РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ Институт катализа им. Г.К. Борескова

ДАНИЛОВА Ирина Геннадьевна

ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ДЕГИДРИРОВАНИЕ ПРОПАНА НА ОКСИДАХ

АЛЮМИНИЯ И КРЕМНИЯ

02.00.15. - Катализ

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель:

доктор химических наук Паукштис Е.А.

Новосибирск - 2003

Содержание.

Введение. 5

Глава 1. Литературный обзор. 8

1.1. Способы получения пропилена при окислительном дегидрировании СзН8. 8

1.1.1. Окислительное дегидрирование пропана в присутствие О 2- 8

1.1.2. Окислительное дегидрирование пропана в присутствие 18 электроноакцепторных добавок.

1.1.3. Окислительное дегидрирование в присутствие соединений серы. 18

1.1.4. Окислительное дегидрирование в присутствие СО2 и NOx• 22

1.1.5. Заключение к главе 1.1. 24

1.2. Механизм реакции окислительного дегидрирования пропана. 24

1.2.1. Активация С-Н связи. 24

1.2.2. Влияние типа С-Н связи алкана на его активацию. 27

1.2.3. Окислительное дегидрирование пропана кислородом. 28

1.2.3.1. Гетерогенный механизм окислительного дегидрирования пропана. 29

1.2.3.2. Гетерогенно-гомогенный механизм окислительного дегидрирования 33 пропана. .

1.2.4. Окислительное дегидрирование легких алканов в присутствие соединений 39

серы.

1.2.5. Заключение к главе 1.2. 42

1.3. Природа каталитической активности продуктов уплотнения. 42

1.3.1. Влияние зауглероживания катализаторов на их активность в реакциях 42

превращения углеводородов. .

1.3.2. Роль продуктов уплотнения в окислительном дегидрировании этилбензола в 43

стирол в присутствие кислорода.

. 1.3.3. Закономерности окислительного дегидрирования этилбензола в стирол в 46

присутствии SO2.

1.3.4. Механизм окислительного дегидрирования этилбензола в стирол на ПОУ. 46

1.3.5. Роль продуктов уплотнения в окислительном дегидрировании пропана в 49 пропилен в присутствии SO2.

1.3.6. Заключение к главе 1.3. 51

1.4. Заключение к главе I. 51

Глава 2. Методика проведения исследований. 52

2.1. Приготовление катализаторов. 52

2.2. Исследование катализаторов с применение физ. методов. 53

2.3 Исследование каталитической активности. 55

2.3.1. Приготовление рабочих смесей газов. 55

2.3.2. Схема установки окислительного дегидрирования пропана. 58

2.3.3. Методика проведения экспериментов. 60

2.3.4. Обработка экспериментальных данных. 60

Глава 3. Окислительное дегидрирование пропана диоксидом серы. 62

3.1. Изменение каталитических и физико-химических свойств S1O2 при 62

отложении продуктов окислительного уплотнения в реакции

окислительного дегидрирования пропана диоксидом серы.

3.1.1. Изменение каталитических свойств S1O2 в процессе накопления ПОУ. 62

3.1.2. Изменение кислотно - основных характеристик SiC>2 в процессе отложения 62

ПОУ.

3.1.3. Исследование формирования активных ПОУ с использованием физ. методов: 65

ИКС ДО, УФ-Вид. СДО и электронной микроскопии.

3.1.4. Изменение текстурных характеристик S1O2 при отложении ПОУ. 69

3.1.5. Исследование образцов зауглероженных силикагелей методом термического 75

анализа.

3.1.6. Исследование образцов зауглероженных силикагелей методом РФЭС. 78

3.1.7. Исследование образцов зауглероженных силикагелей методом ЭПР. 80

3.1.8. Заключение к главе 3.1. 83

3.2. Влияние природы носителей на каталитические и физико-химические 84

свойства продуктов окислительного уплотнения в реакции окислительного дегидрирования пропана диоксидом серы.

3.2.1. Влияние химического состава оксидных носителей на каталитические 84 свойства ПОУ, сформированных на кислотных оксидах, в реакции окислительного дегидрирования пропана диоксидом серы.

3.2.2. Влияние температуры реакции на окислительное дегидрирование пропана на 86

катализаторах ПОУ/оксидный носитель.

3.2.3. Влияние времени контакта на протекание реакции окислительного 91 дегидрирования пропана на катализаторах ПОУ/оксидный носитель.

3.2.4. Изменение текстуры катализаторов в процессе отложения ПОУ в реакции 95

окислительного дегидрирования пропана.

3.2.5. Влияние кислотности катализаторов на свойства ПОУ, формирующихся в 99 реакции окислительного дегидрирования пропана.

