**Аль Хазраджи Абдул Кадир Хуссейн Нима. Железосодержащие наноразмерные катализаторы «ядро-оболочка» в реакции Фишера-Тропша: синтез, структура, свойства, кинетические аспекты: диссертация ... кандидата Химических наук: 02.00.04 / Аль Хазраджи Абдул Кадир Хуссейн Нима;[Место защиты: ФГБОУ ВО Московский технологический университет], 2017.- 124 с.**

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский технологический университет»

На правах рукописи

АЛЬ ХАЗРАДЖИ АБДУЛ КАДИР ХУССЕЙН НИМА

**ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИЕ НАНОРАЗМЕРНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ**

**«ЯДРО-ОБОЛОЧКА» В РЕАКЦИИ ФИШЕРА-ТРОПША:**

**СИНТЕЗ, СТРУКТУРА, СВОЙСТВА, КИНЕТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ**

02.00.04 – Физическая химия 02.00.13 – Нефтехимия

Диссертация на соискание ученой степени

**кандидата химических наук**

Научные руководители:

доктор химических наук, профессор

Флид В.Р.

кандидат химических наук

Куликова М.В.

Москва – 2017

**СОДЕРЖАНИЕ**

Список сокращений 5

ВВЕДЕНИЕ 6

Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР 10

1.1. Наногетерогенный катализ. Катализ в ультрадисперсных  
средах. 10

1.2. Научные основы синтеза Фишера-Тропша 11

1. Стехиометрия процесса 11
2. Термодинамика процесса 14
3. Молекулярно-массовое распределение продуктов 15
4. Механизм синтеза углеводородов из СО и Н2 21

1.3. Катализаторы синтеза Фишера-Тропша 30

1. Металлы-катализаторы 30
2. Рутениевые катализаторы 32
3. Никелевые катализаторы 33
4. Кобальтовые катализаторы синтеза Фишера-Тропша 33 1.3.5. Каталитические активные центры на поверхности

Катализаторов. 35

1.3.6.Железные катализаторы синтеза Фишера-Тропша 39

1.4.Технология синтеза Фишера—Тропша 42  
1.5. Методы получения наночастиц из металлсодержащих

эмульсий 46

2. 2. Э Глава 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ 52

2.1. Синтез метал содержащих каталитически активных  
композитов для синтеза Фишера-Тропша 52

2.2. Характеристика реагентов синтеза наноразмерных  
железосодержащих катализаторов 52

2.3. Методика проведения синтеза углеводородов из СО и Н2 5 5

2.4. Описание установки и методики проведения каталитического

2

эксперимента 55

1. Анализ размера частиц катализатора 57
2. Анализ исходных веществ и продуктов реакции путем хроматографический анализ 59
3. Анализ газообразных продуктов синтеза Фишера-Тропша 59
4. Анализ жидких продуктов синтеза Фишера-Тропша 60
5. Анализ воды образующейся в ходе синтеза Фишера-Тропша 61

2.7. Физико-химические исследования катализаторов 62

1. ИК-Фурье-спектроскопияы 62
2. Рентгенографический анализ (РФА). 62
3. АСМ-спектроскопия 63 Гл Глава 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ 64

3.1.Особенности формирования ультрадисперсной суспензии оксида железа и ее свойства

64

3.1.1. Влияние природы полимера на состав и размер частиц

каталитических дисперсий

64

3.2. Ренгенофазовый анализ (РФАкаталитических дисперсий

(Fе-П-2-Полимер).

68

3.3. Исследование методом атомно-силовой микроскопии (АСМ)

каталитической системы Fе-П-2-Полимер

72

3.4. ИК-спектроскопическое изучение железосодержащего

ультрадисперсного катализатора

77

3.5. Влияние природы полимера на показатели синтеза

Фишер-Тропша

85

3.6. Влияние температуры на синтеза Фишера-Тропша в

присутствии катализаторов на основе полимерных материалов

87

3. 6. 1. Влияние температуры синтеза Фишер-Тропша на

конверсию CO и выход жидких углеводородов

89

3. 6. 2. Влияние температуры синтеза Фишер-тропша на

**З**

выход CO2 и CH4 91  
3.6.3.Состав жидких углеводородов, полученных в присутствии

систем Fe–парафин–полимер 92  
3.6.4. Влияние природы полимера на продукты реакции

