ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ ИНСТИТУТ ПРОБЛЕМ ПЕРЕРАБОТКИ УГЛЕВОДОРОДОВ СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

04201 358235 На правах рукописи

CClrv^-

СИГАЕВА СВЕТЛАНА СЕРГЕЕВНА

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ПИРОЛИЗА МЕТАНА НА ОКСИДНЫХ (а-А1203, Zr02, Al2OynP2Os) И РЕЗИСТИВНЫХ (FeCrAl, NiCr, Mo, Pt) КАТАЛИЗАТОРАХ.

02.00.04 - Физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор Цырульников П.Г.

Омск - 2013

Содержание

Введение 5

Г лава 1. Литературный обзор 7

1.1. Направления переработки метана 7

1.2. Термические и каталитические процессы переработки метана 12

1.2.1. Пиролиз метана 12

1.2.2. Окислительная конверсия метана 13

1.2.3. Окислительная конденсация метана 20

1.2.4. Окислительный пиролиз метана 32

1.2.5. Другие процессы переработки метана 45

1.3. Механизмы окислительного пиролиза метана 47

1.4. Способы приготовления катализаторов на металлических носителях. 53

1.5. Заключение 56

Глава 2. Экспериментальная часть 59

2.1. Приготовление катализаторов 59

2.1.1. Массивные катализаторы 59

2.1.2. Нанесенные оксидные катализаторы на фехралевом носителе 60

2.1.3. Резистивные катализаторы 61

2.2. Исследование катализаторов в каталитическом окислительном пиролизе метана 63

2.2.1. Общая схема проточной установки со стационарным слоем катализатора 64

2.2.2. Реакторный блок для исследования массивных катализаторов и оксидных катализаторов, нанесенных на отрезки фехралевой проволоки.. 65

2.2.3. Реакторный блок для исследования резистивных катализаторов, нагреваемых электрическим током 66

з

2.2.4. Общая схема проточно-циркуляционной установки 68

2.2.5. Метод обработки хроматограмм и расчета степени превращения метана и селективностей по продуктам 69

2.3. Исследование катализаторов физико-химическими методами 73

2.3.1. Ренгенофазовый анализ 73

2.3.2. Электронная сканирующая микроскопия 73

2.3.3. Атомно-силовая микроскопия 73

2.3.4. Рамановская спектроскопия 74

2.3.5.Экстракция и хромато-масс-спектрометрия 74

Глава 3. Результаты и обсуждение 75

3.1. Каталитические испытания 77

3.1.1. Стационарный слой катализатора 77

3.1.1.1. Массивные оксидные катализаторы 77

3.1.1.2. Катализаторы на фехралевом носителе 85

3.1.2. Исследование резистивных катализаторов 104

3.1.2.1. Фехрапевые спирали - катализаторы 104

3.1.2.2. Спирали из молибдена, платины и нихрома в бескислородном и окислительном пиролизе 112

3.1.3. Сопоставление пиролиза метана на спиралях, нагреваемых электрическим током, и при нагреве газового потока 118

3.2. Влияние условий проведения эксперимента на зависимости конверсии метана и селективностей по продуктам от температуры (скорости реакции, концентрации, диаметра проволоки, направления потока, природы газа- разбавителя) 121

3.2.1. Влияние диаметра фехралевой проволоки для изготовления спирали 121

3.2.2. Влияние скорости потока 124

3.2.3. Влияние расположения спирали в потоке 125

3.2.4. Влияние концентрации метана 127

3.2.5. Влияние природы инертной составляющей газовой фазы 128

3.2.6. Циклическое проведение пиролиза 130

3.2.7. Влияние газодинамических условий на реакцию окислительного пиролиза метана 132

3.3. Углеродные отложения 137

3.3.1. Углеродные отложения на массивных катализаторах 137

3.3.2. Углеродные отложения на резистивных катализаторах 142

Заключение 147

Выводы 150

Список литературы 152

Выводы

 Установленовлияниеприродыоксидногокатализаторанаконверсиюметанаиселективностипопродуктамвбескислородномиокислительномпиролиземетана

 СинтезированынанесенныенатермообработанныйфехральоксидныекатализаторыАФКфехральгфехральАфехральВприсутствииэтихкатализатороввозрастаетселективностьпоСуглеводородамивчастностипоацетиленупосравнениюсгазофазнымпиролизом

 ВпервыепоказаночтопревращениеметананарезистивныхкатализаторахпротекаетвдвухтемпературныхзонахвнизкотемпературнойзонеспреимущественнымобразованиемэтанаиэтиленаиввысокотемпературнойзонеспреимущественнымобразованиемацетиленаВпереходнойобластиидетинтенсивноеобразованиеуглеродныхотложенийнакатализатореМаксимальнаяселективностьвпроцессеокислительногопиролизапоацетиленунафехралевомкатализаторепровммдостигаетсяприССнСНТ°Систепенипревращенияпометану

 НайденочтоприродарезистивногокатализаторасущественновлияетнапротеканиепиролизаметанаПлатиноваяспиральвобластинизкихтемпературдо°Сявляетсякатализаторомпревращенияметанавсинтезгазнихромвотличиеотдругихкатализатороввобластинизкихтемпературимеетмаксимальнуюселективностьпоэтануиэтиленуфехральимолибденявляютсянаиболееэффективнымикатализаторамидляполученияацетиленавобластивысокихтемператур°С

 ОпределенызависимостистепенипревращенияметанаиселективностипопродуктамотсоставагазовойсмесискоростипотокасоотношенияметанкислородгазодинамическогорежимаприродыгазаразбавителяприпроведениипиролизанафехралевыхспираляхПоказаночтодляфехралевойпроволокиммоптимальнымиусловиямидляполучениямаксимальнойселективностипоацетиленуявляютсяпроточноциркуляционныйрежимустановкискоростьциркуляциисмминССнСНОТ°Сприэтомстепеньпревращенияпометану

 Показаночтозауглероживаниесильновлияетнакаталитическиехарактеристикипиролизавтемпературныхциклах°Сподъемтемпературызауглероживаниеснижениетемпературыподъёмтемпературыпричемстепенипревращенияметанавышеназауглероженномкатализаторе

 ОбнаруженыморфологическиновыеформыуглеродныхотложенийнафехралевомрезистивномкатализатореМорфологияотложенийзависитотсоставагазовойфазыприпроведенииокислительногопиролиза