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

На правах рукописи Экз. №

>05.2 0 0.8 0 0880 \*

РЕШЕТНИКОВ Сергей Иванович

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НЕСТАЦИОНАРНОГО СОСТОЯНИЯ КАТАЛИЗАТОРА ДЛЯ УПРАВЛЕНИЯ СКОРОСТЬЮ И СЕЛЕКТИВНОСТЬЮ РЕАКЦИЙ

02.00.15 - катализ

Диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук

Новосибирск 2008

Содержание

ВВЕДЕНИЕ 5

Глава 1. Состояние проблемы

1.1. Влияние реакционной среды на формирование свойств катализаторов 10

1.2. Основные кинетические модели каталитических реакций 13

1.2.1. Модель Ленгмюра-Хинше льву да 15

1.2.2. Модель Ридила 17

1.2.3. Окислительно-восстановительный механизм Марса и ван Кревелена...18

1.2.4. Ассоциативный механизм 20

1.3. Способы регулирования нестационарного состояния катализатора 24

Глава 2. Влияние нестационарного состояния катализатора на эффективность процесса при пространственном и временном регулировании

2.1. Введение 29

2.2.. Модель с блокировкой реагентом активного центра 30

2.2.1. Анализ процесса с периодическим воздействием (временное регулирование) 31

2.2.2. Анализ процесса в двухреакторной системе (пространственное

р егулирование) 36

2.3 Модель селективной реакции со взаимным переходом центров 40

2.3.1. Анализ процесса с периодическим воздействием 42

2.3.2. Анализ процесса в двухреакторной системе 45

2.4. Модель реакции селективного окисления углеводородов с двумя типами 50

активных центров

2.5. Модель с дезактивацией центров 56

Выводы 58

Глава 3. Влияние подвижности кислорода в катализаторе на динамику переходных режимов каталитической реакции

3.1. Краткий анализ литературы 60

3.2. Формулировка задачи и математическая модель 62

3.3. Влияние подвижности кислорода на протекание селективной реакции 65

3.4. Влияние подвижности кислорода на динамику реакций протекающих при

миллисекундных временах контакта 76

Выводы 84

Глава 4. Моделирование процессов в кипящем слое с учетом химической

нестационарности катализатора

4.1. Осуществление реакций в реакторе с кипящим слоем катализатора 85

4.1.1 Математическая модель реактора кипящего слоя включающая функцию

распределения катализатора по состояниям 88

4.1.2. Окисление диоксида серы в триоксид 92

4.1.3. Окисление о-ксилола во фталевый ангидрид 105

4.2. Окислительное дегидрирование бутана в бутадиен в двухреакторной системе с циркуляцией катализатора 114

4.2.1. Кинетическая и математическая модель процесса 115

4.2.2. Стационарный режим протекания реакции без циркуляции катализатора 117

4.2.3. Квазистационарный режим с циркуляцией катализатора 120

4.2.4. Влияние кислорода катализатора 122

Выводы 124

Глава 5. Кинетика и моделирование процесса парциального окисления толуола в

стационарных и нестационарных условиях

5.1. Краткий анализ литературы 127

5.1.1 .Оксидные V/Ti катализаторы 128

5.1.2. Механизм каталитического действия в реакциях окисления 131

5.1.3. Кинетика реакции окисления толуола 132

5.2. Метод определения кинетических констант реакций протекающих по окислительно-восстановительному механизму Марса-ван Кревелена 136

5.3. Кинетическая модель реакции на катализаторе со сверхмонослойным

содержанием ванадия 146

5.4. Кинетическая модель реакции на катализаторе с содержанием ванадия

менее монослоя 158

5.5. Нестационарная кинетическая модель взаимодействия толуола с

предварительно окисленной поверхностью катализатора 164

5.6. Увеличение селективности реакции при ее нестационарном протекании 173

Выводы.... 177

Глава 6. Нестационарная кинетическая модель совместного протекания реакций гидрирования бензола и гидрогенолиза тиофена на сульфидных катализаторах в нестационарных условиях. Анализ процесса в слое катализатора: временное

регулирование.

