

УДК 544.478.01 + 544.478.1

ДЕЗАКТИВАЦИЯ ПРОМЫШЛЕННОГО АЛЮМОКСИДНОГО КАТАЛИЗАТОРА СКЕЛЕТНОЙ ИЗОМЕРИЗАЦИИ *n*-БУТЕНОВ

© 2014 г. **А.А. Ламберов,**
И.Н. Мухамбетов,
Р.Ф. Залялиев

Казанский (Приволжский) федеральный университет

Введение

Процесс скелетной изомеризации *n*-бутенов, реализуемый в настоящее время в ОАО «Нижекамскнефтехим», осуществляется в адиабатическом реакторе с использованием импортного алюмооксидного катализатора марки Al-3945E фирмы BASF в гидротермальных условиях при температуре 520—550 °С, мольном соотношении сырье : пар, равном 1 : (4÷8), и объемной скорости подачи сырья 200 ч⁻¹. Катализатор эксплуатируется в течение 92—96 ч, после чего подвергается окислительной регенерации при 480—560 °С. По истечении двух лет промышленной эксплуатации в процессе изомеризации катализатор выгружается в связи с необратимым снижением каталитической активности с 27 до 24 %.

Как известно [1—3], реакция скелетной изомеризации протекает по кислотно-основному механизму и катализируется льюисовскими кислотными центрами оксида алюминия, сила и концентрация которых определяется кристаллической структурой и химическим составом оксида. Ранее [1] нами было проведено комплексное исследование состава, структуры, текстуры, кислотно-основных свойств катализатора Al-3945E после выгрузки его из промышленного реактора в сравнении со свежим катализатором. В результате выявлены следующие факторы, способные влиять на кислотные, а следовательно, и на каталитические свойства оксида алюминия: частичный фазовый переход $\gamma \rightarrow \delta$, приводящий к накоплению δ -фазы в количестве 15 мас.%, и загрязнение микропримесями металлов, в основном Fe, Mg, Cr.

Целью настоящей работы является оценка вклада вышеуказанных факторов в дезактивацию алюмооксидного катализатора в процессе скелетной изомеризации *n*-бутенов, а также рассмотрение возможности восстановления его активности и способов увеличения срока его эксплуатации.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования были взяты следующие образцы.

№ 1 — катализатор до загрузки в реактор.

№ 2 — образец после двухгодичной эксплуатации, подвергнутый окислительной регенерации и отобранный между $\frac{1}{4}$ и $\frac{1}{2}$ высоты катализаторного слоя. Определенные ранее [1] характеристики образцов № 1, № 2 представлены в табл. 1.

№ 2-К — образец № 2 отмывали от микропримесей металлов выдерживанием в 1 М растворе щавелевой кислоты в течение 3 сут без перемешивания при комнатной температуре; затем промывали дистиллированной водой, сушили (120 °С) и прокаливали (500 °С).

№ 3 — получен прокаливанием псевдобемита высокой чистоты компании Sasol при 550 °С в течение 3 ч. Оксиды металлов вводились в состав образца № 3 методом пропитки по влагопоглощению водными растворами соответствующих соединений, разлагающихся до 400 °С: Fe(NO₃)₂·9H₂O, Mg(CH₃COO)₂·4H₂O, Cr(NO₃)₃·9H₂O, NaOH с последующим прокаливанием при 500 °С. Массовая доля введенных оксидов отражена в номерах образцов.

№ 4 — δ -Al₂O₃, получен прокаливанием образца № 3 при 950 °С в течение 3 ч. Образцы № 3-0,15 δ (15 мас.% δ -фазы), № 3-0,30 δ (30 мас.% δ -фазы) бы-

Ламберов А.А. — д-р техн. наук, проф. Тел.: (843) 231-53-46.

