АКАДЕМИЯ НАУК РОССИИ СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ ИНСТИТУТ КАТАЛИЗА им. Г.К.БОРЕСКОВА

На правах рукописи

ЧЕСНОКОВ ВЛАДИМИР ВИКТОРОВИЧ

“ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ УГЛЕРОДА ИЗ УГЛЕВОДОРОДОВ  
НА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРАХ”

*J* / . /, \_

Диссертация

на соискание ученой степени доктора химических наук

Научный консультант член-корр. РАН

Р. А. Буянов



Ра



 



наук







ово сибир ск/- 199"9:г.:

**СОДЕРЖАНИЕ**

**Введение 6**

[**Глава 1. Литературный обзор 9**](#bookmark0)

1. [**1 Консекутивная схема образования углеродистых отложений 9**](#bookmark1)
2. **Термодинамические аспекты образования углеродистых**

**отложений по консекутивной схеме 9**

1. [**Общее представление о консекутивной схеме 14**](#bookmark5)

**1Л.З. Состав, структура и свойства углеродистых**

**отложений, образующихся по консекутивной схеме 17**

1. **Работы, предшествовавшие созданию механизма**

**карбидного цикла образования углерода. 21**

1. **Морфология каталитического углерода 22**
2. [**Закономерности образования углеродных пленок 24**](#bookmark8)
3. [**Закономерности образования нитевидного углерода 25**](#bookmark9)
4. [**“Выдавливающий” способ роста нитевидного углерода 36**](#bookmark10)
5. **Рост нитевидного углерода каталитическими частицами,**

**находящимися внутри тела нити 38**

1. **Возможность образования карбидов металлов и**

**их стабильность 39**

1. [**Карбиды металлов подгруппы железа 43**](#bookmark13)
2. [**Карбиды железа 43**](#bookmark14)
3. [**Карбид кобальта, *СогС* 46**](#bookmark16)
4. **Карбид никеля, №зС 46**
5. [**Превращения углеводородов на монокристаллах платины 49**](#bookmark17)

**Выводы из литературного обзора. .....58**

[**ГЛАВА *2.* ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ 60**](#bookmark23)

1. [**Катализаторы и реагенты ..60**](#bookmark24)
2. [**Методика зауглероживания 63**](#bookmark26)
3. [**Методы исследования 69**](#bookmark27)
4. **Испытания углеродсодержащих материалов в различных**

**процессах .. 74**

1. **Катализатор синтеза винилхлорида**
2. [**Адсорбенты для газовой хроматографии 74**](#bookmark30)
3. **Токопроводящий цеолит 75**

**Глава 3. Механизм образования углерода из углеводородов**

**на металлах подгруппы железа 76**

* 1. **Термодинамика образования карбидов, стабильность**

**карбидов 76**

* 1. **Образование углерода из углеводородов на железных**

**катализаторах 78**

* + 1. **Взаимосвязь между реакцией образования фазы карбида и образованием углерода в системе бутадиен-железо. Динамический характер существования**

**фазы карбида железа ГезС 78**

* + 1. [**Механизм карбидного цикла образования углерода 85**](#bookmark34)
    2. **Механизм образования углерода из бензола на**

**металлическом железе 88**

* 1. **Роль топохимии и массопереноса углерода в механизме**

**карбидного цикла 97**

* 1. [**Образование углерода на карбиде железа РезС 100**](#bookmark37)
  2. **Особенности механизма карбидного цикла при образовании**

**углерода на никеле 109**

* + 1. **Влияние природы углеводорода на образование углерода**

**на никеле 113**

* + 1. [**Закономерности образования углерода из метана на никеле 114**](#bookmark40)
  1. **Влияние водорода на образование углеродистых отложений**

**из углеводородов на металлах подгруппы железа 117**

* + 1. **Влияние водорода на каталитическое образование углерода**

**из углеводородов на никеле 122**

**Глава 4 Закономерности и механизмы образования различных**

**морфологических форм углерода 130**

1. **Закономерности образования углеродистых отложений**

**в виде нитей 130**

1. [**Модель роста нитевидного углерода 134**](#bookmark45)
2. **Исследование стадий роста нитевидного углерода из метана**

**на никельсодержащих катализаторах 140**

1. **Причины дезактивации алюмоникелевого катализатора в**

**процессе роста нитевидного углерода 153**

1. **Закономерности образования углеродистых отложений в виде**

**“octopus” 156**

1. **Влияние повышения температуры зауглероживания на законо­мерности роста нитевидного углерода из метана на**

**никелевых и никель-медных катализаторах 168**

1. **Особенности образования нитевидного углерода на**

**металлическом железе 178**

1. **Закономерности и механизм роста спиральных форм**

**нитевидного углерода из бутадиена-1,3 на Ni-Cu/MgO катализаторе 189**

**Глава 5. Закономерности образования углеродистых отложений на**

**некоторых оксидных катализаторах 204**

* 1. **Природа активных центров оксида алюминия в реакции**

**зауглероживания 204**

* 1. **Модифицирование активных центров оксида алюминия в**

**реакции зауглероживания при кислотно-щелочных обработках 206**

* 1. [**Алюмоникелевые катализаторы ". 211**](#bookmark55)
     1. **Влияние условий приготовления на состояние никеля в**

