

Р. Р. Зарипов, А. А. Назаров, С. И. Поникаров

КАТАЛИЗАТОРЫ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ ПРИ КАТАЛИТИЧЕСКОМ ДЕГИДРИРОВАНИИ ПАРАФИНОВЫХ, ОЛЕФИНОВЫХ И АЛКИЛАРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Ключевые слова: катализатор, дегидрирование, парафины, олефины, алкилароматические углеводороды.

Катализаторы дегидрирования, ускоряют отщепление водорода от органических соединений. К катализаторам дегидрирования относятся главным образом различные твердые вещества, которые по химическому составу можно разделить на несколько групп: фосфатные, оксидные, платиновые, металлооксидные. Металлооксидные и платиновые катализаторы применяют для дегидрирования парафинов, а фосфатные и оксидные катализаторы применяются для дегидрирования олефиновых и алкилароматических углеводородов. Катализаторы дегидрирования должны обладать хорошей механической прочностью, термической стойкостью и изготавливаться из доступного и недорогого сырья. Хорошие катализаторы дегидрирования должны обладать высокой активностью, селективностью, стабильностью при продолжительной работе и полной регенерируемостью.

Keywords: dehydrogenation, catalyst, paraffins, olefins, alkylaromatic hydrocarbons.

Dehydrogenation catalysts, accelerate hydrogen abstraction from organic compounds. Various firm materials which on chemical composition can be divided into some bunches concern dehydrogenation catalysts mainly: phosphatic, oxide, platinum, metal-oxide. Metal-oxide and platinum accelerators apply to dehydrogenation of paraffin, phosphatic and oxidic accelerators are applied to dehydrogenation olefinic and alkylaromatic hydrocarbons. Dehydrogenation catalysts should possess good mechanical strength, spalling resistance and to be made of accessible and inexpensive raw materials. Good dehydrogenation catalysts should possess high activity, selectivity, stability at long work and full recovered.

Введение

С каждым годом требования промышленности увеличиваются, так необходимая глубина превращения углеводородов, требуемая для удовлетворения потребностей рынка, как в экономическом, так и в технологическом плане составляет 40-50%. Этот показатель достигается при получении олефинов в интервале температур от 773 до 873 К, а при получении диенов-873-973К и при близком к атмосферному давлении или ниже, которое создаёт наиболее благоприятные условия для протекания крекинга, коксообразования и других побочных реакций. Поэтому промышленные катализаторы должны обладать повышенной активностью и селективностью при высоких температурах, высокой стабильностью в условиях интенсивного коксообразования, повышенной температурной стабильностью в окислительной и восстановительных средах, а также необходимой регенерируемостью, возможностью многократной регенерации путем выжигания кокса.

Помимо вышеперечисленных требований, в зависимости от условий эксплуатации, катализаторы дегидрирования должны обладать высокой механической прочностью и высокой теплоёмкостью.

В самом начале для этих целей попытались использовать металлические катализаторы на основе Ni, Pt, Pd, Fe, Co, Cu, предназначенные для гидрирования, однако в реакции дегидрирования они проявили нестабильность и явно низкую селективность. Эффективнее оказались оксидные катализаторы.

По химическому составу существует три основные группы катализаторов дегидрирования: металлооксидные, фосфатные, платиновые и оксидные.

Классификация катализаторов дегидрирования по области применения:

- катализаторы дегидрирования парафинов;
- катализаторы дегидрирования олефиновых и алкилароматических углеводородов

Металлооксидные и платиновые катализаторы объединяет дегидрирование парафинов, фосфатные и оксидные катализаторы необходимы для дегидрирования олефиновых и алкилароматических углеводородов.

Катализаторы дегидрирования парафинов

Металлооксидные катализаторы. Весьма эффективными катализаторами дегидрирования низших парафинов(метаны, этаны и др.)способных к активированной адсорбции водорода при высоких температурах, оказались оксиды металлов шестой группы таблицы Менделеева. Вид, содержания и способ приготовления оксида хрома определяет активность алюмохромовых катализаторов.

Самым активным в реакциях дегидрирования является оксид хрома, с некоторым количеством содержания шестивалентного хрома. Недостаток чистого аморфного оксида хрома состоит в его термической неустойчивости, который при 623-673К быстро становится менее активным и переходит в кристаллическую форму α -Cr₂O₃. Оксид алюминия за счёт образования хроматов алюминия хорошо стабилизирует хром в высшей степени и резко замедляет процесс кристаллизации. Кислотные центры оксида алюминия приводят к протеканию реакций крекинга и изомеризации, что естественно пагубно влияет на процесс селективности.