Фишера-Тропша 94

3.7. Кинетические исследования 95

3.7.1. Определение скоростей реакций в синтезе

Фишера-Тропша 95

3.7.2. Описание кинетической модели реакции

Фишера-Тропша 97

ВЫВОДЫ 103

Список литературы 104

4

**Список сокращений**

ВС5+ - выход жидких углеводородов, г/м3

Всн4 - выход метана, г/м3

ВС2-С4 - выход углеводородов фракции С2-С4, г/м3

Ксо - конверсия оксида углерода, %

Sc5+ -селективность в отношении образования жидких углеводородов, %

SСН4 - селективность в отношении образования метана, %

АСМ - атомносиловая микроскопия

РФА - рентгенофазовый анализ

ИК-ИК-Фурье спектроскопия

ДРС - метод динамического рассеяния света

rFTS - скорость реакции Фишера-Тропша

гш - скоростей расходования CO

гСо2 - скоростей образования CO2

Рш , Рсо - парциальные давлений Н2 и СО соответственно

кнабл - наблюдаемая константа скорости

а - адсорбционный коэффициент

Еа,общ, - общая энергия активация

Еa,лим - энергия активация лимитирующей стадии реакции

ЛНадс,CO – теплота адсорбции СО

S - реакционный центр на поверхности катализатора

5

**ВВЕДЕНИЕ Актуальность работы**

Синтез Фишера-Тропша (СФТ) является универсальным методом получения широкого спектра углеводородов из альтернативного сырья. Перспективность использования СФТ связывают и с возможностью получения ценных углеводородных соединений из дешевого сырья, например, бытового мусора, отходов лесного и сельского хозяйства и т.д. Этот фактор является крайне важным для решения экологических задач.

В качестве катализаторов СФТ используются кобальтовые и железные катализаторы, но последние являются более предпочтительными из-за их относительно низкой стоимости, высокой устойчивости к ядам и способности работать при низких значениях отношения H2/CO. СФТ протекает с большим выделением тепла. Проведение реакции в условиях трехфазной системы газ– жидкость–твердое тело (сларри-реактор), позволяет сбалансировать тепловые эффекты и уменьшить диффузионные ограничения.

Для проведения СФТ в сларри-реакторе используют наноразмерные катализаторы, которые позволяют создавать реакционную систему, не склонную к расслоению, что существенно облегчает гидродинамику процесса. Тем не менее, катализаторы этого типа до настоящего времени остаются малоизученными, так как синтез наноразмерных частиц и их последующее применение в реакторном узле представляет весьма сложную задачу. Ее решением может стать синтез наноразмерных частиц катализатора in situ непосредственно в углеводородной среде сларри-реактора.

Известно**,** что оптимальное содержание металлического компонента в классических трехфазных СФТ-системах не превышает 20%. Ультрадисперсные суспензии с такой концентрацией твердых частиц легко агломерируются. Проблема укрупнения активных металлсодержащих частиц может быть решена введением поверхностно-активных веществ, ионогенных жидкостей и пр. Однако, эти способы неприемлемы для приготовления каталитических дисперсий СФТ из-за наличия в таких стабилизаторах компонентов, являющихся каталитическими

6

ядами. Возможным решением является применение в качестве стабилизирующего компонента полимерных систем. Таким образом, изучение закономерностей СФТ в трехфазной системе в присутствии наноразмерных железополимерных катализаторов, полученных *in situ* в углеводородной среде, актуально и имеет как практическую, так и теоретическую значимость.

**Цель работы** заключается в получении и исследовании свойств новых наноразмерных железополимерных катализаторов для трехфазного процесса Фишера-Тропша.

**Задачами работы** являлись:

1. синтез новых наноразмерных железополимерных катализаторов для трехфазного процесса Фишера-Тропша;
2. исследование морфологии, структуры и свойств синтезированных контактов совокупностью физико-химических методов;
3. изучение особенностей протекания трехфазного СФТ в присутствии наноразмерных железополимерных контактов;
4. установление зависимости состава и строения продуктов от природы используемого полимера;
5. определение подходов для изучения кинетики СФТ системе наножелезо – парафин – полимер.

**Научная новизна**

1. Впервые осуществлен системный подход к изучению трехфазного СФТ в присутствии наноразмерных железополимерных каталитических дисперсий. Исследовано влияние природы полимерного компонента на строение наноразмерных железосодержащих каталитических композиций in situ в углеводородной среде, закономерности протекания трехфазного СФТ и состав жидких продуктов синтеза - алифатических углеводородов и кислородсодержащих соединений.
2. Впервые разработана эффективная наноразмерная железополимерная каталитическая дисперсия для трехфазного СФТ, позволяющая с повышенной селективностью получать жидкие алифатические углеводороды.

