Евдокименко Николай Дмитриевич. «Влияние процесса и состава моно- и биметаллических железосодержащих катализаторов на гидрирование диоксида углерода»: автореферат дис. ... кандидата Химических наук: 02.00.15 / Евдокименко Николай Дмитриевич;[Место защиты: ФГБУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук], 2020

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ им. Н.Д. ЗЕЛИНСКОГО
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

*На правах рукописи*

ЕВДОКИМЕНКО НИКОЛАЙ ДМИТРИЕВИЧ

**ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПРОЦЕССА И СОСТАВА МОНО- И
БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА
ГИДРИРОВАНИЕ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА**

02.00.15 - Кинетика и катализ

ДИССЕРТАЦИЯ
На соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель: к.х.н. Кустов Александр Леонидович

Москва, 2020

**C’est une question de discipline - quand on a termine sa toilette du matin, il faut**

**faire soigneusement la toilette de la planete.**

*(Есть такое твердое правило: встал поутру, умылся, привел себя в порядок* — *и*

*сразу же приведи в порядок свою планету.)*

**Антуан де Сент-Экзюпери**

1. [Обзор литературы 11](#bookmark2)
	1. [Способы утилизации углекислого газа 11](#bookmark3)
	2. [Образование монооксида углерода при гидрировании СО 2 13](#bookmark7)
	3. [Образование метана при гидрировании СО2 20](#bookmark9)
	4. [Гидрирование СО2 с образованием метанола 29](#bookmark11)
	5. [Синтез углеводородов С2+ гидрированием СО2 33](#bookmark13)
	6. [Влияние условий гидрирования СО2 на производительность и селективность](#bookmark16)

образования продуктов 47

* 1. [Обобщение результатов литературного обзора 48](#bookmark19)
1. [Экспериментальная часть 50](#bookmark20)
	1. [Характеристики исходных веществ и материалов 50](#bookmark21)
	2. [Используемое в работе лабораторное оборудование 50](#bookmark25)
	3. [Синтез носителей и катализаторов 51](#bookmark28)
		1. [Синтез Ce-ZrO2 носителей катализаторов 51](#bookmark29)
		2. [Синтез нанесенных железосодержащих катализаторов 51](#bookmark31)
		3. [Синтез нанесенных промотированных калием железосодержащих катализаторов 53](#bookmark32)
		4. [Синтез нанесенных промотированных переходными металлами железосодержащих](#bookmark35)

[катализаторов 54](#bookmark34)

* 1. [Методики исследования физико-химических свойств образцов катализаторов 56](#bookmark39)
		1. [Исследование текстурных характеристик носителей 56](#bookmark41)
		2. [Температурно-программированное восстановление водородом 56](#bookmark44)
		3. [Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия 57](#bookmark45)
		4. [Спектроскопия комбинационного рассеяния 57](#bookmark48)
		5. [Спектроскопия в УФ- и видимой области 57](#bookmark50)
		6. [Инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье 58](#bookmark52)
		7. [ИК-спектроскопии диффузного отражения 58](#bookmark54)
		8. [Сканирующая электронная микроскопия 58](#bookmark56)

3

* + 1. Просвечивающая электронная микроскопия 2.5. Методика проведения каталитических экспериментов 59
1. [Установка для проведения гидрирования СО2 59](#bookmark62)
2. [Режимы каталитических исследований гидрирования СО 2 60](#bookmark64)
3. [Результаты и обсуждение 73](#bookmark72)
	1. [Исследование влияние состава и метода синтеза на свойства непромотированных нанесенных железосодержащих катализаторов гидрирования СО2 73](#bookmark75)
		1. [Исследование влияния носителя на свойства железосодержащих катализаторов гидрирования СО2 73](#bookmark78)
		2. [Исследование влияния природы исходного соединения железа, используемого в](#bookmark80)

процессе синтеза образцов, на свойства катализаторов гидрирования СО 2 77

* + 1. [Исследование влияния используемого в синтезе растворителя на свойства](#bookmark84)

железосодержащих катализаторов гидрирования СО2 80

* + 1. [Исследование влияния процентного содержания железа на свойства катализаторов](#bookmark86)

реакции гидрирования СО2 81

* + 1. [Исследование влияния диффузионных процессов на протекание реакции](#bookmark92)

