

**НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК АЗЕРБАЙДЖАНА
ИНСТИТУТ НЕФТЕХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ
ИМ. АКАДЕМИКА Ю.Г. МАМЕДАЛИЕВА**

На правах рукописи

Маи Мустафа Халаф Али

Получение и исследование наноструктурированных
Fe, Co-содержащих катализаторов пиролиза тяжёлых нефтей

Специальность: **23 14.01** – Нефтехимия

АВТОРЕФЕРАТ

Диссертации на соискание ученой степени
доктора философии по химии

Баку-2013

Диссертационная работа выполнена в Институте Нефтехимических процессов имени академика Ю.Г. Мамедалиева Национальной Академии Наук Азербайджана

Научные руководители:

доктор технических наук

Ибрагимов Х. Д.

доктор химических наук, профессор

Исмаилов Э. Г.

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор

Гасанов А. Г.

доктор химических наук, профессор

Ахмедов Э. И.

Ведущая организация:

Азербайджанская Государственная
Нефтяная Академия, кафедра
«Химия и технология переработки
нефти и газа»

Защита состоится «5» июня 2013 г. в 13⁰⁰ часов на заседании Диссертационного Совета D 01.031 при Институте Нефтехимических Процессов НАН Азербайджана по адресу:

AZ 1025, г. Баку, пр. Ходжалы, 30

e-mail: azmea_nkri@box.az; anirsp@dcacs.science.az.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института Нефтехимических Процессов НАН Азербайджана

Автореферат разослан: «26» апреля 2013 г.

Ученый секретарь

Диссертационного Совета D 01. 031

д.х.н., профессор



М.Д. Ибрагимова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ.

Актуальность проблемы: В настоящее время эксперты полагают, что в нефтяной отрасли тенденция такова, что запасы легкой нефти, приемлемой для добычи и переработки будут снижаться и в ближайшем будущем придется перерабатывать исключительно тяжелую вязкую сернистую нефть. Но переработка тяжелой нефти весьма затруднительна, энергоёмка и, как следствие, низкорентабельна или убыточна. Анализ литературных сведений последних лет показывает, что каталитическая переработка позволяет повысить эффективность технологий переработки тяжелой нефти. Основными недостатками каталитической переработки нефти, ее фракций несомненно является высокое коксование катализаторов. Поэтому создание катализаторов нового поколения, новых установок и нового технологического оборудования необходимо. За последние 10-15 лет заметно интенсифицировались исследовательские работы по испытанию наноструктурированных и нанодиспергированных катализаторов в нефтехимических процессах. Исследования их свойств важны как с теоретической, так и практической точек зрения. Развитие этих исследований может способствовать разработке простых и доступных методов синтеза, позволяющих получать наноструктурированные материалы заданного размера и свойства. Как известно, тяжелые нефти, характеризующиеся высоким содержанием асфальтосмолистых веществ, серы значительно усложняют процессы нефтепереработки, приводя в негодность дорогостоящие катализаторы. Поэтому создание катализаторов с наноструктурированной природой, содержащих более доступные металлы переменной валентности и способных катализировать процессы пиролиза, крекинга нефти, его тяжелых фракций по сравнению с традиционно дорогими и токсичными катализаторами, является актуальной задачей.

Цель и задачи исследований: Цель диссертационной работы - синтезировать железо – и кобальт- содержащие наноструктурированные образцы катализаторов, исследовать их состав, строение, морфологию поверхности, термостойкость, структурно-пористые свойства, испытать их в процессах пиролиза тяжелой нефти, крекинга n- гексан и толуола.

В соответствии с поставленной целью в диссертации решались следующие задачи:

- Синтез железо-, кобальт- содержащих наноструктурированных катализаторов с использованием каталитического комплекса на основе металлического алюминия с дихлорэтаном в среде жидкого парафина, модифицированных хлоридами Fe(III), и Co(II).
- Повышение активности и стабильности Fe, Co-содержащих катализаторов термической обработкой образцов при повышенных температурах и различных средах.

- Исследование элементного состава поверхности и приповерхностных слоев синтезированных образцов до и после катализа с использованием рентгенофлуоресцентной микроскопии (РФМ).
- Исследование фазового состава, степени кристалличности, зависимости их размера от условий обработки образцов с использованием рентгеновской дифрактометрии.
- Исследование морфологии поверхности синтезированных каталитических образцов в зависимости от условий синтеза образцов, определение размера наблюдаемых частиц с использованием сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), площади и объема пор по адсорбции/десорбции молекулярного азота.
- Исследование комплексообразования в системе Al/ дихлорэтан /парафин при модификации ее хлоридами железа(III) и кобальта(II) с использованием методов динамического рассеяния света (ДРС) и электронной спектроскопии в УФ и видимой областях.
- Исследование методами термического анализа (ТГ/ДТГ и ТГ/ДСК) процессов разложения в окислительной и инертной среде синтезированных образцов, определение термодинамических параметров этих процессов.
- Испытание синтезированных образцов в качестве катализаторов в процессах пиролиза тяжелой египетской нефти, крекинга н-гексана и толуола.

Научная новизна: Впервые разработаны новые способы получения наноструктурированных железо -, кобальт-содержащих катализаторов на основе оксида алюминия и углерода, проявляющие высокую активность в процессах пиролиза и крекинга различных фракций нефти и углеводородов, обладающих такими свойствами, как высокая удельная поверхность ($208 \text{ м}^2\text{г}^{-1}$) со смешанной микро и мезопорами. Установлены элементный и фазовый состав формирующейся фазы с размером зерна (от 3.2 до 1.4 нм). В исследовании распределения активного Fe элемента на поверхности и приповерхностных слоях катализаторов было показано, что почти 76.6% железа в железо-содержащем катализаторе после 3-х часового пиролиза тяжелой нефти остается на поверхности и это означает, что эта каталитическая система не отравляется и может быть использована повторно в каталитическом пиролизе тяжелой нефти.

Практическая ценность: Результаты исследований показали, что синтезированные наноструктурированные системы могут быть использованы в качестве активных катализаторов пиролиза тяжелой нефти, крекинга н-гексан и толуола. Было показано, что на железо -содержащих катализаторах процесс пиролиза при 700°C протекает с высоким выходом (98%) и

содержание легких олефинов при этом составляет 49%, для кобальт – содержащих катализаторов эти значения равны соответственно 92 и 42%.

Личное участие автора: Исследования, результаты которых отражены в данной диссертации, их интерпретация и обобщение выполнены самим соискателем.

Публикация работы: На основе результатов диссертационной работы были опубликованы 14 научных работ, включая 6 тезисов в материалах международных конференций и 8 научных статей в республиканских и международных журналах: одна статья в "Chemistry Journal"; две статьи в "Caspian Journal of Applied Sciences Research"; статья в "Material Science Journal"; статья в "Nanosciences and Nanotechnologies An International Journal (NIJ)"; статья в "Nanotechnology and advanced materials Journal"; и статья в "Petrochemical and refining processes"; статья в "I International Chemistry and Chemical Engineering Conference".

