

На правах рукописи

Кар

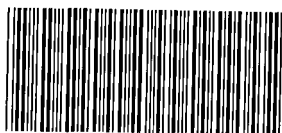
Каримов Олег Хасанович

**ДЕГИДРИРОВАНИЕ ИЗОПЕНТАНА
НА АЛЮМОХРОМОВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ,
ПРИГОТОВЛЕННЫХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СВЧ-ИЗЛУЧЕНИЯ**

Специальность: 02.00.13 – Нефтехимия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук



005538442

14 НОЯ 2013

Уфа - 2013

**Работа выполнена в ФГБОУ ВПО «Уфимский государственный нефтяной
технический университет»**

Научный руководитель: доктор технических наук,
профессор
Даминев Рустем Рифович

Официальные оппоненты: **Кутепов Борис Иванович**
доктор химических наук, профессор
Институт нефтехимии и катализа РАН,
заведующий лабораторией приготовления
катализаторов

Жирнов Борис Семенович
доктор технических наук, профессор
филиал ФГБОУ ВПО «Уфимский
государственный нефтяной технический
университет» в г. Салавате, заведующий
кафедрой «Химико-технологические
процессы»

Ведущая организация: ФГБОУ ВПО «Самарский государственный
технический университет» (г. Самара),

Защита диссертации состоится «27» ноября 2013 года в 14⁰⁰ час на заседании
диссертационного совета Д 212.289.01 при ФГБОУ ВПО «Уфимский
государственный нефтяной технический университет» по адресу: 450062,
Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВПО «Уфимский
государственный нефтяной технический университет».

Автореферат диссертации разослан «25» октября 2013 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета



А. М. Сыркин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. На сегодняшний день процессы дегидрирования парафинов широко используются в нефтехимической промышленности для получения олефинов и диенов. Одними из востребованных продуктов являются изобутилен и изоамилены. Потребность в них обусловлена производством мономеров синтетического каучука и высокооктановых добавок. В этой связи становятся актуальными вопросы совершенствования катализаторов для повышения эффективности данных процессов.

В промышленности по настоящее время эксплуатируется катализатор ИМ-2201, несмотря на существующий ассортимент современных катализаторов. Это свидетельствует об отсутствии полноценной альтернативы созданному более 30 лет алюмохромовому катализатору, в связи с чем задачи по разработке более эффективного катализатора для процесса дегидрирования изопарафинов остаются актуальными.

Использование микроволновой энергии в приготовлении каталитических систем, в частности, металлоксидных катализаторов, позволяет в некоторых случаях получать высокодисперсные системы, что применимо к пропиточным алюмохромовым катализаторам дегидрирования может позволить улучшить физико-химические свойства и повысить термостабильность катализатора. В этой связи приобретают актуальность задачи применения электромагнитного излучения для повышения эффективности существующих катализаторов.

Работа выполнена в рамках федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы по теме: «Инновационные методы получения высокоэффективных химических реактивов и новых материалов на основе органических и элементоорганических соединений», шифр заявки «2012-1.5-12-000-1013-004», соглашение от «07» сентября 2012 г. №14.В37.21.0917.

Цель работы: повышение эффективности процесса дегидрирования изо-парафинов (на примере изопентана) на алюмохромовом катализаторе, приготовленном с использованием электромагнитного поля СВЧ-диапазона.

Для достижения данной цели были поставлены следующие задачи:

1. Изучить влияние электромагнитного облучения на текстурные характеристики и физико-химические свойства алюмооксидного носителя и приготовленного на его основе алюмохромового катализатора дегидрирования низших парафинов;
2. Выявить особенности и определить оптимальные условия нанесения активных компонентов на алюмооксидный носитель при использовании электромагнитного излучения СВЧ-диапазона на различных стадиях приготовления микросферического алюмохромового катализатора;
3. Изучить физико-химические и каталитические свойства полученных в СВЧ-поле

катализаторов;

4. Выявить особенности протекания процесса дегидрирования изо-парафинов на приготовленных в СВЧ-поле катализаторах.

Научная новизна заключается в следующем:

Впервые разработан способ пропитки и сушки алюмохромового катализатора под действием электромагнитного излучения СВЧ-диапазона на стадиях приготовления, который позволяет изменять избирательно каталитические свойства (активность и селективность) в зависимости от режимов воздействия СВЧ-полем и повысить термостабильность катализатора.

Впервые показано изменение изомеризующих свойств поверхности алюмохромового катализатора в результате воздействия электромагнитного излучения СВЧ-диапазона при пропитке и сушке катализатора.

Практическая значимость работы. Разработан способ стабилизации фазового состава алюмооксидного носителя на основе продукта термохимической активации тригидрата алюминия (ТХА-ТГА) с использованием СВЧ-излучения для предотвращения агломерации гранул носителя в процессе производства катализатора и изменения фракционного состава будущего катализатора. Разработаны способы приготовления алюмохромового катализатора дегидрирования парафинов с использованием СВЧ-излучения и предложена усовершенствованная схема дегидрирования низших парафинов на данных катализаторах, позволяющие снизить энергозатраты и упростить аппаратное оформление процесса.

Режимы приготовления пропиточных алюмохромовых катализаторов дегидрирования парафинов, методики изменения физико-химических свойств катализаторов и технологические параметры дегидрирования изопентана на данных катализаторах используются в лаборатории катализаторов и каталитических процессов Центральной заводской лаборатории ОАО «Стерлитамакский нефтехимический завод». По результатам лабораторных испытаний приготовленные в СВЧ-поле катализаторы рекомендованы к опытно-промышленным испытаниям на этом заводе.

Апробация работы. Основные результаты исследований доложены на Всероссийской научно-практической конференции «Актуальные инженерные проблемы химических и нефтехимических производств и пути их решения» (Нижнекамск, 2012), II Всероссийской научной школы-конференции молодых ученых «Катализ: от науки к промышленности» (Томск, 2012), 63-й научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых УГНТУ (Уфа, 2012), V Международной научно-практической конференции молодых ученых «Актуальные проблемы науки и техники» (Уфа, 2012), XII Международной научной

конференции «Современные проблемы истории естествознания в области химии, химической технологии и нефтяного дела» (Уфа, 2012), Международной научно-практической конференции «Postępy w nauce w ostatnich latach. Nowych rozwiązań» (Варшава, 2012).

Публикации. По материалам диссертационной работы опубликовано 7 статей, в том числе 5 статей – в рецензируемых журналах, включенных в перечень ВАК, 1 статья – в рецензируемом зарубежном журнале, включенном в базу данных Scopus, 6 тезисов докладов на научных конференциях (2012-2013 гг.).

