

ӘОЖ 544.478-03

**ЭЛЕКТРЛІ ТҰНДЫРЫЛАТЫН КАТАЛИЗАТОРЛАРДЫҢ ҚҰРЫЛЫМЫ МЕН
ҚАСИЕТТЕРІНЕ КӨМІРТЕКТІ НАНОТҮТІКТЕРДІҢ
ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯСЫНЫҢ ӘСЕРІ**

Айткешова Аяужан Маратқызы

aiashka_97@bk.ru

Л.Н.Гумилев атындағы Еуразия Ұлттық Университетінің магистранты, Нұр-Сұлтан, Қазақстан
Ғылыми жетекшісі – Г.К.Тажкенова

Табиғи газды, көмірді және биомассаны көмірсутектерге және эфирлерге айналдыру кез-келген өнеркәсіптік ұйым жұмысының өзекті бағыттарының бірі болып табылады, оның көлеміне энергия ресурстарын өндіру немесе қайта өңдеу кіреді [1]. Бұл саланы дамытудың маңыздылығы - мұнай өндірудің күрделене түсуімен және жаңа ұңғымалардың игерілуімен, көмірсутекті өндіру мүмкіндіктерін кеңейту қажеттілігімен, табиғи газды, көмірмен және

биомассамен неғұрлым құнды химиялық өнімдерге айналдыру артықшылығымен байланысты. Бүкіл технологиялық схеманың өзегі - синтез газын көмірсутектерге каталитикалық түрлендіру - темір немесе кобальт бар катализаторларда жүзеге асырылатын Фишер-Тропш (ФТ) процесі [2]. Кобальт негізіндегі жүйелердің темір құрамды жүйелерден артықшылығы - олардың уақыт бойынша тұрақтылығының жоғарылауы және процесі атмосфералық қысым мен төмен температурада жүргізу мүмкіндігі болып табылады [3,4]. ФТ процесін жүзеге асыру саласындағы өзекті мәселе-мақсатты өнім үшін жоғары өнімділікке және уақыт өте келе тұрақтылыққа ие каталитикалық жүйені дамыту.

Катализаторларды дайындау үшін Төңкеріс сазынан 1 кг мөлшерінде алып, оны ступкамен ұнтақтаймыз. Дайындалған сазды сүзгіден өткізіп, деминерализация процесіне жібереміз. Деминерализдеу процесі үшін дайындалған саздан 500 грамм алып, 10%- дық азот қышқылын дайындап, сазбен араластырып, қайнағанша қыздырамыз. Қайнаған уақыттан бастап 1 сағат күту қажет. Деминерализденген сазды қышқылдық ортадан бейтарап ортаға, яғни рН=6,5–7,0 болғанша дейін сумен шаямыз. Содан кейін бұл ерітіндіні бөлме температурасында кептіреміз. Модификация процесі үшін кобальтты және алюминийлі катализаторлары үшін өлшеулер жүргізіп, ерітінділерді дайындап, сіңдіру әдісімен модификация жасаймыз. Оны кептіріп, модификация жасалған саз бізге қажетті қалыпқа (формаға) келгенде, ұсатқыш (уатқыш) көмегімен форма жасап, дайындалған катализаторларды бөлме температурасында кептіреміз. Катализаторларды көміртектендіру температурасы 650-700°C, ал аргонды беру жылдамдығы - 50 мл/мин, пропанды беру жылдамдығы - 50 мл/мин, көміртектендіру уақыты - 30 минут болған кезде жүреді.

КНТ тотықтыру. КНТгаза кері тоңазытқышы бар азот қышқылының концентрацияланған ерітіндісімен өңделді және қышқыл көлемінің КНТ массасына қатынасын, өңдеу уақыты мен температурасын өзгерте отырып, магнитті араластырғышпен араластырылды (1-кесте). Осыдан кейін, КНТ сүзгіден өткізіліп, тазартылған сумен жуылады және 110°C температурада кептіріледі.

