

УСЛОВИЯ ФОРМОВАНИЯ ЖЕЛЕЗООКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЕГИДРИРОВАНИЯ

© 2011 г. **А.А. Ламберов**¹,
Е.В. Дементьева¹, **Д.И. Вавилов**¹,
Х.Х. Гильманов², **Р.Р. Гильмуллин**²,
Е.А. Павлова²

¹ Казанский федеральный университет, Казань

² ОАО «Нижнекамскнефтехим», Нижнекамск

Введение

Дегидрирование олефиновых и алкилароматических углеводородов проводят в присутствии железооксидных катализаторов [1–4], активные компоненты которых — ферриты щелочных металлов [5, 6]. Дегидрируют метилбутены в стационарном слое цилиндрических гранул катализатора длиной 3–8 мм, диаметром 3–5 мм диффузионной области при 570–630 °С и мольном разбавлении сырья водяным паром 1 к 20. Все блоки дегидрирования метилбутенов в России переведены на оксидные железокалиевые саморегенерирующиеся катализаторы. Железооксидные катализаторы, используемые на предприятиях России, производят ОАО «Каучук», «НИИЯрсинтез», «Нижнекамскнефтехим» (Россия), фирмы «BASF» (Германия), «Shell-Chemicals CRL Catalyst» (США). Осуществление процесса в диффузионной области способствует побочным реакциям олигомеризации, образованию диенов, отложению кокса на поверхности катализатора, что ускоряет

дезактивацию катализатора. Постепенная дезактивация катализатора при длительной (в несколько тысяч часов) эксплуатации требует повышения температуры процесса от 590 до 630 °С и сопровождается значительным снижением селективности от 85 до 74 мас. %.

Гранулы промышленных катализаторов в зависимости от используемой фильеры могут быть звездчатыми, трехлепестковыми, однако чаще всего цилиндрическими ($l = 3+8$ мм, $d = 3+5$ мм) при экструзии влажной катализаторной пасты; высокие давления формования — свыше 250 МПа могут привести к созданию тонкопористой структуры [8], обуславливающей пространственные затруднения для подвода реагентов к активным центрам (ферритам и полиферритам калия) и отвода продуктов реакции от катализатора, а также к замедлению диффузионных процессов, способствуя побочным реакциям на поверхности катализатора и, как следствие, его дезактивации.

Процесс дегидрирования зависит от пористой структуры железооксидных катализаторов, для которых характерны низкие порометрические объемы (0,1–0,5 см³/г). Показано [7, 8], что реакция дегидрирования на промышленном железооксидном катализаторе (3–8-мм гранулы диаметром 3–5 мм, структура пористая, преобладающий радиус пор < 0,2 мкм) лимитируется диффузией реагентов в поры катализатора.

Пористая структура и поверхность формируются на ранних этапах приготовления катализатора, на начальной стадии формирования текстурных характеристик она зависит от дисперсного состава оксидов железа, а затем регулируется подбором

Ламберов А.А. – докт. техн. наук, профессор КФУ (420008, Казань, ул. Лобачевского, 2). Тел.: (843) 233-73-46.
E-mail: Alexander.Lambergov@ksu.ru, lambergov@list.ru.

Дементьева Е.В. – канд. техн. наук. Телефон тот же.
E-mail: DEVDSA@rambler.ru.

Вавилов Д.И. – К(П)ФУ вед. инженер СУНЛ сорбционных и каталитических процессов отдела физической химии Химического института им. А.М. Бутлерова КГУ. E-mail: vavilovdi@yandex.ru.

Гильманов Х.Х. – канд. техн. наук, 1-й зам. ген. директора ОАО «Нижнекамскнефтехим», гл. инженер (423574, Нижнекамск, ОАО «Нижнекамскнефтехим»). Тел.: (855) 537-58-77.

Гильмуллин Р.Р. – канд. техн. наук, начальник лаборатории ЛДУ НТЦ ОАО «Нижнекамскнефтехим». Тел.: (855) 537-51-76.
E-mail: rgilmullin@mail.ru.

Павлова Е.А. – инженер-технолог той же лаборатории.
Тел.: (855) 537-51-76.

влажности катализаторной пасты, формовочного оборудования, давления.

На стадии формования катализаторных паст, изменяя давление формования, можно изменять пористую структуру без воздействия на фазовый состав катализатора [10].