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, трех глав, методической части и выводов. Работа изложена на 125 страницах машинописного текста, содержит 18 таблиц, 30 рисунков. Список использованной литературы включает 124 источника.

Автор выражает благодарность начальнику лаборатории катализаторов и каталитических процессов ЦЗЛ ОАО «Стерлитамакский нефтехимический завод» кандидату химических наук Л. З. Касьяновой за консультации при выполнении диссертационных исследований и при написании диссертации.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении показана актуальность темы диссертационной работы, сформулированы ее цель и задачи, а также приведены основные научные и практические результаты.

В первой главе проведен литературный обзор и рассмотрены механизмы дегидрирования изопарафинов, технология дегидрирования низших парафинов на алюмохромовых катализаторах, в историческом аспекте выделены этапы развития технологий приготовления алюмохромовых катализаторов, приведен анализ работ отечественных и зарубежных авторов по применению микроволновой энергии СВЧ-диапазона в синтезе металлоксидных катализаторов.

Во второй главе приведены методики проведения экспериментов, описаны лабораторные установки приготовления катализаторов в СВЧ-поле, определения глубины проникновения микроволнового излучения, исследования скорости сушки в СВЧ-поле, исследования каталитических свойств.

В третьей главе осуществлен подбор алюмооксидного носителя на основе продуктов ТХА-ТГА для пропиточного алюмохромового катализатора с благоприятными свойствами.

В качестве исследуемых образцов носителей от отечественных и зарубежных поставщиков были выбраны марки, имеющие существенные различия в физико-химических свойствах: SCCa 5/200, SCCa 30/200, MITALOX-TA-140, MITALOX-TA-240, NHXK-12MA.

Наилучшими свойствами обладает носитель торговой марки MITALOX-TA-240 производство ООО «Химтек-Инжиниринг» (г. Екатеринбург) – удельная поверхность составляет 202 м²/г, насыпная масса 1,13 г/см³, влагоемкость составляет 0,4-0,5 см³/г. Наименее эффективным с точки зрения технологичности был определен носитель марки ННХК-12МА ООО «Новосибирской нефтехимической компании», имеющий низкую влагоемкость.

Образцы носителей (марок ННХК-12МА и MITALOX-TA-240) навеской массой 50-100 г подвергались электромагнитному воздействию СВЧ-диапазона (частотой 2,45 ГГц, мощностью 900 Вт) с экспозицией облучения 3-7 мин из условия нагрева образцов по завершению излучения до температуры не выше 160-170 °С. Данный температурный интервал выбран исходя из технологии приготовления будущего катализатора, согласно которой сушка катализатора проводится при температуре 120-140 °С. Результаты расчетов рентгенофазового (РФА) и термогравиметрического анализов (ДСК-ТГ) образцов носителей до и после электромагнитного воздействия представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Фазовый состав носителей

Образец	Состав по данным ДСК-ТГ			Состав аморфной фазы (АФ) по данным РФА
	Al(OH) ₃ , гиббсит, % масс.	AlO(OH), бемит, % масс.	Al ₂ O ₃ , (АФ), % масс.	
ННХК-12МА				
Исходный	29	15	56	γ-Al ₂ O ₃ , σ-Al ₂ O ₃ , β-Al ₂ O ₃ , θ-Al ₂ O ₃
После СВЧ- воздействия	20	21	59	γ-Al ₂ O ₃ , χ-Al ₂ O ₃ , κ-Al ₂ O ₃ , θ-Al ₂ O ₃
После термообработки 550 °С в токе воздуха	-	-	100	γ-Al ₂ O ₃ , η-Al ₂ O ₃ , θ-Al ₂ O ₃
MITALOX-TA-240				
Исходный	10	25	65	χ-Al ₂ O ₃ , β-Al ₂ O ₃ , σ-Al ₂ O ₃
После СВЧ-воздействия	5	17	78	χ-Al ₂ O ₃ , γ-Al ₂ O ₃ , σ-Al ₂ O ₃ , η-Al ₂ O ₃

Как видно из таблицы, носитель марки ННХК-12МА содержит значительное количество гиббсита (29 % масс.) в отличие от носителя марки MITALOX-TA-240 (10 % масс.). Высокое содержание гиббсита в алюмооксидном носителе нежелательно, поскольку образующийся на поверхности гранул носителя алюмогель при гидролизе гидроксохроматов алюминия способствует агрегации микрогранул носителя, вызывая изменения его фракционного состава. Для предотвращения образования геля гидроксида алюминия проводят дополнительную термическую обработку промышленного продукта ТХА при температуре более 550 °С, при которой происходит полная дегидратация гиббсита. Однако, учитывая тот факт, что в результате микроволновой обработки в обоих образцах носителей

содержание гиббсита снижается, было выдвинуто предположение о возможности замены высокотемпературной термообработки на кратковременное электромагнитное воздействие СВЧ-диапазона.

Для проверки данного предположения изучено изменение фракционного состава носителя ННХК-12МА после приготовления катализатора с использованием носителя в исходном виде, после термообработки при 550 °С и после СВЧ-воздействия. Фракционный состав после нанесения активных компонентов для носителей после высокотемпературной и микроволновой обработок схож и незначительно отличается от исходного состава носителя. Таким образом, микроволновое воздействие на алюмооксидный носитель-продукт ТХА для обеспечения дегидратации гиббсита (при наличии его в больших количествах в носителе) позволяет заменять высокотемпературную термическую обработку.

Образование высокотемпературных фаз оксида алюминия при заданном условии нагрева носителей (до 190 °С) свидетельствует о внутренних локальных перегревах кристаллической решетки до температуры более 600 °С.

По данным растровой электронной микроскопии, поверхность гранулы исходного носителя представляет собой структуру с высокой плотностью угловатых выступов. Поверхность гранулы носителя после СВЧ-излучения обладает более аморфной поверхностью со сглаженными выступами. Сглаживание поверхностных дефектов связано с термическим воздействием. В результате внутренних перегревов происходит выделение воды, которая отщепляется от ОН-групп граней, вдоль которых происходит разрушение кристаллитов (при 470-520 °С).

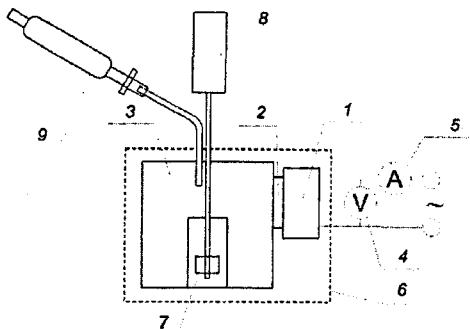
После электромагнитного воздействия структура частиц сохраняется, удельная поверхность и распределение объема пор по радиусам остаются относительно неизменным.