E-mail: lamberov@list.ru

Мухамбетов И.Н. — инженер. Тел. тот же. E-mail: hello_@bk.ru

Залялиев Р.Ф. — аспирант. Тел. тот же. E-mail: zalyaliev.r@gmail.com

Таблица 1
Характеристики промышленных образцов катализатора № 1 и № 2 [1]

Параметр	Образец № 1	Образец № 2
Пробег	0	2 года
$S_{удр}$, м ² /г	230	115
$V_{пор}$, см ³ /г	0,72	0,70
γ -Al ₂ O ₃ , мас. %	100	85
δ -Al ₂ O ₃ , мас. %	0	15
Конверсия, %	31	26
Селективность, %	87	92
Содержание микропримесей*, мас. %:		
Fe	0,0050	0,0710
Mg	0,0070	0,0430
Ca	0,0400	0,0400
Mn	0,0003	0,0010
Cr	0,0010	0,0150
Na	0,0070	0,0080
C	<0,1	<0,1
* Приведены концентрации оксидов.		

ли приготовлены путем введения δ -Al₂O₃ в образец № 3 на стадии формования.

Испытания каталитической активности образцов в процессе скелетной изомеризации *n*-бутиленов проводили в изотермическом лабораторном реакторе проточного типа в непрерывном режиме при 540 °С, объемной скорости подачи сырья 200 ч⁻¹, соотношении сырье : пар, равном 1 : 4 при объеме загруженного катализатора 20 см³. Анализ состава исходной реакционной смеси и продуктов реакции осуществлялся с помощью автоматизированного хроматографического комплекса «Хромос ГХ-1000» с детектором по теплопроводности и пламенно-ионизационным детектором. О выходе процесса на стационарный режим судили на основании трех повторяющихся результатов анализов контактного газа.

Фазовый состав исследуемых образцов и параметры кристаллической структуры определяли методом рентгенофазового анализа на дифрактометре ДРОН-2 на CuK_α-излучении с графитовым монохроматором на вторичном пучке. Качественный фазовый состав определялся методом сравнения с эталонными дифрактограммами индивидуальных фаз оксидов алюминия.

Пористую структуру образцов исследовали методом низкотемпературной адсорбции азота с использованием прибора Autosorb IQ фирмы Quantachrome. Получение изотерм адсорбции азота осуществляли при температуре –196 °С, дегазацию — при 250 °С до остаточного давления 10⁻⁴ мм рт. ст.

Количество и тип кислотных центров исследованных образцов определяли методом температурно-программируемой десорбции (ТПД) аммиака на приборе ChemBET Pulsar TPR/TPD фирмы Quantachrome. Дегазацию осуществляли при температуре 500 °С в токе гелия, насыщение аммиаком — при 100 °С. Избыток аммиака сдували в течение 30 мин при 100 °С, анализ проводили при скорости нагрева 10 °С/мин. Деление центров по силе осуществляли по температуре десорбции аммиака.

Элементный анализ образцов определяли эмиссионно-спектральным анализом с индуцированной плазмой на спектрометре OPTIMA 2000DV.

Модуль Тиле рассчитывали по методике, описанной в [4]:

$$\psi = L\sqrt{k/D_{эф}},$$

где $D_{эф} = D\epsilon/\xi$, $D = 97\rho\sqrt{T/M}$, при следующих значениях параметров: $T = 813$ К, $M = 56 \cdot 10^{-3}$ кг/моль, $\rho = 1 \div 1,8 \cdot 10^{-8}$ м, $\epsilon = 0,6$, $\xi = 2 \div 8$, $k = 1,5$, $L = 1,1 \cdot 10^{-3}$ м.

Обсуждение результатов

Как известно [1– 3], реакция скелетной изомеризации протекает по кислотно-основному механизму и катализируется льюисовскими кислотными центрами оксида алюминия ($Q_{CO} = 40 \div 50$ кДж/моль). Снижение активности катализатора может быть обусловлено либо изменениями его структуры и состава, либо блокировкой активных центров коксовыми отложениями. Для выявления полноты окислительной регенерации было определено остаточное содержание углерода в образце № 2. Оно составило <0,1 мас.%, что говорит об эффективности окислительного выжига в промышленном реакторе и отсутствии продуктов уплотнения.

