Бекмухамедов Гияз Эдуардович. Модифицированный диоксидом кремния алюмохромовый катализатор дегидрирования изобутана: диссертация ... кандидата химических наук: 02.00.15 / Бекмухамедов Гияз Эдуардович;[Место защиты: Химический институт им. А.М. Бутлерова].- Казань, 2015.- 200 с.

Химический институт им. А.М. Бутлерова

На правах рукописи

Бекмухамедов Гияз Эдуардович

МОДИФИЦИРОВАННЫЙ ДИОКСИДОМ КРЕМНИЯ  
АЛЮМОХРОМОВЫЙ КАТАЛИЗАТОР  
ДЕГИДРИРОВАНИЯ ИЗОБУТАНА  
02.00.15 - Кинетика и катализ

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель - кандидат химических наук, Егорова С.Р.

Казань - 2015 г.

ПЕРЕЧЕНЬ УСЛОВНЫХ СОКРАЩЕНИЙ

РФА - рентгенофазовый анализ

ДСК - дифференциальная сканирующая калориметрия

БЭТ - метод Брунауэра-Эммета-Теллера

ТПД - термпературно-программированная десорбция

ТПВ - температурно-программированное восстановление

УФ-Вид - ультрафиолетовая и видимая область спектра

КР - комбинационное рассеяние

ЭПР - электронный парамагнитный резонанс

ЯМР - ядерно-магнитный резонанс

ОГЛАВЛЕНИЕ

Перечень условных сокращений

Введение

Глава 1 Литературный обзор

1. Применение алюмохромового катализатора в процессах

дегидрирования

1. Активные центры реакции дегидрирования С3-С5-парафинов

на поверхности хромового катализатора

1. Микросферический алюмохромовый катализатор
2. Состояния хрома в алюмохромовом катализаторе и механизм

реакции дегидрирования парафинов

1. Состояние активного компонента в окисленной форме

алюмохромового катализатора в зависимости от общего содержания хрома

1. Состояние активного компонента в восстановленной форме

алюмохромового катализатора

1. Механизм реакции дегидрирования низших парафинов
2. Алюмооксидный носитель
3. Промоторы микросферических алюмохромовых катализаторов....
4. Модифицирование каталитических свойств алюмохромового

катализатора

1. Модификаторы, повышающие селективность алюмохромового

катализатора в реакции дегидрирования парафинов

1. Модификаторы, повышающие активность алюмохромового

катализатора в реакции дегидрирования парафинов

1. Модификаторы, повышающие устойчивость активного компонента алюмохромового катализатора от трансформации в а-

СГ203













1. 













1. 
2. Модификаторы, повышающие термическую стабильность

алюмохромового катализатора

Выводы и постановка задачи исследования 46

Глава 2. Методы исследования и исходные вещества 48

1. Объекты исследования и исходные вещества 48
2. Методика приготовления катализатора в лабораторных условиях... 48
3. Термическая обработка катализатора 49
4. Исследование каталитических свойств образцов 49
5. Проведение реакции дегидрирования изобутана 49
6. Хроматографический анализ исходного сырья и контактного газа 52
7. Расчет показателей активности и селективности образцов

52

катализаторов, скорости процесса дегидрирования

1. Исследование состава носителя и катализатора 53
2. Анализ элементного состава носителей и катализаторов 53
3. Определение содержания шестивалентного хрома 53
   1. Физико-химические методы исследования катализаторов и 54

носителей

* + 1. Рентгенофазовый анализ (РФА) 54
    2. Анализ текстурных характеристик 54
    3. Определение гранулометрического состава носителей и

катализаторов 55

* + 1. УФ-Вид-спектроскопия 55
    2. Спектроскопия комбинационного рассеяния 55
    3. ЭПР-спектроскопия 56
    4. Определение содержания углерода 56
    5. Анализ носителей и катализаторов методом ВМУ ЯМР Si 56
    6. Анализ поверхностной кислотности носителей и катализаторов. 56
    7. Температурно-программированное восстановление

катализаторов 57

Глава 3. Полученные результаты и их обсуждение 58

1. Изучение свойств алюмооксидного носителя
2. Синтез и исследование алюмохромовых катализаторов 68
3. Исследование кинетики процесса дегидрирования изобутана 93
4. Модифицирование алюмохромового катализатора 117
5. Исследование термической стабильности алюмохромового

142

катализатора

Выводы 172

Список литературы 175

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Дегидрирование низших парафинов в кипящем слое микросферического алюмохромового катализатора осуществляют с це­лью получения С3-С5-олефинов, используемых в производстве синтетических каучуков, волокон, пленок, пластических масс, высокооктановых добавок к топливам. Расширение областей применения органических полимерных ма­териалов обуславливает непрерывный рост потребления олефиновых моно­меров. Годовая потребность российской нефтехимической промышленности в микросферических катализаторах дегидрирования С3-С5-парафинов состав­ляет 10-12 тыс. т. в год.