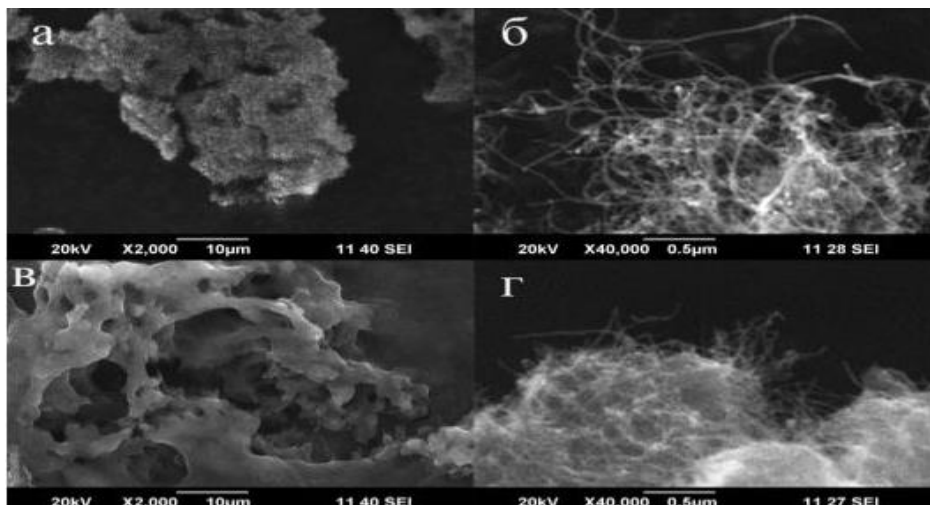
Кесте 1

КНТ тотығу шарттары

$V(HNO_3):m(КНТ)$, мл/г	t, ч	T, °C	Үлгі
30	6	120	КНТгаза, КНТ120
20	1	120	КНТ1
	3		КНТ3
	6		КНТ6
	9		КНТ9
	12		КНТ12
	15		КНТ15
30	6	90	КНТ90

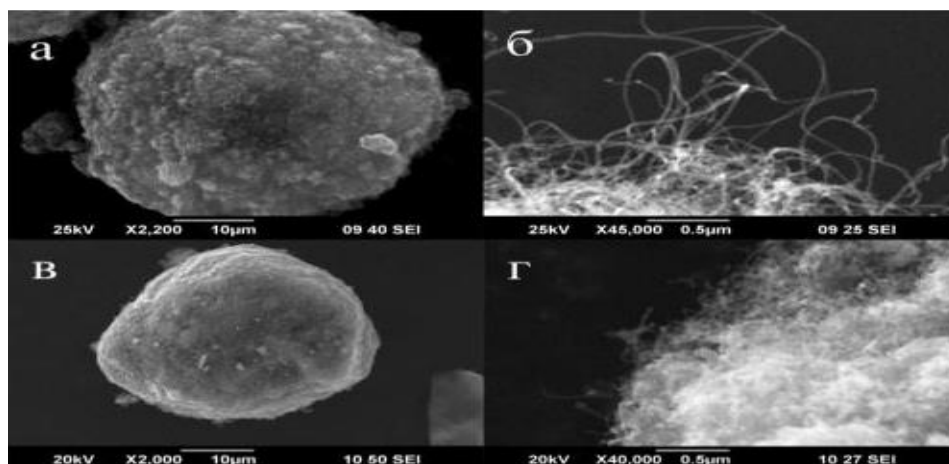
ФТ процесінде Со/КНТ және Со/КНТ- Al_2O_3 жүйелерінің каталитикалық сипаттамаларын салыстырмалы талдау кезінде беттік функционализацияның әсерін зерттеу және оксид матрицасын КНТ-ға енгізу үшін тасымалдаушы қасиеттерге келесі материалдар синтезделеді және сыналады: таза КНТ, тотыққан КНТ, КНТ- Al_2O_3 композиті және тотыққан КНТ- Al_2O_3 композиті. КНТ негізінде катализатор тасымалдаушыларын синтездеу және функционализациялау кезінде СЭМ мәліметтері бойынша, тотығудан кейін КНТ тығыздалып, олардың сыртқы диаметрі өзгеріссіз қалды және 10-30 нм болды (1-сурет). Тығыздау

функционалды топтар мен КНТ_{тот} бетінің полярлығы арасындағы сутегі байланысының пайда болуымен түсіндіріледі.



