Шинкарев Василий Викторович. Нановолокнистый углерод как селективный катализатор окисления сероводорода в серу молекулярным кислородом : диссертация ... кандидата технических наук : 05.17.07 / Шинкарев Василий Викторович; [Место защиты: Рос. хим.-технол. ун-т им. Д.И. Менделеева].- Москва, 2010.- 143 с.: ил. РГБ ОД, 61 10-5/1632

Министерство образования и науки РФ

Новосибирский государственный технический университет

На правах рукописи

Qt) Ы>[оо5ов&

Шинкарев Василий Викторович

/

Нановолокнистый углерод как селективный катализатор окисления сероводорода в серу молекулярным кислородом

05.17.07 - Химия и технология топлив и специальных продуктов

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Научный руководитель: д.т.н., проф. Кувшинов Геннадий Георгиевич

Москва

Введение 5

Глава 1. Литературный обзор 10

1.1 Классификация газов содержащих серу 10

1.2 Процессы производства элементарной серы 12

1.2.1 Процесс Клауса 12

1.2.2 Процессы селективного окисления сероводорода 21

1.2.3 Процессы разложения сероводорода 22

1.3 Катализаторы окисления сероводорода 24

1.3.1 Катализаторы процесса Клауса 24

1.3.2 Катализаторы селективного окисления сероводорода в серу 28

о

1.4 Выводы 35

Глава 2. Экспериментальная установка и методические особенности исследования селективного окисления сероводорода в серу 37

2.1 Кинетическая установка окисления сероводорода 37

2.2 Лабораторный реактор для исследования катализаторов 43

2.3 Методика проведения экспериментов и измерений 45

2.3.1 Типичные условия проведения процесса 45

2.3.2 Порядок проведения экспериментов 45

2.3.3 Анализ и обработка результатов эксперимента 46

2.4 Методы и условия приготовления исследуемых в работе

нановолокнистых углеродных катализаторов 47

2.5 Физико-химические методы исследования нановолокнистых

углеродных катализаторов 52

2.5.1 Определение текстурных параметров 52

2.5.2 Просвечивающая электронная микроскопия 52

2.5.3 Сканирующая электронная микроскопия 53

2.5.4 Инфракрасная спектроскопия 53

2.5.5 Термический анализ 54

2.6 Выводы 54

Глава 3. Исследование физико-химических свойств нановолокнистых углеродных материалов, используемых в экспериментах 56

3.1 Структурные характеристики образцов 56

3.2 Текстурные характеристики образцов 61

3.3 Температура начала окисления образцов ИВУ 64

3.4 Химическая модификация поверхности образцов ИВУ 66

3.5 Выводы 69

Глава 4. Исследование влияния свойств ИВУ и параметров реакционной среды на характеристики реакции селективного окисления сероводорода в серу в присутствии НВУ 71

4.1 Влияние удельного выхода НВУ на его каталитические

характеристики 71

4.2 Влияние структуры НВУ на его каталитические характеристики 76

4.2.1 НВУ со структурой вложенных конусов 76

4.2.2 НВУ со структурой «колода карт» 80

4.2.3 НВУ со структурой многостенных нанотрубок 87

4.3 Влияние предварительной химической обработки НВУ на его

каталитические характеристики 89

4.4 Влияние предварительной термической обработки НВУ на его

каталитические характеристики 93

4.5 Влияние состава реакционной среды на конверсию и селективность

процесса окисления сероводорода в присутствии НВУ 97

4.5.1 Влияние соотношения O2/H2S на конверсию и селективность в присутствии НВУ 97

4.5.2 Влияние содержания паров воды на конверсию и селективность в процессе окисления сероводорода в присутствии НВУ 107

4.6 Оптимизация свойств НВУ катализаторов для применения в

процессах селективного окисления сероводорода 112

4.7 Выводы 114

Глава 5. Сравнительные испытания 117

5.1 Сравнительные испытания нановолокнистого углеродного и других

катализаторов селективного окисления сероводорода в серу 117

5.2 Выводы 122

Выводы 123

Литература 126

Приложение 140

Благодарности 143

В результате проведения сравнительных испытаний трех типов образцов в реакции селективного окисления сероводорода в серу установлено, что в диапазоне температур от 180 до 250 °С в условиях содержания большого количества паров воды в смеси, а также при повышенных расходах газа НВУ может быть рекомендован в качестве эффективного катализатора селективного окисления сероводорода в серу, т.к. превосходит по параметрам эффективности взятые для сравнения Сибунит и железо-оксидный катализатор.

