

АННОТАЦИЯ

диссертации на тему «Разработка и исследование физико-химических свойств высокоэффективных Со-содержащих катализаторов для синтеза спиртов из синтез-газа» на соискание степени доктора философии (PhD) по ОП 8D05311- «Химия»
Джетписбаевой Гулим Данебаевны

Общая характеристика работы

Диссертационная работа направлена на разработку высокоактивных и селективных кобальт-содержащих катализаторов перовскитной структуры для получения спиртов из синтез-газа, изучение влияния методов синтеза на их каталитические свойства, а также выявление взаимосвязи между физико-химическими характеристиками катализаторов и способами их синтеза.

Актуальность работы

Каталитическая конверсия синтез-газа в углеводороды и спирты (синтез Фишера-Тропша) является экологически чистым методом получения ценных химических продуктов. Синтез-газ, полученный в результате переработки природного и попутного газа, биомассы и угля, представляет большой интерес из-за его потенциала к преобразованию в синтетические спирты для повышения октанового и цетанового чисел чистых топлив и топливных смесей. За последние три десятилетия были проведены интенсивные исследования по переходу синтеза от метанола к высшим спиртам (C_2+OH). Высшие спирты используются во многих областях, таких как альтернативные виды топлива, топливные смеси и промышленное сырье или промежуточные продукты для химических соединений. На сегодняшний день не реализован ни один коммерческий процесс производства спиртов C_{2+} . Это связано с тем, что селективность к продуктам все еще остается открытым вопросом. Способ приготовления, состав и структура катализатора, а также условия реакции являются определяющими факторами для тонкого образования промежуточных продуктов в этом процессе. Ранее было показано, что тип исходного соединения влияет на физико-химические и каталитические свойства восстановленных наночастиц активных металлов.

На сегодняшний день наиболее экономически эффективными в синтезе углеводородов и спиртов методом Фишера-Тропша являются катализаторы на основе кобальта. Их активным компонентом являются наночастицы Co^0 , стабилизированные на поверхности носителя (Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2). Синтез таких частиц обеспечивается специальными методами получения оксидных систем с развитой поверхностью.

К таким устойчивым соединениям, обеспечивающим образование активных частиц на поверхности стабильных оксидов, относятся смешанные оксиды со структурами шпинели, дельфосита или перовскита. Последний,

благодаря возможности гибкого варьирования химического состава, позволяет подобрать оптимальный состав катализатора и его поверхности, в результате чего можно эффективно влиять на вкусовые качества продуктов. Сложный оксид со структурой типа перовскита может оказаться перспективным в качестве прекурсора для образования активных, устойчивых наночастиц Co в синтезе спиртов C₂₊.

Цель исследования: Синтез высокоактивных и селективных перовскитных кобальтсодержащих катализаторов синтеза спиртов из синтез-газа и исследование влияния методов синтеза на их каталитические свойства.

Задачи исследования:

1. Синтез сложного оксида со структурой перовскита LaCoO₃ с разным соотношением лантана и кобальта методом соосаждения в присутствии мягкого темплата – этиленгликоля, а также цитратным методом в присутствии жесткого темплата – мезопористого диоксида кремния KIT-6.

2. Изучение влияния метода синтеза на структурные, текстурные и поверхностные характеристики образцов.

3. Исследование каталитических свойств образцов в синтезе спиртов из синтез-газа в зависимости от температуры. Установление взаимосвязи каталитических свойств образцов с их физико-химическими характеристиками.

4. Изучение физико-химического состояния образцов катализаторов после каталитических исследований.

Методы исследования диссертационной работы основаны на работах отечественных и зарубежных ученых в области синтеза и исследования физико-химических свойств катализаторов процесса получения спиртов из синтез-газа (синтез Фишера-Тропша). В качестве источников информации использованы периодические и научные издания, государственные стандарты. Для исследования физико-химических характеристик кобальтсодержащих катализаторов со структурой перовскита были применены следующие методы: атомно-эмиссионная спектроскопия (АЭС), физическая адсорбция азота по Брунауэру-Эммету-Теллеру (БЭТ), порошковый рентгенофазовый анализ (ПРФА), EDX-совместимая просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения (ПЭМВР), сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), термогравиметрический анализ (ТГТ). Каталитические свойства образцов в реакции синтеза спиртов из синтез-газа изучали в стальном проточном реакторе с неподвижным слоем с хроматографическим анализом газообразных и жидких продуктов.

