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

Новосибирск – 2017

С4 Удк-11

Алюмохромовые катализаторы дегидрирования лёгких парафиновых углеводородов в стационарном слое: проблемы масштабирования

Мамонтов Г.В.

Томский государственный университет, Томск
GrigoriyMamontov@mail.ru

Актуальность разработки катализаторов дегидрирования лёгких парафиновых углеводород обусловлена растущим потреблением соответствующих ненасыщенных углеводородов (пропилена, изобутилена, бутадиена и др.) в химической и полимерной промышленности. В России процесс дегидрирования парафиновых углеводородов реализуют преимущественно в кипящем слое с использованием микросферических алюмохромовых катализаторов АОК-73-24, ИМ-2201, КДМ и др. [1]. Процесс дегидрирования в кипящем слое имеет ряд существенных недостатков, связанных с выбросом токсичной катализаторной пыли, износом оборудованием, необходимостью постоянного введения дополнительного количества катализатора из-за его истирания и др. Реализация процесса в стационарном слое катализатора (процессы «Катофин», «Катадиен») является более эффективной, поскольку позволяет получать ненасыщенные углеводороды с бóльшим выходом при отсутствии многих недостатков процессов с кипящим слоем катализатора [2]. При этом реализация процесса в стационарном слое имеет и свои недостатки, связанные со сложностями подведения тепла к слою катализатора, использование 5-8 параллельно работающих реакторов и т.д. [3]. В России этот процесс почти не используется в силу отсутствия отечественного катализатора, в то время как на мировом рынке компания Clariant (ранее Sud-Chemi) является практически монополистом по поставке этого катализатора. В связи с чем, перспективным является разработка отечественного алюмохромового катализатора дегидрирования лёгких парафиновых углеводородов с целью снижения зависимости от импорта в области катализаторов для нефтехимической промышленности, а также вывода катализатора на мировой рынок, в первую очередь в арабские страны и Китай. В дальнейшей перспективе актуальным является разработка отечественных процессов, аналогичных или превосходящих зарубежные процессы «Катофин» и «Катадиен».

Целью настоящей работы явилась разработка алюмохромового катализатора дегидрирования лёгких парафиновых углеводородов в стационарном слое при ориентировании на создание технологии получения катализатора на российских катализаторных производствах. В работе рассмотрены основные проблемы, связанные с переносом синтеза катализатора с лабораторного уровня на промышленный (полупромышленный) уровень, включая проблемы с сырьевой базой, особенностями лабораторного и промышленного оборудования, режимов синтеза и обработок, стандартизации измерения основных характеристик катализаторов.

Первой проблемой синтеза катализатора является сложность выбора предшественника оксида алюминия для получения гранул с необходимой пористой структурой, прочностью, фазовым составом и кислотно-основными свойствами. Наиболее подходящими и присутствующими на российском рынке предшественниками оксида алюминия являются термохимически активированный тригидроксид алюминия (ТХА ТГА) и бемит, полученный переосаждением. Недостатками обоих продуктов является присутствие в их структуре непостоянного от партии к партии количества тригидроксидов – байерита и гиббсита, при термической обработке переходящих в η- и χ-Al_2O_3, что приводит к сложности контроля кислотно-основных свойств носителя. Также они имеют невоспроизводимый фракционный состав, что влияет на текстурные характеристики и прочность получаемых гранул оксида алюминия.

Основными проблемами, возникающими при смещении компонентов, в частности при приготовлении массы для формования, являются разница рабочих объёмов лабораторных (0,25 – 1 л) и промышленных/полупромышленных (100-500 л) смесителей, разница времени достижения однородности массы и перехода массы в пластичное, пригодное для формования состояние. При использовании дополнительных пептизаторов, модификаторов и порообразователей сложным является их однородное распределение, особенно при их последовательном вводе. При экструзии, факторами, влияющими на прочностные характеристики и пористость гранул, являются тип экструдера, диаметр и форма фильеры и т.д. Так, показано, что макропористая структура алюмооксидного носителя, получаемая при экструзии на лабораторном ручном прессе, не воспроизводится при экструзии на промышленном экструдере при полном совпадении состава, порообразователя, условий смешения и т.д.

При организации пропитки гранул носителя пропиточным раствором, содержащем растворённый CrO_3 возникают сложности, связанные с необходимостью увеличения времени пропитки для достижения эффективной пропитки всей гранулы (рис. 1а), но при этом наблюдается растворение гранул носителя (как самого оксида алюминия, так и некоторых модификаторов) в кислом пропиточном растворе (рис.1б).

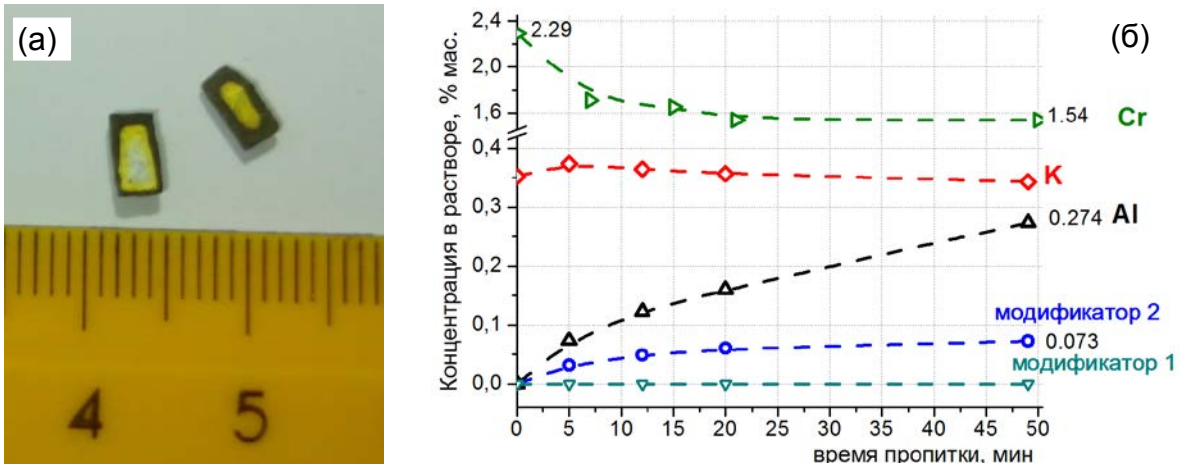

Рисунок 1. Фотографии разлома гранул алюмохромового катализатора при неэффективной пропитке (а) и зависимости концентрации компонентов модельного пропиточного раствора (концентрация CrO_3 в 10 раз ниже реального) и элементов носителя от времени пропитки (б)

На стадии термической обработки (сушка и прокалка) важным является значительное расхождение условий в лаборатории и на промышленном оборудовании. Для учёта всех нюансов необходимо понимание режимов (и ограничений) работы промышленного оборудования и воссоздание этих условий в лаборатории. Таким образом, разработка катализаторов является сложным процессом, требующим кооперацию научных знаний и опыта промышленных производителей катализаторов.

Работа выполнена при поддержке ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы» (контракт № 14.578.21.0028, RFMEFI57814X0028).

Литература:

[1] Пахомов Н.А., Парахин О.А., и др. // Катализ в промышленности. 2012. Т. 3. С. 65.
[2] Jesper J. H. B. Sattler, Javier Ruiz-Martinez, Eduardo Santillan-Jimenez, Bert M. Weckhuysen // Chem. Rev. 2014. V. 114 (20). P. 10613.
[3] Z. Nawaz // Int. J. Chem. React. Eng. 2016. V. 14. P. 491.