

УДК 546.723-31, 66.097.3-039.672, 66.094.258.097
DOI 10.26456/vtchem2020.4.11

ОТЕЧЕСТВЕННЫЕ ПИГМЕНТЫ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ЖЕЛЕЗООКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЕГИДРИРОВАНИЯ

И.Р. Набиуллин¹, К.Д. Ахмадгалеев²

¹ПАО «Нижнекамскнефтехим», г. Нижнекамск

²Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань

В данной работе представлены результаты лабораторных испытаний катализаторов дегидрирования метилбутенов (изоамиленов) в изопрен, синтезированных на основе железоокисных пигментов от разных производителей. По результатам лабораторных и опытно-промышленных испытаний катализаторов установлено, что железооксидный контакт на основе отечественного пигмента в промышленных условиях не уступает по эксплуатационным показателям катализатору, синтезированному с использованием гематита импортной поставки.

Ключевые слова: дегидрирование, изоамилены, изопрен, железооксидный катализатор, гематит.

Дегидрирование олефиновых и алкилароматических углеводородов протекает в присутствии железооксидных катализаторов, основным компонентом которых является оксид железа (50-80 % масс.) [1, с. 42]. Кроме окиси железа, для производства данных катализаторов используют такие промоторы и добавки, как соединения щелочных и щелочноземельных металлов, а также соединения ванадия, титана, хрома, никеля, циркония и других элементов. Как показывает анализ литературных данных, железооксидные катализаторы в большинстве своем имеют сложный химический и фазовый состав, именно это и обуславливает их высокую стоимость.

Одним из путей снижения себестоимости железооксидных каталитических систем является замена импортных реагентов на их более дешевый аналог российского производства. Помимо экономической составляющей, вовлечение в процесс производства катализаторов отечественных компонентов также позволит снизить риски от недопоставок импортного сырья, что крайне актуально в условиях сохранения и ужесточения экономических санкций. Для этого в данной работе исследованы пигменты отечественного производства с целью оценки возможности их использования в производстве железокалиевых катализаторов дегидрирования изоолефинов C₅-ряда

взамен импортных аналогов. Проведены сравнительные испытания в промышленных условиях каталитических систем на основе пигментов отечественного и зарубежного производства.

Экспериментальная часть

Образцы катализаторов для лабораторных испытаний синтезировали смешением водных растворов солей калия, магния и молибдена с соединениями железа, кальция, церия. Полученную смесь высушивали при 110°C и формовали на гидравлическом прессе. Полученные экструдаты в виде таблеток прокачивали на воздухе (750°C).

Испытания активности в реакции дегидрирования метилбутонов в изопрен проводили в лабораторном реакторе проточного типа (объем загрузки катализатора 40 см³) при атмосферном давлении при температуре 600°C и объемной скорости подачи метилбутонов 1 ч⁻¹. Соотношение сырья и теплоносителя (водяной пар) составила 1 : 20 (мол.). Состав контактного газа и исходной изоамиленовой фракции анализировали хроматографическим методом на двух газожидкостных хроматографах с детектором по теплопроводности. Для определения состава легких газов (H₂, O₂, N₂, CH₄ и CO) использовали колонку, заполненную молекулярными ситами NaX, а состав углеводородной смеси и концентрацию CO₂ – колонку с сорбентом 30 % дибутирата триэтиленгликоля (ТЭГНМ) на диатомите (фракции 0,16 – 0,25 мм).

Каталитические показатели полученных систем оценивали по выходу целевого продукта – изопрена, на пропущенные (активность, A) и разложенные (селективность, S) метилбутены, рассчитанные по представленным ниже формулам:

$$A = \frac{C_{\text{изоп. в к.г.}}}{C_{\text{изоам. в сырье}} + C_{\text{изоп. в сырье}}} \times 100$$
$$S = \frac{C_{\text{изоп. в к.г.}}}{C_{\text{изоам. в сырье}} + C_{\text{изоп. в сырье}} - C_{\text{изоам. в к.г.}}} \times 100$$

где $C_{\text{изоп. в к.г.}}$ – массовая доля изопрена в контактном газе дегидрирования, %;

$C_{\text{изоам. в сырье}}$ – массовая доля изоамиленов в сырье, %;

$C_{\text{изоп. в сырье}}$ – массовая доля изопрена в сырье, %;

$C_{\text{изоп. в к.г.}}$ – массовая доля изопрена в контактном газе дегидрирования, %;

$C_{\text{изоам. в к.г.}}$ – массовая доля изоамиленов в контактном газе дегидрирования, %.

