

СД-IV-1

Изучение дезактивации микросферических алюмохромовых катализаторов кипящего слоя в процессе FBD-4

Гизятуллин Р.Н., Ермолаев Р.В., Курбангалеева А.З., Егорова С.Р., Ламберов А.А.
Казанский (Приволжский) федеральный университет, Россия, Казань
gramil.03@mail.ru

Неокислительное дегидрирование низших парафинов в присутствии алюмохромовых катализаторов традиционно применяют для получения соответствующих олефинов, используемых в производстве синтетических каучуков, волокон, пленок, пластических масс, высокооктановых добавок к топливам. Расширение областей применения органических полимерных материалов обуславливает непрерывный рост потребления олефиновых мономеров. Процесс «FBD-4» предназначен для получения олефинов при атмосферном давлении в кипящем слое микросферического катализатора с размером гранул 20-150 мкм. В процессе эксплуатации катализатор подвергается действию чередующихся высокотемпературных окислительно-восстановительных циклов дегидрирования (550-580 °С) и регенерации (630-650 °С), при этом испытывает большие перепады температур и локальные перегревы.

В процессе длительной эксплуатации активность и селективность алюмохромовых катализаторов постепенно снижаются вследствие необратимой дезактивации, связанной с изменениями состояния активного компонента, что в последующем требует ужесточения режимов дегидрирования. Однако это не позволяет вернуться к каталитическим показателям исходного свежего алюмохромового катализатора и с определенной периодичностью требует полной замены микросферического катализатора в промышленном реакторе. Для нивелирования влияния необратимой дезактивации и минимального сокращения выработки олефинов в промышленных условиях принято систематически частично выгружать равновесный катализатор и затем дозагружать свежую порцию. В результате в реакторах циркулирует смесь свежего и равновесного алюмохромового катализатора, что не позволяет достоверно оценить причину снижения активности и селективности.

Изучена дезактивация микросферических алюмохромовых катализаторов кипящего слоя с близким содержанием хрома, полученных пропиткой синтезированных в промышленных условиях носителей со структурой $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с различными величинами удельной поверхности, в условиях длительного пребывания в лабораторном реакторе при температурах реакции, регенерации, соответствующих промышленному процессу дегидрирования изобутана в изобутилен.

Установлено стабилизирующее влияние кристаллов $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ на высокоактивные фазы аморфного Cr_2O_3 и полихроматов, а также каталитические показатели микросферических АХК в процессе дегидрирования изобутана в изобутилен в кипящем слое. Установлено, что при содержании хрома 7,1 % масс. на алюмооксидном носителе с величиной поверхности 56 м²/г в ограниченном пространстве между крупными кристаллами $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ формируются малые частицы аморфного Cr_2O_3 и полихроматов. Стабилизация осуществляется посредством

СД-IV-1

образования межфазных связей $\text{Cr}_{\text{крист}}^{3+}\text{-O- Cr}_{\text{ам}}^{3+}$ и $\text{Cr}_{\text{крист}}^{3+}\text{-O-Cr}^{6+}$ в образующихся двухфазных ($\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-ам-Cr}_2\text{O}_3$ и $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-полихромат}$) или трехфазных (полихромат- $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-ам-Cr}_2\text{O}_3$) частицах, препятствующих агрегации частиц аморфного Cr_2O_3 и полихроматов в ходе окислительно-восстановительных циклов, обеспечивая при почти неизменной селективности по изобутилену, минимальное снижение скорости его образования. В отсутствие стабилизирующего влияния $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ происходит укрупнение частиц аморфного Cr_2O_3 с миграцией части хрома в носитель и формированием хроматов с низкой степенью полимеризации, что более значительно снижает скорость образования изобутилена и селективность катализатора.