

МГУ имени М.В. Ломоносова

Кафедра физической химии

№ госрегистрации
АААА-А16-116021110176-3

УТВЕРЖДАЮ
Директор/декан

«__» _____ Г.

УДК
544.461 Топохимические реакции. Топотактические реакции

ОТЧЕТ
О НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЕ

Функциональные материалы, наноматериалы и технологии
по теме:

Влияние топахимических процессов на селективность железо-нанесенных
катализаторов гидрирования монооксида углерода
(промежуточный)

Зам. директора/декана
по научной работе

«__» _____ Г.

Руководитель темы
Чернавский П.А.

«__» _____ Г.

СПИСОК ИСПОЛНИТЕЛЕЙ

Руководитель темы:

ведущий научный сотрудник,
доктор химических наук, про-
фессор по специальности

_____ (Чернавский П.А.)

Исполнители темы:

младший научный сотрудник

_____ (Иванцов М.И.)

_____ (Казак В.О.)

заведующий сектором, канди-
дат химических наук

_____ (Куликова М.В.)

старший научный сотрудник,

_____ (Панкина Г.В.)

кандидат химических наук

главный научный сотрудник,

_____ (Перфильев Ю.Д.)

доктор химических наук, про-

фессор по специальности

младший научный сотрудник

_____ (Строкова Н.Е.)

РЕФЕРАТ

Ключевые слова:

топохимические реакции, катализаторы гидрирования оксидов углерода, промотеры, размерные эффекты

Ключевые слова по-английски:

promoters dimensional effects., topochemical reaction of carbon oxide hydrogenation catalysts

ВВЕДЕНИЕ

Целью фундаментального исследования является установление корреляции между селективностью железо-нанесенных катализаторов и особенностями топочимических процессов, протекающих при активации катализатора. В рамках общей проблемы в предлагаемом проекте ставится конкретная задача: установить, каким образом тип носителя и химическая природа промотора влияет на кинетику образования карбидов железа, их концентрацию и состав при активации железо-нанесенных катализаторов гидрирования монооксида углерода. Решение поставленной задачи позволит выяснить роль природы носителя и промоторов в формировании активных центров и их влияние на селективность железо-нанесенных катализаторов гидрирования монооксида углерода. Поставленная в проекте конкретная задача включает приготовление катализаторов Fe на носителе (Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , сибунит) методом пропитки по влагоемкости раствором нитрата железа с добавлением промоторов Cu и K. Предполагается использование носителей с близкими значениями удельной поверхности и пористости. Варьирование размера частиц нанесенного оксида железа будет достигнуто путем добавления в пропиточный раствор хелатообразующих агентов: этиленгликоля или сорбитола. Ранее данный класс хелатообразующих агентов для приготовления Fe-нанесенных катализаторов не использовался. Полученные катализаторы будут использованы для исследования кинетики образования карбидов в процессе их активации в токе CO и смеси CO+H₂ различного состава. В качестве инструмента для исследования кинетики будет использован вибрационный магнитометр in situ, в котором измерительной ячейкой служит проточный микрореактор. Результаты кинетических исследований будут использованы для оптимизации процесса активации катализатора при последующем испытании каталитической активности. Роль карбидов железа в реакции гидрирования CO общеизвестна [3] и достаточно хорошо исследована для катализаторов полученных методом соосаждения. Однако для нанесенных систем такие сведения практически отсутствуют. Тем не менее, Fe-нанесенные катализаторы обладают существенно более высокой активностью. Что касается методов активации катализаторов, то в этом вопросе нет единой точки зрения. На наш взгляд это обусловлено отсутствием систематического исследования влияния промоторов и природы носителя на процесс образования карбидов.

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

Для железных катализаторов на основе SiO_2 магнитометрическим методом *in situ* изучена кинетика образования карбидов в процессе их активации в токе CO и синтез-газа. Показано, что число циклов пропитки и добавка сорбитола существенно влияет на размер кристаллитов: методом просвечивающей электронной микроскопии показано, что с увеличением числа циклов пропитки и концентрации сорбитола размер частиц уменьшается. Восстановление катализаторов $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ в потоке CO и CO/H_2 в термопрограммируемом и изотермическом режимах показало наличие двухстадийного процесса восстановления с последовательным образованием магнетита (Fe_3O_4) и карбида Хэгга ($x\text{-Fe}_5\text{C}_2$). Для исследования постадийного механизма восстановления впервые применен метод магнитометрии *in situ*. Показано, что концентрация образующегося карбида примерно в 3 раза выше при восстановлении в CO , чем в CO/H_2 . Получены кинетические параметры образования карбидов железа в процессе активации $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ катализаторов синтеза Фишера-Тропша, промотированных медью и калием, монооксидом углерода и синтез-газом. Присутствие меди в катализаторе приводит к уменьшению температуры начала восстановления гематита до магнетита и образования карбида как в CO , так и в CO/H_2 . Калий при этом понижает скорость образования магнетита, но ускоряет образование карбида железа.

Синтезированы катализаторы железо на углеродных носителях (активированный уголь (AC) и сибунит). Впервые установлено, что промотирование калием приводит к ускорению образования магнетита на стадии прокаливания катализатора в токе инертного газа (Ar , N_2). Показано, что с ростом концентрации калия наблюдается уменьшение размера частиц оксидов железа для Fe/AC , однако, не наблюдается влияние K на размер частиц магнетита для катализатора $\text{Fe}/\text{сибунит}$. Для катализаторов Fe/AC промотирование калием приводит также к росту концентрации карбида Хэгга в процессе восстановления катализатора синтез-газом. Проведены каталитические испытания катализаторов $\text{Fe}/\text{сибунит}$.

Впервые показано, что состав карбидов при восстановлении (активации) катализатора в CO или CO/H_2 зависит от природы углеродного носителя. Так при использовании CO на сибуните образуется карбид Fe_5C_2 (карбид Хэгга), а в синтез газе образуется карбид $\theta\text{-Fe}_3\text{C}$. В тоже время на AC в обоих случаях образуется только карбид Fe_5C_2 .

Для выяснения механизма влияния калия на топочимические процессы сопровождающие синтез и активацию катализаторов Fe/AC нами был впервые использован метод поочередного введения в катализатор промотора. Была реализована следующая последовательность операций приготовления катализаторов: пропитка солью промотора, сушка-прокаливание, введение железа в виде нитрата -сушка-прокаливание, одновременное введение промотора и железа и на конец введение сначала железа, а затем промотора. Калий использовали в виде двух солей нитрата и карбоната. Таким образом был получен ряд катализаторов которые исследовали методами ТПВ в CO и CO/H_2 с использованием магнитометрии *in situ*, рентгенофазового анализа, просвечивающей электронной микроскопии, количественного анализа ИСР и анализа поверхности, а также низкотемпературной адсорбции азота. Также были проведены каталитические испытания всех синтезированных катализаторов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В дальнейшем предполагается установить закономерности связывающие особенности протекания тодохимических реакций, сопровождающих синтез катализаторов с селективностью и активностью каталитических систем. Также мы надеемся понять каким образом природа носителя сказывается на течение тодохимических процессов в ходе приготовления катализаторов и их активации. Решение этих задач позволит целенаправленно изменять условия синтеза катализаторов при неизменном химическом составе для регулирования селективности и активности катализаторов Фишера-Тропша.

ПРИЛОЖЕНИЕ А
Объем финансирования темы в 2017 году
Таблица А.1

Источник финанси- рования	Объем (руб.)	
	Получено	Освоено собственными силами