Таблица 1 - Характеристика промышленных алюмохромовых катализаторов дегидрирования

Показатели	Катализатор	
	Филипс	Гудри
Состав, масс %	Cr ₂ O ₃ -20 BeO-5-10 Al ₂ O ₃ -70-75	Cr ₂ O ₃ -18 Na ₂ O-0.4 Al ₂ O ₃ -81.6
Способ приготовления	Тонкое измельчение компонентов, таблетирование	Пропитка оксида алюминия хромовой кислотой
Условия эксплуатации: тип реактора	Трубчатый с неподвижным слоем	Полый с неподвижным слоем
температура, °С: реакции	560-580	530-630
регенерации	600-650	600-700
продолжительность, ч: реакции	1	0,12-0,25
регенерации	1	0,12-0,25
объемная скорость, ч ⁻¹	400-600	700-720
Выход бутиленов, масс. %	30	-
Селективность, масс. %	80	70-85
Срок службы, ч	4000	2 года

Подавление кислотных центров, повышение активности, селективности и стабильности достигается введением в катализатор щелочных и щелочно-земельных металлов: церия, тория, марганца, бериллия, цинка, серебра и других элементов. Дополнительной стабилизации структуры хрома также способствует калий, который образует в окислительной среде хромат калия, а в восстановительной - алюминат калия.

Алюмохромовые катализаторы готовят тремя способами:

- 1) гранулы оксида алюминия пропитываются растворами соединений хрома;
- 2) соосаждением гидроксидов хрома и алюминия аммиаком из растворов солей;
- 3) смешением высокодисперсных кристаллических соединений оксидов хрома и алюминия.

Все три способа завершают стадии получения катализатора термообработкой.

Достоинствами метода являются простота и возможность получения катализаторов с высокой активностью и повышенной термостабильностью. Термостабильность и механическая прочность определяют срок службы алюмохромовых катализаторов. Как показала практика эксплуатация таких катализаторов заканчивается в основном механическим разрушением.

Недостатком катализаторов на основе оксида алюминия является неустойчивость к действию

влаги, поэтому они не могут функционировать в среде водяного пара, вводимого в процесс для снижения парциального давления реагентов и увеличения активности и селективности.

Таблица 2 - Характеристика промышленных алюмохромовых катализаторов дегидрирования

Показатели	Катализатор	
	№6448	ИМ-2201
Состав, масс %	Cr ₂ O ₃ -8 K ₂ O-2 Al ₂ O ₃ -81.6	-
Способ приготовления	Пропитка оксида хромовой кислотой и бихроматом калия	Формование распылением суспензии с последующим прокаливанием
Условия эксплуатации: тип реактора	С циркулирующим шариковым катализатором	Взвешенный слой микро-сферического катализатора
температура, °С: реакции	560-590	570-590
регенерации	600-650	640-650
продолжительность, ч: реакции	1	0,2-0,5
регенерации	1	0,2-0,5
объемная скорость, ч ⁻¹	600	200-250
Выход бутиленов, масс. %	22	31
Селективность, масс. %	74	85
Срок службы, ч	300-400	>4000

В таблице 1 и 2 представлены характеристики всех алюмохромовых катализаторов, применяющихся на данный момент в промышленности.

Платиновые катализаторы. При высоком парциальном давлении водорода монометаллические платиновые катализаторы процессов переработки углеводородов (риформинга и изомеризации) обладают длительным реакционным циклом, что является недопустимым в случае дегидрирования парафинов в олефины по условиям термодинамического равновесия.

Полиметаллические катализаторы отличаются высокой стабильностью и селективностью в жестких условиях эксплуатации, что позволило применять платиновые катализаторы.

Платиновые катализаторы - это высокодисперсные многокомпонентные системы, с содержанием не более 1 масс. %.

