РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ ИНСТИТУТ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ им. Н.Д.ЗЕЛИНСКОГО

На правах рукописи

АГАФОНОВ

ЮриЙ Анатольевич

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ДЕГИДРИРОВАНИЯ ИЗОБУТАНА НА МОЛИБДАТАХ Со, Ni и Мп

02.00.15 - катализ

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель: к.х.н. Н.А.Гайдай

Москва

2005

СОДЕРЖАНИЕ

Ведение 5

1. Литературный обзор 8

1.1. Катализаторы окислительного дегидрирования

низших алканов в присутствии кислорода 8

1.1.1. Катализаторы окислительного дегидрирования на основе оксидов металлов с переменной

валентностью и фосфатов 8

1.1.1.1. Ванадийсодержащие катализаторы 10

1.1.1.2. Молибденсодержащие катализаторы 13

1.1.1.3. Хромсодержащие катализаторы 19

1.1.1.4. Другие катализаторы 21

1.1.2. Катализаторы на основе трудно-восстанавливаемых оксидов металлов и оксидов бора 24

1.1.3. Катализаторы на основе благородных металлов 26

1:2. Применение альтернативных кислороду окислителей

в ОД легких алканов 29

1.2.1. Дегидрирование в присутствии С02 29

1.2.2. Дегидрирование в присутствии N2O 32

1.3. Механизм окислительного дегидрирования алканов С2-С4 для катализаторов на основе оксидов металлов с переменной валентностью 34

1.3.1. Активация парафинов и олефинов 34

1.3.2. Кинетические исследования 38

1.3.3. Применение изотопных методов и методов отклика 46

1.3.4. Исследование кислотно-основных свойств катализаторов 49

1.3.5. Изучение электрической проводимости и поверхностного потенциала катализаторов 52

1.3.6. Спектральные исследования Мо-содержащих катализаторов 55

2. Методика экспериментов 60

2.1. Приготовление и подготовка катализаторов 60

2.2. Исходные вещества и система очистки 60

2.3. Методика хроматографического анализа. 61

2.4. Методика кинетических экспериментов 63

2.4.1. Методика проведения 63

2.4.2. Обработка результатов 67

2.4.3. Оценка ошибок измерений 69

2.5. Методика проведения нестационарных экспериментов

и изотопного обмена 71

2.6. Методика проведения ИК-исследований 74

2.7. Методика проведения термо-программируемой

десорбции аммиака 79

3. Экспериментальная часть 82

3.1, Кинетические исследования окислительного дегидрирования

изобутана на молибдатах кобальта, никеля и марганца 82

3.1.1. Катализатор Соо,95Мо04 83

3.1.2. Катализатор NiMoC>4. 90

3.1.3. Катализатор М11М0О4 95

3.1.4. Заключение 100

3.1.5. Кинетическое описание процесса 105

3.2. Исследования механизма окислительного дегидрирования изобутана методами отклика и изотопного обмена 114

3.2.1. Изучение откликов системы на попеременное

введение компонентов процесса 114

3.2.2. Изучение откликов системы на попеременную замену воздуха и реакционной смесью 120

3.2.3. Изучение откликов системы на замену воздуха реакционной смесью с промежуточной продувкой азотом 128

3.2.4. Изучение влияния среды на состояние катализаторов 130

3.2.5. Изучение обмена водорода в изобутане с дейтерием 132

3.2.6. Выводы 132

3.3. Структура катализаторов 134

3.4. ИК-спектральные исследования 137

3.4.1. ИК-спектральные исследования в области колебаний: 137

решетки молибдатов Со, Ni, Мп. 137

3.4.2. ИК-спектральные исследования адсорбции изобутена

на молибдатах кобальта, никеля и марганца. 144

3.5. Исследование кислотности молибдатов кобальта,

никеля и марганца по ТПД аммиака 147

4. Стадийная схема процесса. 150

5. Заключение 153

6. Выводы. 155

7. Список литературы 156

Выводы

 ИзученыосновныезакономерностиокислительногодегидрированияизобутананамолибдатахСоиМпОпределенаобщаясхемапроцессаучитывающаяобразованиеизобутенапротеканиереакцийглубокогоокисленияикрекингаипредложенаегокинетическаямодель

 КинетическиеисследованияпоказываютчтосредиизучаемыхкатализаторовявляетсянаиболееактивнымкаквобразованииизобутенатакивегоглубокомокисленииСоМоОпроявляетсамуюнизкуюактивностьвглубокомокисленииизобутеначтоделаетегонаиболееэффективнымкатализаторомполученияэтогопродукта

 Входестационарныхинестационарныхкинетическихэкспериментовустановленочтоадсорбированнаяформакислородапринимаетучастиевпроцессахглубокогоокисленияуглеводородовкислородрешеткимолибдатоввобразованииизобутена

 РезультатыТПДиИКэкспериментовпоказаличтоврядуСооМоОдМпМовозрастаеткакконцентрациясильныхкислотныхцентровповерхноститакипрочностьадсорбцииизобутеначтосогласуетсясизменениемвеличиныадсорбционнойконстантыккинетическихуравненийАдсорбцияизобутенаявляетсяоднойизосновныхпричинпротеканияпобочныхреакцийокисленияикоксообразоваииявусловияхпроведенияОД

 УстановленочтоизменениекоординациимолибденаотоктаэдрическойктетраэдрическойВСоМоОприводиткснижениюегокислотностииростуселективностипоизобутенувизучаемомпроцессеПоказаночтозначительнаячастьСХСМОвусловияхпроведенияОДпереходитвфазувотличие

ПоказаночтовеличинасоотношенияконстантвосстановленияиокисленияповерхностиизучаемыхмолибдатоввусловияхпроведенияОДкікісспиккислуменьшаетсяврядуМпМоСоозМотесростомэффективностиполученияизобутена