Необходимо отметить, что наряду со снижением каталитической активности отработанного катализатора наблюдается увеличение селективности по изобутилену с 87 до 94 %. Из табл. 2 видно, что побочными продуктами процесса изомеризации являются водород и диоксид углерода, вероятно, образующиеся при газификации коксовых отложений водяным паром, а также углеводороды C₁–C₅. Из-

Таблица 2

Состав контактного газа при испытании образцов № 1, № 2 в реакции скелетной изомеризации *n*-бутенов

Наименование	Конверсия, %	Селективность, %	Компоненты контактного газа, об. %								
			H ₂	C ₁ -C ₂	CO ₂	C ₃ H ₆	Изо-C ₄ H ₁₀	<i>n</i> -C ₄ H ₁₀	<i>n</i> -C ₄ H ₈	Изо-C ₄ H ₈	C ₅ ≤
Исходная газовая смесь	–	–	–	–	–	0,3	0,8	7,6	89,9	0,8	0,6
Образец № 1	31	87	0,1	0,4	0,4	2,3	0,7	6,7	62,7	25,4	1,4
Образец № 2	26	94	0,1	0,3	0,4	1,9	0,6	6,7	66,6	22,7	0,8

Таблица 3

Влияние фракционного состава образцов на их эксплуатационные характеристики

Массовая скорость подачи сырья, ч ⁻¹ *	1		2		Модуль Тиле
	0,5–1,0	2,5	0,5–1,0	2,5	
Фракция катализатора, мм	Конверсия/селективность, %/%				
Образец № 1	31,1/87,0	31,0/87,0	23,3/92,5	23,2/91,5	0,017–0,034
Образец № 2	26,2/93,8	26,0/94,0	19,7/94,0	19,5/94,0	0,012–0,024

* Массовая скорость подачи 1 ч⁻¹ соответствует объемной скорости подачи 200 ч⁻¹.

вестно [3], что механизм образования последних на катализаторах скелетной изомеризации *n*-бутенов включает в себя димеризацию бутенов с последующим крекингом. Отметим, что соотношение легких ($\leq C_3$) и тяжелых ($C_5 \leq$) углеводородов в составе контактного газа образца № 2 несколько выше, чем для образца № 1 (2,8 и 2,0 соответственно), из чего можно сделать вывод, что крекирующая активность заметно не снижается, а значит, уменьшение количества побочных продуктов на образце № 2 обусловлено уменьшением его димеризующей способности.

В ходе двухгодичной эксплуатации катализатора в гидротермальных условиях наблюдается значительная трансформация его текстуры (см. табл. 1), которая может изменять область протекания реакции. Для определения степени использования пористой системы свежего и отработанного катализатора были проведены испытания образцов фракции 0,5–1 мм и в форме цилиндрических гранул диаметром и длиной 2,5 мм, а также сделан расчет модуля Тиле (табл. 3).

Видно, что изменение размера частиц катализатора с 2,5 до 0,5–1 мм практически не влияет на конверсию *n*-бутенов, что говорит о протекании реакции в кинетической области. Об этом также свидетельствует чувствительность реакции к колебани-

ям температуры в 2–3 градуса, известная из опыта промышленной эксплуатации. Значение модуля Тиле $\psi < 0,5$, то есть степень использования пористой системы катализатора, близка к единице (100 %).

О том, что уменьшение удельной площади поверхности не является причиной ухудшения эксплуатационных характеристик катализатора, свидетельствует тот факт, что гидротермальная обработка исходного образца в течение 200 ч (образец № 1') приводит к уменьшению удельной площади поверхности с 230 до 138 м²/г, а каталитическая активность сохраняется (табл. 4).

Таблица 4

Влияние пробега на свойства образца

Параметр	Образец № 1	Образец № 1'	Образец № 2
Пробег	0	200 ч	2 года
$S_{уд}$, м ² /г	230	138	115
$V_{пор}$, см ³ /г	0,72	0,70	0,70
γ -Al ₂ O ₃ , мас. %	100	100	85
δ -Al ₂ O ₃ , мас. %	0	0	15
Конверсия, %	31	31	26
Селективность, %	87	87	92

Таким образом, снижение активности катализатора в процессе промышленной эксплуатации обусловлено только уменьшением количества кислотных центров. Последнее определяется фазовым составом оксида алюминия и содержанием и составом примесей. Рассмотрим эти факторы подробнее.