На этом этапе, наряду с текстурными характеристиками, закладывается формирование физико-механических свойств готового катализатора. Механическая прочность является одной из необходимых характеристик: железооксидные катализаторы в промышленных условиях эксплуатируют в реакторах большой единичной мощности с объемом загрузки более 60 т. Окончательное формирование текстуры завершается при термической обработке катализатора в результате разложения исходных солей, кристаллизации и рекристаллизации оксидов, образования ферритов калия, спекания частиц оксида железа.

Информация о влиянии условий формования на эксплуатационные свойства железооксидных катализаторов недостаточна [9, 10].

Целью настоящей работы были изучение влияния условий формования на формирование текстуры катализатора, а также выбор: критерия, позволяющего оценить давление формования катализаторной пасты в условиях промышленного экструдирования, давления формования, при котором формируется структура, обеспечивающая прохождение реакции в кинетической области.

Экспериментальная часть

Образцы катализаторов синтезировали в лаборатории (по аналогии с промышленным производством) «мокрым» [1] смешением исходных компонентов, содержащих оксид железа, соединения К, Mg, Са и других металлов; полученные суспензии сушили при 150–200 °С, после чего порошок увлажняли и формовали на гидравлическом прессе «Maekawa Testing Machine MFG» при 50, 100, 150, 200, 275, 300 МПа или на экструдерах. Сформованные образцы представляли таблетки ($h = 4$ мм, $D = 22$ мм) или гранулы ($h = 8$ мм, $D = 4$ мм), прокаленные на воздухе в идентичных условиях. Определяли механическую прочность полученных образцов катализаторов, их текстурные характеристики, каталитическую активность, селективность в реакции дегидрирования изоамиленов.

Для определения механической прочности на

раскалывание применяли полуавтоматический прибор «ППК-1» с ножом, ширина лезвия которого 0,1 мм¹. В качестве показателя механической прочности был принят коэффициент K_G , позволяющий сравнивать таблетки с гранулами. Коэффициент прочности на раскалывание K_G , Н/мм, в серии из 40 параллельных измерений рассчитывали из отношения соответствующей разрушающей нагрузки к высоте таблетки (или к диаметру гранул, который варьируется от 3–5 мм) катализатора [11].

$$K_G = G/h, \quad (1)$$

где G — нагрузка, Н/экструдат (или Н/таблетка); h — средний диаметр экструдатов (высота таблетки), мм. Перед испытанием среднюю пробу катализатора сушили 2 ч при 200–250 °С.

Текстурные характеристики катализаторов (общий объем пор ΣV , см³/г, удельную поверхность, распределение пор по радиусам) определяли методом ртутной порометрии (РПП) на приборе «Auto-Pore 9200 Micromeritics», USA.

Пористость катализаторов — произведение [11] плотности (отношения массы к объему) таблеток (ρ_k), и общего объема пор ($v_{п}$):

$$\varepsilon = \rho_k v_{п}, \quad (2)$$

необходимая для вычисления модуля Тиле [12]:

$$\Psi = L \left[\frac{3(1-\varepsilon)}{\varepsilon D_p R} \frac{W}{C} \right]^{0.5}. \quad (3)$$

Испытания катализаторов в реакции дегидрирования метилбуленов в изопрен проводили в лабораторном реакторе проточного типа в диапазоне температур реакции от 600 до 615 °С, при объемной скорости подачи метилбуленов 1 ч⁻¹, атмосферном давлении, разбавлении сырья паром, мольном отношении $C_5H_{10} : H_2O = 1 : 20$, объеме загрузки катализатора 40 см³ с гранулами (2×3) мм. Состав контактного газа (к.г.) и изоамиленовой фракции определяли хроматографическим методом.

Активность катализатора — выход изопрена на пропущенные изоамилены, %, рассчитывали по формуле:

$$A_{C_5H_8} = 100 C_{к.г. C_5H_8} / (C_{исх. C_5H_{10}} + C_{исх. C_5H_8}). \quad (4)$$

Селективность по изопрену — выход изопрена на

¹ ОСТ 3801130-95. Катализаторы гидроочистки: методы испытания

Таблица 1

Физико-механические и текстурные характеристики образцов катализаторов, сформованных разными способами

Образец	Формующее устройство	p , МПа	$S_{\text{РПР}}$, м ² /г	$\Sigma V_{\text{РПР}}$, см ³ /г	ϵ	n	ρ , г/см ³	K_G^* , Н/мм
№ 1	Гидравлический пресс	50	7,4	0,43	0,93	2	2,03	20,0
№ 2		100	–	–	–	–	2,26	21,8
№ 3		150	8,0	0,36	0,84	3	2,34	30,5
№ 4		200	–	–	–	–	2,49	33,1
№ 5		275	13,0	0,16	0,40	6	2,53	34,5
№ 6		300	–	–	–	–	2,54	37,4
№ 7	Экструдер «ВЕРХ GCS 200/80»	4,3	0,18	0,45	0,45	7	2,48	20,5
№ 8	Экструдер «ГФС-150»	9,6	0,13	0,36	0,36	8	2,76	29,1

* K_G для образцов № 1–6 равна G/h , где h – высота таблетки; для образцов № 7, № 8 равна G/d , где d – диаметр гранул.