Наиболее перспективным методом получения микросферических алю­мохромовых катализаторов является пропитка носителя растворами активно­го компонента, промотора и модификаторов, что позволяет получать актив­ный и прочный катализатор, при эксплуатации снизить его расход на едини­цу получаемого олефина, выбросы в атмосферу катализаторной пыли, со­держащей канцерогенные соединения шестивалентного хрома.

Одним из недостатков алюмохромовой каталитической системы явля­ется протекание нежелательных реакций крекинга, изомеризации углеводо­родов и образования высокомолекулярных отложений, что обуславливает повышение расхода сырья на единицу получаемого олефина. Катализаторы также подвергаются необратимой дезактивации вследствие изменения со­стояния активного компонента, что приводит к снижению селективности по целевому продукту и уменьшению его выхода, а в последующем требует ужесточения режимов дегидрирования для обеспечения необходимой выра­ботки олефина. Активность и селективность алюмохромового катализатора определяется закрепленными на поверхности носителя кислородными соеди­нениями хрома. Поэтому актуальной задачей является повышение селектив­ности и термической устойчивости катализатора путем стабилизации актив­ного компонента на поверхности в оптимальном для процесса дегидрирова­ния состоянии. Улучшение эксплуатационных свойств возможно путем мо­дифицирования поверхности носителя катализаторов. Диоксид кремния в форме кремнийокисных соединений (SiOx) увеличивает активность и селек­тивность в реакции дегидрирования. Однако механизм его положительного воздействия на состояние активного компонента катализатора детально не раскрыт, для чего требуется изучение структурных характеристик SiO2- модифицированных катализаторов, состояния активного компонента и влия­ния поверхностных кремнийокисных соединений на активность, селектив­ность и термическую стабильность в реакции дегидрирования парафинов.

Целью работы является улучшение эксплуатационных характеристик алюмохромового катализатора дегидрирования на основе монофазного бе- митного носителя путем его модифицирования диоксидом кремния; опреде­ление природы активного компонента; исследование влияния модифициро­вания алюмохромового катализатора диоксидом кремния на состояние ак­тивного компонента, активность, селективность и термическую стабильность в реакции дегидрирования изобутана, установление оптимального состава катализатора для процесса дегидрирования изобутана в изобутилен.

Для достижения поставленной цели необходимо решение следующих задач:

* изучение характера распределения диоксида кремния в катализаторе;
* исследование влияния состояния активного компонента, кристалличе­ской и пористой структуры, поверхностной кислотности на активность и се­лективность в реакции дегидрирования изобутана катализаторов с различным содержанием хрома и диоксида кремния;
* определение кинетических закономерностей процесса дегидрирова­ния изобутана;
* изучение влияния высокотемпературной обработки на состояние ак­тивного компонента и свойства катализаторов в реакции дегидрировании изобутана.

Научная новизна заключается в следующем:

1. Установлено, что с увеличением концентрации хрома c 4,5 % масс. до 8,5 % масс. в немодифицированных катализаторах:

* формируется фаза кластеров Сг2О3, что обуславливает повышение конверсии изобутана в реакции дегидрирования с 43,2 % до 50,4 %;
* снижается концентрация сильных кислотных центров с энергией де­сорбции аммиака >150 кДж/моль c 12,7 до 8,4 мкмоль/г, вследствие чего уменьшается выход С1-С3-углеводородов с 3,6 до 2,9 % об.

1. Методами рентгенофазового анализа и Si ЯМР-спектроскпии уста­новлено, что диоксид кремния (до 7,5 % масс.) распределяется на поверхно­сти катализатора в виде фрагментов Si(OSi)4 и Si(OSi)3(O-).
2. Показано, что модифицирование катализатора диоксидом кремния до 7,5 % масс. обуславливает:

* формирование на поверхности катализатора полихроматов и класте­ров Cr2O3, что приводит к увеличению конверсии изобутана в реакции дегид­рирования с 48,5 до 54,5 %;
* уменьшение концентрации кислотных центров с энергией десорбции аммиака >150 кДж/моль, в результате чего выход С1-С3-углеводородов уменьшается с 3,0 до 1,9 % об;
* смещение эффекта восстановления Cr(VI) в область меньших темпе­ратур.