В четвертой главе представлены результаты исследования применения СВЧ-излучения на различных стадиях приготовления пропиточного алюмохромового катализатора.

Полный цикл приготовления катализатора дегидрирования низших парафинов пропиточным способом включает следующие стадии: приготовление пропиточного раствора; пропитка алюмооксидного носителя; сушка катализатора; активация катализатора. Наибольший интерес с точки зрения воздействия СВЧ-излучения представляют стадии пропитки (нанесения) активных компонентов на алюмооксидный носитель и сушка катализатора.

Сушка катализатора в СВЧ-поле. Исследовалось влияние микроволнового излучения на свойства катализатора, приготовленного заменой традиционной сушки на СВЧ-излучение. Для достижения концентрации в катализаторе $\text{Cr}_2\text{O}_3=13,0\%$ масс. и $\text{K}_2\text{O}=2,0\%$

масс. применяли пропиточный раствор $H_2CrO_4 + KOH$. После нанесения солей образец перемешивали 1,5 часа и сушили в СВЧ-установке при мощности излучения 900 Вт, экспозиция облучения в 3-5 минут характеризовала полное удаление влаги из катализатора (СВЧ-высушенный катализатор). Схема установки представлена на рисунке 1. Для сравнения результатов готовили пропиточный алюмохромовый



1 - генератор (магнетрон), 2 - волновод, 3 - резонаторная камера, 4 - вольтметр, 5 - амперметр, 6 - корпус установки, 7 - образец катализатора, 8 - мешалка, 9 - пропиточный раствор

Рисунок 1 - Схема СВЧ-установки

катализатор традиционным методом сушки на песчаной бане при температуре 120 °С в течение 2 часов (традиционный катализатор). Термическую активацию катализаторов проводили при температуре 660 °С в муфельной печи с регулируемым нагревом в течение 6 часов. Сравнительные характеристики катализаторов представлены в таблице 2.

Таблица 2 - Сравнительные характеристики катализаторов

Характеристики	Традиционный катализатор	Высушенный в СВЧ-поле катализатор
Содержание Cr^{+6} , % масс.	4,73	4,70
Механическая прочность, %	86	95
Удельная поверхность, m^2/g	118,1	111,8
Средний радиус пор, Å	28,9	27,7
Насыпная масса, g/cm^3	1,25	1,28
Фракционный состав, % масс.		
> 500 мкм	0,4	0,2
500-315 мкм	0,2	0,4
315-250 мкм	0,2	0,6
250-140 мкм	2,4	2,0
140-100 мкм	27,3	12,0
100-71 мкм	19,1	16,0
< 71 мкм	50,2	68,8
Каталитические свойства		
<i>По выходу изоамиленов и изопрена</i>		
Активность, %	33,5	37,8
Селективность, %	66,8	68,3
<i>По выходу непредельных углеводородов C_3</i>		
Активность, %	39,7	44,6
Селективность, %	80,6	82,1

Как видно из таблицы, катализатор, приготовленный с использованием микроволнового излучения на стадии сушки, не существенно отличается от традиционного катализатора по физико-химическим характеристикам. При сушке катализатора в СВЧ-поле уменьшается объем пор, при этом значительного изменения в распределении пор по радиусу не наблюдается. Образцы характеризуются наличием мезопор в области 10-100 Å.

Исследовалась стабильность катализаторов от температуры и времени термической обработки (рисунок 2). С увеличением времени и температуры активации традиционный катализатор начинает резко терять активный хром из-за закрывания микропор. При температуре 660 °С и времени прокаливания 5 часов оба катализатора обладают наиболее близким содержанием активного хрома. При дальнейшем увеличении температуры до 700 °С высушенный в СВЧ-поле катализатор начинает проявлять более стабильные свойства. Повышение термической стабильности высушенного в СВЧ-поле катализатора подтверждается также результатами экспресс-методики путем прокаливания при температуре 800 °С в течение 4 часов. Высушенный в СВЧ-поле катализатор на 11 % стабильнее катализатора, приготовленного по традиционному методу.

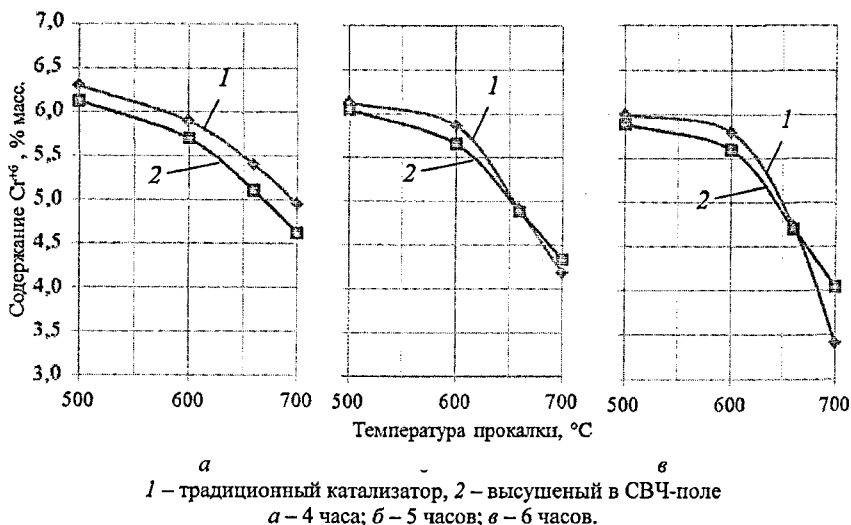
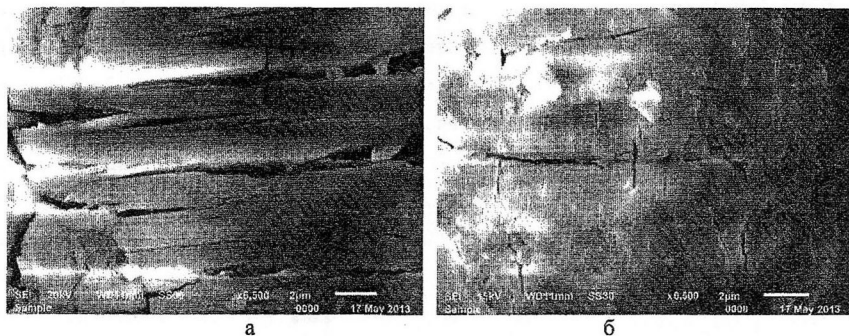


Рисунок 2 – Зависимость стабильности катализаторов от температуры прокаливания

Повышение стабильности катализатора, высушенного в СВЧ-поле, при высоких температурах и длительной прокали, вероятно, обусловлено стабилизацией параметров пористой структуры носителя под действием СВЧ-излучения и частичной стабилизацией активных центров еще на стадии сушки катализатора.

