

Е. М. Петрова, Л. М. Юнусова, Т. М. Богачева,
Л. З. Касьянова, Р. А. Ахмедьянова, А. Г. Ликумович

ВЛИЯНИЕ ОСНОВНОГО КОМПОНЕНТА И ПРОМОТОРОВ ЖЕЛЕЗООКСИДНОГО КАТАЛИЗАТОРА НА ПОКАЗАТЕЛИ ПРОЦЕССА ВТОРОЙ СТАДИИ ДЕГИДРИРОВАНИЯ ИЗОПЕНТАНА

Ключевые слова: катализатор, дегидрирование, изопентан, изопрен.

Изучен состав применяемых катализаторов, исследовано влияние промоторов железоксидных катализаторов дегидрирования метилбутенов. Показано изменение активности и селективности катализаторов при разных температурах. Установлено влияние природы основного компонента катализатора на селективность процесса дегидрирования.

Keywords: catalysts, dehydrogenating, isopentane, isoprene.

The composition of the catalysts and the effect of iron oxide dehydrogenation catalyst promoters were investigated. The change in activity and selectivity of catalysts at various temperatures was shown. The impact of the main catalyst component nature on selectivity of the dehydrogenation process was established.

Введение

Синтетические полиизопреновые каучуки относятся к числу наиболее распространенных каучуков в мире, так как являются почти полноценной альтернативой натурального каучука и, в принципе, более предпочтительны из-за возможности целенаправленного регулирования их свойств [1].

Затраты на производство каучуков из изопрена обычно составляют 25-30% от их себестоимости, т.е. эффективность производства в целом определяет затраты на синтез изопрена. Поэтому основное внимание уделяют совершенствованию существующих и созданию новых процессов его производства на основе доступного углеводородного сырья [2].

Существует более ста способов синтеза изопрена, но промышленное применение получили следующие:

- 1) синтез изопрена из ацетиленов и ацетона;
- 2) одностадийный синтез изопрена из изобутилена и формальдегида;
- 3) жидкофазное окисление изопентана и эпексидирование метилбутена;
- 4) получение изопрена из 2-бутенов и синтез-газа;
- 5) одностадийное дегидрирование изопентана;
- 6) двухстадийное дегидрирование изопентана.

Из существующих методов на ОАО «Синтез-Каучук» г. Стерлитамак промышленное внедрение имеет процесс двухстадийного дегидрирования изопентана с использованием железоксидных катализаторов. Сущность процесса состоит в последовательном превращении изопентана в метилбутены, с последующим дегидрированием последних в изопрен [3]:



Дегидрирование в присутствии железоксидных катализаторов обладает целым рядом преимуществ по сравнению с дегидрированием на ранее использовавшихся фосфатных катализаторах (ИМ-2204, ИМ-2206 и др. модификации). Фосфатные катализаторы требовали окислительной регенерации через каждые 10 мин дегидрирования метилбутенов. Вместо фосфатных катализаторов были внедрены оксидные железоксидные катализаторы (К24-И, КД-1), продолжительность работы которых без регенерации составляет от 500 до 1000 ч [4]. Перевод систем дегидрирования на железоксидные катализаторы позволил снизить содержание полимеризующихся микропримесей и ликвидировать стадию отмывки контактного газа дизельным топливом и увеличить межремонтный пробег. Продолжительность эксплуатации железоксидных катализаторов, используемых при дегидрировании метилбутенов на ОАО «Синтез-Каучук», достигает 10000 ч [5].

Описание установки для испытания катализаторов

Каталитические свойства образцов катализатора оценивали в реакции дегидрирования метилбутенов при разбавлении водяным паром в изотермическом реакторе с неподвижным слоем (объем катализатора 30 см³). Эффективность работы катализатора оценивали по степени превращения метилбутенов и селективности по целевому продукту – изопрену.

Установка для испытания катализаторов (рис. 1) состоит из электронагревательной печи с реактором, узла дозирования воды, азота и углеводородного сырья, холодильника для охлаждения и конденсации продуктов реакции и воды, сепаратора для отделения сконденсировавшейся воды.

