РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК Сибирское отделение Институт катализа им. Г. К. Борескова

На правах рукописи

Зайцева Надежда Александровна

Разработка нового поколения катализаторов на основе селективно зауглероженных наночастиц металлов подгруппы железа

\*

(02-00-15 - катализ)

А

Научный руководитель: д.х.н. Молчанов В.В.

НО ВОС И БИРС К-2004

стр.

f

Оглавлени е 2

Введение -4

Глава 1. Литературный обзор и постановка задачи исследования

1.1 Носители на основе углерода: основные свойства и особенности

нитевидного (волокнистого) углерода 8

♦ 1.2 Катализ углеродными материалами 12

. 1.3 Селективное гидрирование ненасыщенных углеводородов—15

1.4 Механизм гидрирования на нанесенных металлических

катализаторах 16

1.5 Селективное гидрирование ацетиленовых и диеновых углеводородов 22

1.6 Факторы, влияющие на селективность катализаторов гидрирования 27

1.7 Нанесенные металл-углеродные катализаторы

^ гидрирования 37

1.8 Использование механохимической обработки в синтезе катализаторов гидрирования 39

1.9 Постановка задачи 41

Глава 2. Способ приготовления и методы исследования катализаторов

2.1.1 Способ приготовления углерод-минеральных композитов и

£ катализаторов на их основе 44

2.1.2 Физические методы исследования углерод-минеральных композитов и катализаторов на их основе 51

2.1.3 Фазовый состав активируемых систем 52

2.1.4 Фазовый состав металл-углеродных катализаторов 53

Методы измерения каталитической активности катализаторов на

основе нитевидного углерода

2.2.1 Паровая конверсия метана 56

2.2.3. Углекислотная конверсия метана 56

2.2.3 Реакция Фишера-Тропша, метанирование СО 56

2.2.4 Восстановительное дехлорирование хлорароматических соединений 56

2.2.5 Окисление СО 57

2.2.6 Гидрирование непредельных углеводородов 57

2.2.7 Дегидрирование бутана 57

2.2.8 Гидрирование бензола 57

2.2.9 Гидрирование непредельных жирных кислот 57

Глава 3. Исследование возможности применения металл-углеродных катализаторов на основе нитевидного углерода в реакциях с традиционным использованием металлических катализаторов

3.1 Паровая конверсия метана 58

3.2 Углекислотная конверсия метана 59

3.3 Реакция Фишера-Тропша, метанирование СО, дегидрирование н-бутана 59

3.4 Восстановительное дехлорирование 60

3.5 Окисление СО 60

3.6 Гидрирование непредельных жирных кислот 61

3.7 Реакции селективного гидрирования ацетиленовых и диеновых углеводородов 61

Глава 4. Причины селективного действия металл-углеродных катализаторов на основе нитевидного углерода в реакциях Ф гидрирования диеновых и ацетиленовых углеводородов

4.1 Зависимость селективности катализаторов

от кристаллографических характеристик граней кристаллов никеля и его сплавов, образующих поверхность катализатора-68

4.2 Влияние природы коксогена на кристаллохимические характеристики активного металла в катализаторах

на основе нитевидного углерода 79

т

4.3 Взаимосвязь внешней огранки кристаллов никеля с природой различных форм водорода в металле и их влияние на селективность в реакциях гидрирования ацетиленовых и диеновых углеводородов 88

Глава 5. Перспективы практического применения металл-углеродных катализаторов на основе нитевидного углерода

5.1 Гидроочистка от примесей ацетиленовых соединений в диенах или олефинах, либо диенов в олефинах 92

5.2 Выбор оптимального состава активного компонента для реакций гидрирования ацетилена в этилене и бутадиена в бутенах 96

а\*

Вывод ы 103

Литератур а 105

 Разработанапринципиальноноваябазоваякаталитическаясистеманаоснове

дисперсныхметаллическихчастицвстроенныхвуглеродныенитипутемкаталитическогоразложенияуглеводородовнаэтихчастицахБазоваямодельпозволяетсинтезироватьсериюкатализаторовдляразныхпроцессов

 Изученымеханизмыипутирегулированиякаталитическихсвойствпредложенной

базовойсистемы

 Эффективностьпредлагаемойкаталитическойсистемыпроиллюстрированана

примереразработкиновоговысокоселективногоникелевогокатализаторадляселективногогидрированияацетиленаибутадиенавсредемоноолефинов

 Показаночтоселективностькатализаторовтипаметаллнитевидныйуглеродв

реакцияхгидрированиядиеновыхиацетиленовыхуглеводородовопределяетсяхарактеромдоступныхгранейкристаллическихчастицметалловВслучаеникелевыхчастицкристаллографическиегранисориентациейответственнызаселективноегидрированиенаграняхипротекаютрекацииполногогидрированияДляобеспечениявысокойселективностибылразработанметодизбирательногоэкранированияуглеродомгранейи

 Впроцессахгидрированиянаникельуглеродныхкатализаторахустановленароль

гидриднойиатомарнойформводородаГидриднаяформавозникающаяпредпочтительнонагранивызываетполноегидрированиеацетиленовыхидиеновыхуглеводородовдосоответствующихалкановАтомарнаяформанаграниучаствуетвселективномгидрировании

 Показаночтокристаллографическиехарактеристикиитипгранейактивных

металлическихчастицможнорегулироватьизменениемстепенизауглероживанияиприродыкоксогенавовремясинтезаметаллуглеродныхсистем

 Врезультатепроведеннойработыустановленыоптимальныехимическиесоставы

активныхкомпонентовдляпроцессовочисткиэтиленаотацетиленаиочисткибутеновотбутадиенаДляселективногогидрированияацетиленавэтиленеоптимальнымсоставомактивногокомпонентаявляетсяникельмедныйсплавадляселективногогидрированиябутадиенавбутенахникельиндиевыйсплавІПоозв

 Методическимдостижениемработыявляетсяподходпозволившийизучать

свойстваотдельныхкристаллическихгранейдисперсныхчастицметалловприатмосферномдавлениирабочейсмесиуглеводородов

АвторвыражаетглубокуюблагодарностьсоавторамиколлегамзапомощьвработеиполезныеобсужденияЧесноковуВВПырьевойТПЗайковскомуВИПлясовойЛМБухтияровуВИПросвиринуИПСимагинойВИБобровойИИКочубеюДИНовгородовуБНЖейвотВИКороткихВНКриворучкоОПГойдинуВВЛукашевичАИГойдинойОВивсемсотрудникамлабораториидегидрирования

ВыражаюособуюпризнательностьмоемуУчителюБуяновуРомануАлексеевичуинаучномуруководителюМолчановуВикторуВикторовичузанеоценимуюпомощьиподдержку