1. Увеличение конверсии изобутана с 48,5 до 51,4 % в результате обра­ботки немодифицированного катализатора при температуре 900-1000°С обу­словлено объединением моноядерных ионов Cr(III) в кластеры Сг2О3 вслед­ствие сокращения удельной поверхности при фазовых трансформациях носи­теля. Снижение конверсии изобутана с 54,5 до 47,3 % в результате обработки модифицированного диоксидом кремния катализатора при температуре 900- 1000°С обусловлено агломерацией кластеров Cr2O3 в менее активные массив­ные кристаллиты.
2. Модифицирование катализаторов диоксидом кремния обуславливает снижение количества хрома, внедряющегося в структуру носителя при 1100°С вследствие уменьшения количества связей Х-О-Cr (X = Al, Si), что способствует повышению термической стабильности катализаторов при дан­ной температуре.

Практическая значимость. Разработан катализатор для процесса де­гидрирования изобутана в изобутилен. Установлен оптимальный химический состав катализатора (C(Cr)=6,5 % масс., С(К)=0,8 % масс., C(SiO2)=2,5-4,5 % масс., С(АЬОз)=88,2-90,2 % масс.), обеспечивающий конверсию изобутана 53,5-54,5 % при выходе С1-С3-углеводородов 1,9-2,6 % об. По результатам исследований катализатор рекомендован к опытно-промышленным испыта­ниям на заводе ИМ ПАО "Нижнекамскнефтехим". Элементы технологии приготовления катализатора использованы при проектировании промышлен­ной схемы производства микросферического алюмохромового катализатора на ПАО " Нижнекамскнефтехим".

На защиту выносятся:

1. Закономерности изменения пористой системы и поверхностной ки­слотности при термической обработке монофазного бемитного носителя при температурах 600-850°С.
2. Закономерности изменения каталитических свойств в реакции де­гидрирования изобутана в зависимости от содержания хрома и калия в ката­лизаторе.
3. Результаты кинетического моделирования процесса каталитическо­го дегидрирования изобутана.
4. Результаты исследования влияния модифицирования диоксидом кремния соединениями на состояние активного компонента катализатора.
5. Влияние прокаливания в интервале 900-1100°С на каталитические свойства в реакции дегидрирования изобутана катализаторов с различным содержанием хрома и диоксида кремния.

Апробация работы. Результаты исследований доложены на: IV и V Кирпичниковских чтениях (г. Казань, 2008, 2009); Всероссийской научной школе для молодежи «Проведение научных исследований в области иннова­ций и высоких технологий нефтехимического комплекса» (г. Казань, 2010); Азербайджано-Российском симпозиуме с международным участием «Ката­лиз в решении проблем нефтехимии и нефтепереработки» (г. Баку, 2011); I и II Российских конгрессах по катализу "РОСКАТАЛИЗ " (г. Москва, 2011; г. Самара, 2014); Республиканской научно-практической конференции, посвя­щенной Международному году химии, «Высокоэффективные технологии в химии, нефтехимии и нефтепереработке» (г. Нижнекамск, 2011); Всероссий­ской научной школе-конференции молодых ученых "Катализ: от науки к промышленности" (г. Томск, 2011); VIII Международной конференции "Ин­новационные нефтехимические технологии-2012" (г. Нижнекамск, 2012); IV Российской конференции "Актуальные проблемы нефтехимии" (г. Звениго­род, 2012); IX Международной конференции "Механизмы каталитических реакций" (г. Санкт-Петербург, 2012); VIII Всероссийской конференции с ме­ждународным участием молодых ученых по химии "Менделеев-2014" (Санкт-Петербург, 2014); IV Всероссийской научной молодежной школе- конференции "Химия под знаком Сигма: исследования, инновации, техноло­гии" (г. Омск, 2014); Научно-технологическом симпозиуме "Нефтеперера­ботка: катализаторы и гидропроцессы" (г. Пушкин, 2014).

Личное участие автора. Автор участвовал в постановке цели и задач исследования, проводил большинство экспериментов, обработку и интерпре­тацию экспериментальных данных, осуществлял подготовку публикаций.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 23 научные рабо­ты, в том числе 8 статей в журналах, рекомендованных ВАК РФ для разме­щения материалов диссертаций, 14 тезисов докладов на научных конферен­циях, получен 1 патент РФ на изобретение.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, трех глав и выводов, изложена на 200 страницах, включающих 30 таблиц, 58 ри­сунков и список использованных источников из 215 наименований.

Автор выражает благодарность за помощь, оказанную при выпол­нении работы, профессору кафедры физической химии КФУ Ламберову А.А. и сотрудникам лаборатории сорбционных и каталитических процессов КФУ.