разложенные изоамилены, %, вычисляли по формуле¹:

$$S_{C_5H_8} = 100/C_{\text{к.г.}C_5H_8} / (C_{\text{исх.}C_5H_{10}} + C_{\text{исх.}C_5H_8} - C_{\text{к.г.}C_5H_8}). \quad (5)$$

Результаты и обсуждение

С увеличением давления прессования от 50 до 300 МПа коэффициент прочности K_G таблеток возрастает от 20,0 до 37,3 Н/мм в результате роста плотности таблеток катализатора (рис. 1). Данные по изменению плотности (ρ), пористости (ϵ) полученных таблеток и числу контактов (n) между частицами, определенные из графической зависимости пористости от числа контактов частицы [12] в зависимости от давления прессования и типа используемого формующего устройства представлены в табл. 1. Поскольку зависимость $K_G = f(\rho)$ носит линейный характер, то в качестве критерия влияния давления формования на прочность нами была принята плотность таблеток.

При формировании таблеток важны выбор давления прессования, а также продолжительность (τ) его воздействия на прессуемый материал. Зависимость плотности таблеток от давления формования при разных τ представлена на рис. 2. Видно, что с увеличением времени воздействия с 3 до 30 с. при давлениях прессования < 150 МПа катализаторная

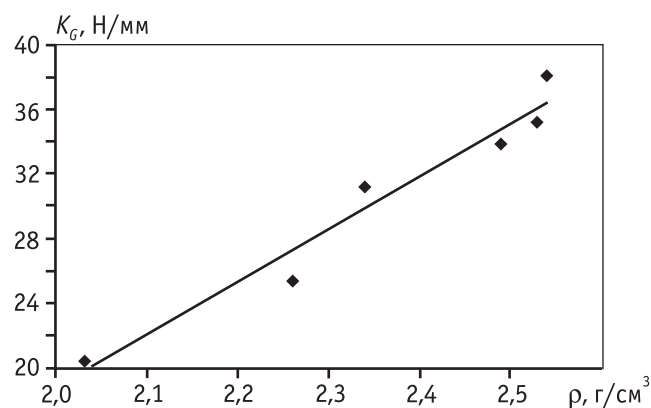


Рис. 1. Зависимость коэффициента прочности от плотности таблетированных образцов

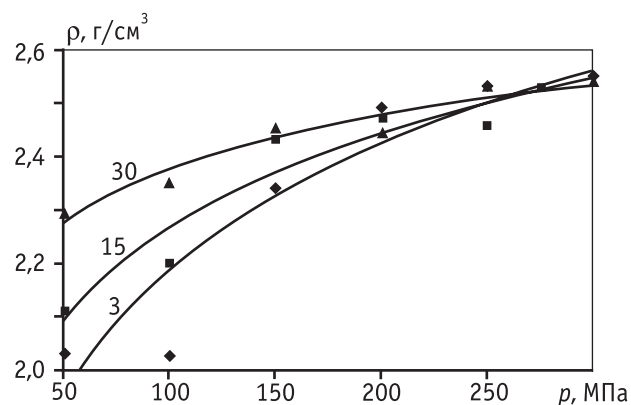


Рис. 2. Влияние длительности (у кривых, с) прессования на плотность таблетированных образцов

² ТУ2173-134-05766801 т 2005. Катализатор дегидрирования КДО.

паста значительно уплотняется, соответственно плотность готового катализатора увеличивается в