Влияние фазового состава оксида алюминия на его активность

Свежий катализатор (№ 1), по результатам рентгенофазового анализа, представляет собой гамма-оксид алюминия (см. рисунок). На дифрактограмме отработанного образца катализатора (№ 2) отмечается появление линий при 2,726 и 2,445 Å, которые характерны для δ -оксида алюминия. Ранее его содержание (15 мас.%) было определено нами на основе сравнения дифрактограмм с эталонными для индивидуальных фаз оксидов алюминия [1].

Известно, что δ -модификация оксида алюминия характеризуется меньшим содержанием кислотных центров, чем γ - Al_2O_3 [5]. Сравнительные испытания γ - Al_2O_3 (образец № 3) и δ - Al_2O_3 (образец № 4) также показывают, что последний обладает более низкой каталитической активностью (разница в конверсии — 14 абс.%) в процессе скелетной изомеризации *n*-бутенов (табл. 5). Следовательно, именно введение

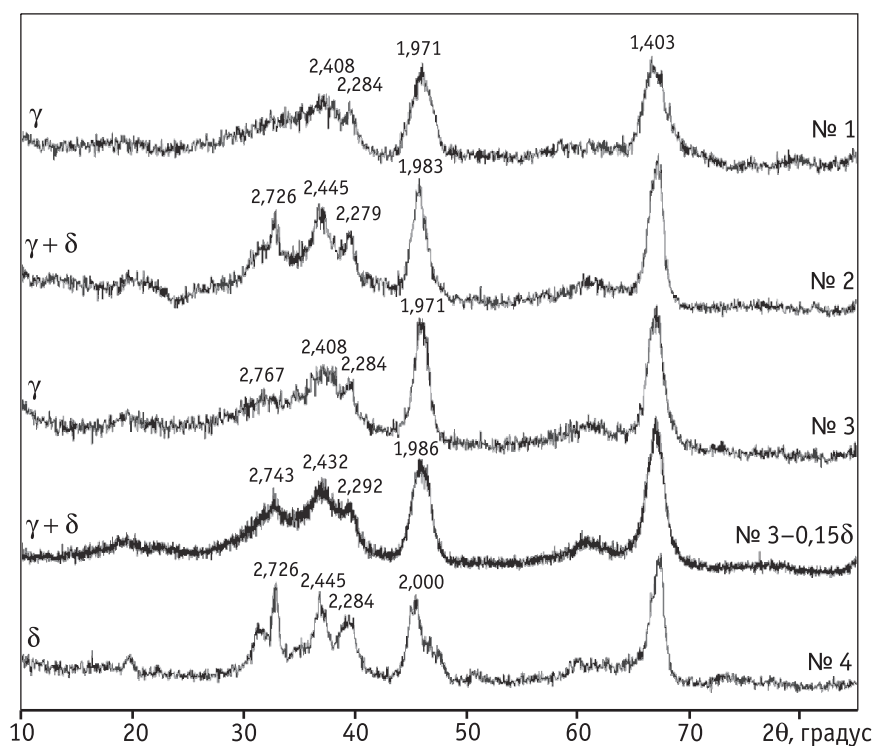
δ -фазы в гамма-оксид (образцы № 3-0,15 и № 3-0,30) приводит к уменьшению конверсии *n*-бутенов. С учетом накопления δ -фазы в отработанном катализаторе в количестве 15 % происходит снижение конверсии *n*-бутенов на 3 абс.% в результате частичного фазового перехода (см. табл. 5).