Апробация работы: Основные результаты диссертации были представлены на международных конференциях, таких как: IX Международная конференция "Mechanisms of catalytic reactions" st. Petersburg, Октябрь 22-25, 2012 "IX-MCR-2012" (22–25 Октябрь 2012. st. Petersburg, Russia); 1st Конференция по "Science Diplomacy and Developments in Chemistry" (24 - 26 November 2012, Alexandria – Egypt); Респ. научн. конф., посвященная 100-летию юбилею акад. А. М. Кулиева, Баку, Азербайджан 2012; 8th Baku International Mamedaliyev Petrochemistry Conference "New processes, technologies, materials" (3 – 6 October 2012, Baku, Azerbaijan Republic); Межд. научная конф. "Экология: проблемы природы и общества" БГУ (7-8 ноябрь 2012 г, Баку, Азербайджан); Респ. научн. Конф. "Совр.проблемы химии мономеров и полимеров" Сумгаитский Госуд. (30-31 окт 2012, Сумгаит, Азербайджан).

Структура и объем диссертации: Работа изложена на 174 стр, состоит из введения, 5 глав, выводов и списка цитируемой литературы, охватывающей 195 литературных источников. В диссертации представлено 65 рисунков и 28 таблиц.

В первой главе представлен литературный обзор теоретических основ нанотехнологий, использования их в каталитических процессах, важность наноразмерных и наноструктурированных материалов, методы их получения и свойства.

Вторая глава посвящена описанию используемых исходных материалов, методов синтеза Fe,Co содержащих катализаторов и аппаратуры.

В третьей главе описаны исследования структуры синтезированных катализаторов с применением спектроскопических и рентгенофазовых методов. Размеры частиц металлов (Fe,Co) определялись спектрофотометрическим методом. Возможность использования этого

метода обусловлена уникальным свойством наночастиц – зависимостью оптических свойств от размера частиц (квантово-размерный эффект).

В четвертой главе представлены результаты исследования поверхности синтезированных катализаторов с использованием методов СЭМ и адсорбции/десорбции молекулярного азота.

Пятая глава посвящена исследованию каталитических свойств образцов в процессе пиролиза тяжелой нефти и крекинга различных углеводородов (н-гексан и толуол).

В выводах обобщены и приведены основные результаты диссертационной работы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ

1. Методы приготовления катализаторов.

1.1. Метод I. Катализаторы получали на основе металлического Al в виде стружки и дихлорэтана в среде растворителя – гептана в лабораторных условиях. В качестве модифицирующих компонентов добавляли хлориды FeCl₃ и CoCl₂ в соотношении Al:Fe или Al:Co 20:1. Затем раствор в режиме «in situ» перемешивали при температуре 85-90°C и атмосферном давлении. Полученные гелеобразные катализаторы сушили при температуре 110 и 200°C в течение 6 ч. Высушенные катализаторы обозначены как (КТК-110, Fe/КТК-110, Co/КТК-110) и (КТК-200, Fe/КТК-200, Co/КТК-200). Далее образцы подвергались прокалке при 400, 600, 850°C в течение 2 и 4 ч. в атмосфере воздуха.

Прокаленные образцы обозначены как:

Образцы	400°C	600°C	850°C
Fe/КТК	Fe/КТК- 400 2,4 ч	Fe/КТК- 600 2,4 ч	Fe/КТК- 850 2,4 ч
Co/КТК	Co/КТК- 400 2,4 ч	Co/КТК- 600 2,4 ч	Co/КТК- 850 2,4 ч

1.2. Метод II. Синтез Fe- и Co- содержащих углеродных материалов методом MPCVD

Образцы КТК, модифицированные хлоридами Fe(III) и Co(II) были обезвожены при 200°C и далее введены в MPCVD установку (MPCVD75-3 CVD). Рабочий газ гелий (He) подавали в камеру осаждения через контроллеры потока. Температура подложки составляла от 600 до 800°C, а рабочее давление было около 0,095 МПа. Образцы были выдержаны в

течение 1,5 ч. Полученные образцы обозначены как Fe/КТК-800 He, Co/КТК-800 He.

2. Методы исследования катализаторов и результаты их применения

2.1. Рентгенофлуоресцентная микроскопия (РФМ).

На рис.1-3 приведены рентгенофлуоресцентные (РФ) спектры и оптические изображения синтезированных образцов Fe / КТК и Co / КТК, обработанных при различных условиях. Как видно из рис.1, для образца Fe/КТК-110°C содержание (в мас.%) алюминия, хлора, железа в двух разных точках на поверхности различаются незначительно. Аналогичная картина наблюдается и для образцов Co/КТК-110°C. Исследования показали, что для синтезированных железо- и кобальт-содержащих образцов, высушенных на воздухе при 110°C, имеет место почти однородное распределение вышеуказанных элементов по поверхности и глубине залегания.

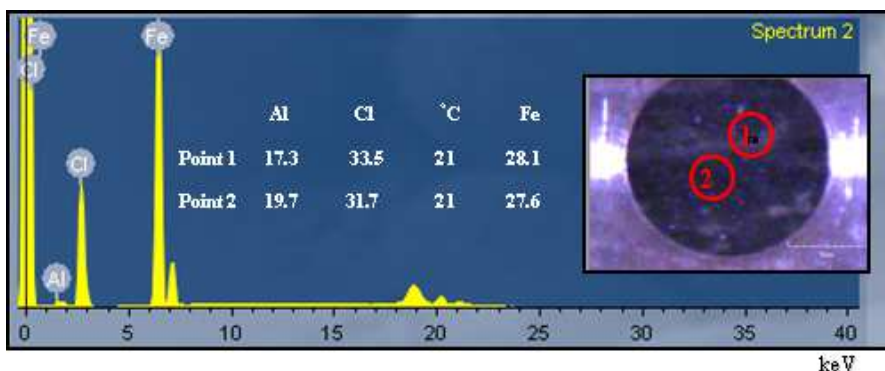


Рис. 1: РФ спектр и оптическое изображение Fe/КТК-110 при (1) света и (2) темные

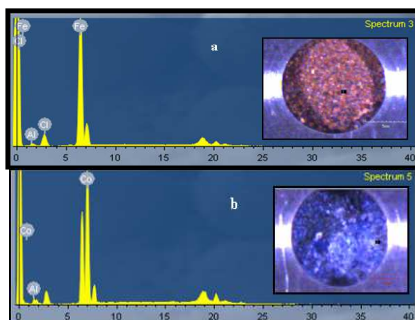


Рис. 2: РФ спектр и оптическое изображение (a) Fe/КТК 400 (b) Co / КТК-600, прокаленных в течение 2-х часов на воздухе.

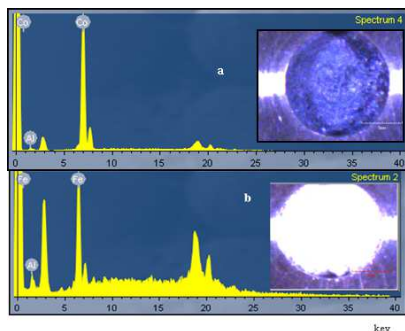


Рис. 3: РФ спектр и оптическое изображение (a) Co/КТК 600 (b) Fe / КТК-850, прокаленных в течение 4-х часов на воздухе.