6.1. Краткий анализ литературы: процессы деароматизации и десульфуризации

топлив 180

6.2. Основные закономерности реакции гидрирования бензола и гидрогенолиза тиофена 186

6.2.1. Гидрирование ароматических соединений 197

6.2.2. Гидрогенолиз сероорганических соединений 195

6.3. Механизм реакции гидрирования бензола 199

6.4. Механизм совместного протекания реакций гидрирования бензола и

гидрогенолиза тиофена 211

6.5. Оптимизация процессов деароматизации и десульфуризации в нестационарных условиях 219

Выводы 228

Глава 7. Моделирование реакций с учетом дезактивации катализатора

7.1. Введение ' 230

7.2. Окисление диоксида серы в триоксид на ванадиевом катализаторе 231

7.2.1. Кинетическая и математическая модели фазовых превращений расплава активного компонента катализатора 232

7.2.2. Анализ формирования и движения фронта кристаллической фазы в слое катализатора 238

7.2.3. Повышение эффективности работы второй стадии ДК/ДА в условиях нестационарного состояния катализатора 248

(

7.3. Парциальное окисление толуола на V/Ti оксидном катализаторе 255

7.3.1. Схема реакции 256

7.3.2. Моделирование процесса с учетом дезактивации катализатора 261

7.4. Получение углеводородов из синтез-газа на бифункциональном цеолитсодержащем катализаторе 264

7.4.1. Кинетическая модель процесса 267

7.4.2. Расчет химико-технологической схемы 270

7.5. Оптимизация процесса газофазного гидрофторирования перхлорэтилена в пентафторэтан (хладон-125) на CrF2/MgF3 катализаторе 275

7.5.1. Исследование закономерностей реакции синтеза пентафторэтана, кинетическая модель и анализ режимов работы реактора 278

7.5.2. Оптимизация протекания процесса в промышленном реакторе 283

7.5.3. Оптимизация цикла "реакция-регенерация" 292

Выводы 302

ЗАКЛЮЧЕНИЕ 305

Выводы по результатам исследования 307

ЛИТЕРАТУРА 309

Такимобразомцеленаправленноерегулированиенестационарногосостояниякатализаторапозволяетинтенсифицироватьпроцессиможетрассматриватьсявкачествеперспективногопутиприразработкеновыхтехнологий

 Развитынаучныеосновыметодовуправления скоростьюи

селективностьюкаталитическихреакцийнестационарнымсостояниемкатализаторапосредствомразделенияпроцессанастадиивосстановленияиподготовкиокисленияповерхностикатализаторав пространстве

двухреакторнаясистемаиливовремениреакторспериодическимколебаниемсоставареакционнойсмесинавходеЭтопозволяетконтролироватьсостояниекатализаторапоколичествуактивныхцентровврезультатечегоможноувеличитьвыходцелевогопродукта

 Проведенанализкинетическихфакторови управляющихтехнологическихпараметроввлияющихнаэффективностьпроведенияпроцессапринестационарномсостояниикатализаторанапримереисследованияконцептуальныхмоделейсдвумятипамицентровотражающихосновныезакономерностипротеканиярядаклассовреакций

Впервые установлено что для формирования

высокоселективногоактивногосостояниякатализаторанеобходимоналичиеодногоизследующихфакторовприпротеканииреакцииіблокировкацентровзасчетобратимойадсорбцииодногоизреагентовивзаимныйпереходцентровподвоздействиемреакционнойсредыіііпротеканиекаждойизреакцийнасвоемцентреселективноеокислениеобратимаядезактивациякатализатора

Основнымиуправляющимитехнологическимипараметрамикоторыевлияютнаэффективностьпротеканияпроцессаприпространственномрегулированииявляютсятемпературасоотношениеобъемовкатализаторавреакторахикратностьциркуляциикатализаторамеждуреакторамипривременномдлительностьпериодавынужденныхколебанийидоляпериодавтечениекоторогопроисходитвосстановлениекатализатора