7

3. На основании экспериментальных данных проведен анализ кинетических

закономерностей СФТ, в котором ключевой стадией является адсорбция СО. Предложены различные кинетические модели процесса, протекающего в присутствии наноразмерных железополимерных катализаторов.

**Практическая значимость работы.**

Разработана методика получения наноразмерных железосодержащих  
каталитических дисперсий, позволяющих с повышенной селективностью  
получать жидкие алифатические углеводороды в условиях трехфазного СФТ.  
Определены закономерности синтеза наноразмерных железополимерных

каталитических дисперсий с заданными свойствами и размерами частиц.  
Оптимизированы условия синтеза и активации наноразмерных

железополимерных каталитических дисперсий, а также трехфазного процесса СФТ в их присутствии. Предложенные кинетически модели дают возможность оптимизировать реализацию трехфазного СФТ с целью повышения групповой селективности процесса. Используемые в данной работе методологические подходы могут быть применены для комплексного исследования трехфазного СФТ.

**Положения, выносимые на защиту:**

* результаты скрининга каталитических наноразмерных железополимерных дисперсий в трехфазном СФТ;
* результаты сравнения морфологии, структуры и свойств наноразмерных железополимерных каталитических дисперсий, содержащих синтетические полимеры различной природы;
* результаты исследования зависимости каталитических свойств наноразмерных железополимерных каталитических дисперсий от природы полимерного компонента;
* результаты исследования кинетических закономерностей СФТ в системе железо – парафин – полимер в интервале температур 220 – 3200С.

8

**Апробация работы**. Результаты исследований и основные положения диссертации докладывались и обсуждались на Научной конференции ИНХС РАН, посвященной 80-летию со дня рождения академика Н.А. Платэ (Москва, 2014); XII Международном конгрессе по катализу «EuropaCat-XII» (Казань, 2015); Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2016» (Москва, 2016); IV Российско-Казахстанской молодежной научно-технической конференции «Новые материалы и технологии» (Барнаул, 2016).

**Публикации**. По теме диссертации опубликовано 7 печатных работ, в том числе 3 статьи в журналах, рекомендованных ВАК, и 4 докладах (в виде тезисов) на международных и российских конференциях.

**Личный вклад автора** заключается в синтезе наноразмерных

железополимерных каталитических дисперсий, их испытании в трехфазном СФТ, в обсуждении полученных результатов и их сопоставлении литературными данными, исследовании и интерпретации результатов физико-химических и кинетических исследований, построении кинетических моделей СФТ и формулировании научных выводов.

**Структура и объем работы**. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка литературы. Диссертация изложена на (124) страницах, содержит (13) таблиц, (42) рисунка. Список цитируемой литературы включает (196) наименований.

**ВЫВОДЫ**

1. Впервые разработаны наноразмерные железополимерные каталитические системы для осуществления синтеза Фишера-Тропша в условиях трехфазной системы газ-жидкость-твердое тело. Установлена их каталитическая активность в синтезах жидких углеводородов из СО и Н2.
2. При формировании трехкомпонентных катализаторов СФТ впервые осуществлен систематический скрининг полимерных компонентов, различающиеся между собой значениями температуры плавления, молекулярно-массовым распределением, наличием или отсутствием активных функциональных групп (OH, CN, NH, Ph).
3. Впервые установлено, что природа полимера существенно влияет на характер стабилизации наночастиц железа, определяет их размер и реакционную способность в СФТ. На основании полученных данных предложены механизмы стабилизации наночастиц парафином и полимерами, содержащими активные функциональные группы.
4. Впервые установлено, что введение полимерного компонента в состав наноразмерных дисперсий Fe–парафин приводит к увеличению селективности в отношении углеводородов С5+ во всем изученном интервале температур, влияет на состав жидких углеводородов и кислородсодержащих продуктов СФТ.
5. Исследованы кинетические закономерности СФТ в системе Fe–парафин– полимер в интервале температур 220–320°C. Предложена непротиворечивая кинетическая модель. Оценены кинетические и адсорбционные характеристики процесса.
6. Установлена функциональная связь между значениями наблюдаемой энергии активации и природой полимера, согласующаяся с кинетическими данными и варьированием размеров частиц железа в присутствии полимерных стабилизаторов.