По данным растровой электронной микроскопии текстура поверхностей

катализаторов различается (рисунок 3). Поверхность традиционного катализатора имеет выраженные широкие трещины и сколы, в то время как поверхность катализатора, приготовленного в СВЧ-поле, имеет сглаженный характер, трещины менее выражены. Степень сферичности традиционного катализатора - 0,78, после микроволнового воздействия



а – традиционный катализатор, б – высушенный в СВЧ-поле катализатор
Рисунок 3 – Снимки растровой электронной микроскопии текстуры поверхности гранул катализаторов

сферичность гранулы увеличивается до 0,80.

Таким образом, замена конвективного метода сушки алюмохромового катализатора на удаление влаги воздействием электромагнитного поля СВЧ-диапазона позволяет получить более стабильный катализатор. По физико-химическим характеристикам катализатор, полученный СВЧ-сушкой, соответствует требуемым параметрам катализатора и не существенно отличается от традиционного катализатора. Определен благоприятный режим прокаливания для катализатора, приготовляемого с использованием СВЧ-излучения – температура 660 °С в течение 5-6 часов.

Нанесение раствора активных компонентов в СВЧ поле. Методика приготовления катализатора аналогична вышеописанной, за исключением стадии нанесения раствора активных компонентов. Нанесение солей осуществляли под действием электромагнитного излучения СВЧ-диапазона (2,45 ГГц, мощностью 180 Вт) с различной длительностью воздействия (от 5 до 22 минут). Схема установки представлена на рисунке 1. Далее в тексте образцы данного катализатора будем называть катализаторами, пропитанными в СВЧ-поле.

В процессе пропитки в СВЧ-поле наблюдалось нагревание носителя – в зависимости от режима пропитки температура катализатора составляла от 70 до 120 °С. Каталитические свойства полученных катализаторов исследовали на лабораторной установке дегидрирования изопентана при температуре 550 °С, объемной скорости подачи сырья 1 ч⁻¹; время опыта составляло 30 минут; регенерации катализаторов проводили до отсутствия CO₂

в газах регенерации. Режимы приготовления и свойства полученных катализаторов представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Режимы приготовления и свойства катализаторов

Характеристики	Режимы приготовления и свойства катализатора		
Время пропитки, мин.	5	10	22
Температура пропитанного катализатора, °С	70	90	120
Фракционный состав катализатора, % масс.			
> 500 мкм	2,9	2,4	2,3
500-315 мкм	1,6	1,2	1,2
315-250 мкм	1,1	1,1	1,2
250-140 мкм	3,2	3,5	3,6
140-100 мкм	25,3	26,5	26,9
100-71 мкм	25,8	26,2	26,1
< 71 мкм	40,1	39,1	38,7
Содержание в катализаторе Cr^{+6} , % масс.	5,21	4,76	4,26
Удельная поверхность, м ² /г	117,7	115,6	108,7
Средний радиус пор, Å	29,7	30,0	29,9
Каталитические свойства			
<i>По выходу изоамиленов и изопрена</i>			
Активность, %	39,4	36,1	33,8
Селективность, %	64,3	68,0	69,0
<i>По выходу непредельных углеводородов C_3</i>			
Активность, %	48,1	43,0	40,1
Селективность, %	87,1	82,6	82,5

Как видно из таблицы, существует зависимость между длительностью нанесения активных компонентов, температурой нагрева носителя и каталитическими свойствами катализатора. При нагреве носителя до температуры кипения воды происходит одновременное нанесение активных компонентов и удаление растворителя. При данном режиме пропитки катализатор обладает высокой селективностью, но низким выходом по целевому продукту (активность 33,8 %, селективность 69,0 %), что, вероятно, вызвано неравномерным распределением активных компонентов на носителе из-за быстрого удаления растворителя.

Изучение пористой структуры полученных образцов катализаторов показало, что катализатор, пропитанный в течение 5 минут, обладает наиболее схожим распределением радиусов пор по объему с традиционным катализатором. Однако, при увеличении длительности пропитки до 10 минут отмечается увеличение объема пор с 0,0345 мл/г до 0,04 мл/г. При этом наибольший объем приобретают поры радиусом 46 Å. В то же время в образце, полученном при более длительном нанесении компонентов на носитель, распределение пор по объему смещается в сторону более мелких пор. Тем не менее во всех образцах средний радиус пор составляет около 30 Å.

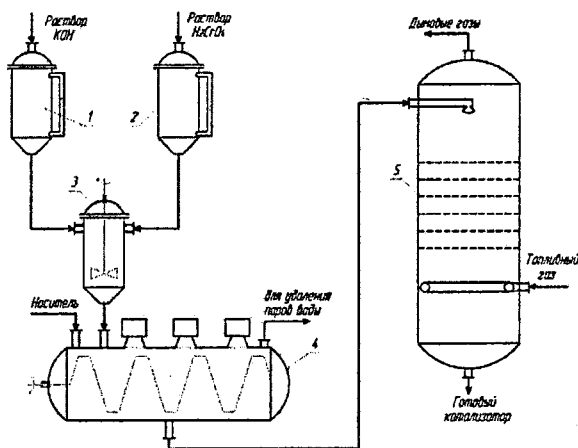
Таким образом, наиболее оптимальным режимом нанесения активных компонентов в условиях микроволнового нагрева СВЧ-диапазона на алюмооксидный носитель будет кратковременное воздействие СВЧ-излучения при пропитке, при которой температура нагрева катализатора не превышает 70-90 °С.

Усовершенствование

схемы производства катализаторов с использованием СВЧ-излучения.

На основании проведенных исследований была разработана схема производства пропиточного алюмохромового катализатора с использованием СВЧ-излучения. В предлагаемой схеме производства катализатора с использованием электромагнитного излучения сверхвысокой частоты (рисунок 4) пропитку и сушку предлагается вести в специальном аппарате, снабженном СВЧ-генератором.

Внутренний корпус такого



1,2 – дозаторы растворов; 3 – смеситель, 4 – аппарат с СВЧ-генераторами, 5 – закалочная колонна

Рисунок 4 – Принципиальная схема производства катализатора пропиточным методом с применением электромагнитного излучения

аппарата должен представлять собой резонатор для испускаемых генератором электромагнитных волн. В таком случае, учитывая показанную выше стабилизацию фазового состава носителей под действием СВЧ-излучения, возможно проведение предварительной обработки носителей с высоким содержанием гиббсита микроволновым полем до пропитки раствором активных компонентов.

В пятой главе рассматриваются особенности дегидрирования изопарафинов (на примере изопентана) на приготовленных катализаторах.