~ 1,2 раза. Следовательно, при $p < 150$ МПа продолжительность воздействия приложенной на катализаторную пасту нагрузки влияет на пористость, общий порометрический объем, удельную поверхность готового катализатора. При более высоких давлениях (> 150 МПа) влияние длительности прессования на плотность образцов практически не проявляется. Уплотнение пасты под действием давления включает несколько стадий образования связей между частицами [13]. На первой стадии ($p < 30$ МПа) в основном идут структурные деформации, связанные с ликвидацией пустот и переходом частиц в плотную упаковку. С ростом нагрузки ($p = 30\div 100$ МПа) доля структурных деформаций уменьшается, начинают преобладать сдвиговые деформации, сопровождающиеся изменением формы частиц и их разрушением. При дальнейшем повышении давления до $p \approx 150$ МПа происходит упруго-пластическое сжатие пористого агломерата. Контактные поверхности сближаются до расстояния, не превышающего радиус действия межмолекулярных сил, в результате чего образуются отдельные мостики диффузионного типа. На третьей стадии ($p > 150$ МПа) в результате фиксирования контактов интенсивно развиваются мостики спайки между частицами и увеличивается поверхность образовавшихся контактов при незначительном увеличении плотности пористого тела ($2,49\div 2,53$ г/см³ при давлении $200\div 275$ МПа, табл. 1, образцы № 4 и № 5).

На рис. 3 зависимости плотности таблеток от давления можно выделить два участка: $p = 50\div 200$ МПа, где плотность таблеток изменяется пропорционально приложенному давлению, и $p = 200\div 300$ МПа, где эти изменения незначительны вследствие фиксирования контактов и развития мостиков спайки между частицами. Полученные данные указывают на разный характер изменений пористой структуры в

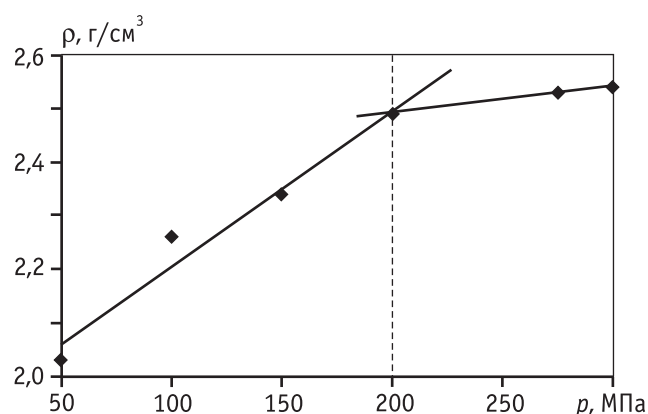


Рис. 3. Влияние давления прессования на плотность таблетированных образцов

зависимости от давления прессования. Нами были проанализированы текстурные характеристики образцов, полученных при $p < 200$ МПа (табл. 1, образец № 1 и № 3) и $p > 200$ МПа (табл. 1, образец № 5) методом РПР.

Железооксидные катализаторы в целом макропористы, включая три области пор с разными радиусами пор (табл. 2): тонкопористую ($R < 0,2$ мкм), средне- ($R = 0,2\div 3,5$ мкм) и крупнопористую ($R > 3,5$ мкм) (рис. 4). Давление прессования изменяет вид порограмм.

Исходный образец № 1 при 50 МПа характеризуется полимодальной пористой структурой с максимумами при радиусах ~ 228, 13,18, 0,41, 0,11 и 0,05 мкм (см. рис. 4). Значение V_p в большей степени определяется порами с $R > 3,5$ мкм ($0,22$ см³/г), а $S_{уд}$ — порами с радиусами менее 0,2 мкм ($6,71$ м²/г).

В случае формования при давлении 150 МПа (образец № 2) на кривых РПР исчезает максимум при радиусе 22,8 мкм и, одновременно, максимум с $R = 13,18$ мкм смещается в область меньших радиусов до 6,32 мкм, увеличивая интенсивность на 38 %. Исчез-

Таблица 2

Параметры пористой структуры и удельная поверхность образцов катализаторов дегидрирования метилбутенов, определенные методом РПР

Образец	$S_{уд}$, м ² /г	$R_{ср}$, мкм	R_{max} , мкм	V_p , см ³ /г	V_p , см ³ /г (%), с радиусами, мкм					$S_{уд}$, м ² /г (%), при размере пор, мкм		
					< 0,2	0,2–3,5	> 3,5	< 0,2	0,2–3,5	> 3,5		
№ 1	7,4	7,77	13,18	0,43	0,08 (18,6)	0,14 (29,6)	0,22 (47,6)	6,71 (90,7)	0,66 (8,9)	0,02 (0,2)		
№ 3	8,0	5,44	6,32	0,36	0,07 (20,3)	0,10 (28,6)	0,18 (50,3)	7,25 (90,5)	0,68 (8,6)	0,07 (0,8)		
№ 5	13,0	0,24	0,41	0,16	0,09 (53,7)	0,06 (37,5)	0,02 (11,3)	12,59 (96,8)	0,36 (2,8)	0,00 (0,0)		
№ 7	4,3	220	290	0,18	0,09 (50,0)	0,09 (47,2)	0,01 (5,0)	3,91 (90,9)	0,40 (9,3)	0,00 (0,0)		
№ 8	9,6	130	180	0,13	0,13 (94,6)	0,00 (0,8)	0,00 (0,8)	9,60 (100)	0,01 (0,00)	0,00 (0,0)		