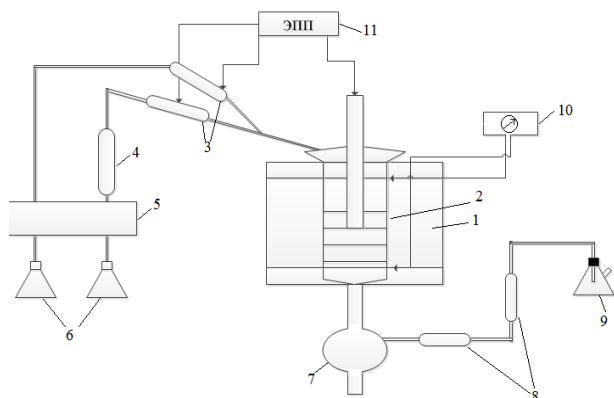


Рис. 1 – Лабораторная установка испытания катализаторов дегидрирования метилбутенов: 1 - электронагревательная печь; 2 - реактор; 3 - кварцевые испарители; 4 - бюретка для сырья, охлаждаемая водой; 5 - насос-дозатор; 6 - емкости для воды; 7 и 9 - приемная колба; 8 - водяные холодильники; 10, 11 - потенциометры

Подачу исходного сырья и пара осуществляют с помощью насосов-дозаторов (поз. 5), предназначенных для точного дозирования воды и углеводородного сырья.

Азот для разогрева катализатора поступает из линии через реометр. Исходное сырьё наливается в бюретку (поз. 4), охлаждаемую водой, из которой при помощи насоса-дозатора подается в кварцевый испаритель сырья (поз. 3). Затем через тройник смешивается с паром и подается в реактор (поз. 2), помещённый в электронагревательную печь (поз. 1).

Водяной пар подается в реактор в строго дозированном количестве. Для этого дистиллированную воду из ёмкости (поз. 6) насосом подают в кварцевый испаритель.

Смесь углеводорода и водяного пара, проходя по реактору до слоя катализатора, нагревается до температуры реакции. Далее на неподвижном слое катализатора протекает эндотермическая реакция дегидрирования. Температуру контактирования регулируют с помощью потенциометра (поз. 10).

Температура в слое катализатора, испарения углеводородов и воды измеряют хромель-алюмелевой термопарой, работающей в комплексе с потенциометром (поз. 11).

Смесь контактного газа с водяным паром из реактора (поз.2) поступает в приёмник (поз. 7) и далее в холодильник (поз. 8), охлаждаемый водой. Несконденсированная часть контактного газа сбрасывается в воздушку.

На линии выхода продуктов реакции из реактора установлен тройник для отбора контактного газа в газометр. Отобранный контактный газ анализируются хроматографическим методом.

Экспериментальная часть

Убедившись в исправности и герметичности системы, включают подачу азота в реактор со скоростью 200 ч⁻¹. Затем включают обогрев печи. При достижении в реакторе температуры 250-300°C

включают обогрев испарителя на подаче воды, при достижении в реакторе температуры 350-400°C, начинают подачу воды; подачу азота прекращают. Поднимают температуру в реакторе до 650°C и выдерживают катализатор в токе пара в течение двух часов. По окончании опускают температуру до 560°C и начинают подачу сырья со скоростью $W = 1 \text{ час}^{-1}$, разбавление водяным паром – 1:15 моль/моль в течение 1 часа. Далее поднимают температуру до 580 °C и ведут процесс в течение двух часов. В конце второго часа отбирают контактный газ. Затем повышают температуру до 600°C и осуществляют отбор контактного газа каждые 40 минут в газометры. Во время опытов регистрируют количество пропущенного сырья, температуру в реакторе, испарителях, разбавление водяным паром.

По окончании опытов систему продувают водяным паром для вытеснения углеводородов.

При закоксованности катализатора необходимо провести регенерацию в токе паровоздушной смеси при 650 °C в течение 2 часов.