Сурет 1 КНТ_{таза} (а, б) және КНТ_{тот} (в, г) СЭМ микрокөріністері

АКНТ композитінің диаметрі 40-100 мкм алюминий оксидінің глобулаларынан тұрды, олардың сыртқы диаметрі 10-20 нм болды (сурет 2а, б). Тотыққан АКНТ_{тот} - да (2в, г-сурет) оксид матрицасы диаметрі 10-20 нм болатын КНТ жабылған, сонымен бірге тотығудан кейінгі көміртегі қабығы КНТ_{таза} пен КНТ_{тот} жағдайындағыдай аз көлемді және тығыз болды.



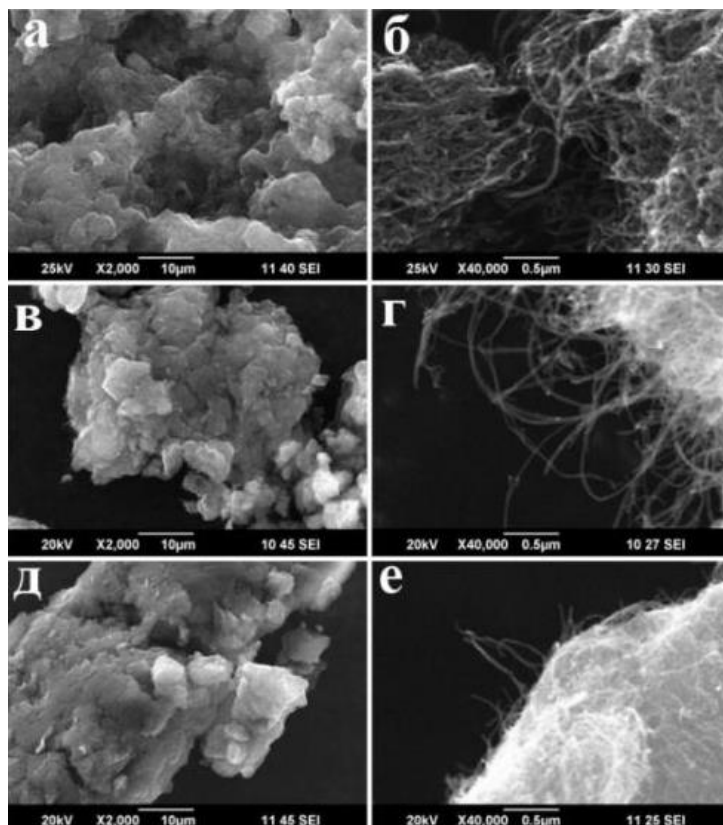
Сурет 2 КНТ_{таза} (а,б) және КНТ_{тот} (в,г) СЭМ микрокөріністері

Катализаторларының сипаттамаларына келетін болсақ, КНТ_{таза}, КНТ_{тот}, АКНТ және АКНТ_{тот}-да қолданылатын кобальт бар катализаторлар сіңдіру әдісімен синтезделді. Кобальттың есептік массалық құрамы барлық жағдайларда 15% - ды құрады.

КНТ функционализациясы. КНТ бетінің тотығуы жағылған катализаторлардың қасиеттеріне әсер етеді, сондықтан функционализация процесі және оның КНТ құрылымы мен физика-химиялық қасиеттеріне әсері егжей-тегжейлі зерттелген [5-7].