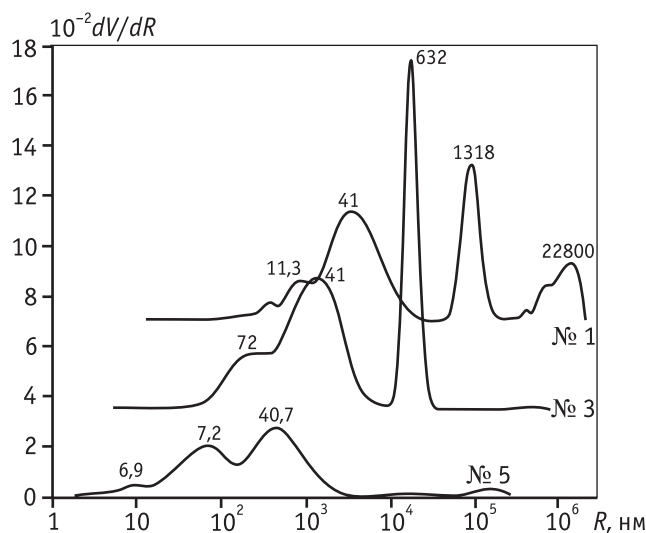


Рис. 4. Кривые распределения объема пор по радиусам, нм, (у кривых) образцов катализаторов, полученных на гидравлическом прессе при давлении прессования, МПа: 50 (№ 1), 150 (№ 3), 275 (№ 5)

новение крупных и появление дополнительных пор меньшего радиуса обуславливают снижение порометрического объема в крупнопористой области на 17 %, незначительно изменяя удельную поверхность. Уменьшение интенсивности максимума в среднепористой области при $R = 0,41$ мкм приводит к значительному (на 24 %) снижению величины порометрического объема в диапазоне радиусов 0,2—3,5 мкм. В области тонких пор происходит смещение максимума при $R = 0,11$ мкм в область меньших значений ($R = 0,07$ мкм), что обуславливает рост удельной поверхности с 6,7 до 7,2 м²/г при $R < 0,2$ мкм.

Пористая структура образца, сформованного при $p = 200$ МПа (образец № 5), становится бимодальной. На кривых РПР отсутствуют максимумы в области более 3,5 мкм ($\lg R \approx 4,5$). Увеличение давления формования приводит к уменьшению интенсивности максимума 0,06 см³/г (37,5 % от V_n в среднепо-

ристой области при $R = 0,41$ мкм и росту $S_{уд}$ с 7,2 до 12,6 м²/г (на 43 %) в области $R < 0,2$ мкм.

Достижение плотности таблеток свыше 2,49 г/см³ (см. рис. 3, $p \geq 200$ МПа), обусловлено исчезновением крупнопористой составляющей ($R > 3,5$ мкм) в образцах, полученных при давлениях формования более 200 МПа. Поэтому для получения таблеток катализаторов с высокими физико-механическими показателями ($K_G = 33,4\text{--}37,3$ Н/мм), согласно вышеприведенным исследованиям, при формовании необходимо использовать $p \geq 200$ МПа.

Но при увеличении давления формования в образце появляется значительное число пор с $R < 0,2$ мкм, что может повлиять на характер лимитирующей стадии, связанной с переходом реакции дегидрирования во внутридиффузионную область.

Для определения области прохождения реакции и кинетических параметров процесса были рассчитаны: эффективная константа скорости k , температурный коэффициент скорости процесса β (отношение констант скоростей реакции при 615 и 600 °С), эффективная энергия активации (E_a) и модуль Тиле (Ψ) [12]. Эффективную константу скорости вычисляли, исходя из степени превращения метилбутиенов в изопрен ($K_{C_5H_{10}}$) при 600, 610 и 615 °С [12], после чего графическим методом определяли эффективную энергию активации [14]. Результаты расчетов кинетических параметров представлены в табл. 3.

Для вычисления модуля Тиле [12], из величины которого определяли область реакции, использовались интегральные характеристики пористой структуры катализатора, полученные методом РПР: удельная поверхность ($S_{уд}$), порометрический объем (V_n), средний радиус пор (R_{cp}), были рассчитаны коэффициент диффузии (D) и скорость реакции дегидрирования метилбутиенов ($W_{C_5H_{10}}$) при 600 и 615 °С.

