобальтнанесенных катализаторах. Показано, что процесс восстановления нанесенных оксидов Со принципиально отличается от восстановления массивных оксидов и существенно зависит от пористой структуры носителя. В зависимости от природы носителя значения энергии активации процесса восстановления лежат в пределах от 50 до 140 кДж/моль.

6. Предложен метод качественного анализа распределения частиц кобальта по размерам, основанный на анализе температур максимумов пиков в ТПВ спектре с использованием магнитометра в качестве детектора. Установлена связь между спектрами температурпо-программируемого восстановления и активностью и селективностью катализатора в синтезе Фишера-Тропша.

7. Методом температурно-программируемой реакции углеродных отложений (образующихся в синтезе Фишера-Тропша) с водородом показано, что в процессе зауглероживания формируются два различных типа углерода. Гидрирующийся при более низкой температуре углерод, связан непосредственно с кобальтом, так как гидрирование сопровождается увеличением количества металла. Второй тип углерода располагается, по-видимому, на носителе и гидрируется при более высокой температуре.