Исследования диссертационной работы проводились в научной лаборатории кафедры «Химия и химическая технология» Таразского

университета им. М.Х. Дулати, Научно-исследовательском центре Новосибирского государственного университета (Новосибирск), Сибирском отделении Российской академии наук (СО РАН), Институте катализа им. Г.К. Борескова, отделении «гетерогенный катализ» Федерального исследовательского центра (Новосибирск).

Объекты исследования

Перовскитоподобные катализаторы на основе кобальта, способные синтезировать спирты из синтез-газа, приготовленные методом соосаждения в присутствии мягкого темплата в гидротермальных условиях и цитратным методом в присутствии жесткого темплата.

Предмет исследования. Определить влияние методов синтеза на физико-химические свойства Со-содержащих катализаторов и их связь с активностью полученных катализаторов в процессе получения спиртов из синтез-газа. Определить факторы, определяющие активность и селективность синтезированных образцов катализаторов.

Основные положения, предлагаемые для защиты:

1. Метод соосаждения в гидротермальных условиях в присутствии мягкого темплата этиленгликоля позволяет получать сложные оксиды со структурой перовскита LaCoO_3 (JCDD PDF2 00-025-1060).
2. Использование жесткого темплата мезопористого оксида кремния KIT-6 позволяет увеличить удельную поверхность образца LaCoO_3 с 9,5 до 220 $\text{м}^2/\text{г}$.
3. LCO/KIT-6 с увеличенной удельной поверхностью значительно активнее в каталитической реакции, проводимой при постоянной температуре 240°C. Несмотря на несколько меньшую селективность по спиртам (61%), наблюдается существенный сдвиг в сторону образования ценных высших спиртов (80 $\text{мг}/\text{гкат}\cdot\text{ч}$).

Основные результаты исследования

Обоснование научной новизны и значимости полученных результатов

Синтезированы кобальтсодержащие сложные оксиды LaCoO_3 со структурой перовскита методом соосаждения в гидротермальных условиях в присутствии мягкого темплата – этиленгликоля.

Методами рентгенофазового анализа, энергодисперсионной спектроскопии, просвечивающей электронной микроскопии и термогравиметрического анализа изучено влияние методов синтеза на физико-химические характеристики сложных оксидов со структурой перовскита LaCoO_3 , $\text{LaCoO}_3/\text{KIT-6}$.

Изучены каталитическая активность, селективность и катализаторов LaCoO_3 и $\text{LaCoO}_3/\text{KIT-6}$ в реакции синтеза спирта из синтез-газа, а также определена их связь с их физико-химическими характеристиками.

Основные результаты исследования:

1. Образцы катализаторов LCO-1, LCO-2 синтезированы методом соосаждения в присутствии мягкого темплата этиленгликоля в гидротермальных условиях, а образец LCO/КІТ-6 синтезирован цитратным методом в присутствии жесткого темплата КІТ-6. После термообработки при 750°C результаты рентгенофазового анализа показали, что образовалась фаза перовскита LaCoO_3 (JСDD PDF2 00-025-1060).

2. Влияние методов синтеза на структурные, текстурные и поверхностные свойства синтезированных образцов катализаторов (LCO-1, LCO-2, LCO/КІТ-6) изучалось с помощью атомно-эмиссионной спектроскопии (АЭС), БЭТ (Брунауэра-Эммета-Теллера), рентгенофазового анализа (РФА), энергодисперсионного рентгеновского микроанализа, просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), термогравиметрического анализа (ТГА).

3. При исследовании перовскитных кобальтсодержащих катализаторов в процессе получения спирта из синтез-газа установлено, что наиболее активным оказался образец LCO/КІТ-6, синтезированный «Цитратным» методом (выход спирта 80 мг/гкат•ч). При использовании твердого темплатного носителя оксида кремния КІТ-6 площадь поверхности катализатора увеличилась (220 м²/г), и, несмотря на некоторое снижение общей селективности по спиртам (61%), наблюдался существенный сдвиг в сторону образования ценных высших спиртов.