Дегидрирование изопентана на катализаторе, высушенном в СВЧ-поле. Учитывая высокие показатели термостабильности высушенного в СВЧ-поле катализатора, представляет интерес сопоставить стабилизацию фазового состава в СВЧ-поле с каталитическими свойствами. Сопоставительный анализ влияния СВЧ-поля на стадии сушки катализатора проводили при различных условиях прокалики катализатора: при 660 °С и 700 °С (рисунок 5).

Рассматривая температурные условия прокалики при 660 °С отметим, что

каталитические свойства образцов алмохромового катализатора, приготовленного традиционным способом и с использованием СВЧ-поля для сушки катализатора, имеют аналогичные зависимости от длительности прокаливания. Значения активности катализатора в процессе дегидрирования у образцов, высушенных в СВЧ-поле, выше на 4,2÷4,3 % по выходу непредельных изо-углеводородов и на 4,9÷7,2 % по выходу всех непредельных C_3 -

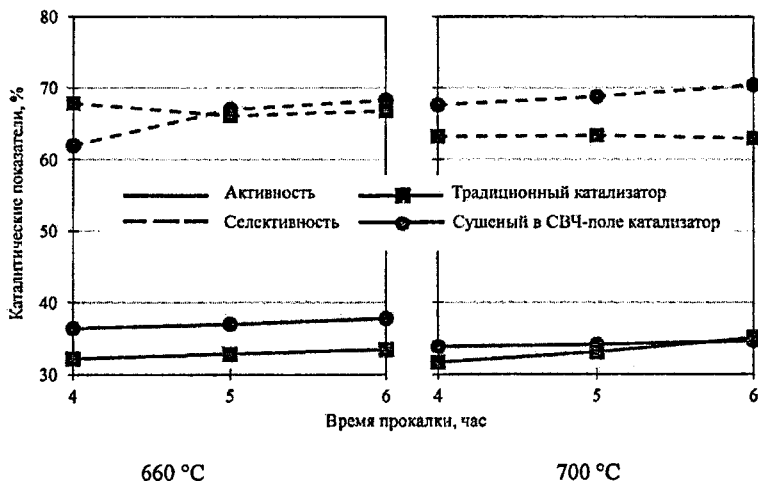


Рисунок 5 – Зависимость каталитических показателей по выходу изоамиленов и изопрена от режима термообработки катализаторов

углеводородов.

Дегидрирование на поверхности катализаторов, высушенных в СВЧ-поле и прокаленных при 660 °C, имеют максимальные каталитические характеристики при длительности прокали 6 часов. Эти образцы катализатора в процессе дегидрирования изопентана характеризуются низкими выходами продуктов крекинга и изомеризации до линейной структуры.

Для подтверждения выявленного ослабления центров крекинга изучили интенсивность коксообразования на полученных катализаторах по остаточному содержанию CO_2 в газах регенерации на приборе ОРС. Установлено, что интенсивность коксообразования на высушенных микроволновым полем катализаторах ниже, чем на традиционном. Например, на традиционном катализаторе образуется 1,5 % масс. кокса, а на высушенном в СВЧ-поле, полученном при 6 часах прокаливания, содержание кокса снижается до 1,1 % масс.

Сопоставив процессы, протекающие на поверхности катализаторов, высушенных в СВЧ-поле и прокаленных в течение 6 часов при разных температурах, не считаем

целесообразным увеличение температуры до 700 °С, т.к. изменение существующих каталитических показателей не наблюдается. Высокая температура прокалики позволяет повысить селективность процесса только по выходу непредельных углеводородов изо-структуры.

Уменьшить температуру процесса дегидрирования на катализаторе, имеющем приемлемое значение каталитической активности, обычно рекомендуется в случаях значительного снижения реакций крекинга и нежелательной изомеризации. Рассмотренный образец катализатора, высушенный в СВЧ-поле, имеет практически монотонное снижение активности дегидрирования изопентана при уменьшении температуры процесса (таблица 4).

Таблица 4 – Влияние температуры процесса дегидрирования на высушенном в СВЧ-поле катализаторе ($T_{\text{прокаливания}}=660\text{ °С}$, 6 час.)

Состав контактного газа, % масс.	Температура дегидрирования		
	550 °С	540 °С	530 °С
$\Sigma \text{ iC}_3\text{H}_{10}$	34,0	31,0	28,5
$\Sigma (\text{ iC}_3\text{H}_{10} + \text{ iC}_3\text{H}_8)$	37,4	34,1	31,5
Σ легких углеводородов	10,5	8,9	7,8
$\Sigma (\text{ nC}_5\text{H}_{10} + \text{ nC}_5\text{H}_8)$	7,7	5,8	5,7
<i>По выходу изоамиленов и изопрена</i>			
Активность, %	37,8	34,3	31,5
Селективность, %	68,3	71,6	72,2
<i>По выходу непредельных углеводородов C_3</i>			
Активность, %	44,6	39,2	36,4
Селективность, %	82,1	83,0	84,0

Значительное увеличение селективности процесса при этом наблюдается только при снижении температуры дегидрирования до 540 °С.

Дегидрирование изопентана на катализаторе, пропитанном в СВЧ-поле. Как видно из таблицы 3, увеличение времени воздействия СВЧ-поля при пропитке носителя влияет на изомеризующие свойства катализатора. При увеличении длительности воздействия электромагнитного излучения с 5 минут до 22 минут на стадии пропитки катализатора отмечается снижение доли углеводородов C_3 нормального строения в контактном газе (н-пентана с 4,3 до 1,8 % масс., н-амиленов с 6,8 до 4,7 % масс.), что способствует увеличению селективности процесса (с 65,2 до 69,0%). При этом снижается активность катализатора по изо-структуре с 39,9 до 33,8%, поэтому в зависимости от области его применения существует возможность подбора каталитических характеристик за счет регулирования времени воздействия СВЧ-поля на стадии пропитки.

Исследование интенсивности коксообразования показало, что на катализаторах, приготовленных с использованием электромагнитного поля, образуется меньше кокса, чем на традиционных катализаторах. При этом с увеличением длительности СВЧ-воздействия в процессе пропитки раствором активных компонентов носителя уменьшается количество образующегося кокса в процессе дегидрирования с 1,4 до 1 % масс. Наименьшей коксообразующей способностью обладает катализатор, пропитываемый в микроволновом поле длительное время. Это объясняется, вероятно, понижением кислотности катализатора, которое проявилось и в рассмотренном ранее снижении изомеризирующей способности.

Для выявления влияния СВЧ-поля на процесс пропитки и нивелирования температурного фактора провели серию опытов по приготовлению катализаторов при различной температуре носителя. Результаты представлены в таблице 5.