гидрирования СО2 на катализаторе 5%Fe/ZrO2(La) 86

* 1. [Исследование влияния добавки калия на свойства железосодержащих катализаторов](#bookmark94)

[гидрирования СО2 86](#bookmark76)

* + 1. [Способ введения калия в структуру катализатора 87](#bookmark98)
		2. [Влияние процентного содержания калия на свойства железосодержащих](#bookmark99)

[катализаторов гидрирования СО2 88](#bookmark96)

* 1. [Исследование влияния добавок переходных металлов на свойства железосодержащих](#bookmark101)

[катализаторов гидрирования СО2 90](#bookmark112)

* + 1. [Влияние добавки цинка на свойства железосодержащих катализаторов гидрирования СО2 91](#bookmark102)
			1. [Способ введения цинка в структуру катализатора 92](#bookmark107)
			2. [Влияние процентного содержания цинка на свойства железосодержащих](#bookmark108)

[катализаторов гидрирования СО2 93](#bookmark79)

* + 1. [Влияние добавки кобальта на свойства железосодержащих катализаторов гидрирования СО2 94](#bookmark104)
		2. [Влияние добавки никеля на свойства железосодержащих катализаторов гидрирования СО2 95](#bookmark114)
		3. [Влияние добавки меди на свойства железосодержащих катализаторов гидрирования](#bookmark116)

[СО2 96](#bookmark124)

* 1. [Свойства оптимизированных по составу и методу синтеза железосодержащих катализаторов гидрирования СО2 97](#bookmark123)
		1. [Исследования физико-химических свойств оптимизированных по составу и методу](#bookmark122)

[синтеза железосодержащих катализаторов гидрирования СО2 98](#bookmark121)

* + - 1. [Температурно-программируемое восстановление водородом 98](#bookmark126)
			2. [Инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье 104](#bookmark128)
			3. [Спектроскопия комбинационного рассеяния 106](#bookmark134)
			4. [Спектроскопия в видимой и ближней УФ-области 108](#bookmark138)
			5. [ИК-спектроскопия диффузного отражения 111](#bookmark141)
			6. [Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия 113](#bookmark144)
			7. [Сканирующая электронная микроскопия 116](#bookmark146)
			8. [Просвечивающая электронная микроскопия 117](#bookmark148)
		1. [Исследование каталитических свойств оптимизированных по составу и методу](#bookmark149)

синтеза железосодержащих катализаторов гидрирования СО2 119

* + - 1. [Каталитические свойства непромотированного железосодержащего образца](#bookmark150)

5%Fe/ZrO2(La) в гидрировании СО2 119

* + - 1. [Каталитические свойства промотированного калием железосодержащего](#bookmark151)

катализатора 5%Fe/0,05%K/ZrO2(La) в гидрировании СО2 124

* + - 1. [Свойства промотированного цинком железосодержащего катализатора](#bookmark154)

5%Fe6%Zn/ZrO2(La) в гидрировании СО2 129

* + - 1. [Свойства промотированного кобальтом железосодержащего катализатора](#bookmark156)

5%Fe1%Co/ZrO2(La) в гидрировании СО2 134

* + - 1. [Свойства промотированного никелем железосодержащего катализатора](#bookmark158)

5%Fe0,1%Ni/ZrO2(La) в гидрировании СО2 139

* + - 1. Свойства промотированного медью железосодержащего катализатора

5%Fe2%Cu/ZrO2(La) в гидрировании СО2 144

[Заключение 150](#bookmark161)

[Выводы 152](#bookmark163)

[Список литературы 153](#bookmark165)

[Приложение 1 173](#bookmark170)

Приложение 2 175

Приложение 3 181

[Список сокращений и условных обозначений 187](#bookmark173)

**ВВЕДЕНИЕ**

**Актуальность проблемы**

За последнее столетие использование ископаемого топлива позволило человечеству достичь высокого уровня развития промышленного и энергетического производства. В свою очередь интенсивное развитие автомобильного транспорта и химической промышленности привело к тому, что концентрация углекислого газа в атмосфере значительно возросла. По некоторым прогнозам, содержание СО2 в атмосфере к концу XXI века может достичь 0,06%. Увеличение выбросов углекислого газа промышленными предприятиями приводит к усилению так называемого «парникового эффекта», что приводит к увеличению глобальной температуры планеты и, соответственно изменению климата. Это требует разработки и внедрения новых и эффективных технологий, позволяющих уменьшить концентрацию углекислого газа в земной атмосфере, в частности за счет использования различных химических процессов, в которых СО2 выступает в качестве основного реагента.