Обсуждение результатов

В данной работе рассматривались железоксидные катализаторы К24-И, КД-1, применяющиеся на ОАО «Синтез-Каучук» и КИМ-1, использующийся на ОАО «Нижнекамскнефтехим» г. Нижнекамск. Составы катализаторов приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Состав исследуемых катализаторов

КД-1 (железоксидный цериевый)	К24-И (железоксидный хромосодержащий)	КИМ-1 (железоксидный хромосодержащий)
Оксид железа – 53,5-81,3%	Оксид железа – 52,2-85,25%	Оксид железа – 46,0-57,0%
Оксид калия – 12,0-19,0%	Оксид калия – 10,0-20,0%	Карбонат калия – 30,0-35,0%
Оксид церия – 1,2-5,0%	Оксид хрома – 2,0-5,0%	Оксид хрома – 3,0-5,0%
Оксид кальция – 2,0-8,0%	Оксид рубидия или церия – 0,1-1,0%	Гидроксид калия – 2,0-3,0%
Оксид магния – 1,0-7,0%	Оксид магния или оксид кальция – 1,0-10,0%	Оксид цинка – 2,0-3,0%
Оксид алюминия – 0,5-2,0%	Оксид алюминия – 0,1-5,0%	Оксид алюминия – 2,0-3,0%
Оксид молибдена – 1,0-3,0%	Оксид меди – 0,05-2,0%	Сажа белая – 4,0-5,0%
Оксид кремния – 1,0-2,5%	Оксид кремния – 0,5-1,2%	
	Диоксид циркония – 1,0-3,6 %	

По химическому составу катализаторы похожи. Катализатор КД-1 относится к катализаторам со значительным содержанием церия (до 5,0 % мас.), а катализаторы К-24И и КИМ-1 – с преобладанием среди промоторов хрома (до 5,0 % мас.).

Влияние промоторов железоксидных катализаторов дегидрирования метилбутенов

Влияние промоторов железоксидных катализаторов дегидрирования метилбутенов можно

проследить по изменению активности (А) и селективности (S) каталитической системы.

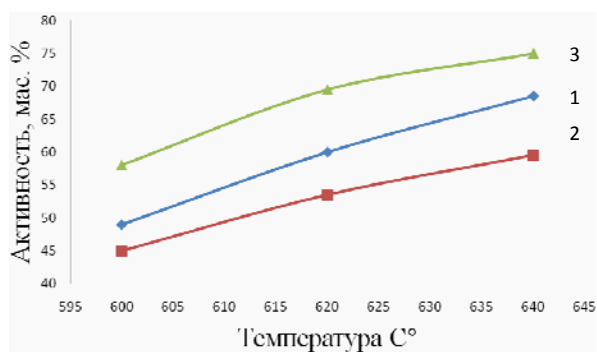


Рис. 2 – Изменения активности катализаторов: 1 – К24-И; 2 – КИМ-1; 3 – КД-1

Из рисунка 2 видно, что наиболее активным катализатором является КД-1.

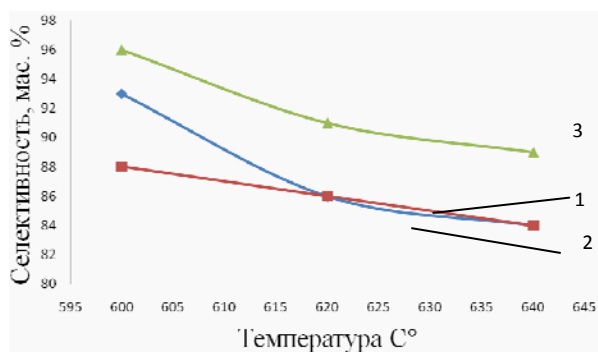


Рис. 3 – Изменение селективности катализаторов 1 – К24-И; 2 – КИМ-1; 3 – КД-1

Среди испытанных катализаторов большей селективностью обладает также катализатор КД-1 (рис. 3).

Катализатор для процесса дегидрирования метилбутонов в изопрен КД-1 железокалиевый цериевый, подготовленный специальной высокотемпературной обработкой при 650-1000 °C, обладает более высокой активностью и селективностью, кроме того он обладает наибольшей саморегенерирующей способностью по сравнению с другими вышеуказанными катализаторами. Однако содержание в составе такого дорогого компонента, как оксид церия, приводит к увеличению себестоимости катализатора в целом. Предполагается, что именно присутствие церия в катализаторе КД-1 обуславливает его высокую активность и селективность.

