Сагитов, Сулумбек Асрудинович. Конверсия синтез-газа на нетрадиционных кобальтсодержащих катализаторах : диссертация ... кандидата химических наук : 02.00.13 / Сагитов Сулумбек Асрудинович; [Место защиты: Ин-т нефтехим. синтеза им. А.В. Топчиева РАН].- Москва, 2012.- 148 с.: ил. РГБ ОД, 61 12-2/546

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена
Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им.
А.В. Топчиева Российской академии наук





Сагитов Сулумбек Асрудинович

**КОНВЕРСИЯ СИНТЕЗ-ГАЗА НА НЕТРАДИЦИОННЫХ
КОБАЛЬТСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ**

02. 00. 13 - Нефтехимия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор Крылова А. Ю.

Москва - 2012

**Оглавление**

ВВЕДЕНИЕ 5

[Елава 1. Литературный обзор 7](#bookmark3)

[ЕЕ История синтеза Фишера-Тропша 8](#bookmark6)

[Е2. Научные основы синтеза Фишера-Тропша 9](#bookmark7)

[ЕЗ. Механизм синтеза Фишера-Тропша 12](#bookmark8)

1. [Молекулярно-массовое распределение продуктов 15](#bookmark13)

[1.7. Каталитические центры 29](#bookmark22)

1.9. Нетрадиционные катализаторы 43

синтеза Фишера-Тропша 43

1. [Кобальтовые высокодисперсные катализаторы 43](#bookmark37)
2. [Нанесенные высоко дисперсные катализаторы 47](#bookmark38)
3. Композиционные материалы, содержащие наночастицы металлов 50

[2. Экспериментальная часть 53](#bookmark40)

1. [Методы приготовления катализаторов 53](#bookmark41)
2. Физико-химические методы исследования катализаторов 55
3. Методика определение зависимости размера частиц кобальта от

[температуры парафина 60](#bookmark51)

1. Методика определения зависимости размера частиц кобальта в

катализаторе от pH среды и от концентрации кобальта в растворе 60

1. Лабораторная установка синтеза Фишера-Тропша в присутствии

[высокодисперсных катализаторов 62](#bookmark54)

1. [Анализ исходных веществ и продуктов синтеза 63](#bookmark55)

Глава 3. Результаты и их обсуждение 67

1. Композиционные материалы, содержащие высоко дисперсные частицы

металла 67

1. [Композиционные материалы, полученные ИК-пиролизом 67](#bookmark57)
2. Композиционные материалы, содержащие высоко дисперсные частицы Fe и Со (Fe-Co-KMCH), полученные методом

низкотемпературного горения 72

1. Высокодисперсные катализаторы для синтеза Фишера-Тропша в жидкой

фазе 81

1. Особенности формирования высоко дисперсных суспензий оксида

кобальта в парафине 81

1. Синтез Фишера-Тропша в сларри-реакторе в присутствии

высокодисперсных Со содержащих катализаторов 86

[3.3 Физико-химические исследования 103](#bookmark66)

1. [Свойства Со-КМСН и Co-Fe-KMCH 103](#bookmark67)
2. Свойства солей кобальта и высокодисперсных суспензий на их основе

 109

[Заключение 120](#bookmark70)

[Выводы 133](#bookmark71)

[Список литературы 135](#bookmark72)

з

**СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ**

СВМН - сильное взаимодействие металл-носитель

ТПД - температурно-программированная десорбция

РФЭС - рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

EXAFS (ТСРП) - анализ тонкой структуры рентгеновского поглощения

ГДД - гексадекандиол

ПАВ - поверхностно-активное вещество

TOF - частота оборотов реакции, 1/с

ПУМ - пористый углеродный материал

Сибунит - сибирский углеродный носитель

КВУ - каталитический волокнистый углерод

АУ - активированный уголь

АВУМ - активированный волокнистый углеродный материал CNT - углеродные нанотрубки

ТПВ - температурно-программированное восстановление

КМСН - композиционный материал содержащий наночастицы (металла)

