Смирнов Дмитрий Владимирович. Катализаторы на основе никеля и кобальта для процессов переработки природного газа;[Место защиты: ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет»], 2021

Федеральное государственное бюджетное

образовательное учреждение высшего образования

«Ивановский государственный химико-технологический университет»

На правах рукописи

Смирнов Дмитрий Владимирович

Катализаторы на основе никеля и кобальта для процессов переработки

природного газа

2.6.7. Технология неорганических веществ

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата

технических наук

Научный руководитель: доктор химических наук Прозоров Дмитрий Алексеевич

Иваново - 2022

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ 5

ГЛАВА 1 Аналитический обзор литературы 12

1.1 Синтез нанесенных и массивных катализаторов реакций гидрогенизации . 12

1.2 Особенности адсорбции водорода на переходных металлах и катализаторах

на их основе 20

1.3 Каталитические яды, активность катализатора на основе переходных

металлов в условиях дезактивации 28

1.4 Активность катализаторов на основе переходных металлов в реакциях с

участием водородсодержащих газов 31

1.4.1 Активность никель, кобальт, медь содержащих катализаторов в

реакциях жидкофазной гидрогенизации 35

1.4.2 Активность катализаторов метанирования 37

1.4.3 Активность катализаторов синтеза метанола 39

1.4.4 Активность катализаторов процессов гидроочистки светлых

нефтепродуктов 41

ГЛАВА 2 Синтез и методы исследования физико-химических свойств катализаторов гидрогенизации на основе никеля, кобальта и меди 45

2.1. Используемые вещества и реактивы 45

2.2 Физико-химические методы анализа каталитических систем 46

2.3 Синтез никелевых и кобальтовых катализаторов 47

2.3.1 Методика синтеза нанесенного никелевого катализатора реакций

жидкофазной гидрогенизации 47

2.3.2 Методика синтеза нанесенного кобальтового катализатора реакций

жидкофазной гидрогенизации 48

2.3.3 Методика синтеза нанесенного никель-кобальтового катализатора

реакций жидкофазной гидрогенизации 48

2.3.4 Методика синтеза скелетного никелевого катализатора 49

2.3.5 Физико-химические свойства каталитических систем исследуемых в

работе 50

2.4 Исследование кинетических закономерностей реакций жидкофазной

гидрогенизации 51

2.4.1 Установка и методика проведения кинетических экспериментов 51

2.4.2 Метод расчета кинетических характеристик реакций гидрогенизации . 53

2.4.3 Методика контролируемой дезактивации активных центров

поверхности сульфид-ионом 55

2.5 Методика оценки характера дезактивации катализатора 55

2.6 Экспериментальное изучение адсорбции водорода на активных центрах

катализатора 57

2.6.1 Методика измерения общего количества восстановленного металла и

связанного водорода 57

2.6.2 Методика инфракрасной спектрометрии для идентификации водорода

на поверхности катализатора 58

2.6.3 Методика проведения исследований с помощью комплекса синхронного

термического анализа и масс-спектрометрии 59

ГЛАВА 3 Основные результаты и их обсуждение 60

3.1 Формирование структуры катализатора на основе никеля, кобальта и меди в условиях синтеза 61

3.1.1 Физико-химические свойства катализаторов метанирования 64

3.1.2 Физико-химические свойства катализаторов конверсии природного газа 67

3.1.3 Физико-химические свойства катализаторов гидрогенизации 69

3.1.4 Физико-химические свойства катализаторов гидроочистки светлых

нефтепродуктов 82

3.1.5 Физико-химические свойства катализаторов синтеза метанола 85

3.2 Адсорбционные свойства катализаторов по отношению к водороду 88

3.3 Активность катализаторов в реакциях жидкофазного восстановления

кратных углеродных связей 119

3.4 Технология синтеза катализаторов с заданными каталитическими

свойствами для процессов с участием водорода 131

ЗАКЛЮЧЕНИЕ 136

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ 138

ПРИЛОЖЕНИЯ 167

Приложение 1. Акт испытания катализатора на основе платины и активированного угля 168

Приложение 2. Акт испытания стенда по определению сероемкости 170

Приложение 3. Акт испытания методики синтеза катализаторов 172

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Методом синхронного термического анализа и масс-спектрометрии определены термодинамические характеристики десорбции водорода, связанного исследуемыми каталитическими системами (на основе никеля, кобальта и меди). Установлен тип связи водорода с поверхностью металла. Определено количество восстановленного металла. Экспериментально доказано наличие в массивных катализаторах до 5 форм сорбированного водорода (температуры десорбции от 30 до 200 °С), а на поверхности нанесенных каталитических систем от 1 до 4 форм в зависимости от условий синтеза и восстановления.
2. Разработан подход идентификации адсорбированных форм водорода (молекулярного и атомарного), а также окклюдированного водорода катализаторами на основе никеля и кобальта. Экспериментально

установлены линии в спектре, отвечающие отдельным формам связанного

-1

водорода: адсорбированный водород - 1092 см , окклюдированный водород

-1 -1 - 1447 см , молекулярный водород - 1680 см .

1. Синтезированы каталитические системы на основе никеля и кобальта на подложке y-Al O с различными структурными характеристиками и

индивидуальными адсорбционными свойствами в отношении водорода. Установлены условия синтеза (концентрация растворов, время выдержки, температура прокаливания), влияющие на адсорбционные равновесия водорода.

1. Определены величины адсорбции реакционно-способного водорода на катализаторах процессов жидкофазной гидрогенизации, метанирования, гидроочистки светлых нефтепродуктов, синтеза метанола. Показано, что введение кобальта (4 масс. %), в качестве активного компонента катализатора, вдвое снижает величины адсорбции водорода (с 15.95

-5

см (Н2)/г. кат. для нанесенного никелевого катализатора на y-Al O с

содержанием активного никеля 7.3 мас.% до 0.3 см (Н2)/г. кат.) при добавление 4 мас.% кобальта.

1. Предложены подходы к целенаправленному смещению адсорбционного равновесия водорода в условиях протекания реакции. Показано влияние сульфид-иона на активность нанесенных никелевых и кобальтовых катализаторов реакций жидкофазного восстановления кратных углеродных связей. Установлен необратимый характер смещения адсорбционного равновесия водорода при вводе в систему дозированных количеств (от 0,006 до 0,024 ммоль/г. активного металла) сульфид-иона.
2. Предложены алгоритм подбора состава и структуры каталитических систем на основе переходных металлов с заданными адсорбционными и структурными параметрами для реакций с участием водородсодержащих газов. Показана возможность оценки предполагаемой активности катализаторов на основании адсорбционных данных, размеров ОКР и величин удельной поверхности.