Самым большим препятствием, для реализации подобных процессов является инертность молекулы СО2. Одним из решений данной проблемы является процесс, в котором СО 2 реагирует с водородом в присутствии гетерогенного катализатора. С этой точки зрения углекислый газ как возобновляемый источник углерода можно считать достаточно привлекательным сырьем для получения более ценных органических соединений. Реакции гидрирования на гетерогенных катализаторах являются одним из перспективных способов утилизации СО 2. Они достаточно широко исследуются в последние годы в связи с их практической значимостью не только в катализе, но и в таких областях как нанотехнология и экология. В этом отношении гетерогенные катализаторы оказываются более интересными для промышленного применения.

На сегодняшний день превращение углекислого газа в углеводороды представляет наибольший интерес, как наиболее простой, технологичный и экономичный процесс. Наиболее эффективными для этого процесса являются гетерогенные катализаторы на основе соединений железа из-за их низкой стоимости, высокой активности и селективности в образовании насыщенных и непредельных углеводородов С2-С10. Однако, как известно, массивный Fe- катализатор в отсутствие носителя и дополнительных промоторов демонстрирует низкую термическую стабильность, а также недостаточно высокую активность и селективность образования углеводородов. Наличие носителя может коренным образом менять характер процесса. Взаимодействие между носителем и активными центрами катализатора может в значительной степени влиять на механизм реакций, протекающих на поверхности катализатора. В тоже время использование носителя обеспечивает механическую прочность катализатора и

большую площадь поверхности для протекания реакции, способствует увеличению дисперсности активного компонента. Введение промотора в структуру катализатора позволяет добиться увеличения активности катализатора и селективности образования углеводородов С 2- С10 различного строения.

**Цель и задачи работы**

Целью данной работы являлось исследование влияния условий процесса и состава моно - и биметаллических железосодержащих катализаторов на гидрирование диоксида углерода с образованием углеводородных продуктов. Для осуществления поставленной цели были решены следующие задачи:

* Проведены синтез и исследования каталитических свойств монометаллических железосодержащих катализаторов на различных носителях;
* Изучено влияния метода синтеза катализатора (стадий нанесения компонентов, природы прекурсора железа, растворителя) на каталитические свойства в гидрировании СО 2;
* Исследовано влияние добавок калия и переходных металлов на активность и селективность протекания гидрирования СО2;
* С использованием различных физико-химических методов изучены состав и строение полученных каталитических систем;
* Исследовано влияние давления и температуры на протекание гидрирования диоксида углерода с образованием углеводородных продуктов.

**Научная новизна и практическая значимость работы**

В работе впервые проведено комплексное исследование и установлены основные закономерности протекания гидрирования углекислого газа в широком диапазоне давлений и температур, в том числе в сверхкритической области для смеси Н2-СО2, на нанесенных железосодержащих катализаторах. Показано, что повышение давления в реакторе увеличивает скорость гидрирования СО2 и влияет на селективность образования углеводородных продуктов.

Впервые проведены систематические исследования влияния различных факторов на каталитическую активность нанесенных железосодержащих катализаторов в гидрировании СО 2, в частности изучено влияние природы исходного соединения железа, комплексообразователя, растворителей, используемых для приготовления пропиточного раствора, носителя катализатора, а также процентного содержания железа в образцах.

Впервые проведены комплексные исследования каталитических свойств нанесенных

биметаллических железосодержащих катализаторов с добавками калия, цинка, кобальта, никеля

и меди в гидрировании СО2. Были использованы различные пути синтеза Fe-K и Fe-Zn

8

катализаторов, включающие различные варианты пропитки и термической обработки образцов катализаторов. Образцы катализаторов были исследованы комплексом физико-химических методов до и после проведения гидрирования СО2. На основе полученных данных определено влияние добавок на каталитические свойства исследованных образцов в гидрировании СО 2. Высказаны предположения о роли добавок на протекание гидрирования СО2 на поверхности этих катализаторов.

Результаты данной работы могут быть использованы для создания эффективной технологии утилизации углекислого газа с одновременным получением предельных и непредельных углеводородов С2-С10, ценных продуктов для химической и энергетической отраслей.