Из табл. 4 видно, что реакция дегидрирования метилбутиенов с применением образцов, сформованных при давлениях 50 и 150 МПа, идет в кинетической области.

Таблица 3

Экспериментальные и расчетные значения кинетических параметров

Образец	p , МПа	$K_{C_5H_{10}}$ об.%, при t , °С			k , ч ⁻¹			E_a , кДж/моль	β
		600	610	615	600	610	615		
№ 1	50	70,9	77,6	80,9	1,24	1,50	1,66	124,7	1,34
№ 3	150	71,4	77,9	81,1	1,25	1,51	1,67	123,0	1,33
№ 5	275	74,3	77,3	78,8	1,36	1,48	1,55	54,9	1,14
Примечание. Порядок целевой реакции дегидрирования метилбутиенов равен 1.									

Таблица 4

Экспериментальные и расчетные величины для определения модуля Тиле [12]

Образец	p , МПа	$S_{уд}$, м ² /г	$V_{пр}$, см ³ /г	ε	$R_{ср}$, мкм	D , м ² /ч, при t , °C		$W_{C_5H_{10}}$, ммоль/(м ² ·ч), при t , °C		Ψ , при t , °C	
						600	615	600	615	600	615
№ 1	50	7,4	0,43	0,93	7,77	9,584	9,666	1,07	1,22	0,149	0,158
№ 3	150	8,0	0,36	0,84	5,44	6,713	6,770	1,07	1,22	0,271	0,287
№ 5	275	13,0	0,16	0,40	0,24	0,301	0,303	1,12	1,19	2,782	2,853

D – коэффициент диффузии; $W_{C_5H_{10}}$ – скорость реакции дегидрирования метилбутенов.

Таблица 5

Распределение удельной поверхности в области радиусов пор образцов, полученных при разных давлениях формования

Образец	p , МПа	$S_{уд}$, м ² /г	Удельная поверхность, м ² /г (%), в области радиусов пор, нм											
			2÷3		3÷5		5÷15		15÷50		50÷100		100÷3000	
№ 1	50	7,4	4,13	(55,8)	0,71	(9,6)	0,43	(5,8)	0,43	(5,8)	0,69	(9,32)	0,98	(13,2)
№ 3	150	8,0	4,17	(52,1)	1,11	(13,9)	0,63	(7,9)	0,32	(4,0)	0,72	(9,0)	0,97	(12,1)
№ 5	275	13,0	4,85	(37,3)	3,46	(26,6)	2,72	(20,9)	0,67	(5,2)	0,73	(5,6)	0,52	(4,0)

тической области ($\Psi < 0,5$), степень использования поверхности близка к единице [12], т.е. практически вся поверхность катализатора принимает участие в реакции дегидрирования метилбутенов. При более высоких давлениях формования (275 МПа), процесс смещается в область внутренней диффузии ($\Psi > 2,5$), где степень использования поверхности значительно ниже — около 0,5—0,6 [12], и, согласно зависимости, установленной Зельдовичем [15], эффективная энергия активации процесса соответствует половине энергии активации в кинетической области (см. табл. 3). Именно поэтому, в отличие от образцов № 1 и № 3, при использовании образца № 5 увеличение температуры реакции на 15 °C приводит к меньшему росту конверсии метилбутенов. Ниже приведены каталитические показатели этих образцов катализатора [12]:

p , МПа	50		150		275	
t , °C.....	600	615	600	615	600	615
$K_{C_5H_{10}}$, об.% ...	51,24	61,70	50,44	60,30	53,54	60,40
$A_{C_5H_8}$, мас.% ...	45,30	54,70	46,00	53,20	49,10	54,53
$S_{C_5H_8}$, мас.% ...	86,80	87,40	89,30	87,10	89,70	89,00

Сравнение интегральных характеристик текстуры образцов (см. табл. 2) с их каталитической активностью позволяет предположить, что более высокая конверсия метилбутенов (при 600 °C) для

образца, сформованного при 275 МПа, обусловлена значительно большей удельной поверхностью. Для процесса в кинетической области должна существовать область с размерами пор, не вызывающих стерических затруднений для прохождения основной реакции. При этом скорость процесса пропорциональна $S_{уд}$.

Нами подробно рассмотрена область с радиусом пор в диапазоне от 2 до 3000 нм. Полученные данные представлены в табл. 5, из которой видно, что увеличение удельной поверхности с ростом давления формования обусловлено образованием дополнительного числа пор в области до 50 нм.