Таблица 3 - Характеристика промышленных фосфатных катализаторов

Условия процесса	Daw В(США)	КНФ
Температура, °С	590-670	600-650
Объемная скорость, ч ⁻¹	125-175	150-170
Отношение RH: H ₂ O	1/20	1/20
Продолжительность, ч:		
реакции	0,1-0,5	0,25-0,5
регенерации	0,1-0,5	0,25-0,5
Выход целевого продукта, масс. %	33-34	32
Селективность, масс. %	85-87	85
Срок службы, ч	5000	4000-5000
	ИМ-2204	ИМ-2206
Температура, °С	600-650	600-650
Объемная скорость, ч ⁻¹	150-250	100-300
Отношение RH:H ₂ O	1/20	1/20
Продолжительность, ч:		
реакции	0,25-0,5	0,25-0,5
регенерации	0,25-0,5	0,25-0,5
Выход целевого продукта, масс. %	34	45
Селективность, масс. %	85	86
Срок службы, ч	5000-7000	2 года

Для устранения побочных реакций необходимо двойное модифицирование: отравления кислотных центров носителя и селективного подавления металлических центров. Щелочные и щелочно-земельные элементы подавляют скелетную изомеризацию, коксообразование и крекинг на носителе, что приводит к повышению селективности и стабильности. Элементы подгрупп меди, цинка, германия, фосфора, серы и галлия устраняют гидрогениз, предотвращают отложение кокса на платине, что повышает активность, селективность и существенно увеличивает стабильность.

Платину и промоторы наносят на алюмооксидный носитель методом пропитки его водными растворами соединений платины и промоторов с последующей сушкой и прокаливанием катализатора.

В реакторах со стационарным или медленно движущимся слоем используют полиметаллические алюмоплатиновые катализаторы в процессах дегидрирования парафинов в среде водорода. Длительность рабочего цикла составляет 3-10 ситок в случае легких парафинов и более 45 суток в случае высших парафинов. Главным достоинством платиновых катализаторов является их повышенная селективность и производительность. Платиновый катализатор перестает быть активным в процессе реакции отложения кокса.

Создателем и обладателем лицензии практически всех промышленных установок дегидрирова-

ния с использованием платиновых катализаторов является фирма «UOP» (США).

Катализаторы дегидрирования олефиновых и алкилароматических углеводородов

Катализаторы олефиновых и алкилароматических углеводородов по химическому составу можно разделить на два класса: на основе фосфатов и катализаторы, содержащих железо в виде оксидов или шнипелей.

Также по свойствам и условиям эксплуатации они делятся на два вида: работающих длительными циклами без регенерации и требующих периодической регенерации.

Фосфатные катализаторы самые эффективные катализаторы для дегидрирования олефинов. Состав в общем виде – $\text{Ca}_3\text{Ni}(\text{PO}_4)_6\text{-Cr}_2\text{O}_3$, в таблице 3 представлена характеристика промышленных фосфатных катализаторов.

Кальций-никель-фосфатный катализатор имеет однофазную систему, то есть твердый раствор на основе $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, в котором часть ионов кальция замещена никелем. Соединениями, содержащими никель образованы активные центры, а функцию носителя, стабилизирующего ионы никеля, выполняет фосфат кальция. Устойчивость твердого раствора увеличивается в присутствии хрома. С помощью хрома допустимые пределы соотношения Ca:Ni расширяются до 6/12, а также снижается температура дегидрирования до 90°C, что сокращает время регенерации и продляет срок службы катализатора. В производстве существует два способа получения фосфатных катализаторов:

1) осаждение кальций-никель-фосфата с последующим введением оксида хрома(катализатор «Daw B»);

2) совместное осаждение всех компонентов (отечественные катализаторы).

Формовку катализаторов осуществляют при помощи 2-3% графита. Строгое соблюдение условий синтеза обеспечивает вхождение всего никеля в кристаллическую решетку, что весьма важно для всего процесса.

Фосфатные катализаторы работают в стационарном слое при разбавлении сырья водяным паром. Такие катализаторы работают короткими циклами от 5 до 30 минут с регенерацией паровоздушной смесью. Перед использованием катализаторов «Daw B», КНФ, ИМ-2204 проводят их активационную разработку, в течение 300-350ч., которая состоит из выжига графита и чередующихся циклов дегидрирования и регенерации с постепенным подъемом температуры до 610-620°C. От соблюдения основных параметров процесса зависят активность и срок службы фосфатных катализаторов. При обработке кальций-никель-фосфатного катализатора водородом при температурах выше 670°C появляется металлический никель, инициирующий коксообразование. Для предотвращения этого процесса металлический никель, при помощи добавления сульфидирующего агента в сырье, превращают в сульфид.

Прочностные свойства в рабочих условиях определяют долговечность таких систем.

Оксидные катализаторы. Первый саморегенирующийся катализатор «Шелл-105» был разработан фирмой «Shell». Катализатор имел отличные показатели механической прочности при низкой селективности по дивинилу, но увеличение карбоната калия в «Шелл-205» увеличило селективность до 75%. К-16 является первым отечественным железосодержащим катализатором для дегидрирования бутиленов и обеспечивал выход бутадиена 16-18% при селективности 75-80%. В таблице 4 представлены большее число таких катализаторов, их состав варьируется в широких пределах.