Со-КМСН - композиционный материал содержащий наночастицы Со

Co,Fe-KMCH - композиционный материал содержащий наночастицы Со и Fe

ИК-Пиролиз - инфракрасный пиролиз

ПАН - полиакрилонитрил

ИК-ПАН - ИК-пиролизированный полиакрилонитрил

ПП-2 - нефтяной пищевой парафин

ЭДТА - этилендиаминтетрауксусная кислота

Синтез Фишера-Тропша (синтез углеводородов из СО и Н2) - вторая стадия большинства процессов получения синтетического жидкого топлива и ценных нефтехимических продуктов из альтернативного сырья (природного и попутного нефтяного газа, угля, биомассы и т.д.). Катализатор этого процесса и условия его эксплуатации определяют количество и качество жидких продуктов, способ их облагораживания, а также требования, предъявляемые к составу и чистоте синтез-газа. Катализаторы синтеза Фишера-Тропша представляют собой переходные металлы VIII группы (в основном Со или Fe). Традиционно их применяют в ненанесенном виде, в виде «массива» (железо) или в виде металла, распределенного по поверхности высокопористого носителя (железо или кобальт). При этом вначале формируют «прекурсор» - систему, содержащую соль (нитрат, карбонат или др.) и/или оксид.

Перед проведением синтеза Фишера-Тропша катализатор подвергают активации (чаще всего восстановлению водородом) при 400-500°С. Учитывая пирофорность восстановленного катализатора, процесс его загрузки в реактор при промышленной реализации представляет определенные технические трудности. Создание катализаторов синтеза Фишера-Тропша, не нуждающихся в высокотемпературном восстановлении, может заметно облегчить проведение процесса. К таким не требующим восстановления системам можно отнести композиционные материалы, содержащие наноразмерные частицы металла, которые представляют собой высоко дисперсные системы «твердое в твердом». Однако в литературе отсутствуют сведения об использовании таких материалов в качестве катализаторов синтеза Фишера-Тропша.

В настоящее время наиболее перспективной считается технология осуществления синтеза Фишера-Тропша системе газ—жидкость-твердое тело

(«сларри»-система), то есть в присутствии катализатора, суспендированного в жидкой фазе (обычно в смеси расплавленных парафинов).

Одной из основных проблем, возникающих при реализации этого процесса, является создание устойчивой суспензии.

Эта проблема может быть решена путем использования

высокодисперсных, «наноразмерных» катализаторов. Основная проблема, возникающая при применении таких систем, заключается в необходимости их восстановления без изменения размера частиц. Сведения о применении наноразмерных катализаторов в синтезе Фишера-Тропша в трехфазной системе крайне ограничены.

**Выводы**

1. Впервые осуществлен синтез Фишера - Тропша в присутствии кобальт- и железокобальтсодержащих композиционных материалов (Со и Fe,CoKMCH), содержащих высокодисперсные частицы металлов. Показано, что активность композиционных материалов, содержащих высокодисперсные частицы металлов, определяется природой прекурсора, фазовым составом катализатора и условиями приготовления КМСН.
2. Композиционные материалы Со и Fe,CoKMCH проявляют значительную активность в синтезе Фишера - Тропша без предварительного высокотемпературного восстановления водородом. Отличием КМСН от других кобальтовых катализаторов является устойчивость этих материалов к воздуху.
3. Установлено, что композиционные материалы СоКМСН+А1203 и

Fe,CoKMCH+K, позволяют получать в синтезе Фишера - Тропша в условиях стационарного слоя выход жидких углеводородов 120-140 г/м3, что соответствует показателям лучших промышленных катализаторов. При этом СоКМСН, промотированный оксидом алюминия, демонстрирует исключительно высокую

производительность (до ~5 кг продуктов/гСо.ч).

1. Впервые осуществлен синтез Фишера - Тропша в трехфазной системе в присутствии высокодисперсных Со катализаторов, приготовленных и восстановленных in situ в жидкой углеводородной среде.
2. Активность высоко дисперсных Со катализаторов, суспендированных в жидкой углеводородной среде, определяется составом катализатора и условиями его приготовления. Введение оксидных добавок (А12Оз **или** Zr02) позволяет повысить выход жидких углеводородов до 50-60 г/м и селективность в отношении их образования до 60-70%.
3. Установлено, что высоко дисперсные Fe-Co катализаторы,

суспендированные в жидкой углеводородной среде, позволяют в

**133**

синтезе Фишера - Тропша получать из СО и Н2 жидкие углеводороды с выходом до 140 г/м3, что соответствует показателям лучших промышленных катализаторов.