По данным из табл. 5 был определен «рабочий» диапазон пор, величина удельной поверхности которого пропорциональна конверсии метилбутенов. $K_{C_5H_{10}}$ коррелирует с $S_{уд}$ для области с радиусом пор 15—50 нм. Удельная поверхность в области меньших радиусов (5—15 нм) имеет дифференцированные значения, а в области больших радиусов (50—100 нм) она практически не меняется.

Можно предположить, что в области пор с размером 5—15 нм меньшим, чем «рабочий», стерические затруднения усиливаются, и процесс переходит в диффузионную область. Поры с радиусом < 5 и > 50 нм не влияют существенно на реакцию.

Из изложенного следует, что оптимальный диапазон давления формования катализаторной пасты

на гидравлическом прессе 200—250 МПа, что соответствует плотности таблеток около 2,49—2,51 г/см³ и прохождению реакции в кинетической области.

В промышленности железоксидные катализаторы обычно формуруют экструдерами шнекового типа, а для формования трудноформуемых и непластичных масс используют шестеренчатые грануляторы. Для выбора формующего оборудования нами были сформованы гранулы на двух экструдерах: «ВЕРЕХ GCS 200/80» шестеренчатого типа и «ГФШ-150» шнекового типа. Плотности полученных образцов, г/см³: 2,48 и 2,76 (см. табл. 1, образцы № 7 и № 8), соответствуют давлениям формования свыше 200 МПа. Более низкие коэффициенты прочности (20,5 и 29,1 Н/мм) экструдированных образцов по сравнению с таблетированными могут быть обусловлены разными способами формования катализаторной пасты. Кривые распределения пор по радиусам экструдированных образцов и таблетированного катализатора (образец № 5) сходны. Для более подробного исследования пористой структуры были выбраны образцы № 7 и № 8.

Кривые распределения пор по радиусам гранул представлены на рис. 5. Экструдированные образцы характеризуются мономодальным распределением пор по размерам с максимумами при $R = 0,29$ и $0,18$ мкм. Как и предполагалось, в образцах практически отсутствуют поры радиусами более 3,5 мкм, что обуславливает высокую плотность образцов катализатора.

Кинетические параметры, каталитические и текстурные показатели катализаторов образцов № 7 и № 8, полученных на экструдерах «ВЕРЕХ GCS 200/80» и «ГФШ-150» соответственно:

Образец	№ 7	№ 8
AC_5H_8 , мас.%	42,3	38,9
SC_5H_8 , мас.%	87,9	85,6
Ψ	1,61	3,26
E_a , кДж/моль	64,6	49,4
$S_{уд}$, м ² /г, в области радиусов пор:		
5—15 нм	0,52	0,66
15—50 нм	0,22	0,21

Образец № 7, сформованный на экструдере «ВЕРЕХ GCS 200/80», имеет общий объем пор $0,18$ см³/г и удельную поверхность $4,3$ м²/г. Примерно равный вклад в порометрический объем составляют поры с $R < 0,2$ мкм и $R = 0,2\div 3,5$ мкм. В «рабочем» диапазоне (5—15 нм) пор $S_{уд} = 0,22$ м²/г, тогда как в области меньших (5—15 нм) радиусов $S_{уд} = 0,52$ м²/г.

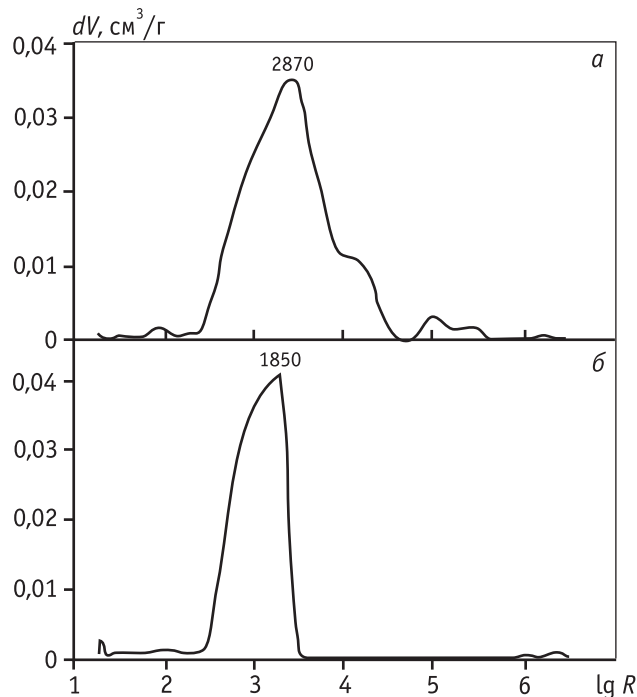


Рис. 5. Кривые распределения объема пор по радиусам, нм, образцов катализаторов № 7 (а) и № 8 (б), полученных на экструдерах