Таблица 4 - Состав некоторых железоксидных катализаторов дегидрирования (мас.%)

Компоненты	Катализатор			
	К-16	KCM	К-22	Шелл-105
Fe ₂ O ₃	25.2	65-70	69-73	70-85
Cr ₂ O ₃	51.3	5	7.5-8.5	2-3
K ₂ CO ₃	-	22-29	19-20	15-20
K ₂ SiO ₃	-	-	2.0-2.6	-
SiO ₂	0.5	-	-	0.1-0.5
ZrO	23	-	-	-
MgO	-	5-10	-	-

Все катализаторы этого типа, кроме оксида железа, содержат в своём составе соединения калия, хрома и кремния. Оксид железа является активным компонентом, обладает высокой начальной активностью, но которая в условиях реакции быстро падает вследствие спекания и зауглероживания поверхности. Неактивными в реакциях дегидрирования являются оксиды хрома и циркония, силиката и карбоната калия. Оксид хрома выполняет функцию стабилизатора оксида железа. Саморегенируемость катализатора обеспечивается реакцией взаимодействия кокса с водяным паром, которую провоцирует карбонат калия. Высокую селективность процесса обеспечивает кремний, а оксид циркония поддерживает термостабильность катализатора.

Доступность внутренней поверхности определяет эффективность катализаторов данного химического состава, а от условий приготовления катализатора зависит формирование пористой структуры и удельной поверхности. Железноксидные катализаторы получают осаждением гидроксида железа введением промоторов, после чего проводят формовку и термообработку. Промоторы могут вводить как на стадии осаждения(К-16), так и путем введе-

ния соответствующих порошков или растворов непосредственно перед формовкой катализатора(К-16, К-22, «Шелл-105»). Метод получения оксидов железа представляет собой термическое разложение исходных солей двухвалентного железа или получение гидратированных соединений солей трёхвалентного железа. Для приготовления промышленных катализаторов другие соли не пригодны из-за образования высокодисперсных оксидов, в результате получают поры малого радиуса и низкая селективность. Максимальная избирательность достигается после прокаливании при 900-950°C, при котором удельная поверхность катализатора становится ~2м²/г, а заметное ухудшение селективности процесса происходит из-за наличия пор радиуса менее 10 нм.

Таблица 5 - Дегидрирование алкибензолов на оксидных катализаторах в промышленных условиях

Катализатор	Показатели процесса, масс. %	
	конверсия	селективность
Стирол контакт	42-44	86-88
Шелл-105	60	89-90
К-22	60-65	87-88
КС-4	60-65	89
К-24	70-75	89-90
К-28	60-65	94-96

В таблице 5 представлены широко применяемые в процессах дегидрирования железоксидные катализаторы.

Литература

1. Аверко-Антонович Л.А. Химия и технология синтетического каучука. - М.: Химия, Колос, 2008. - 357 с.
2. Журавлева К.А. Получение стирола дегидрированием этилбензола / К.А. Журавлева, А.А. Назаров // Вестник Казанского Технологического Университета. – 2012. – Т. 15 № 12. – с. 149-152.
3. Козиенко А.И. Основы нефтехимического синтеза: учеб. пособие / А. И. Козиенко, Т. А., Подгорбунская, Д. В.Гендин. - Иркутск: Изд-во ИрГТУ, 2007. - 60 с.
4. Назаров А.А. Вакуумное дегидрирование / А.А. Назаров // Химическое и нефтегазовое машиностроение. – 2012. - № 2. – С. 25.
5. НСХТ. Сырье и продукты промышленности органических и неорганических веществ. Ч. II.-СПБ.: АНО НПО «Профессионал», 2005, 2007.-1142 с.
6. Хакимуллин Р.Р. Получение изопрена путем дегидрирования изопентана и изоамиленов / Р.Р. Хакимуллин, А.А. Назаров, С.А. Вилохин // Вестник Казанского Технологического Университета. – 2012. – Т. 15 № 16. – с. 154-156.

© Р. Р. Зарипов – магистр КНИТУ, caizar@freemail.ru; А. А. Назаров – к.т.н., доц. каф. машин и аппаратов химических производств КНИТУ, mahp-kstu@mail.ru; С. И. Поникаров – д.т.н., профессор той же кафедры.