3.2.6. Исследование ПОУ методом электронной микроскопии. 104

3.2.7. Исследование ПО У методом И К - спектроскопии. 110

3.2.8. Заключение к главе 3.2. 113 Глава 4. Вклад газо-фазных процессов в реакцию окислительного П4

дегидрирование пропана.

4.1. Исследование влияния пористой структуры катализаторов на протекание 114

реакции окислительного дегидрирования пропана диоксидом серы.

4.1.1. Исследование влияния текстуры катализаторов на протекание реакции 115 окислительного дегидрирования пропана.

4.1.2 Изучение влияния температуры реакции на каталитическую активность 119 алюмосиликатов одного состава и различной пористой структуры.

4.2. Влияние природы окислителя на окислительное дегидрирование пропана 121

на катализаторе nOy/SiCb.

4.3. Гомогенный и гетерогенный маршруты протекания реакции 124 окислительного дегидрирования пропана на катализаторе nOY/SiCh.

4.3.1. Кинетическая схема реакций окислительного дегидрирования пропана на 124

катализаторах ПОУ/SiOj.

4.3.2. Оценка энергии активации пропана по гетерогенному маршруту. 130

4.3.3. Вклад гетерогенной активации пропана в общую скорость реакции 132 окислительного дегидрирования пропана.

4.3.4. Роль окислителя в гетерогенной активации пропана. 133

4.4. Заключение к главе 4. 137

Список используемых сокращений 137

Выводы. 138

Список литературы. 140

Благодарности. \* 158

Выводы

 Установленочтоактивнымкомпонентомреакцииокислительногодегидрированияпропанавпропиленнакатализаторахнаосновеоксидовалюминияикремнияявляются“продуктыокислительногоуплотненияПОУнаносителе”образующиесявходереакции

 ОбнаруженочтонаповерхностиоксидныхносителейформируютсятритипаПОУхарактеризующиесямаксимамиэкзоэффектавыгораниянакривыхДТАиКНаибольшейселективностьювобразованиипропиленаобладаютПОУсмаксимумомэкзоэффектавыгоранияК

 ИсследовановлияниекислотноосновныхсвойствносителянасвойстваПОУУстановленочтосростомсилыЛьюисовскихкислотныхцентровоксидногоносителяувеличиваетсястепеньконденсацииПОУвтожевремяколичествоформирующихсявпроцессереакцииПОУнезависитниотконцентрацииниотсилыкислотныхцентров

 ПоказаночтоПОУпроявляющиевысокуюактивностьиселективностьвреакцииокислительногодегидрированияпропанадиоксидомсерыпредставляютсобойслабоупорядоченныеуглеродныеполимерныесеткинаповерхностиносителяОнивключаютвсебяграфитизированныефрагментыимеющиетурбостратнуюструктуруисоединенныемеждусобойалкильнымиилисернымимостикамиполиароматическиефрагментыВсоставеструктурыПОУобнаруженасеравсостоянииатакжеразличноготипакислородсодержащиехинонныелактонныекарбоксильныеиалкильныеконцевыезаместители

 ОбнаруженочтохарактерраспределенияпорпоразмерамвлияетнаселективностьреакциидегидрированияСделанвыводчтонаблюдаемыезакономерностиобъясняютсяврамкахпредположенияогомогенногетерогенноммеханизмепротеканияреакцииокислительногодегидрированияпропанаНаличиекрупныхтранспортныхпорспособствуетразвитиюгомогенныхрадикальныхреакцийпиролизаиприводитквозрастаниюдолиССуглеводородоввпродуктахреакцииНаличиемикропоримезопорснмспособствуетпротеканиюреакцийобразованияпродуктовполногоокисленияикоксаОптимальнымисточкизренияселективностипопропиленуявляютсякатализаторыспораминм

 ПоказаночтоиспользованиевкачествеокислителявместодиоксидасерыкислородаприводиткзначительномуснижениюселективностипопропиленуиувеличениюдолипродуктовреакцийкрекингаОпределенвкладгетерогеннойсоставляющейвобщуюскоростьпревращенияпропанаиобразованияпропиленавзависимостиотсоставаокислительнойсмесиитемпературыреакции

 УстановленочтотемпературнаяобластьКобеспечиваетмаксимальныйвыходпропиленавреакцииокислительногодегидрированияпропанадиоксидомсерыНижеКвысокадоляглубокогоокисленияавышеКзначителенвкладреакцийкрекингаВоптимальнойтемпературнойобластиприконверсиивышедостигнутаселективностьпопропиленупосуммеолефиновНайденкатализаторкоторыйработаетбезрегенерацииболеечасов