**алюмоникелевой системе 211**

* + 1. **Активные центры зауглероживания нестехиометрической**

**алюмоникелевой шпинели 220**

* 1. [**Алюможелезные катализаторы 227**](#bookmark60)

**Глава 6. Образование углеродистых отложений из углеводородов**

**на массивных и нанесенных платиновых катализаторах 230**

1. **Механизм образования углерода из углеводородов на**

**металлической платине 1 ,,230**

1. **Взаимосвязь процессов, протекающих на поверхности**

**платины и носителя при зауглероживании алюмоплатинового !**

**катализатора 243 ;**

1. **Роль диффузии атомов углерода в образовании углерода на**

**алюмоплатиновых катализаторах.. 254 j**

1. **Роль модифицирующих добавок в повышении стабильности j**

**алюмоплатинового катализатора 258 і**

**Глава 7. Прикладные аспекты работы. j**

**Разработка углеродминеральных адсорбентов, j**

**носителей и катализаторов 267 j**

1. [**Создание активных и стабильных катализаторов разложения I**](#bookmark66)

**метана 269 j**

1. [**Разработка метода обезвреживания хлорсодержащих j**](#bookmark70)

\* j

[**углеводородов 277 |**](#bookmark71)

1. [**Сулемовый катализатор синтеза винилхлорида 289 |**](#bookmark29)
2. [**Адсорбенты для газовой хроматографии 308 ;**](#bookmark74)
3. [**Токопроводящие цеолиты для систем жизнеобеспечения 312 ;**](#bookmark75)
4. [**Новые металл-углеродные катализаторы селективного I**](#bookmark76)

[**гидрирования диеновых и ацетиленовых углеводородов 321 ;**](#bookmark77)

[**Заключение 325 j**](#bookmark78)

**Выводы 330 {**

I

[**Литература 333 j**](#bookmark80)

Введение

Само понятие “закоксование” или “зауглероживание” в значительной мере условно. Это собирательный термин охватывает все случаи образования на катализаторах органических осадков, которые в литературе называют по разному: продуктами уплотнения, углеродистыми отложениями, углем, смолами, карбоидами. Многообразие неустоявшейся терминологии объясняется тем, что свойства углерода могут изменяться в широком диапазоне, что обусловлено различиями в механизмах образования, в условиях проведения процесса, в природе катализаторов.

Образование графита из углеводородов предопределено термодинамически. Термодинамические расчеты указывают на общую направленность превращения углеводородов в сторону образования графитоподобных структур.

Если бы не было кинетических ограничений, то все углеводороды, кроме метана, уже при температурах выше комнатной превратились бы в графит и водород.

В связи с этим не удивительно, что большинство гетерогенных каталитических процессов переработки углеводородов (крекинг, риформинг, дегидрирование и др.) сопровождаются побочными реакциями, приводящими к зауглероживанию катализаторов. Отлагающийся углерод существенно меняет свойства катализатора; снижает его активность и селективность. В производственных условиях это вызывает необходимость периодического отключения реакторов для р егенер ации катализ атор а.

В истории развития исследований по каталитическому образованию углеродных отложений просматриваются три периода, определяемых своими целями. Вплоть до начата тридцатых годов такие немногочисленные исследования велись с чисто познавательными целями. Одним из первых мнение об углеродных отложениях и механизме его

образования при пиролизе органических веществ высказал Бертло [1]. Он рассматривал уголь как свободный аморфный углерод, образующийся из атомов углерода при полном распаде органического вещества на элементы. Этот взгляд поддержав ал ряд исследователей [2-5].

С развитием каталитической промышленности переработки углеводородов закоксование катализаторов стало одной из серьезных причин снижения активности катализаторов и эффективности производства в целом [6-8]. С этого момента начинается период интенсивных исследований, направленных в основном на поиск путей подавления побочного вредного процесса з аугл ер оживания катализаторов.

Выполненные в то время исследования процесса углеобразования, давшие возможность вникнуть в механизм процесса, поставили под сомнение взгляды Бертло. Ряд авторов [9-14] стали придержаваться мнения, что процесс углеобразования при крекинге углеводородов происходит только путем поликонденсации исходных веществ или некоторых продуктов их предварительного превращения. В соответствии с новым взглядом углеродистые образования стали рассматриваться как продукт поликонденсации.

Исходя из таких предпосылок, до середины семидесятых годов господствовало представление о каталитическом образовании продуктов уплотнения (кокса) по, так называемой, “консекутивной схеме реакций”. Консекутивная схема представляется как ряд последовательных реакций образования “мономеров уплотнения” и промежуточных продуктов уплотнения на основе конденсации и полимеризации, дегидроциклизации, связывания ароматических колец и обеднения водородом вплоть до графитовой структуры.