Таблица 5 – Влияние температуры носителя при нанесении активных компонентов

Состав контактного газа, % масс.	Образцы катализаторов		
	Пропитанный в СВЧ-поле, $T_{\text{носителя}} = 70^\circ\text{C}$	Традиционный катализатор, $T_{\text{носителя}} = 70^\circ\text{C}$	Традиционный катализатор $T_{\text{носителя}} = 24^\circ\text{C}$
$\sum \text{C}_5\text{H}_{10}$	36,4	33,0	30,7
$\sum (\text{C}_5\text{H}_{10} + \text{C}_5\text{H}_8)$	40,1	35,7	34,2
$\sum$ легких углеводородов	10,3	11,1	10,6
$\sum (\text{C}_5\text{H}_{10} + \text{C}_5\text{H}_8)$	9,4	8,2	6,9
<i>По выходу изомипенов и изопрена</i>			
Активность, %	39,9	36,0	34,4
Селективность, %	65,2	65,8	67,4
<i>По выходу непредельных углеводородов C_5</i>			
Активность, %	48,6	43,4	40,4
Селективность, %	84,1	80,9	80,5

Как видно из таблицы, увеличение температуры носителя при пропитке снижает долю диенов в общей сумме непредельных C_5 -углеводородов в продуктах дегидрирования. Использование СВЧ-поля частично увеличивает указанный показатель.

В дальнейшем для подбора режима дегидрирования изопентана использовали катализатор, полученный быстрой пропиткой в СВЧ-поле в течении 5 минут, который дает повышенную активность (39,9%).

Высокая активность катализатора при кратковременном воздействии СВЧ-излучения (5 минут) позволяет снизить температуру дегидрирования для уменьшения образования легких углеводородов. Для выявления закономерности изменения активности катализаторов, приготовленных с использованием СВЧ-поля, от температуры провели ряд испытаний при температурах 550, 540 и 530 °C (таблица 6). Процесс дегидрирования проводили при объемной скорости подачи сырья 1 ч^{-1} , время опыта 30 минут.

Таблица 6 – Влияние температуры процесса дегидрирования на пропитанном в СВЧ-поле катализаторе (5 минут пропитки)

Состав контактного газа, % масс.	Температура дегидрирования		
	550 °C	540 °C	530 °C
$\sum iC_3H_{10}$	36,4	35,6	32,4
$\sum (iC_3H_{10} + iC_3H_8)$	40,1	39,3	35,8
$\sum$ легких углеводородов	10,3	8,8	8,3
$\sum (nC_3H_{10} + nC_3H_8)$	9,4	8,5	8,5
<i>По выходу изоамиленов и изопрена</i>			
Активность, %	39,9	39,0	35,3
Селективность, %	65,2	70,4	68,2
<i>По выходу непредельных углеводородов C_3</i>			
Активность, %	48,6	46,8	43,1
Селективность, %	84,1	86,0	85,7

Как видно из таблицы, температурный режим процесса дегидрирования влияет на интенсивность образования продуктов крекинга и как следствие на степень закоксованности катализатора. Изменение доли легких углеводородов от температуры дегидрирования (от 10,3 до 8,3% масс.), также как и образование нормальных амиленов и пиперилена (с 9,4 до 8,5% масс.), наиболее заметно проявляется при снижении температуры до 540 °C.

Таким образом, приемлемой температурой дегидрирования изопентана на катализаторе, приготовленном пропиткой в СВЧ-поле, является 540 °C. Такой температурный режим позволяет поддерживать скорость реакции дегидрирования изопентана, обеспечивающей активность процесса 39,0% масс. и одновременно значительно снизить побочные реакции до уровня селективности процесса 70,4% масс. При 540 °C имеет место пристрастная активность и селективность по выходу всех C_3 -олефинов и диенов – 46,8 % и 86,0 % соответственно.

Другим возможным способом повышения селективности процесса на серии пропитанных в СВЧ-поле катализаторов является торможение реакций изомеризации посредством смещения равновесия в сторону образования изо-пентана. Установлено, что при увеличении содержания н-пентана в сырье с 2,0 до 7,7 % масс. происходит увеличение селективности процесса дегидрирования изопентана при температуре 540 °C на пропитанном в СВЧ-поле катализаторе с 70,4 до 77% за счет полного подавления изомеризации изопентана (рисунок 6).

Для оценки активности катализаторов, приготовленных разными способами воздействия СВЧ-излучения, использовали приближенный метод расчета энергии активации реакции дегидрирования изопентана в изоамилены из условия, что скорость обратной

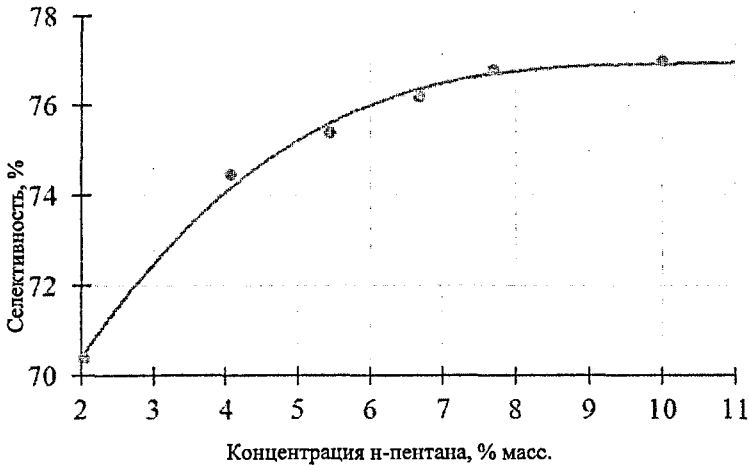
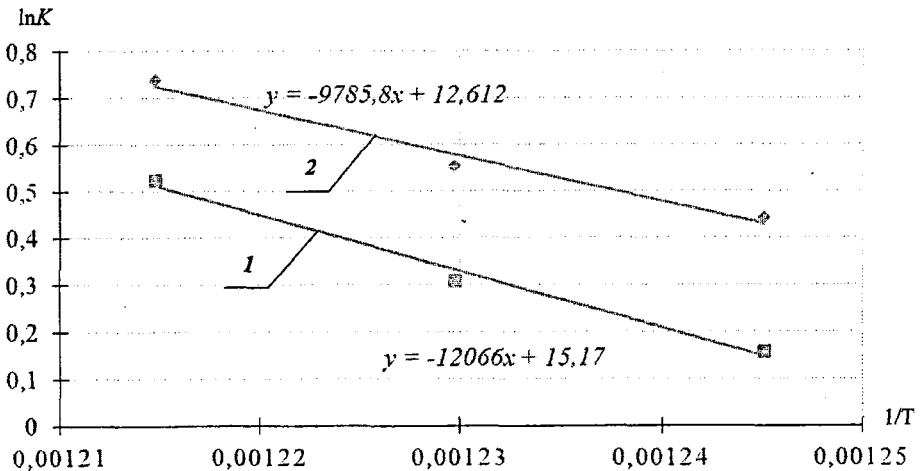


Рисунок 6 - Зависимость селективности процесса от концентрации н-пентана в сырье

реакции зависит только от термодинамических параметров (без участия катализатора).