КНТ функционализациясының кинетикасы. КНТ және КНТ₁, КНТ₁₅ үлгілері СЭМ әдісімен зерттелген (3-сурет). КНТ диаметрі тотығу процесінде іс жүзінде өзгерген жоқ және 10-нан 30 нм-ге дейін болды. Сонымен қатар, агрегаттар өңдеу ұзақтығының артуымен

тығыздалып, шеттері тегістелді. Бастапқы КНТ массивте бір-бірінен оңай ажыратылады, ал жоғары тотыққан үлгілерде тек жеке, шығыңқы КНТ бөліп алуға болады. Бұл әсерлер сутегі байланыстарының пайда болуына ықпал ететін оттегі бар топтардың КНТ бетінің функционализациясына, сондай-ақ осы топтардың полярлығына байланысты.



Сурет 3 КНТтаза (а,б), КНТ1 (в,г) және КНТ15 (д,е) СЭМ микрокөріністері

КНТ функционализациясының әсерін зерттеу үшін КНТ функционализациясының Со/КНТ құрылымына және каталитикалық қасиеттеріне әсері кобальтты катализаторлар үшін тасымалдаушы ретінде пайдаланылды және ФТ процесінде сыналды [5].

Катализаторлардың физика-химиялық сипаттамалары КНТтаза пен КНТ_n -ға қолданылатын кобальт катализаторлары сіңдіру әдісімен синтезделді. Барлық үлгілердегі металдың есептік массалық құрамы 15% - ды құрады.

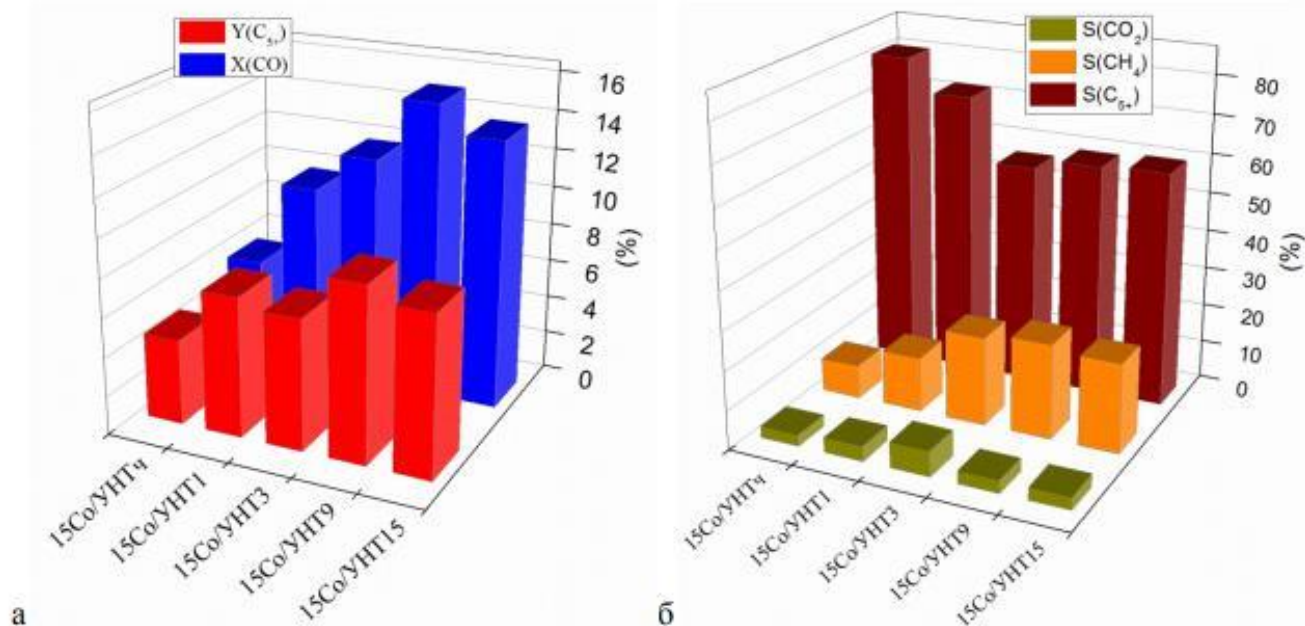
Со/КНТ катализаторларындағы СО гидрлендіру. 15Со/КНТтаза, 15Со/КНТ1, 15Со/КНТ3, 15Со/КНТ9 және 15Со/КНТ15 катализаторлары ФТ процесінде зерттелген. С⁵⁺ фракциясының ең үлкен конверсиясы және шығымы 15Со/УНТ9 катализаторы жағдайында байқалды (4а сурет), бұл [8] деректерге сәйкес келеді. Конверсияның өсуі тасымалдаушыдағы кобальттың дисперсиясының жоғарылауымен, кобальттың КНТ арналарының ішіне инкапсуляциялануымен және реактивтер мен өнімдердің реакциялық қоспадағы диффузиясын жеңілдететін түтіктердің "кесілуімен" байланысты.