Оценку точности измерений состава продуктов реакции дегидрирования проводили, используя методы математической статистики, разработанной для малого числа определений ($n < 30$). Рассчитаны средняя арифметическая ошибка из пяти результатов измерений по каждому компоненту и средняя квадратичная ошибка отдельного измерения. Относительная квадратичная ошибка составляет ± 2 %.

Результаты и обсуждение

Ранее в работе [2, с. 44-47] были исследованы железооксидные пигменты от разных производителей (как импортного, так и отечественного), в ходе которых сформулированы основные требования к ним для синтеза высокоактивных катализаторов дегидрирования этилбензола в стирол: минимальное количество примесей (до 5 % масс.), удельная поверхность в диапазоне 1 – 2 м²/г и преимущественное преобладание частиц размерностью 1 – 50 мкм. Т.к. гематит также входит в состав катализаторов дегидрирования метилбутонов, нами на основе окиси железа (III) были синтезированы лабораторные образцы для последующих их каталитических испытаний в процессе получения изопрена по реакции (1). Результаты представлены в таблице 1.

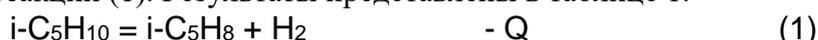


Таблица 1

Результаты лабораторных испытаний катализаторов в процессе дегидрирования изоамиленов в изопрен.

Образец катализатора	Основа катализатора (пигмент)	С _{изопрен} в к.г., % масс.	Кат. показатели, % масс.	
			A	S
Кат-1	№1 (Чехия)	45,2	50	90
Кат-2	№2 (Россия)	42,0	47	85
Кат-3	№3 (Россия)	43,7	48	88
Кат-4	№4 (Россия)	45,6	51	89
Кат-5	№5 (Чехия)	43,9	49	85

Как видно из таблицы, наибольшее количество изопрена образуется на катализаторах Кат-1 и Кат-4 – 45,2 и 45,6 % масс. соответственно. При этом на данных железных контактах обеспечиваются и самые высокие показатели селективности – 89-90 % масс. Остальные образцы катализаторов проявляют меньшую активность. По результатам хроматографических анализов доля целевого диена в контактном газе дегидрирования составила 42,0-43,9 % масс. при селективности 85-89 % масс.

Таким образом, среди всех представленных образцов образцы пигментов №1 и №4 обладают наиболее оптимальным набором химических и физико-химических свойств для синтеза высокоэффективного катализатора дегидрирования изоамиленов в изопрен.

Для сравнительной оценки эксплуатационных свойств катализаторов на основе импортного (№1) и отечественного пигментов (№4) в промышленных условиях на заводе Окиси этилена ПАО

«Нижнекамскнефтехим» были наработаны опытные партии железных контактов и загружены в реакторы установки дегидрирования изоамиленов завода Синтетического каучука (СК).

Процесс дегидрирования изоолефинов С₅-ряда в соответствующий диен осуществлялся в двух адиабатических реакторах проточного типа с неподвижным слоем катализатора (количество загруженного катализатора составило 25 т в каждый реактор). Изоамиленовая фракция, поступающая на дегидрирование, имела следующий состав:

- массовая доля изоамиленов – не менее 80,0 %
- массовая доля изопрена – не более 2,0 %
- массовая доля диметилформаида – не более 0,02 %
- массовая доля общей серы – не более 0,002 %
- массовая доля хлорсодержащих примесей – не более 0,0005 %

Анализ эксплуатационных характеристик катализаторов в промышленных условиях проводили после 500 ч, которые потребовались для достижения стабильных показателей. Усредненные параметры процесса при испытаниях катализаторов и достигнутые показатели работы катализатора приведены в таблице 2.