 Разработаныкинетическиемоделидлярядапромышленноважныхреакцийнаосновекоторыхпроведенанализпротеканияреакцийвусловияхнестационарногосостояниякатализатора

Анализфактороввлияющихнаформированиевысокоселективногосостояниякатализаторапозволилвыделитьклассхимическихреакцийдлякоторыхможетбытьпредсказаноувеличениеэффективностипроцессаприегопроведениивнестационарныхусловиях

 Проведеноисследованиестадиивзаимодействиятолуоласпредварительноокисленнойповерхностьюразличныхобразцовоксидныхкатализаторовкотораяявляетсяосновнойсоставляющейприизучениимеханизмагазофазногоокислениятолуоланестационарнаякинетическаямодельданногопроцессаподобраныееконстантыиэнергииактивации

ВпервыеразработананестационарнаякинетическаямодельсовместногопротеканияреакцийгидрированиябензолаигидрогенолизатиофенанатипичныхсульфидныхМокатализаторахгидроочисткиучитывающаякакснижениескоростиреакцииврезультатеблокировкиактивныхцентровтиофеномтакиизменениеактивностикатализатораврезультатеобратимогопереходацентроввнеактивноесостояниевследствиеудаленияизнихатомовсеры

Проведенанализпротеканияисследуемыхреакцийвнестационарныхусловияхподобраныоптимальныезначенияуправляющихнестационарнымсостояниемтехнологическихпараметров

 НаосновеэкспериментальныхданныхпроведенанализвлиянияподвижностикислородавтвердомкатализаторенадинамикупереходныхрежимовбыстропротекающихкаталитическихреакцийнапримереселективногоокисленияметанаПодобраныконстантымоделиПоказаночтоэтовлияниепроисходитпризначениикоэффициентадиффузиикислороданаходящегосяв

іо із 

интервалечЮсмсчтоявляетсяхарактернымдлядиффузиикислородавоксидахПолученныйрезультатявляетсяважнымвпервуюочередьдлямолекулярногодизайна„наноструктурированныхметаллоксидныхкатализаторовпозволяющихобеспечитьконтролируемоеизменениеподвижностикислородапутемвариациихимическогосоставаипараметровдефектнойструктурыДиффузиякислородарассмотренавкачествепроцессафактораконтролирующегоскоростьизмененияактивностикатализатора

 РазработанадинамическаямодельфазовыхпревращенийрасплаваактивногокомпонентаванадиевыхсернокислотныхкатализаторовотражающаякинетикуобразованияирастворениянеактивнойкристаллическойфазысоединенийчетырехвалентногованадияопределеныееконстантыИсследованпроцессформированияидвиженияфронтакристаллическойфазывнеподвижномслоекатализаторасучетомградиентовконцентрацийреагентовпоглубинезернаидлинеслояУстановленочтопроцесскристаллизацииявляетсяоднойизосновныхпричиндезактивациикатализатороввмслоепромышленныхсистемДКДАввидунизкихтемпературинизкогосодержания

Предложеныпутистабилизацииактивностикатализаторавторойстадиипромышленныхсистемдвойногоконтактированиязаключающиесявпериодическойпопеременнойрегенерациирастворениякристаллическойфазыкатализаторапосредствомпереключенияпотоковпоступающихнайийслои

ПроведеноисследованиепромышленногопроцессагазофазногогидрофторированияперхлорэтиленавпентофторэтанхладонразработанакинетическаямодельвключающаястадийопределеныееконстантыиэнергииактивацииНаееосновепроведенакомплекснаяоптимизациярежимовработыреакторногоузлапроизводстваозонобезопасногохладонавключаястадиюсинтезарегенерациикатализатораидлительностиегомежрегенерационногопробегаВрезультатепроделаннойработыудалосьсущественноувеличитьпроизводительностьпромышленногореактораиснизитьрасходныекоэффициентыпосырью