ВЫВОДЫ

1. Методами электронной и колебательной спектроскопии исследовано состояние хрома и его влияние на каталитические свойства немодифицированных и модифицированных диоксидом кремния (1,0-7,5 % масс.) катализаторов с концентрацией хрома 4,5-8,5 % масс. и калия 0,6-1,1 % масс.
2. Установлено, что в немодифицированных катализаторах с увеличением концентрации хрома c 4,5 % масс. до 8,5 % масс.:

* формируются кластеры Сг2О3, о чем свидетельствует возрастание интенсивности сигнала при 550 см-1 на КР-спектре и P-сигнала на ЭПР- спектре, вследствие чего конверсия изобутана в реакции дегидрирования повышается с 43,2 % до 50,4 %;
* уменьшается концентрация сильных кислотных центров с энергией десорбции аммиака >150 кДж/моль c 12,7 до 8,4 мкмоль/г, вследствие чего уменьшается выход С1-С3-углеводородов с 3,6 до 2,9 % об.

1. Показано, что процесс дегидрирования изобутана (Тдег=510-570°С, алюмохромовый катализатор с C(Cr)=6,5 % масс. и C(K)=0,8 % масс.) протекает в кинетической области и описывается кинетической моделью Лэнгмюра-Хиншельвуда. Хемосорбция изобутана осуществляется на активном центре без разрыва связи С-Н с последующим отрывом атомов водорода соседним центром. Лимитирующей является стадия отрыва атомов водорода. Кажущаяся энергия активации дегидрирования изобутана составляет 101±8 кДж/моль.
2. Методами рентгенофазового анализа и Si ЯМР-спектроскпии установлено, что диоксид кремния в количестве 1,0-7,5 % масс. закрепляется на поверхности в виде фрагментов Si(OSi)4 и Si(OSi)3(O-).
3. Впервые установлено, что модифицирование катализатора диоксидом кремния обуславливает формирование полихроматов и кластеров Cr2O3, что сопровождается увеличением конверсии изобутана в реакции дегидрирования с 48,5 до 50,5-54,5 %. Одновременно уменьшается концентрация сильных кислотных центров с энергией десорбции аммиака >150 кДж/моль с 9,7 до 0,2-5,4 мкмоль/г, что приводит к снижению выхода С1-С3-углеводородов с 3,0 до 1,9-2,6 % об.
4. Впервые установлено, что формирование полихроматов в модифицированных диоксидом кремния катализаторах приводит к смещению эффекта восстановления Cr(VI) на 6-17°С в область меньших температур.
5. Спектроскопическими методами выявлено, что обработка при 900-

1000°С немодифицированного катализатора с 6,5 % масс. хрома

сопровождается объединением моноядерных ионов Cr(III) в активную фазу кластеров Cr203 в результате фазовых трансформаций носителя и соответствующего сокращения удельной поверхности катализатора с 77 до 41-57 м /г. Методом рентгенофазового анализа показано, что повышение концентрации хрома в катализаторе до 8,5 % масс. приводит при 900-1100°С к агломерации кластеров Cr2O3 в малоактивные кристаллиты a-Cr2O3.

1. Установлено, что в результате обработки при 900-1000°С немодифицированного катализатора с 6,5 % масс. хрома конверсия изобутана в реакции дегидрирования возрастает с 48,5 % до 50,5-51,4 %. Аналогичная обработка немодифицированного катализатора с 8,5 % масс. хрома приводит снижению конверсии изобутана с 50,5 % до 41,5-47,0 %.
2. Методами электронной спектроскопии установлено, что увеличение степени обменного взаимодействия ионов Cr(III) при модифицировании катализатора диоксидом кремния способствует при 900- 1000°С формированию массивных кристаллитов Cr2O3, что обуславливает снижение конверсии изобутана с 53,3-54,5 до 47,3-52,3 %.
3. Электронной и колебательной спектроскопией установлено, что уменьшение числа связей хрома с носителем при модифицировании диоксидом кремния обуславливает снижение количества хрома, внедряющегося в структуру носителя при 1100°С, вследствие чего катализаторы характеризуются большей конверсией изобутана по сравнению с немодифицированным - 42,1-43,4 % против 36,3 %.
4. Методом температурно-программированной десорбции аммиака впервые установлено, что обработка немодифицированных и модифицированных катализаторов с содержанием хрома 6,5-8,5 % масс. при 900-1100°С сопровождается уменьшением концентрации сильных кислотных центров с энергией десорбции аммиака >150 кДж/моль с 1,6-9,7 до 0,2 мкмоль/г, что обуславливает снижение выхода С1-С3-углеводородов с 2,0-3,0 до 1,3-1,7 % об.
5. Установлен состав катализатора, обеспечивающий оптимальное

для дегидрирования изобутана состояние активного компонента и его термическую стабильность: C(Cr)=6,5 % масс., C(K)=0,8 % масс.,

C(SiO2)=2,5-4,5 % масс.