Таблица 2

Усредненные эксплуатационные показатели катализаторов дегидрирования на основе импортного и отечественного пигментов

Наименование показателя	Значение показателя	
	Катализатор на импортном пигменте (№1)	Катализатор на отечественном пигменте (№4)
1	2	3
Пробег, ч	5643	5643
Нагрузка по сырью, т/ч	2,9	3,0
Соотношение пароразбавления (C ₅ H ₁₀ : H ₂ O)	7,7	7,7
Концентрация изопрена, % масс.	29,6	29,9
Активность (A), % масс.	33,7	34,3
Сумма легких углеводородов в составе к.г., % масс.	7,7	7,8
Селективность (S), % масс.	86,0	84,7
Расходный коэффициент по сырью, т/т изопрена	1,10	1,11
Количество проведенных регенераций	3	3

Из полученных данных следует, что при одинаковых условиях работы катализаторов (нагрузка, пароразбавление) оба реактора обеспечивали выработку контактного газа с практически одинаковым

содержанием целевого продукта – 29,6 и 29,9 % масс. соответственно. Сумма легких углеводородов в составе контактного газа в обоих случаях также оказалась близкой, на уровне 7,7-7,8 % масс. По итогам 5643 часов пробега расходный коэффициент по сырью (расч.) оказался равным 1,10 т/т изопрена для катализатора с импортным пигментом и 1,11 т/т диена с отечественным реагентом. При этом в ходе опытно-промышленных испытаний было проведено по 3 регенерационных цикла, независимо от природы использованного при синтезе катализатора пигмента.

Выводы

В рамках данной работы в лабораторных условиях исследованы каталитические свойства железооксидных катализаторов, полученных на основе пигментов от разных производителей. По результатам испытаний были выбраны две партии пигментов №1 (производство Чехия) и №4 (производство Россия) для наработки опытных партий катализаторов.

В ходе проведенных опытно-промышленных испытаний на заводе Синтетического каучука ПАО «Нижнекамскнефтехим» установлено, что эксплуатационные показатели установки получения изопрена (концентрация диена, лёгких газов в контактном газе, расходная норма по сырью и т.д.) при работе на катализаторе из отечественного реагента не уступают таковым, полученных при эксплуатации катализатора на основе пигмента импортной поставки.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ в рамках Соглашения № 074-11-2018-030

Список литературы

1. Ламберов А.А., Гильманов Х.Х., Дементьева Е.В., Шатохина Е.В., Нургалиев Д.К., Ясонов П.Г. // Катализ в промышленности. 2008, №2, С. 42–49.
2. Гилмурахманов Б.Ш., Набиуллин И.Р., Гайнуллин А.З., Назаров М.В.// Вестник технологического университета, 2019. Т. 22, № 6, С. 44–47.

Об авторах:

НАБИУЛЛИН Ильгиз Раисович – инженер-технолог исследовательской лаборатории углеводородов Научно-технологического центра ПАО «Нижнекамскнефтехим», ilgiz-nabiullin@mail.ru;

АХМАДГАЛЕЕВ Камиль Динарович – лаборант кафедры физической химии Химического института им. А.М. Бутлерова, Казанский (Приволжский) федеральный университет, kamilahmadgaleev@gmail.com;

DOMESTIC PIGMENTS FOR THE PRODUCTION OF IRON OXIDE DEHYDRATION CATALYSTS

I.R. Nabiullin¹, K.D. Akhmadgaleev²

¹*PJSC «Nizhnekamskneftekhim», Nizhnekamsk*

²*Kazan (Volga Region) Federal University, Kazan*

This work presents the results of laboratory tests of dehydrogenation catalysts of methylbutenes (isoamylenes) in isoprene synthesized based on iron oxide pigments from different manufacturers. According to the results of laboratory and pilot tests of the catalysts, it was found that the iron oxide contact based on domestic pigment under industrial conditions is not inferior in performance to the catalyst synthesized using imported hematite

Keywords: *dehydrogenation, isoamylenes, isoprene, iron oxide catalyst, hematite.*