Наконец в семидесятых годах оказалось, что система, представляющая собой углеродные или, в общем случае, коксовые отложения, образующиеся путем каталитического разложения углеводородов на минеральной основе, представляет большой практический интерес. Углеродминеральные композиты могут обладать многими практическими полезными свойствами, На их основе можно создавать адсорбенты, носители, катализаторы, углерод-углеродные композиты, изделия для машиностроения, спеццелей, реализовывать некоторые принципиальные новые процессы и т.д. Это определило цели исследований третьего периода.

Таким образом исследование механизмов образования углеродистых отложений и разработка на их основе научных основ регулирования процессом зауглер оживания является важной фундаментальной и прикладной задачей.

**Выводы**

1. Раскрыт и детально изучен механизм карбидного цикла образования углерода на катализаторах, содержащих металлы подгруппы железа.
2. Образование углерода из углеводородов по механизму карбидного цикла состоит из двух этапов.

Первый - этап химический: каталитическое разложение углеводорода через карбидоподобные соединения на “лобовой” стороне металлической частицы, образование атомов углерода с ростом их концентрации до определенных предельных значений.

Второй - этап физический: образование центров кристаллизации (зародышей) фазы графита на “тыльной” стороне металлической частицы, миграция (диффузия через массу металлической частицы) атомов углерода к центру кристаллизации графитовой фазы и её рост с образованием определенной морфологической и кристаллографической разновидности предпочтительно в виде нитей.

1. Разработана модель роста нитевидного углерода. Проведенные расчеты скорости роста нитевидного углерода подтверждают карбидный механизм образования нитей.
2. Благодаря высокой концентрации углерода, интенсивному движению атомов углерода через массу металла и выделению тепла при конденсации атомов углерода в фазу графита в некоторых случаях каталитическая частица может находится в вязкотекучем состоянии.
3. Изучены закономерности, определяющие зависимость морфологических и кристаллографических особенностей графитовых нитей от химических и кристаллографических свойств катализирующих металлических частиц и проведения процесса. На этой основе определены способы получения углеродных нитей с различным кристаллографическим строением.
4. Показано, что при температурах выше 620 К образование углеродистых отложений при закоксовании различных кристаллических форм оксида алюминия происходит по консекутивной схеме на кислотно-основных парах, представляющих собой комбинацию координационно­ненасыщенного катиона алюминия и мостикового иона кислорода. При модифицировании поверхности оксида алюминия анионами (Cl-, F-, **SO4 2‘)** и катионами (Na+, Ni2+, Fe3+) удельная каталитическая активность меняется симбатно с изменением силы апротонного кислотного центра.
5. Изучен механизм образования углерода из углеводородов на платине, названный “механизмом компенсированного распада”, в котором энергия разрыва связей в молекуле углеводорода компенсируется энергией взаимодействия атомов водорода с поверхностными атомами металла и энергией внедрения атомов углерода в подповерхностный слой платины.
6. Установлено, что повышение стабильности Pt/АЬОз катализатора за счет введения олова не связано с уменьшением концентрации углерода на поверхности катализатора в целом, а обусловлено особенностями формирования фазы графита на сплавных частицах. Pt-Sn частицы выносятся отлагающимся углеродом с поверхности оксида алюминия и таким образом не блокируются углеродом.
7. Установлены способность и механизм стабилизации Ni и Ni-Cu катализаторов при добавлении водорода к разлагаемому углеводороду. Это позволяет повысить температуру реакции до 970 К со смещением термодинамического равновесия в сторону высоких степеней превращения метана и увеличить срок работы катализатора.
8. Создана серия Ni, Ni-Cu и Ni-Cu-Fe катализаторов разложения метана, позволяющих получать до 150 г нитевидного углерода с 1 г катализатора при степенях превращения метана достигающих 90%.
9. Разработан углеродминеральный носитель и на его основе приготовлен и испытан на опытно-промышленной установке АО “Пласткард” сулемовый катализатор синтеза винилхлорида, по прочности, стабильности и активности превосходящий лучшие отечественные и зарубежные аналоги.
10. Разработаны метод обезвреживания хлор содержащих углеводородов путем разложения их на углерод, НС1 и водород по механизму “карбидного цикла” и высокоактивные алюмоникелевые катализаторы для этого метода.
11. Для систем жизнеобеспечения разработан новый способ регенерации цеолитов с помощью импульсного пропускания тока. С этой целью разработаны токопроводящие цеолиты.
12. Разработан принципиально новый тип металл-углеродных катализаторов, в которых в каталитической реакции участвуют определенные грани монокристаллов металлов подгруппы железа благодаря селективному зачехлению всех остальных граней.

Ni/C катализаторы такого типа в случае селективного гидрирования бутадиена-1,3 позволяют достигать 100 % селективности по бутиленам.