

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 ацетилена и ацетона; 2) одностадийный синтез изопрена из изобутилена и формальдегида; 3) жидкофазное окисление изопентана и эпоксидирование 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 железооксидных катализаторов. Сущность процесса состоит в последовательном превращении изопентана в метилбутены, с последующим дегидрированием последних в изопрен [3]: $i-C_5H_{12} \rightarrow i-C_5H_{10} + H_2 \rightarrow i-C_5H_8 + H_2$ Дегидрирование в присутствии железооксидных 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 железокалиевые катализаторы (К24-И, КД-1), продолжительность работы которых без регенерации составляет от 500 до 1000 ч [4]. Перевод систем дегидрирования на железооксидные катализаторы позволил снизить содержание полимеризующихся микропримесей и ликвидировать стадию отмывки контактного газа дизельным топливом и увеличить межремонтный пробег. Продолжительность эксплуатации железооксидных 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 комплекте 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 анализируют 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 °С включают обогрев испарителя на подаче воды, при достижении в реакторе температуры 350-400 °С, начинают подачу воды; подачу азота прекращают. Поднимают температуру в реакторе до 650 °С и выдерживают катализатор в токе пара в течение двух часов. По окончании опускают температуру до 560 °С и начинают подачу сырья со скоростью $W = 1$ час⁻¹, разбавление водяным паром – 1:15 моль/моль в течение 1 часа. Далее поднимают температуру до 580 °С и ведут процесс в течение двух часов. В конце второго часа отбирают контактный газ. Затем повышают температуру до 600 °С 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 °С 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 хромсодержащий) КИМ-1 (железоксидный хромсодержащий)

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 метилбутенов в изопрен КД-1 железоксидный цериевый, подготовленный специальной высокотемпературной обработкой при 650-1000 °С, 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 метилбутенов в изопрен Железоксидный 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 селективности от природы основного компонента катализатора на активность и селективность процесса дегидрирования тиола 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 железооксидных катализаторов и процесс совершенствования последних осуществляют эмпирическим путем [6, 7, 8]. Таким образом, можно сделать следующие выводы: 1. Установлено, что катализатор для процесса дегидрирования метилбутенов в изопрен КД-1, железокалиевый цериевый, подготовленный специальной высокотемпературной обработкой при 650-1000 °С 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).