После прокаливания образцов при 400, 600, 850°C в течение 2- и 4-х часов на воздухе наблюдаются РФ спектры, приведенные на рис.2 и 3. В таблицах 1,2 приведены содержание элементов (в мас.%) и глубина их залегания (в мкм) по данным РФ микроскопии образцов, полученных методами 1.1 и 1.2, соответственно. Как видно из табл.1, по мере увеличения температуры и прокаливания образцов содержание хлора в образцах уменьшается и в образцах, прокаленных на воздухе при температуре 600°C в течение 4-х часов и выше хлор не обнаруживается. Уменьшение содержания хлора и отсутствие его в образцах, прокаленных при температуре выше 600°C, обусловлено окислением исходных соединений с формированием оксидных фаз и выходом хлора из состава образцов в виде летучих соединений. Из оптических изображений наглядно видно, что цвет Fe/КТК и Co/КТК систем изменяется с изменением состава формирующихся фаз как показано (рис. 2) образец Fe/КТК, прокаленный при 400°C представляет собой смесь красно-бурого оксида железа (III) с черным оксидом железа (II), после прокаливания при 600 и 850°C на воздухе в течение от двух до четырех часов формируется фаза алюмината железа (II) $FeAl_2O_4$. Для железо- и кобальт-содержащих образцов после обработки при 800°C в среде He в течение 1,5 часов образуются карбиды Fe_3AlC_x и Co_3AlC_x . Наблюдается заметный рост содержания углерода для Fe/КТК и Co/КТК образцов, полученных при температуре 800°C в MPCVD системе в сравнении с образцами, обработанных при 110 и 200°C. Анализ данных РФМ указывают на формирование железо- и кобальт-содержащего наноструктурного углерода в образцах, обработанных при 800°C в среде He.

Таблица 1:

Элементный состав образцов и глубина их залегания после прокаливания на воздухе: 400, 600, 850°C в теч. 2, 4-х часов

Название образцов	Химический и элементный состав (мас. %)					Распределение элементов по глубине, мкм			
	Al_xO_y	Fe_xO_y	Co_xO_y	*C	Cl	Al	Fe	Co	Cl
Fe/КТК-400 2ч	46.6	49.4	-	4.1	4.1	0.212	0.361	-	0.02
Co/КТК-600 2ч	67.6	-	32.4	5.4	0.7	0.032	-	0.213	-
Fe/КТК-600 4ч	82.3	17.9	-	3.9	-	0.014	0.027	-	-
Co/КТК-850 4ч	54.2	-	45.9	5.4	-	0.085	-	0.223	-

* Содержание С определялся расчетным путем.

Таблица 2:

Элементный состав (мас.%) образцов и глубина залегания элементов в образцах, обработанных при 800 °С в теч. 1.5 часов в инертной среде – Не

Название образцов	Элементы (мас.%)				Глубина залегания элементов, мкм		
	Al	*C	Fe	Co	Al	Fe	Co
Fe/КТК-800	12.4	30.2	57.4	-	0.007	0.218	-
Co/КТК-800	19.9	34.7	-	45.4	0.006	-	0.096

* Содержание С определялся расчетным путем.

Ниже приведена сравнительная таблица (Табл.3) элементного состава (в мас.%) и глубины залегания элементов в образцах до и после катализа.

Таблица 3:

Элементный состав (в мас.%) и глубина залегания элементов в образцах до и после катализа.

Наименование веществ	Элементы (мас. %)					Толщина элементов в поверхностных слоях, мкм			
	Al	*C	Fe	Co	O	Fe		Co	
						слой 1	слой 2	слой 1	слой 2
Fe/КТК-800 He (до)	12.4	30.2	57.4	-	-	0.218	0.193	-	-
Fe/КТК-800 He (после)	5.2	59.4	35.4	-	-	0.167	0.135	-	-
Co/КТК-850 воздуха (до)	27	5.4	-	34.2	33.4	-	-	0.223	0.154
Co/КТК-850 воздуха (после)	16.4	36.5	-	17.9	29.17	-	-	0.137	0.126

Как видно из этой таблицы, прежде всего, наблюдается заметный рост содержания углерода, Это может быть связано с коксом, нанесенным на поверхности катализатора (содержание углерода составляют 30,2 до 59,4%) после каталитического пиролиза тяжелой нефти на Fe/КТК-800 He, и для Co/КТК-850 на воздухе после каталитического крекинга толуола (от 5,4 до 36,5%). Далее из этой же таблицы по данным, приведенным для глубины залегания элементов можно заметить, что, например, для катализатора Fe/КТК-800, обладающего высокой активностью в пиролизе тяжелой нефти, после процесса, проведенного в течение 3-х часов, около 76.6% железа

остается на поверхности, т.е. катализатор характеризуются достаточно высоким содержанием железа на поверхности. Заметное снижение содержания кобальта на поверхности (до 60%) после катализа наблюдается для кобальт-содержащего катализатора Со/КТК-850.

2.2. Рентгеновая дифрактометрия

Рентгенофазовый анализ (РФА) показывает, что при 110°C у образцов аморфная структура. Образцы Fe/КТК, прокаленные на воздухе при температуре 400, 600°C, по данным РФА, в основном, также аморфны и содержат лишь малое количество кристалликов фазы $Fe^{+2}Al_2O_4$. После прокаливания образца при 850°C (рис.4.) в теч.2-х часов формируются кристаллические фазы -кубического Al_2O_3 , алюмината железа(II) $FeAl_2O_4$ (№. 34-0192) с характерными пиками при $2\theta = 31^\circ, 37^\circ, 58^\circ$ и 65° . Рентгеновские дифракционные картины Со/КТК, полученных термической обработкой в течение 2 часов на воздухе при температуре 400, 600, 850°C, показаны на рис.5. Приведенные дифрактограммы указывают на формирование фаз алюмината кобальта $Co^{+2}Al_2O_4$ (№. 10-0458), кубических Al_2O_3 (№. 29-0063) и Co_3O_4 . Анализ дифракционных картин показывает, что размеры частиц находятся в нанометровом диапазоне, фазовый состав меняется и степень кристалличности растет с ростом температуры прокаливания образцов. Относительное содержание этих фаз в образцах зависит от времени прокалки образцов.