Кесте 2

СО конверсиясы және СО гидрлендіру катализаторларының 190, 205 және 220 °С селективтілігі, P = 1 атм, GHSV = 1700 мл / (кат=сағ), H₂:CO = 1,75: 1

Катализатор	T, °C	X _{CO} , %	A, 10 ⁻⁵ моль	Селективтілік, %
-------------	-------	---------------------	--------------------------	------------------

			$Co/(r_{Co} \cdot c)$	$S(CO_2)$	$S(CH_4)$	$S(C_2 - C_4)$	$S(C_{5+})$
15Co/КНТтаза	190	3,0	0,13	6	9	8	77
	205	4,6	0,21	6	18	14	62
	220	8,9	0,40	5	25	15	55
15Co/КНТтот	190	8,3	0,37	6	6	4	84
	205	10,3	0,46	9	16	10	65
	220	18,3	0,82	8	28	13	51
15Co/AlКНТ	190	10,5	0,47	5	19	12	64
	205	14,7	0,66	5	23	13	59
	220	19,6	0,88	5	33	14	48
15Co/AlКНТтот	190	4,2	0,19	6	25	36	33
	205	7,1	0,32	8	37	30	25
	220	17,8	0,80	8	50	27	15



Сурет 4 C^{5+} фракциясының шығымы және CO конверсиясы (а); катализаторлардың селективтілігі (S) (б)

15Co/КНТтаза үлгісіндегі $S(C^{5+})$ барлық катализаторлар арасында ең жоғары болды (46 сурет) және мына қатар бойынша төмендеді: 15Co/КНТтаза > 15Co/КНТ1 > 15Co/КНТ3 ≈ 15Co/КНТ9 ≈ 15Co/КНТ15. Металл бөлшектерінің мөлшері, әдетте, ФТ процесінің наноөлшемді катализаторларының белсенділігі мен таңдауына әсер ететін негізгі параметрлердің бірі ретінде қарастырылады. Катализаторлардың белсенділігі мен селективтілігінің ең жоғары мәндеріне диаметрі 4-8 нм көміртегі тасымалдаушысына (әсіресе КНТ) салынған кобальт кристаллиттерінің қатысуымен қол жеткізіледі.

Осы нәтижелер бойынша келесі қорытындылар жасалынды:

1. Co/КНТ катализаторындағы ФТ процесінде тотыққан КНТ негізіндегі катализаторлар шикізатқа қарағанда белсенділігі мен селективтілігі жоғары. Композиттік тасымалдағыштағы КНТ тотығуы қалпына келтіру сатысында агрегациялайтын <3 нм өлшеміндегі белсенділігі төмен бөлшектердің түзілуіне байланысты кері әсер етеді.

2. Азот қышқылымен КНТ тотығу-бұл бірқатар қабаттасатын кезеңдерден тұратын күрделі физика-химиялық процесс. Алдымен ең ақаулы фрагменттерді алып тастау және өсу катализаторының еруі байқалады, содан кейін көміртек қабаттарының беткі жойылуымен қатар функционалды топтардың біркелкі қалыптасуы байқалады, содан кейін КНТ көлемді жойылуы орын алады.