Влияние основного компонента железоксидного катализатора на процесс дегидрирования метилбутонов в изопрен

Железooksидный катализатор КД-1 в качестве основного компонента может содержать оксид железа (III) или гидроксид оксида железа (III). С целью выявления наиболее эффективного основного компонента катализатора были проведены исследования зависимости селективнос-

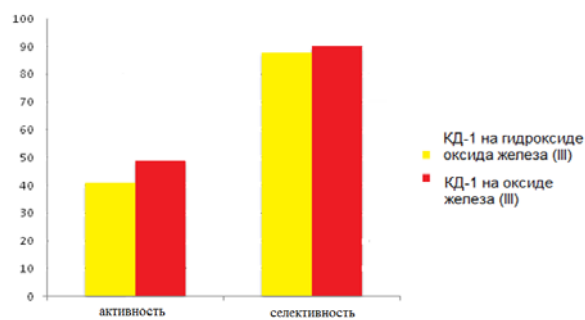


Рис. 4 – Влияние природы основного компонента катализатора на активность и селективность процесса дегидрирования

ти процесса по изопрену и активности каталитической системы от основного компонента катализатора (рис. 4).

Как известно, каталитические свойства любого катализатора определяются не только химическим и фазовым составами, но и состоянием входящих в него химических элементов на поверхности, которое отличается от их состояния в объеме. Поэтому, к сожалению, остается непонятным строение активных центров железooksидных катализаторов и процесс совершенствования последних осуществляют эмпирическим путем [6, 7, 8].

Таким образом, можно сделать следующие выводы:

1. Установлено, что катализатор для процесса дегидрирования метилбутонов в изопрен КД-1, железокалиевый цериевый, подготовленный специальной высокотемпературной обработкой при 650-1000 °C обладает более высокой активностью и селективностью, кроме того он обладает наибольшей саморегенерирующей способностью по сравнению с другими оксидными железокалиевыми катализаторами, применяемые при дегидрировании изоамиленов. Предполагается, что присутствие в составе катализатора оксида церия делает процесс более эффективным.

2. Показано, что природа основного компонента влияет на основные показатели работы катализатора КД-1. Катализатор на основе оксида железа (III) в реакции дегидрирования проявляет более высокую активность на 7 %, селективность – на 3 % по сравнению с показателями процесса на катализаторе, содержащем в качестве основного компонента гидроксид оксида железа (III).

Литература

1. Т.М. Богачева, Л.М. Юнусова, К.В. Голованова, А.Г. Лиакумович, Р.А. Ахмедьянова, *Вестник Казан. технол. ун-та*, 15, 20, 126-128 (2012)
2. Котельников Г.Р. *Журнал прикладной химии*, Т.20, вып.2., 276-283 (1997)
3. Слинко М.Г. *Теоретические основы химической технологии*, Т.33, №5, 528-538 (1999)
4. Ламберов А.А., Гильманов Х.Х., Дементьева Е.В., Шатохина Е.В., Нурғалиев Д.К., Ясонов П.Г. *Катализ в промышленности*, 2, 42-49 (2008)
5. Ламберов А.А., Гильманов Х.Х., Бусыгин В.М. *Катализ в промышленности*, 3, 12-17 (2006)

6. Бусыгин В.М., Гильманов Х.Х., Трифонов С.В., Ламберов А.А. *Катализ в промышленности*, 3, 33-37 (2005)

7. Бусыгин В.М., Гильманов Х.Х., Трифонов С.В., Гильмутдинов Н.Р., Ламберов А.А. *Катализ в промышленности*, 5, 36-42 (2005)

8. Емекеев А.А., Ахмеров О.И., Федоров Г.И., Харлампиди Х.Э. *Вестник Казан. технол. ун-та*, 2, 61-63 (2008)

© **Е. М. Петрова** – магистр каф. технологии синтетического каучука КНИТУ, uyu.petrova@yandex.ru; **Л. М. Юнусова** – к.т.н., доц. той же кафедры; **Т. М. Богачева** – м.н.с. той же кафедры; **Л. З. Касьянова** – зав. лаб. катализа и каталитических процессов ОАО «Синтез-Каучук»; **Р. А. Ахмедьянова** – д.т.н., проф. каф. технологии синтетического каучука КНИТУ; **А. Г. Ликумович** – д.т.н., проф. той же кафедры.