1. Установлено, что каталитические свойства нановолокнистого углерода в процессе селективного окисления сероводорода зависят от состояния и содержания в нем металлической фазы, обусловленной особенностями синтеза НВУ. Наличие металлических наночастиц исходного катализатора синтеза НВУ увеличивает активность и снижает селективность в отношении серы полученного углеродного катализатора, особенно если НВУ характеризуется малыми удельными выходами углерода и активным состоянием катализатора синтеза. При увеличении удельных выходов углерода влияние металлической фазы на активность и селективность НВУ исчезает.
2. Установлено, что важную роль в реакции селективного окисления сероводорода играют дефекты структуры поверхности волокон НВУ. Значительное упорядочение структуры НВУ (приближение к состоянию графита) негативно влияет на конверсию сероводорода, однако при этом оказывает положительное влияние на селективность в отношении образования серы.
3. Установлен основной механизм дезактивации НВУ, связанный с отложением адсорбированной серы на поверхностных дефектах, ответственных за протекание гетерогенного процесса окисления сероводорода. В процессе реакции окисления сероводорода в условиях, когда парциальное давление серы остается ниже давления насыщения, сера осаждается на волокнах НВУ в виде низкомолекулярных форм (кластеров). Причем сера осаждается в первую очередь на дефектах структуры поверхности, являющихся наиболее активными центрами, что и приводит к уменьшению активности катализатора.
4. Установлено, что наиболее стабильным и селективным универсальным катализатором селективного окисления сероводорода при

больших избытках кислорода является мезопористый нановолокнистый углерод со структурой многостенных нанотрубок.

1. Обнаружен эффект скачкообразного поведения конверсии сероводорода и селективности в отношении серы в присутствии образцов со структурой вложенных конусов (НВУ-1) при соотношении O2/H2S выше 10, обусловленный процессами спонтанного окисления адсорбировавшейся серы на активных металлических частичках исходного катализатора синтеза НВУ.
2. Показано, что эффективность катализаторов типа НВУ-1 может быть существенно повышена химической модификацией НВУ на основе кислотной обработки, в результате которой происходит удаление наиболее активного никеля исходного катализатора синтеза НВУ, за счет чего достигается резкое повышение селективности в отношении серы и устранение колебаний конверсии сероводорода и селективности в отношении образования серы.
3. Установлена высокая эффективность нановолокнистых углеродных катализаторов в процессе селективного окисления сероводорода в условиях повышенного содержания паров воды. Показано, что при достаточном содержании паров воды в реакционной среде достигается стабилизация и резкое увеличение селективности катализаторов типа НВУ-1, что объясняется эффектами, связанными с адсорбцией паров воды и устранением за счет этого локальных очагов возгорания адсорбировавшейся серы.
4. На основе обобщения установленных закономерностей даны рекомендации по синтезу катализаторов на основе НВУ для использования в процессах селективного окисления сероводорода в серу:

- для условий с избытком кислорода в средах с достаточно низким содержанием паров воды, высокими расходами смеси и низкими температурами (в районе 200 °С) рекомендуется использовать образцы НВУ- 2 (со структурой волокон «колода карт», синтезированные на никель-медном катализаторе);

* для условий с избытком кислорода в средах с достаточно низким содержанием паров воды и сильно нестабильным соотношением 02/H2S, а также повышенными температурами (250 °С) рекомендуется использовать образцы НВУ-3 (со структурой многостенных нанотрубок, синтезированных на никель-железном катализаторе);
* для условий с избытком кислорода в средах с высоким содержанием паров воды и низкими температурами (в районе 200 °С), а также повышенными требованиями к прочности гранул рекомендуется использовать образцы НВУ-1 (со структурой волокон «вложенные конусы», синтезированные на никелевом катализаторе).
* для условий с избытком кислорода в средах с низким содержанием паров воды и низкими температурами (в районе 200 °С), а также повышенными требованиями к прочности гранул рекомендуется использовать образцы НВУ-1 (со структурой волокон «вложенные конусы», синтезированные на никелевом катализаторе), подвергнутые кислотной обработке с прокалкой.

1. В результате проведения сравнительных испытаний трех типов образцов в реакции селективного окисления сероводорода в серу установлено, что в диапазоне температур от 180 до 250 °С в условиях содержания большого количества паров воды в смеси, а также при повышенных расходах газа НВУ может быть рекомендован в качестве эффективного катализатора селективного окисления сероводорода в серу, т.к. превосходит по параметрам эффективности взятые для сравнения Сибунит и железо-оксидный катализатор.