Интенсивность

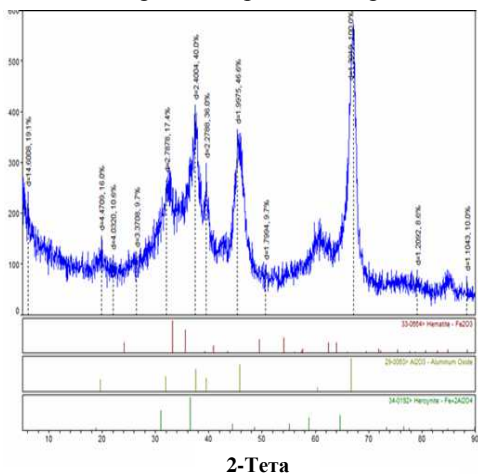


Рис. 4: Дифрактограммы образцы Fe/КТК прокаленного на воздухе в течение 2 ч при 850°C

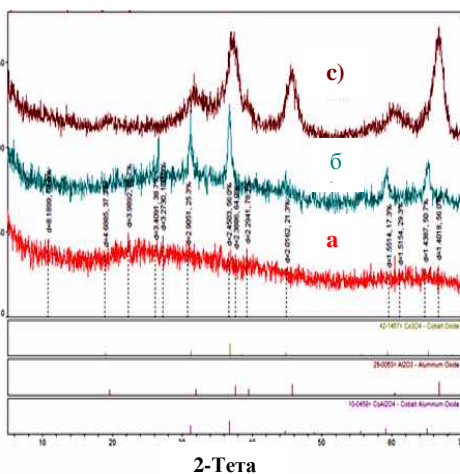


Рис. 5: Дифрактограммы образцы Со/КТК прокаленного на воздухе в течение 2 ч (а) при 400°C (б) при 600°C (с) при 850°C

Рис.6,7 показывают, что образцы nano - структурированных Fe, Co-содержащих углеродных материалов (Fe/КТК-800 He и Co/КТК-800 He), полученных в среде гелия- He при температуре 800⁰С, содержат кристаллическую кубическую фазу карбида алюминия железа $AlFe_3C_{0.5}$ (№. 29-0044) с пиками при $2\theta = 33.7^\circ, 41.5^\circ, 49.5^\circ, 70.7^\circ, 85.4^\circ$, а также моноклинную фазу карбида железа Fe_2C с $37,5^\circ, 41,7^\circ, 66,9^\circ$ и 83.4° (№. 17-0897), кристаллический кубический карбид алюминия кобальта $AlCo_3C_{0.5}$ (№. 29-0023) для Co/КТК при 800⁰С в He при $2\theta = 34.3^\circ, 42.3^\circ, 55.6^\circ, 72.3^\circ$.

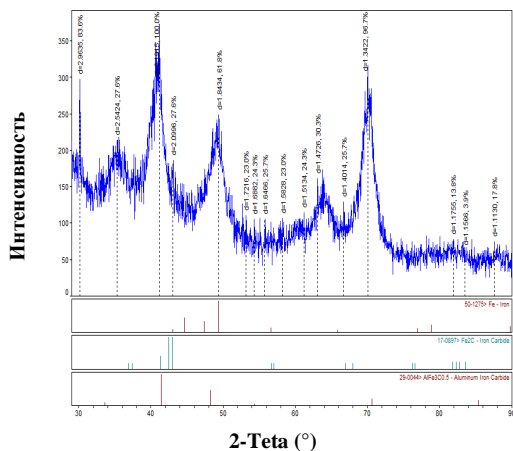


Рис. 6: Дифрактограммы образцы Fe/КТК в среде гелия- He при 800⁰С

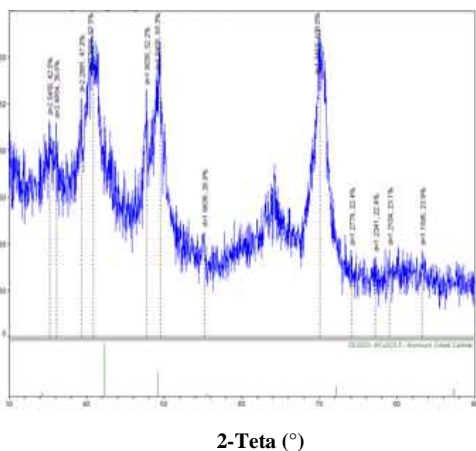


Рис. 7: Дифрактограммы образцы Co/КТК в среде гелия- He при 800⁰С

2.3 УФ/Вид – спектроскопия (UV/Vis)

UV/Vis спектры были использованы для идентификации в жидкой фазе продуктов взаимодействия стружек металлического алюминия с дихлорэтаном в среде гептана при отсутствии и наличии модификатора ($FeCl_3, CoCl_2$). Сравнение электронных спектров поглощения (ЭСП) показали, что в жидкой фазе имеет место образование комплекса $Al(III) - ДХЭ$ в системе КТК. В ЭСП для ионов $Al(III)$ и $ДХЭ$ в отдельности обнаруживаются максимумы поглощения при 337 нм и 256 нм, соответственно. В то время комплекс показал максимум поглощения при 361нм. Для КТК, содержащих модификаторы обнаружены в ЭСП полосы поглощения при 364 нм для железо-содержащего КТК и при 660 нм для кобальт-содержащего КТК. УФ-спектры показали, что прокалка этих образцов при повышенных температурах $\geq 400^\circ C$ в течение 2 ч на воздухе приводит к разложению

низкотемпературных комплексов с дальнейшим формированием стабильных фаз FeAl_2O_4 , CoAl_2O_4 .

2.4. Динамическое рассеяние света (ДРС)

В таблице 4 приведены средний размер частиц и распределение их по размерам в дихлорэтановых дисперсиях образцов Fe/КТК-800 He и Co/КТК.

Таблица 4:

Средний размер частиц и распределение их по размерам Fe, Co содержащих КТК.

Название образцов	медиана (нм)	средний (нм)	мода (нм)	Диаметр (нм)		
				в 10%	в 50%	в 90%
Fe/КТК-110	113.8	116.6	140.8	47.8	113.8	187.9
Co/КТК-110	118.3	121.5	140.3	50.5	118.3	194.5
Fe/КТК-850 воздух	91.2	93.7	107.5	36	91.2	153.7
Co/КТК-850 воздух	103.5	106.4	122.9	41.8	103.5	172.8
Fe/КТК-800 He	84.4	86.4	106.4	35	84.4	139
Co/КТК-800 He	85.2	87.3	109.8	38	85.2	144

Из этих результатов видно, что уменьшение размера частиц с увеличением температуры при 850°C на воздухе и при 800°C в среде гелия происходит из-за потери растворителя и хлористых солей в сравнении с образцом при 110°C, а также размер частиц не изменяется в зависимости от времени.

2.5. Термический анализ.

Термогравиметрические (ТГ) кривые модифицированных хлоридами железа и кобальта форм показывают, что потери массы систем проходит в три стадии. Первая стадия -участок до 190°C может быть связан с потерей кристаллизационной воды. Эта стадия характеризуется также небольшой эндотермической составляющей на кривой ДСК. Вторая стадия связана, скорее всего, с термическим разложением соединений и комплексов, окислением остаточных органических веществ. Для этого участка на ДСК кривой обнаруживаются пики при 230 и 305°C для Fe / КТК -110 и Co/КТК-110, соответственно. На заключительном этапе остаточная масса составила 46,5% для Fe/КТК-110 и для Co/КТК-110 было - 71,8%.

На рис. 8 показаны ДСК и ТГ кривые железо и кобальт-содержащего Fe/КТК-850, Co/КТК-850, соответственно. ТГ кривые Fe/КТК-850 и Co/КТК-850 показывают общую потерю веса на 3,5% и 2,1%, соответственно. Наблюдались небольшие изменения веса при дальнейшем повышении температуры. Таким образом, на основании ТГ можно утверждать, что термическая обработка при температуре 850°C в течение 2 часов на воздухе вызывает полное разложение хлоридов железа, алюминия и кобальта в железо и кобальт алюминаты.