3. Функционалдық топтардың шоғырлануы, КНТ ақауы және Со құрамы металдың тасымалдаушы бетіне таралуының біркелкілігін, Со/КНТ катализаторларындағы кристалдылық дәрежесі мен бөлшектердің мөлшерін, ал нанотүтікшелердің беткі геометриясы – ФТ процесінде синтезге төзімділікті анықтайды.

4. Со/КНТ катализаторларында СО-ның орташа мөлшерін 26,3-тен 4,3 нм-ге дейін азайту (15 масс.% металл) C^{5+} фракциясына селективтіліктің төмендеуі кезінде белсенділіктің артуына әкеледі. Үлкен Со бөлшектерінің беті ұзын көмірсутектердің пайда болуында тиімдірек, алайда реактивтер үшін қол жетімді металдың жалпы мөлшері C^{5+} өнімдерінің шығуына қатты әсер етеді, бұл металл бөлшектерінің ең аз мөлшері бар үлгі мысалында расталады.

5. Көміртекті тасымалдауды қолдана отырып, ФТ процесінде <3 нм мөлшері бар бөлшектердің төмен белсенділігінің себептерінің бірі-реагенттердің белсенді орталықтарға таралуына жол бермейтін аморфты бөлшектерде көміртегі қабығының пайда болуы.

Қолданылған әдебиеттер тізімі

1. Gasification of Unconventional Feedstocks. / Speight J. G.: Elsevier, 2014. – 195 с.
2. van de Loosdrecht J., Botes F. G., Ciobica I. M., Ferreira A., Gibson P., Moodley D. J., Saib A. M., Visagie J. L., Weststrate C. J., Niemantsverdriet J. W. Fischer–Tropsch Synthesis: Catalysts and Chemistry // Comprehensive Inorganic Chemistry II (2nd Edition) / Reedijk J., Poeppelemeier K. Elsevier, 2013. – С. 525-557.
3. Khodakov A. Y., Chu W., Fongarland P. Advances in the Development of Novel Cobalt Fischer–Tropsch Catalysts for Synthesis of Long-Chain Hydrocarbons and Clean Fuels // Chem. Rev. – 2007. – Т. 107. – С. 1692–1744.
4. Beaumont S. K. Recent developments in the application of nanomaterials to understanding molecular level processes in cobalt catalysed Fischer-Tropsch synthesis // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2014. – Т. 16, № 11. – С. 5034-43.
5. Chernyak S. A., Suslova E. V., Ivanov A. S., Egorov A. V., Maslakov K. I., Savilov S. V., Lunin V. V. Co Catalysts Supported on Oxidized CNTs: Evolution of Structure during Preparation, Reduction and Catalytic Test in Fischer-Tropsch Synthesis // Appl. Catal. A. – 2016. – Т. 523. – С. 221-229.
6. Черняк С. А., Селяев Г. Е., Сулова Е. В., Егоров А. В., Маслаков К. И., Харланов А. Н., Савилов С. В., Лунин В. В. Влияние массового содержания кобальта на структуру и каталитические характеристики катализаторов Со/УНТ в процессе Фишера–Тропша // Кинетика и катализ. – 2016. – Т. 57, № 5. – С. 645-651.
7. Chernyak S., Ivanov A., Maslakov K. I., Egorov A. V., Shen Z., Savilov S. V., Lunin V. V. Oxidation, defunctionalization and catalyst life cycle of carbon nanotubes: Raman spectroscopy view // RSC Adv. – 2016.10.1039/C6CP04657F.
8. Fu T., Liu R., Lv J., Li Z. Influence of Acid Treatment on N-doped Multi-Walled Carbon Nanotube Supports for Fischer–Tropsch Performance on Cobalt Catalyst // Fuel Process. Technol. – 2014. – Т. 122. – С. 49-57