Энергию активации реакции определим графически. Зависимость логарифмов констант скоростей реакции от обратной температуры процесса представлена на рисунке 7. Для пропитанного в СВЧ-поле катализатора энергия активации составляет 18,7 ккал/моль, для высушенного в СВЧ-поле катализатора – 23,0 ккал/моль. Таким образом, наибольшая



1 – на катализаторе, высушенном в СВЧ-поле; 2 – на катализаторе, пропитанном в СВЧ-поле

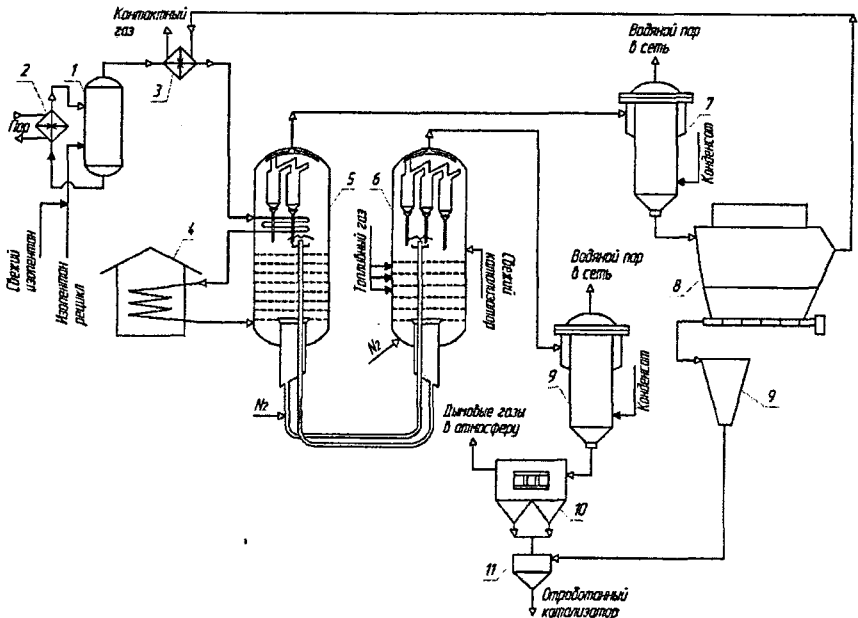
Рисунок 7 – Зависимость логарифмов констант скоростей реакции от обратной температур процесса

скорость реакции дегидрирования изопентана осуществляется на катализаторе, приготовленном пропиткой в СВЧ-поле. Сопоставляя с литературными данными, согласно которым энергия активации каталитического дегидрирования изопентана колеблется в пределах 20-21,8 до 44 ккал/моль, следует отметить, что реакция дегидрирования на полученных в СВЧ-поле катализаторов протекает с максимально возможной скоростью.

Усовершенствование промышленной схемы дегидрирования изопентана.

Разработанные с использованием электромагнитного излучения алюмохромовые катализаторы имеют ряд преимуществ в сравнении с применяемым ИМ-2201, которые позволяют усовершенствовать действующую промышленную схему дегидрирования изопентана при использовании приготовленных в СВЧ-поле катализаторов:

1) *Высокая механическая прочность.* Замена на разработанные более прочные катализаторы позволит снизить интенсивность образования мелкой фракции с 14 % от общей массы катализатора до 5 % (таблица 3) и как следствие уменьшит унос катализатора контактным газом из реактора в 2-2,5 раза. Данный факт позволяет заменить мокрую очистку запыленного углеводородного потока из реактора на сухую очистку. Таким образом, согласно усовершенствованной технологии дегидрирования (рисунок 8), отходящий поток из



1 – сепаратор; 2 – испаритель; 3 – теплообменник; 4 – печь; 5 – реактор; 6 – регенератор; 7, 9 – котлы-утилизаторы; 8 – аппарат АКУ; 9 – сборник; 10 – электрофильтр; 11 – бункер для отработанного катализатора

Рисунок 8 – Принципиальная схема усовершенствованной технологии дегидрирования изопентана

реактора охладится в котле-утилизаторе 7 до 250 °С, очистка контактного газа от катализаторной пыли осуществляется в аппарате комплексной утилизации (АКУ) 8. Далее контактный газ с температурой 230-250 °С предлагается направить в теплообменник 3 (предназначенный для перегрева сырьевого потока) взамен применяемого водяного пара. В результате предложенной оптимизации схемы произойдет замена скруббера колонного типа на АКУ, в этой связи исчезнет необходимость в насосах и теплообменниках двухэтапной циркуляции промывки и сепаратора. Также произойдет экономия водяного пара, идущего на подогрев сырья в теплообменнике 3. Сухая очистка контактного газа позволяет выделить пылевидный катализатор без отравления влагой. Данный факт дает возможность использовать отработанный мелкодисперсный катализатор в качестве вторсырья синтеза катализатора, производимого суспензионным методом.

2) *Низкая скорость коксообразования катализатора.* По результатам исследования интенсивности коксообразования на полученных катализаторах по остаточному содержанию CO_2 в газах регенерации на приборе ОРСА и расчетам массы кокса, отходящего с газами регенерации была выявлена низкая интенсивность коксообразования на катализаторах, приготовленных с использованием микроволнового поля на различных стадиях. Данный факт позволяет прогнозировать снижение объемов образования коксовых глыб в реакторе, деформирующих внутреннюю конструкцию реактора и нарушающих гидродинамический режим.

3) *Высокая термостабильность катализатора.* Высокая термостабильность приготовленных с использованием СВЧ-излучения катализаторов (на 11 % стабильнее традиционных) обуславливает его эксплуатацию с меньшей частотой подпитки свежим катализатором, что снижает коэффициент расхода катализатора на тонну продукции.

ВЫВОДЫ

1. Экспериментально рентгенофазовым и термогравиметрическим анализами показан способ проведения стабилизации фазового состава промышленных алюмооксидных носителей на основе продуктов термохимической активации тригидрата алюминия (с содержанием гиббсита более 20 % масс.) воздействием электромагнитного излучения СВЧ-диапазона.

2. Впервые разработан способ пропитки и сушки под действием электромагнитного излучения СВЧ-диапазона на стадиях приготовления пропиточного алюмохромового катализатора.