Как известно, фазовый переход γ - $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \delta$ - Al_2O_3 начинается при 600 °С, а максимальные температуры в процессе эксплуатации катализатора составляют 550–560 °С (окислительная регенерация ведется при 480–550 °С). Причинами появления δ - Al_2O_3 может быть снижение температуры фазового перехода под действием примесей металлов, так как известно [6], что примеси Mg, Fe в количестве менее 1 мас.% могут снижать температуру образования высокотемпературных модификаций оксида алюминия.

Влияние содержания примесей на активность оксида алюминия

Как следует из результатов элементного анализа, в образце № 2 по сравнению с образцом № 1 содержание примесей Fe, Cr увеличивается в 15 раз, Mg — в 6 раз. Промышленный реактор изомеризации *n*-бутенов изнутри покрыт торкретированным бетоном, что исключает непосредственный контакт катализатора с металлом. Следовательно, источником металлических примесей могут быть выполненные из нержавеющей стали трубопроводы сырья и водяного пара, а также распределительное устройство паросырьевого потока в реакторе. В процессе работы на катализаторе происходит накопление, главным образом, Fe, Cr и Mg, при этом методом РФА не фиксируется наличие отдельных фаз металлов или их оксидов. Вероятно, указанные примеси закреплены на поверхности оксида алюминия в мелкодисперсном состоянии либо в виде поверхностных оксидных соединений.

Загрязнение катализатора оксидами металлов даже в небольших количествах может оказывать заметное влияние на его кислотные свойства, а значит, и на активность. В табл. 6 показана



Дифрактограммы образцов № 1, № 2, № 3, № 3-0,15 δ и № 4

Таблица 5

Влияние фазового состава на каталитические показатели

Образец	Конверсия, %	Селективность, %	Углеводородные компоненты контактного газа, об. %								
			H ₂	C ₁ -C ₂	CO ₂	C ₃ H ₆	Изо-C ₄ H ₁₀	n-C ₄ H ₁₀	n-C ₄ H ₈	Изо-C ₄ H ₈	≥C ₅
Исходная газовая смесь	–	–	–	–	–	0,3	0,8	7,6	89,9	0,8	0,6
Образец № 3	29,4	88,0	0,1	0,4	0,4	2,2	0,7	6,7	64,3	24,2	1,2
Образец № 3-0,15δ	26,6	89,1	0,1	0,4	0,4	2,2	0,6	6,7	66,0	22,1	1,3
Образец № 3-0,30δ	23,6	89,1	0,1	0,4	0,4	2,1	0,6	6,7	68,69	19,7	1,2
Образец № 4	15,1	90,0	0,1	0,3	0,3	1,7	0,6	6,7	76,3	13,0	0,9

Таблица 6

Зависимость каталитических характеристик образцов от содержания в них микропримесей

Образец	Конверсия*, %	Селективность, %	Содержание микропримесей металлов**, мас. %			
			Fe	Cr	Mg	Na
№ 1	31,0	87,0	0,005	0,001	0,007	0,007
№ 2	26,0	94,0	0,071	0,015	0,043	0,008
№ 2-К	28,6	93,1	0,035	0,007	0,025	0,008
№ 3	29,4	88,0	0,01	–	–	0,002
№ 3-0,05Fe	28,8 (0,6)	88,0	0,06	–	–	0,002
№ 3-0,05Cr	28,8 (0,6)	87,0	0,01	0,05	–	0,002
№ 3-0,05Mg	25,2 (4,2)	88,0	0,01	–	0,05	0,002
№ 3-0,015Na	25,2 (4,2)	88,0	0,01	–	–	0,017
№ 3-0,05Na	19,6 (9,8)	87,0	0,01	–	–	0,052

* В скобках указана абсолютная разница в конверсии относительно образца № 3.

** Приведены концентрации оксидов.

на зависимость конверсии *n*-бутенов от количества введенных Fe, Cr, Mg, Na.