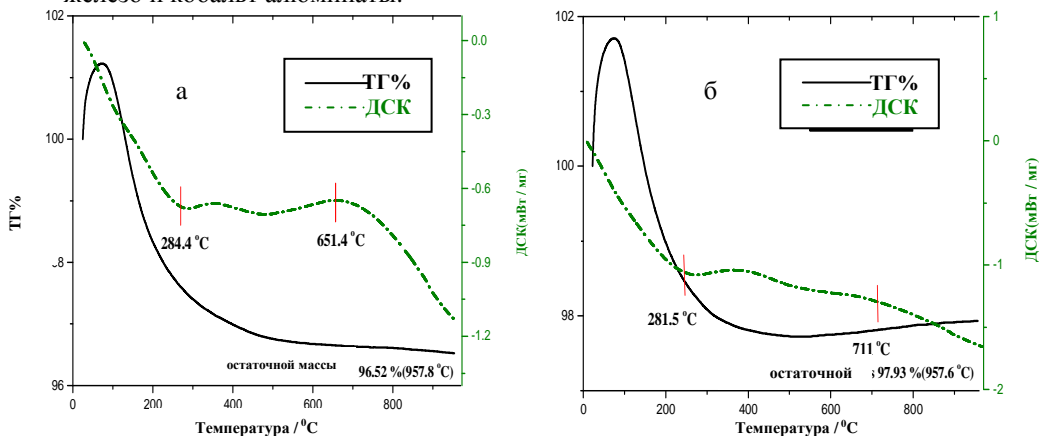


Рис. 8: ТГ и ДСК-кривых (а)Fe/КТК-850 (б)Co/КТК-850 в потоке газа N₂ при температуре от комнатной до 900°C.

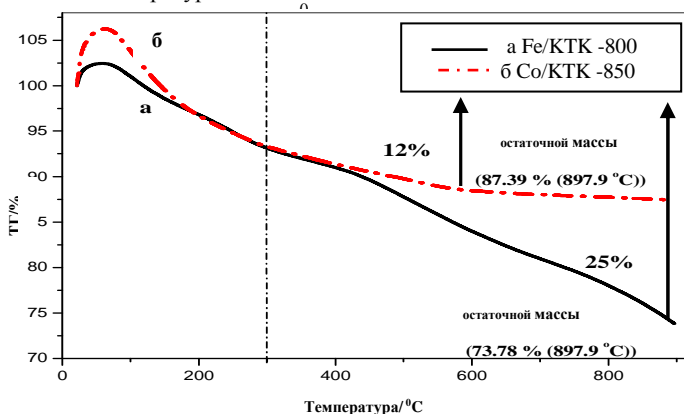


Рис. 9: ТГ -кривые образцов (а) Fe/КТК-800 (б) Co/КТК-850 (в токе N₂ при температуре от комнатной до 900°C).

На рис. 9 приведены ТГ кривые катализаторов Fe/КТК-800 He, и Co/КТК-850 после каталитического пиролиза тяжелой нефти и каталитического крекинга толуола. ТГ результаты показали, что потеря массы выше 300°C для кокса, осажденного в ходе реакции это показывает, что месторождение кокса для Fe/КТК-800He катализатора составляет 25% Fe/КТК-800He и 12% для Co/КТК-850. Как видно из приведенных кривых: а) в ходе пиролиза на Fe-содержащем катализаторе образуется два вида кокса - низкотемпературный и высокотемпературный в интервале температур 300-870°C, а для Co-содержащего - только низкотемпературный в интервале температур 300- 560°C; б) природа и количество отлагаемого кокса в ходе пиролиза нефти заметно различается для этих двух катализаторов.

2.6. Измерения пористости образцов по адсорбции/десорбции молекулярного азота

Все полученные изотермы имеют аналогичные профили характерные для типа IV для железа и кобальта / КТК при 600, 850°C на воздухе (рис .10,11) и типа II изотермы характерен для заполнения микропор в процессе сорбции N₂ для железа и кобальта / КТК при 800°C в среде гелия.

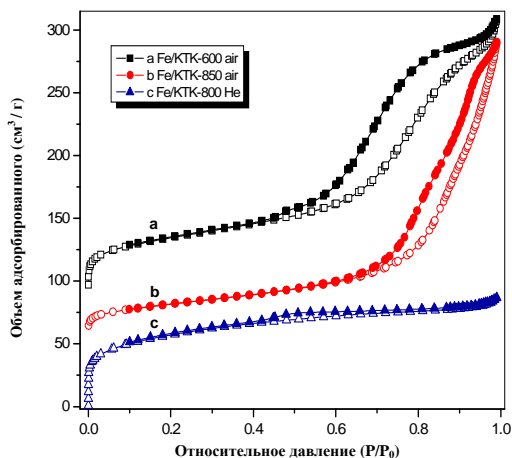


Рис.10: N₂ адсорбции/десорбции Fe/КТК образцов (а) при 600°C (б) при 850°C на воздухе в течение 4 ч (с) при 800°C в He

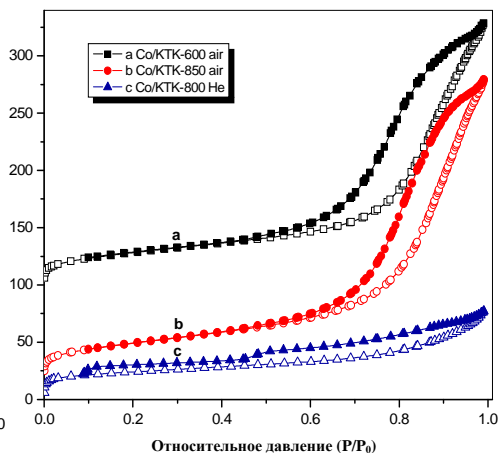


Рис.11: N₂ адсорбции/десорбции Co/КТК образцов (а) при 600°C (б) при 850°C на воздухе в течение 4 ч (с) при 800°C в He

Удельная поверхность, $S_{БЭТ}$, для Fe/КТК и Co/КТК образцов прокаленных при 600°C на воздухе в течение 2 часов характеризуется значениями 153 и 99,8 м²г⁻¹, а объем пор - значениями 0,3767 и 0,3333 см³г⁻¹, соответственно. Наблюдается снижение удельной площади поверхности (~35%) и общего объема пор при переходе от Fe/КТК к Co/КТК. Этот факт может быть обусловлен природой формирования кобальтовых структур, их взаимодействием с окружением. РФМ данные показывают, что при формировании этих катализаторов, частицы Co диффундируют глубже в объем в Co / КТК в сравнении с частицами Fe в Fe/КТК.

2.7. Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ)

СЭМ анализ приготовленных катализаторов (Fe/ КТК, Co/ КТК) обработанных при 850°C на воздухе показывает, что все образцы имеют наноструктурированную природу. При этом размер частиц в синтезированных образцах находится в пределах 50-100 нм (рис. 12) со средним размером 70 нм, рассчитанного с использованием программного пакета(Image J).