3. Выявлено модифицирующее влияние СВЧ-излучения при синтезе алюмохромового катализатора пропиточным методом, улучшающее каталитические и физико-химические

свойства:

- установлена зависимость между длительностью воздействия СВЧ-поля на стадии пропитки носителя и изомеризующими свойствами поверхности катализатора. Увеличение длительности воздействия электромагнитным полем с 5 до 22 минут способствует уменьшению образования углеводородов нормального строения, что сказывается на увеличении селективности процесса дегидрирования изопентана с 64,3 до 69,0%;

- установлена зависимость между длительностью термической активации высушенного в СВЧ-поле катализатора и каталитическими показателями. Увеличение длительности термического воздействия способствует уменьшению образования углеводородов нормального строения, что сказывается на увеличении селективности процесса дегидрирования изопентана с 67,6 до 70,4%.

- выявлено, что модифицирование СВЧ-излучением алюмохромового катализатора на стадиях его приготовления способствует повышению термической стабильности и снижению коксообразования с 1,5 до 1,0% масс.

4. Предложена усовершенствованная схема производства пропиточного алюмохромового катализатора с использованием СВЧ-излучения.

5. Предложена усовершенствованная схема технологии дегидрирования изопентана на полученных катализаторах, позволяющая предотвратить образование канцерогенной шламовой воды, снизить энергозатраты и упростить аппаратное оформление процесса.

6. Установлен температурный режим дегидрирования изопентана на приготовленных катализаторах (540 °С), который позволяет поддерживать выходы продуктов реакции дегидрирования изопентана с активностью процесса 39,0 % и одновременно значительно снизить побочные реакции до уровня селективности процесса 70,4 %.

Основные положения диссертации опубликованы в следующих работах:

1. Каримов О.Х. Подготовка модифицированных катализаторов для использования в процессах синтеза мономеров под действием СВЧ-излучения / Каримов О.Х., Даминов Р.Р., Бикбулатов И.Х., Юнусов Д.Ш. // Башкирский химический журнал. – 2009. – Т. 16, №3. – С.110-112.

2. Каримов О.Х. История применения отечественных алюмохромовых катализаторов дегидрирования низших парафинов / Каримов О.Х., Даминов Р.Р., Касьянова Л.З., Каримов Э.Х. // История науки и техники. – 2012. - № 11, спецвыпуск №3. – С. 81-85.

3. Каримов О.Х. Модифицирование алюмооксидного носителя для катализатора дегидрирования легких углеводородов под действием СВЧ-поля / Каримов О.Х., Даминов Р.Р., Касьянова Л.З., Каримов Э.Х. // Башкирский химический журнал. – 2012. – Т. 19, № 4. –

С. 7-9.

4. Каримов О.Х. Применение СВЧ-излучения при приготовлении металлоксидных катализаторов / Каримов О.Х., Даминев Р.Р., Касьянова Л.З., Каримов Э.Х. // Фундаментальные исследования. – 2013. - №14. – С. 801-805.

5. Каримов О.Х. Исследование процесса сушки алюмохромового катализатора в электромагнитном поле СВЧ диапазона / Каримов О.Х., Даминев Р.Р., Касьянова Л.З., Каримов Э.Х., Вахитова Р.Р. // Нефтегазовое дело. – 2013. - №4. – С. 291-301. http://www.ogbus.ru/authors/KarimovOKh/KarimovOKh_1.pdf

6. Karimov O.K. Power-Efficient Synthesis of Isoprene via Two-Stage Dehydrogenation of Isopentane / Karimov O.K., Karimov E.K., Daminev R.R., Kasyanova L.Z., Nasyrov R.R. // World Applied Sciences Journal. – 2013. – V. 24, No 3. – P. 320-325. [http://www.idosi.org/wasj/wasj24\(3\)13/7.pdf](http://www.idosi.org/wasj/wasj24(3)13/7.pdf)

7. Karimov O.K. Electromagnetic catalyst support treatment for dehydrogenation of paraffins / Karimov O.K., Daminev R.R., Kasyanova L.Z., Karimov E.K. // European Applied Sciences. - 2013. - January 1 (1) - P. 210-213.

8. Каримов О.Х. Электромагнитное воздействие на влагоемкость алюмооксидного носителя катализатора дегидрирования / Каримов О.Х., Даминев Р.Р., Касьянова Л.З., Каримов Э.Х. // Материалы Всероссийской научно-практической конференции «Актуальные инженерные проблемы химических и нефтехимических производств и пути их решения». - Нижнекамск, 2012. – С. 108.

9. Каримов О.Х. Исследование влияния СВЧ-поля на алюмооксидный носитель катализатора дегидрирования / Каримов О.Х., Даминев Р.Р., Касьянова Л.З., Каримов Э.Х., Вахитова Р.Р. // Материалы 63-й научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых УГНТУ. – Уфа, 2012. – С. 340.

10. Каримов О.Х. Электромагнитная обработка носителя катализатора дегидрирования парафинов / Каримов О.Х., Даминев Р.Р., Касьянова Л.З., Каримов Э.Х. // Сборник трудов II Всероссийской научной школы-конференции молодых ученых «Катализ: от науки к промышленности». – Томск, 2012. – С. 62.

11. Каримов О.Х. Модифицирование алюмооксидного носителя катализатора дегидрирования парафинов под воздействием СВЧ-поля / Каримов О.Х., Даминев Р.Р., Касьянова Л.З. // Сборник трудов V Международной научно-практической конференции молодых ученых «Актуальные проблемы науки и техники». – Уфа, 2012. – С. 195-196.

12. Каримов О.Х. Тенденции использования микроволнового излучения в приготовлении катализаторов дегидрирования / Каримов О.Х., Каримов Э.Х., Даминев Р.Р., Касьянова Л.З., Вахитова Р.Р. // XII Международной научной конференции «Современные

проблемы истории естествознания в области химии, химической технологии и нефтяного дела». – Уфа, 2012. – С. 94-95.

13. Каримов О.Х. СВЧ-сушка катализатора дегидрирования / Каримов О.Х., Даминев Р.Р., Касьянова Л.З., Каримов Э.Х., Вахитова Р.Р. // Zbiór raportów naukowych. „Postępy w nauce w ostatnich latach. Nowych rozwiązań”. Część 8 – Варшава, 2012. – С. 65-66.

Подписано в печать 23.10.2013. Бумага офсетная. Формат 60x84 $\frac{1}{16}$

Гарнитура «Таймс». Печать трафаретная. Усл. печ. л. 1

Тираж 90. Заказ 167

Типография Уфимского государственного нефтяного технического университета

Адрес типографии: 450062, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1