**Личный вклад соискателя**

Автор диссертации Евдокименко Н.Д. принимал участие в постановке цели и задач диссертационной работы, самостоятельно синтезировал образцы катализаторов, проводил каталитические эксперименты, обрабатывал полученные результаты, принимал участие в исследовании образцов катализаторов различными физико-химических методами анализа и интерпретации полученных данных, представлял полученные результаты в форме устных и стендовых докладов на российских и международных конференциях. Автором были подготовлены статьи к публикации в рецензируемых научных журналах. По результатам работы был получен патент РФ.

**Степень достоверности и апробация работы**

Синтезированные катализаторы исследованы комплексом современных физико­химических методов (ТПВ-Н2, ИК-спектроскопия с Фурье-преобразованием, спектроскопия в оптической и УФ-области, спектроскопия комбинационного рассеяния, ИК-спектроскопия диффузного отражения, РФЭС, СЭМ+ЭДС, ПЭМ). Состав продуктов гидрирования СО2 установлен на основании результатов анализа реакционной смеси методом газовой хроматографии.

По результатам работы опубликовано 3 статьи в научных рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК (Mendeleev Communications, Катализ в промышленности, Functional Materials Letters) и получен патент РФ №2017143159. Отдельные части работы были представлены в виде 7 устных докладов на конференциях: 3rd International Symposium Nanomaterials and Environment (8-10 июня 2016, Москва), Proceedings of international symposium «Nanostructured adsorbents and catalysts» (6-7 декабря 2016, Москва), VII Youth Conference IOC

RAS (17-18 мая 2017, Moscow), III Russian Congress on Catalysis ROSKATALIZ (22-26 мая 2017, Нижний Новгород), IX Scientific and Practical Conference: "Supercritical Fluids: Fundamentals, Technologies, Innovations" (9-14 October 2017, Сочи), III Scientific-Technological Symposium CATALYTIC HYDROPROCESSING IN OIL REFINING (15-18 апреля 2018, Лион, Франция), 12th International Symposium on Heterogeneous Catalysis (25-30 августа 2018, София, Болгария).

**Объем и структура работы**

Диссертация изложена на 188 страницах, состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения, выводов, списка литературы, приложения 1, приложения 2, приложения 3 и списка условных обозначений. Библиография насчитывает 254 литературных источника.

**ВЫВОДЫ**

1. Разработаны новые высокоэффективные нанесенные железосодержащие катализаторы с использованием различных носителей; активность железосодержащих катализаторов гидрирования СО2 в зависимости от природы носителя увеличивается в ряду: ZrO2(Ti) ~ ТІО2 ~ ZrO2(W) ~ MgO < SiO2 < ЛІ20з< ZrO2(Si)< ZrO2(Y)< ZrxCe(i-x)O2< CeO2< ZnO< ZrO2(La).
2. Увеличение температуры и давления процесса способствуют увеличению скорости гидрирования СО2 и селективности по углеводородам, однако при этом в продуктах реакции может снижаться относительная доля углеводородов С 2+, олефинов и вероятность роста цепи; оптимальное давление процесса составляет 50-80 атм.
3. Найдены оптимальные условия приготовления и составы железосодержащих катализаторов, включая природу прекурсора, природу растворителя, количественные содержания железа и промотора.
4. Впервые установлено, что при использовании добавки калия наблюдается увеличение активности катализатора в гидрировании СО2 только в случае последовательного нанесения калия и железа с промежуточным этапом сушки при 100 °С; оптимальное содержание калия составляет 0,025-0,1%; по результатам исследований было сделано предположение, что добавка калия приводит к увеличению адсорбции СО2 на катализаторе.
5. Введение в катализатор добавок кобальта и никеля способствует значительному увеличению скорости гидрирования СО2, однако, это приводит к ускорению процесса метанирования, снижению образования углеводородов С2+ и вероятности роста цепи; в некоторых случаях введение добавки кобальта увеличивает долю олефинов среди углеводородных продуктов С2+, при этом соотношение олефины/парафины достигает 0,56.
6. Впервые показано, что введение добавок меди и цинка в железосодержащий катализатор приводит к увеличению скорости гидрирования СО 2 и селективности образования углеводородов С2+, а также к увеличению вероятности роста цепи этих углеводородов.

При введении добавок калия и переходных металлов в железосодержащие катализаторы происходит более глубокое восстановление железа в процессе активации катализатора с образованием металлического железа.