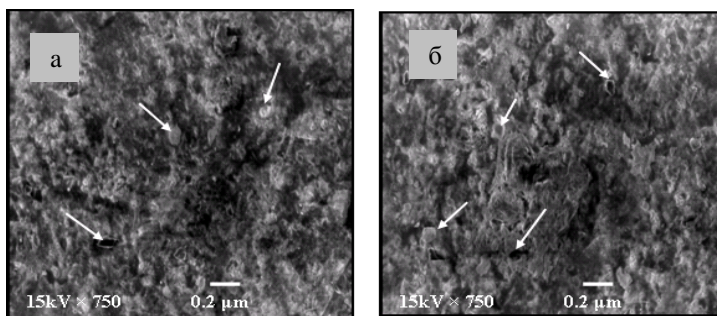


Рис .12. СЭМ микрофотографии (а) Fe/КТК (б) Co / КТК при 850°C в течение 4-х часов на воздухе

Сравнительный анализ изображений СЭМ каталитических систем Fe/КТК-800 и Co/КТК-800, полученных в среде He с образцами Fe/КТК-850 и Co/КТК-850, полученных прокалкой на воздухе показал значительные различия в морфологии их поверхностей. Эти различия могут быть обусловлены, прежде всего, природой поверхностных структур для этих двух видов катализаторов и образованием наноструктурированных углеродных частиц содержащих железо (кобальт) (рис. 13).

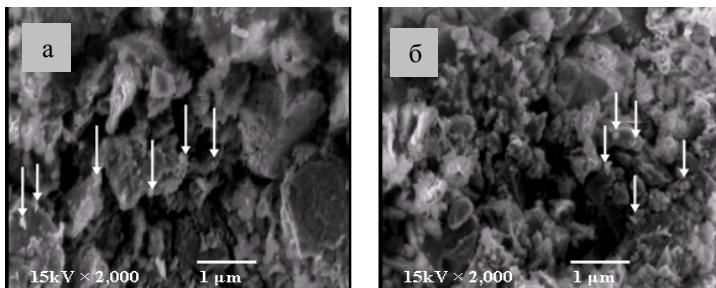


Рис .13. СЭМ микрофотографии (а) Fe/КТК (б) Со / КТК при 800°С в среде инертного газа (Не)

2.8. Испытание каталитической активности наноструктурированных Fe-, Со- содержащих катализаторов

Синтезированные образцы были испытаны в процессе каталитического пиролиза египетской тяжелой сырой нефти (Arta 4), образцы которого были взяты в районе Суэцкого залива. Пиролиз тяжелой нефти был проведен в интервале температур 570-700°С на образцах Fe/КТК-800He и Со/КТК-800He. Пиролиз проведен в псевдоожиженном слое с использованием фиксированного реактора. Установка для проведения каталитических тестов состояла из системы контроля температуры, масла и паровой системы ввода, реакционной зоны, систем разделения продуктов и сбора. Дистиллированная вода и сырье хранились в отдельных сосудах и перекачивались различными насосами. Определенное количество дистиллированной воды закачивается в печь для образования пара, а затем пар смешивают с сырьем с использованием второго насоса. Смесь нагревали приблизительно до 500 °С в подогревателе, а затем подавали в реактор. Содержание катализатора составляла 2,5% масс. Время реакции для этого теста было 3 часа. Продукты каталитического пиролиза были проанализированы и рассчитаны с использованием газового хроматографа. Физико-химические характеристики исследуемой тяжелой сырой нефти и ее фракций приведены в Таблицах 5 и 6, соответственно. Проведенные тесты каталитического пиролиза тяжелой сырой нефти показали, что образцы Fe/КТК-800He и Со/КТК-800He, испытанные в качестве катализаторов этого процесса, позволяют снизить содержание серы от 1,2 до 0,4, и 0,62 мас%, а содержание отлагающегося углерода от 9,2 до 2,3 и 5,4 мас% соответственно.

Таблица 5:

Физико-химические свойства египетской сырой тяжелой нефти

Показатели	значение
Плотность, г/см ³	0,9182
Кинематическая вязкость, сСт	186.4
Температура застывания, °С	14
Температура вспышки, °С	48
Зольность, масс%	0.87
Содерж. ванадий, V, ppm	175.8
Содерж. Никеля, Ni, ppm	107.6
соотношение Ni/V	0.62
Содерж. Серы, масс %	1.2
Содерж. Азота, масс %	0.85
Содерж. Насыщенные у/в	44.7
Содерж. ароматика	36.7
Содерж. смол и асфальтенов	23.2
Неопределенные соединения углерода, масс %	9.2

Таблица 6:

Техническая фракция египетской тяжелой нефти (Арта-4)

Техническая фракция, °С	Содержание фракции(мас.%) в тяжелой нефти
Int-200	8
200-360	22
360-500	37
> 500	33

Конверсия, % тяжелой нефти с использованием Fe/КТК-800 составляет более 92% и возрастает с увеличением температуры реакции (табл. 7). Для Со/КТК-800Не конверсия, % составляет более 78% и также возрастает с увеличением температуры реакции. Результаты показывают лучшую каталитическую способность Fe/КТК-800Не в сравнении с Со/КТК-800Не в процессе пиролиза. Отметим, что пиролиз тяжелой нефти без катализатора характеризуется низким выходом (48.7%) без катализатора, а селективность по легким олефинам - всего 16.6%. Хорошие каталитические способности синтезированных Fe-содержащих катализаторов в пиролизе тяжелой нефти и крекинге н-гексан и толуола может быть связано с нанопористой структурой. Кроме того, обнаруживается заметная стабильность активных поверхностных структур к воздействию реакционной среды. Почти 76.6% железа в железосодержащем катализаторе после 3-х часового пиролиза тяжелой нефти

остается на поверхности, на что указывают данные РФМ, и не отравляется отлагающимся коксом.

Таблица 7:

Пиролиз тяжелой нефти с использованием катализатора Fe/КТК-800Не при различных температурах реакции.

Показатели	Температура реакции, °С				
	570	600	630	660	700
Выход полученных продуктов (мас %)					
Сухой газ	11.9	14.8	20.7	22.7	27.6
ЖНГ	43.8	44.7	41.8	45.5	40.2
Дизельное топливо	6.8	5.4	4.8	3.7	4.3
Газолин	22.3	19.7	18.4	16.7	15.5
Тяжёлая нефть	2.5	1.8	1.4	1.7	1.8
Кокс	7.8	8.4	8.6	9.6	10.8
Конверсия, %	92.6	93.0	94.3	98.2	98.4
Лёгкие олефины	35.6	44.5	47.4	47.8	48.6
Селективность, %	38.4	47.8	50.3	48.7	48.9

В заключении отметим, что существует большая потребность в катализаторах для процессов пиролиза, крекинга тяжелой нефти, ее тяжелых остатков в приемлемых условиях. В качестве катализаторов в этих целях в основном широко используются цеолиты. Однако из-за их узких размеров пор, молекулы тяжелой нефти, тяжелых нефтяных фракций трудно диффундируют в поры цеолита. Поэтому нанопористые материалы с большим размером пор в этом плане представляются перспективными катализаторами. В настоящее время имеется очень небольшое количество работ по каталитическому пиролизу, крекингу тяжелой нефти, тяжелых нефтяных фракций с использованием нанопористых материалов. Приведенные в данной диссертационной работе результаты по каталитическому пиролизу тяжелой нефти указывают на хорошие возможности и перспективность применения различных нанопористых материалов для каталитического пиролиза тяжелой нефти и расширения исследований в этом направлении.