4. Физико-химическое состояние катализаторов после реакции получения спиртов из синтез-газа исследовали методами РФА, СЭМ и ТЭМ. В ходе реакции сложные оксиды перовскитной структуры подвергались фазовым и морфологическим превращениям: перовскитная фаза разрушалась, а на поверхности образовавшихся фаз $\text{La}(\text{OH})_3$ и La_2O_3 формировались наночастицы кобальта диаметром 9–20 нм. После каталитической реакции все катализаторы подверглись необратимому разрушению.

Диссертационная работа выполнена на основе государственного грантового финансирования исследований молодых ученых «Жас Ғалым» на 2025-2027 годы в рамках проекта AP25794577 «Разработка и исследование кобальтсодержащего катализатора в конверсий синтез-газа».

Диссертация соответствует приоритетным направлениям развития науки «Экология, охрана окружающей среды и рациональное природопользование» и «Энергетика, перспективные материалы и транспорт».

Личный вклад автора. Основным вкладом автора является сбор и

анализ отечественных и зарубежных публикаций по теме исследования, синтез образцов катализаторов, анализ и установление взаимосвязи между активностью и селективностью катализаторов в реакции получения спирта из синтез-газа и их физико-химическими свойствами, а также подготовка публикаций к изданию на основе полученных результатов.

Описание вклада докторанта в подготовку каждого издания:

По результатам диссертационно-исследовательской работы опубликовано 10 работ, в том числе: *1 статья (Open Chemistry, процентиль 54, Q3) опубликована в международном научном журнале, входящий в научно-метрическую базу данных Scopus:*

1. LaCoO₃ perovskite-type catalysts in syngas conversion. Open Chemistry. – 2020. – 18 (1). – P. 482-487. Методология, разработка концепции, формальный анализ, написание текста.

5 статьи опубликованные в изданиях, рекомендованных Комитетом по обеспечению качества в сфере образования и науки и МНВО РК:

1. Synthesis of perovskite-like Co-containing catalyst.. Известия Национальной академии наук Республики Казахстан. Серия "Химия и технология". – 2020. – 440 (2). – С. 115-119. Разработка концепции, проведение исследования, написание (первоначального варианта рукописи).

2. Обзор со-содержащих перовскитоподобных катализаторов. Синтез и применение. Вестник Казахстанско-Британского Технического Университета. – 2020. – №3(54). – С. 54-63. Методология исследования, разработка концепции, формальный анализ и написание рукописи.

3. The influence of temperature change on the process of obtaining higher alcohols from syngas. Доклады Национальной академии наук Республики Казахстан. – 2021. – № 340 (6). – С.126-130. Разработка концепции, методология исследования, формальный анализ, написание оригинального варианта рукописи.

4. Исследование перовскитоподобных сложных оксидов с помощью просвечивающей электронной микроскопии. Известия Национальной академии наук Республики Казахстан. Серия "Химия и технология". – 2024. – №459(2). – С. 62-69. Разработка концепции исследования, методология, формальный анализ, выполнение исследований, написание оригинального варианта рукописи.

5. Влияние методов приготовления на селективность и стабильность Со-содержащих катализаторов для синтеза Фишера-Тропша. Academic scientific journal of chemistry. – 2025. – Vol.3(464). –P.64-74 Формальный анализ, проведение исследования, написание — оригинальная рукопись.

В материалах международной научно-практической конференции

опубликовано 3 тезисов докладов:

1. Синтез перовскитоподобного катализатора и его физико-химические свойства. Труды 6-й Международной Российско-Казахстанской научно-практической конференции «Химическая технология функциональных материалов». – Алматы. – 2020. – С. 52-55

2. Конверсия синтез-газа на перовскитоподобных катализаторах LaCoO₃. Труды Международной научно-практической интернет-конференции «Тенденции и перспективы развития науки и образования в условиях глобализации», Переяслав 22 декабря - 2020. Выпуск 66. с. 282-285

3. Приготовление катализаторов со структурой перовскита в присутствии моносахаридов. Труды XI Международного Биримжановского конгресса по химии и химической технологии. – Алматы. – 2021. – с. 153-154.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из стандартных разделов: нормативные ссылки, обозначения и сокращения, введение, обзор литературы, практическая часть, экспериментальные результаты и их обсуждение, список использованной литературы и приложение.