Видно, что оксиды железа и хрома в количестве 0,05 мас. % не оказывают значительного влияния на активность оксида алюминия в реакции скелетной изомеризации *n*-бутенов (снижение составляет 0,6 абс. %). Введение 0,05 мас. % оксида магния приводит к снижению конверсии *n*-бутенов на 4,2 абс. %. Еще более сильное уменьшение каталитической активности наблюдается при введении оксида натрия. Однако натрий в процессе эксплуатации не накапливается, и из всех примесей именно загрязнение оксидом магния (разница между образцами № 1 и № 2 — 0,036 мас. %) оказывает наибольшее влияние на активность. Обработка образца № 2 щавелевой кислотой позволила в определенной степени снизить количество микропримесей (см. табл. 6), что

привело к возрастанию конверсии *n*-бутенов на 2,6 абс. %. Из данных табл. 6 снижение конверсии, обусловленное загрязнением катализатора, оценивается в 2–3 абс. %.

Влияние кислотных свойств оксида алюминия на активность

Для выявления связи между изменениями каталитической активности оксида алюминия в скелетной изомеризации *n*-бутенов и его кислотными свойствами образцы № 1, № 2, № 2-К и № 4 были исследованы методом температурно-программируемой десорбции аммиака. Из результатов (табл. 7) следует, что конверсия *n*-бутенов в большей степени связана с количеством сильных ($t_{\text{десорбции аммиака}} > 300$ °C) центров на образцах оксида алюминия. Так, образцы № 2, № 2-К и № 4 характеризуются

Таблица 7
Кислотные свойства образцов по методу ТПД аммиака

Образец	Количество кислотных центров, мкмоль/г (мкмоль/м ²)				Конверсия, %
	слабых (< 200 °С)	средних (200–300 °С)	сильных (> 300 °С)	Общая кислотность	
№ 1	73 (0,32)	44 (0,19)	23 (0,10)	140 (0,61)	31,0
№ 2	39 (0,34)	27 (0,23)	18 (0,16)	84 (0,73)	26,0
№ 2-К	45 (0,39)	35 (0,30)	19 (0,17)	99 (0,86)	28,6
№ 4	52 (0,37)	28 (0,20)	13 (0,09)	93 (0,66)	16,0

близкими значениями общей кислотности, однако образец № 4, обладая меньшим количеством сильных центров, имеет значительно более низкую каталитическую активность.

Выводы

1. Снижение конверсии *n*-бутенов в процессе двухгодичной эксплуатации с 31 до 26 % происходит в результате снижения количества кислотных центров алюмооксидного катализатора под действием частичного фазового перехода $\gamma \rightarrow \delta$ и загрязнения катализатора оксидами металлов из трубопроводов паросырьевого потока.

2. Основными микропримесями, загрязняющими катализатор, являются оксиды железа, хрома и магния, из которых последний вызывает наибольшее (2–3 абс.%) снижение конверсии *n*-бутенов.

3. Снижение конверсии, обусловленное частичным фазовым переходом, оценивается примерно в 3 абс.%. Данный вид дезактивации катализатора является необратимым. Вероятной причиной образования δ -Al₂O₃ является снижение температу-

ры фазового перехода под действием примесей Fe и Mg.

4. Для увеличения срока эксплуатации алюмооксидного катализатора можно рекомендовать улавливание примесей металлов из паросырьевого потока путем установки перед катализатором защитного слоя, инертного к бутеновой фракции макропористого материала с достаточно развитой поверхностью.

Литература

1. Ламберов А.А., Ситникова Е.Ю., Гильмуллин Р.Р. и др. // Катализ в промышленности. 2009. № 2. С. 18.
2. Ламберов А.А., Ситникова Е.Ю., Мухамбетов И.Н. и др. // Катализ в промышленности. 2011. № 6. С. 53.
3. Donk S., Bitter J.H., Jong K.P. // Appl. Catal. A. 2001. Vol. 212. P. 97.
4. Боресков Г.К. Гетерогенный катализ. М.: Наука, 1986. 304 с.
5. Lunina E.V., Zacharova M.N., Markaryan G.L., Fionov A.V. // Colloids and Surfaces A. 1996. Vol. 115. P. 195.
6. Верещагин В.И., Зелинский В.Ю., Хабас Т.А., Колова Н.Н. // ЖПХ. 1982. Т. 55. № 9. С. 1946.