Основные выводы

1. Разработано получение железо-(кобальт)-содержащих наноструктурированных катализаторов в качестве катализаторов пиролиза тяжелой египетской нефти. Полученные катализаторы охарактеризованы методами рентгенофлуоресцентной микроскопии, сканирующей электронной микроскопии, рентгеновской дифрактометрии, термического

анализа (ТГ /ДСК), измерения пористости по адсорбции /десорбции молекулярного азота.

2. Применением метода рентгенофлуоресцентной микроскопии показано, что на поверхности и приповерхностных слоях образцов Fe/КТК-600 и Fe/КТК-800He, обработанных при 600⁰С на воздухе и в токе гелия, соответственно 64.2% и 57% активных элементов Fe однородно распределяются, определено, что после катализа 76.6% железа остаётся на поверхности катализатора.

3. На основе данных рентгенофазового анализа установлено, что обработанные в атмосфере воздуха системы Fe/КТК-600, Fe/КТК-850 и Со/КТК-600, Со/КТК-850, состоят из железо-(кобальт) алюминатных фаз с размерами частиц, соответственно, от 2 нм до 1нм и от 3,2 нм до 1,4 нм с параметрами решетки 0.71 нм (Fe/КТК-850) и 0.73 нм (Со/КТК-850). Это является подтверждением того, что кристаллы обладают достаточным числом наноразмерных пор и большой площадью поверхности, обеспечивающей их реакционную способность. Образцы Fe/КТК-800He и Со/КТК-800 характеризуются решеточными параметрами, соответственно, 0.68 нм и 0.65 нм.

4. Результаты сканирующей электронной микроскопии образцов прокаленных на воздухе при 850⁰С указывают на формирование наноструктурированных систем с наличием фаз, размер которых изменяется в интервале 50-100 нм. Для образцов, обработанных при высоких температурах - 800⁰С в токе гелия, скорость зарождения углерода была слишком быстрой по сравнению с осаждением, что способствовало быстрой инкапсуляции частиц катализатора с образованием наночастиц углерода.

5. Применением метода, основанного на адсорбции/десорбции молекулярного азота, исследованы пористо-структурные характеристики Fe/КТК и Со/КТК систем, синтезированных при различных условиях, определены значения удельной поверхности и общий объем пор. Показано образование мезопорных материалов в случае обработки исходных образцов на воздухе (для Fe/КТК-600 с высокой удельной поверхностью 153 м² г⁻¹) и образцов со смешанной пористостью – микропорами с высокой удельной поверхностью 208 м²г⁻¹ (для Fe/КТК-800 2.4 нм) и мезопорами с удельной поверхностью 78 м²г⁻¹ (для Со/КТК-800 13 нм) в случае высокотемпературной обработки исходных образцов в токе гелия.

6. Исследуемые системы испытаны как катализаторы при крекинге толуола и н-гексана, определено, что образец Fe/КТК-600, обработанный

на воздухе 2 ч. проявляет высокую активность в крекинге толуола (выход метана - 84%) и н-гексана (выход легких олефинов 92%).

7. Исследуемые системы испытаны как катализаторы при пиролизе тяжелой египетской нефти и показано, что образцы Fe/KTK-800 He, полученные путем обработки при 800°C в токе гелия, проявляют более высокую активность. 98.4% тяжелой нефти, подверженной пиролизу с их участием, конвертируется в легкие олефины с выходом 49%.

Материалы диссертации были опубликованы в следующих научных работах

1. Mai M. Khalaf, H.C.Ibrahimov, E.H.Ismailov, Nanostructured Materials: Importance, Synthesis and Characterization-A Review // Chemistry Journal, 2012, Vol. 02, Issue 03, pp. 118-125.
2. Mai M. Khalaf, H.C.Ibrahimov, E.H.Ismailov, Y.H.Yusifov, N.M.Alieva, Comparative XRD, XRF and SEM Studies of Phase compositions and elemental distributions for Fe, Co - containing catalysts // J. Material Science AII, 2013, Vol. 09, Issue 06, pp. 209-216.
3. Mai M. Khalaf, H.C.Ibrahimov, E.H.Ismailov, Y.H.Yusifov, N.M.Alieva, Controlled Method for Preparation and Characterization of Nanostructured Carbon Based Fe, Co -Containing Catalysts // Nanosciences and Nanotechnologies: An International Journal (NIJ), 2012 Vol. 02: Issue 01, pp. 1-10.
4. Mai M. Khalaf, Hikmet C. Ibrahimov, Etibar H. Ismailov, Yousef H. Yusifov, Noshaba M. Alieva, Influence of Thermal Treatment on the Phase Compositions and Elemental Distributions of Co - Containing Catalysts // Caspian Journal of Applied Sciences Research, 2012, Vol. 01, Issue 10, pp. 31-41.
5. Х.Д.Ибрагимов, Э.Г.Исмаилов, Май М.Халаф, Ю.Г.Юсифов, Н.М. Алиева, К.М. Касумова, Исследование Fe, Co -Содержащих катализаторов методами рентгено Флуорентной микроскопии, рентген фазового анализа и сканирующей элестонной микроскопии, // Процессы нефтехимии и нефтепереработки, 2012, том 13, № 4(52), с.406-414.
6. Mai M. Khalaf, H.C.Ibrahimov, E.H.Ismailov, Y.H.Yusifov, N.M.Alieva, Novel crystalline carbon nanostructured containing Fe, Co catalysts synthesized by MPCVD for conversion of heavy residue //Caspian Journal of Applied Sciences Research, 2013, Vo. 02, Issue 02, pp. 154-166.

