

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения РАН
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
«Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского»
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
«Новосибирский национальный исследовательский государственный университет»
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева»

III Российский конгресс по катализу «РОСКАТАЛИЗ»

22 - 26 мая, 2017 г., Нижний Новгород

СБОРНИК ТЕЗИСОВ

Влияние соединений Cu и Zn на структуру и свойства алюмохромовых катализаторов дегидрирования легких парафинов

Мерк А.А., Салаев М.А., Водянкина О.В., Мамонтов Г.В.

Томский государственный университет, Томск
merk_a@rambler.ru

Дегидрирование насыщенных углеводородов (парафинов) в олефиновые углеводороды является одним из важнейших каталитических процессов нефтепереработки. С₃-С₅ олефины, в частности, изобутилен, широко используются в производстве синтетических каучуков, пленок, волокон, высокоактивных добавок к топливам, пластических масс. Постоянный рост потребления олефиновых мономеров объясняется широким применением полимерных материалов.

Для процесса дегидрирования парафиновых С₄-С₅ углеводородов широко известно применение оксиднохромовых катализаторов, нанесенных на различные носители, в частности Al₂O₃. Одним из основных недостатков процесса является образование продуктов углетложения на поверхности катализатора в жестких условиях эксплуатации (высокие температуры, восстановительная среда), приводящее к его быстрой дезактивации.

Для решения этой и других проблем катализаторов распространено использование щелочных и щелочноземельных металлов в качестве модификаторов, необходимых для повышения селективности и стабильности.

Кроме того, в ряде патентных и научно-технических источников в качестве модификаторов описано использование соединений Cu и Zn [1-6]. Однако, влияние последних на структуру поверхности и состояние активного компонента оксиднохромовых катализаторов изучены мало. В связи с этим актуальным является рассмотрение данных модификаторов более подробно.

Цель данной работы заключалась в изучении влияния модификаторов на основе соединений меди и цинка на состояние активного компонента и свойства алюмохромовых катализаторов дегидрирования изобутана в изобутилен.

Методом последовательной пропитки была приготовлена серия модифицированных соединениями меди и цинка алюмооксидных носителей и оксиднохромовых катализаторов на их основе. В качестве предшественника носителя использовали активированный оксид алюминия, модификаторов – Cu(NO₃)₂*3H₂O и Zn(NO₃)₂*6H₂O. В качестве предшественников активного компонента и щелочного промотора выступили соответственно CrO₃ и KNO₃.

Синтезированные носители и катализаторы на их основе, были исследованы методом низкотемпературной адсорбции азота (-196 °С), РФА, H₂-ТПВ и ЭСДО. Каталитические свойства полученных систем исследовали в реакции дегидрирования изобутана в изобутилен. Испытания проводили в кинетическом режиме со стационарным слоем катализатора при температуре 540 °С. Длительность эксперимента составила 3 часа, вместе со стадиями регенерации воздухом и восстановлением в токе H₂/N₂.

Последовательное введение модификаторов дало возможность рассмотрения влияния каждого модификатора на синтезированную каталитическую систему. Было показано, что введение соединений цинка приводит к уменьшению числа активных центров на поверхности катализатора и снижению значений конверсии и селективности. Введение соединений меди приводит к росту активности, что связано со стабилизацией соединений хрома в более дисперсном состоянии (в том числе моноядерных red-ox центров Cr(VI)↔Cr(III)).

С1 Удж-11

Совместное введение Cu- и Zn-содержащих соединений, согласно данным ТПВ, позволяет повысить долю обратимо окисляемого/восстанавливаемого хрома $\text{Cr(VI)} \leftrightarrow \text{Cr(III)}$, что приводит к росту конверсии (14,2% в кинетических условиях) и селективности (98,9%).

Таким образом, показано, что введение соединений меди и цинка приводит к изменению состояния хрома на поверхности алюмооксидного носителя. Совместное введение модификаторов приводит к формированию активной поверхности катализаторов $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ в окислительно-восстановительных условиях каталитической реакции со стабилизацией повышенного количества red-ox хрома, что в приводит к повышению активности и селективности катализаторов в дегидрирования изобутана в изобутилен. Предложенный подход может быть использован для создания новых высокоэффективных и стабильных к углетложению и дезактивации в результате агломерации активного компонента катализаторов дегидрирования легких парафинов в соответствующие олефины.

Работа выполнена в рамках ФЦП «Исследования и разработка по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 гг.» (контракт № 14.578.21.0028 шифр: 2014-14-579-0002-018).

Литература:

- [1] Минюкова Т.П.//Дисс. на соискание уч.степени док.хим.наук. 2014
- [2] Guido Busca//Heterogeneous Catalytic Materials. 2014. Ch. 9. P. 302-335
- [3] Котельников Г.Р., Титов В.И., Лаврова Л.А.//Патент № 2116830
- [4] Касьянова Л.З., Ибрагимов А.Н., Гумеров И.Д., Жаворонков Д.А., Салахов Р.Ш.//Патент 2546646
- [5] Ламберов А.А.//Патент № 2350594
- [6] Котельников Г.Р., Кужин А.В., Шишкин А.Н., Качалов Д.В., Рахимов Р.Х., Кутузов П.И., Вижняев В.И.//Патент № 2116830