7. Mai M. Khalaf, H.C.Ibrahimov, E.H.Ismailov, Y.H.Yusifov, N.M.Alieva, Morphology study for carbon nanostructured iron catalysts based on the difference in the gaseous medium and the thermal treatments // J. Nano. Adv. Mat. 1, 2013, No. 1, pp. 9- 21.
8. H.C.Ibrahimov, E.H.Ismailov, Mai M. Khalaf, Y.H.Yusifov, Novel carbon nanostructured Fe, Co containing catalysts for the catalytic pyrolysis of heavy oil // I International Chemistry and Chemical Engineering Conference, 2013, pp. 296-299.
9. Mai M. Khalaf, H.C.Ibrahimov, E.H.Ismailov, Y.H.Yusifov, N.M.Alieva Effect of temperature on the Phase composition and elemental distribution of Fe - containing catalyst / 1st Conference on Science Diplomacy and Developments in Chemistry 24 - 26 November 2012, Alexandria – Egypt, pp. 181.
10. Mai M. Khalaf, H.C.Ibrahimov, Y.H.Yusifov, Y.A.Abbasov, E.H.Ismailov, Synthesis and Characterization of Carbon Based Iron Catalysts for Catalytic Cracking of Heavy Oil Residue / Респ. научн. конф., посвященная 100-летию юбилею акад. А. М. Кулиева, Баку. 2012, с. 131
11. Mai M. Khalaf, H.C.Ibrahimov, E.H.Ismailov, Y.H.Yusifov, N.M.Alieva, Synthesis and Thermal Properties of Nanostructured Carbon Based Iron, Aluminium Chlorides / New processes, technologies, materials, 8th Baku International Mamedaliyev Petrochemistry Conference, Baku, Azerbaijan Republic, 3 – 6 October 2012, pp.340-341 .
12. Mai M. Khalaf, H.C.Ibrahimov, Y.H.Yusifov, N.M.Alieva, Y.A.Abbasov, E.H.Ismailov, CARBON NANOSTRUCTURED MATERIALS CONTAINING FE, CO CATALYSTS SYNTHESIZED BY MPCVD/ Респ. научн. Конф. "Совр. проблемы химии мономеров и полимеров". Сумгаитский Госуд. Ун-т, 2012, окт. с. 228-230.
13. Khalaf M.M. , Ibrahimov H.C. , Yusifov Y.H., Ismayilov E.H, Novel alumina nanostructured materials containing Fe^{III}, Co^{II} ions as heterogeneous catalysts for the decomposition of heavy oil residue/ IX International Conference "MECHANISMS OF CATALYTIC REACTIONS" st. Petersburg, October 22-25, 2012 "IX-MCR-2012, pp. 294.
14. H.C.Ibrahimov, E.H.Ismailov, Mai M. Khalaf, Y.H.Yusifov, Optical and geometrical Properties of Fe, Co ions containing catalytic systems/ Межд. научная конф. "Экология: проблемы природы и общества" БГУ. Баку, 7-8 ноябрь 2012 г., с.44 .

Mai Mustafa Xələf Əlinin
Ağır neftlərin pirolizi üçün nanostrukturlaşdırılmış Fe-, Co- tərkibli
katalizatorların hazırlanması və tədqiqi
Kimya üzrə fəlsəfə doktoru elmi dərəcəsi almaq üçün təqdim edilmiş
dissertasiyanın avtoreferatı

XÜLASƏ

Təqdim edilən dissertasiya işi maye parafində dəmir və kobalt xloridlərin iştirakı ilə metallik alüminium dixloretanla reaksiyası və reaksiya qalığının müxtəlif temperaturlarda 110, 200°C - də qurudulması və daha sonra 400, 600, 850°C –də atmosfer şəraitində közərdilməsi və 800°C -də He qazı mühitində mikrodalğalı plazma kimyəvi buxar fazasından çökmə (MPCVD) metodu ilə sintez edilmiş və tərkibində Fe- və Co saxlayan nanoquruluşlu katalizatorların hazırlanmasına və tədqiqinə həsr olunmuşdur. Oksid və karbon əsaslı belə nanoquruluşlu materialların sintez yolları açılmış və fiziki-kimyəvi göstəriciləri tədqiq edilmişdir. Sintez edilmiş nümunələrin element və faza tərkibləri, səth morfologiyası, xüsusi səthlərinin sahəsi və məsələlərinin həcmi rentgen fluoressent mikroskopiyası (RFM), rentgen faza analizi (RFA) skanedici elektron mikroskopiyası, molekulyar azotun adsorbsiya/desorbsiyasına əsaslanan metodlarla müəyyən edilmişdir. Göstərilmişdir ki, ilkin nümunələrin He axınında qızdırılması zamanı mikro- və mezoməsələrlə xarakterizə olunan nümunələr alınır. Müəyyən edilmişdir ki, 800⁰C-də He axınında sintez olunmuş Fe/KTK-800 nümunələri ağır misir neftinin pirolizi katalizatoru kimi yüksək aktivlik (**98.4%**) göstərir. Nümunələrin bu cür aktivliyi onların xüsusi səthinin böyüklüyü (**208 m² q⁻¹**) və katalitik aktiv elementin –dəmirin səthdə və səthə yaxın laylarda yüksək miqdarı ilə əlaqədardır. Rentgen fluoressent mikroskopiyasının nəticələrinə görə bu nümunələrdə aktiv elementin miqdarı səthdə və səthə yaxın laylarda yüksəkdir və kataliz prosesindən sonra da yüksək olaraq qalır. Göstərilmişdir ki, ağır misir neftinin 3 saat müddətində pirolizi prosesindən sonra aktiv elementin miqdarının **76.6%** -ə qədəri səthdə qalır. Katalizatorun komponentinin bu cür aktivliyi katalizator nümunələrinin nanostrukturulu olması ilə izah olunur.

Mai Mostafa Khalaf Ali
**Preparation and study of nanostructured Fe-, Co- containing catalysts for
the pyrolysis of heavy oil**
**Dissertation for the degree of Doctor of Philosophy in chemistry
(Chemistry)**

Abstract

This dissertation is focused on the preparation and characterization of nanostructured iron and cobalt containing catalysts synthesized by a method based on reaction of fine-dispersed Al flakes with dichloroethane in paraffin medium in the presence of iron and cobalt chlorides dried at 110 and 200°C and then calcined at 400, 600, 850°C in air. Carbon based nanostructured iron- (cobalt) containing catalysts were also synthesized by microwave plasma chemical vapor deposition (MPCVD) method at 800°C in Helium gas atmosphere. This chemical-based synthesis route is briefly described, and the chemical-physical parameters of the synthesized samples are studied. Characterization was done by X-ray fluorescence microscopy (XRFM), X-ray diffraction (XRD), which revealed, respectively, the presence of aluminum, iron and cobalt oxides, the formation of aluminum iron and cobalt carbides and their nanoscale structures, including the elemental distribution and mass thickness of these elements over the layers. The surface square and porous volume of the catalysts were also determined by N₂ adsorption analyses and scanning electron microscope (SEM). The samples with meso- and micro-porous are obtained in the case of their preparation at 800°C in He atmosphere. The synthesized catalysts tested in catalytic pyrolysis of heavy oil and catalytic cracking of toluene, n-hexane and give high catalytic activity (**98.4%**) with high surface area of this catalyst (**208 m²g⁻¹**) and the higher distribution of the active Fe element on the surface of catalyst and sub layers. The characterization of the catalysts before and after the catalytic processes by X-ray fluorescence microscopy (XRFM), X-ray diffraction (XRD), and thermal analyses allowed determining the distribution of catalytic active elements on the surface and sublevels, and showed that after 3 h of the catalytic pyrolysis of heavy oil about **76.6 %** of the active iron element are still active on the surface. This higher stability of these catalysts in the pyrolysis of heavy oil is connected to their nanostructured nature.

Mai Mostafa

AZƏRBAYCAN MİLLİ ELMLƏR AKADEMİYASI
akademik Y.H. MƏMMƏDƏLİYEV adına
NEFT-KİMYA PROSESLƏRİ İNSTİTUTU

Əlyazması hüququnda

MAİ MUSTAFA XƏLƏF ƏLİ

Ağır neftlərin pirolizi üçün nanostrukturlaşdırılmış
Fe-, Co- tərkibli katalizatorların hazırlanması və tədqiqi

İxtisas: **23 14.01 - Neft kimyası**

Kimya üzrə fəlsəfə doktoru elmi dərəcəsi
almaq üçün təqdim edilmiş dissertasiyanın

AVTOREFERATI

BAKI-2013