Образец № 8, сформованный на экструдере «ГФШ-150», имеет порометрический объем $0,13$ см³/г и удельную поверхность $9,6$ м²/г. Наибольшая часть (94,6 %) порометрического объема определяется порами с $R < 0,2$ мкм. $S_{уд} = 0,21$ м²/г при $R = 15\div 50$ нм, а при $R = 5\div 15$ нм величина $S_{уд} = 0,66$ м²/г, что позволяет предположить возникновение пространственных затруднений и ход процесса в диффузионной области. Область реакции дегидрирования метилбутенов при испытаниях каталитической активности для образцов с разной пористой структурой (см. табл. 1, 2) характеризовали по модулю Тиле.

Расчеты модуля Тиле по формуле (3) показали, что реакция дегидрирования на образце № 7 идет в переходной области ($\Psi = 0,5\div 2,5$), а на № 8 — в области внутренней диффузии ($\Psi > 2,5$), что согласуется с приведенным выше анализом пористой структуры, подтверждая высказанное предположение.

Более высокая каталитическая активность (42,3 %) образца № 7 может быть обусловлена дополнительным числом пор с $R = 0,2\div 3,5$ мкм, о чем свидетельствует величина $S_{уд}$.

Снижение активности катализатора в процессе эксплуатации вследствие отложений на нем побочных продуктов олигомеризации компенсируется подъемом температуры реакции на 2—3 °С каждые

20—100 ч. Так как каталитический процесс в кинетической области более чувствителен к подъему температуры, формовать катализаторную пасту предпочтительно на экструдере «ВЕРЕХ GCS 200/80» с формированием экструдатов плотностью 2,40—2,46 г/см³.

Выводы

1. Для оценки механической прочности железистых катализаторов, приготовленных в промышленных условиях экструдированием, и области прохождения реакции дегидрирования принят критерий — плотность экструдатов. Показано, что с увеличением давления формования прочность и плотность образцов линейно возрастают. Определена оптимальная плотность экструдатов 2,40—2,46 г/см³, обеспечивающая высокие прочностные свойства ($K_G \approx 29,1$ Н/мм) катализаторов и прохождения реакции в кинетической области. Использование показателя плотности катализатора в качестве критерия, позволяющего косвенно характеризовать прочностные и каталитические свойства, способствует быстрому и правильному подбору условий экструдирования в промышленных условиях.

2. Показано, что экструдирование железистых систем в промышленных условиях предпочтительно на шестеренчатом экструдере «ВЕРЕХ GCS 200/80» позволяет получить гранулы плотностью 2,40—2,46 г/см³, имеющие по данным физико-механических исследований коэффициент прочности $K_G \approx 29 \div 32$ Н/мм в результате исчезновения пор в области более 3,5 мкм, а реакция дегидрирования, согласно модулю Тиле, идет в кинетической области.

Работа выполнена при поддержке Министерства Российской Федерации (Минобрнауки).

Литература

1. Пат. 2186619 (РФ). Катализатор для дегидрирования

изоамиленов в изопрен / А.Н. Абдуллин, Б.А. Исков, П.И. Кутузов и др. 2002.

2. Пат. 2127633 (РФ). Катализатор для дегидрирования изоамиленов в изопрен / Е.М. Давыдов, Р.З. Киямова, Р.В. Сидорова и др. 1999.

3. Pat. 6184174 (USA). Catalysts for dehydrogenating ethylbenzene to styrene / C. Rulini, L. Cavalli, E. Conca et al. 2001.

4. Пат. 999237 (РФ). Катализатор для дегидрирования олефиновых и алкилароматических углеводородов / Г.Р. Котельников, Л.В. Струнникова, Р.А. Буянов и др. 1996.

5. Meima G.R., Menon P.G. // Applied Catalysis. 2001. Vol. 212. P. 239.

6. Котельников Г.Р., Буянов Р.А., Струнникова Л.В. и др. // Тез. докл. V Всесоюз. Конф. «Термодинамика и технология ферритов» (Ивано-Франковск, сентябрь 1981). С. 135.

7. Крылов О.В. Гетерогенный катализ. М.: ИКЦ «Академкнига», 2004. С. 679.

8. Дадаян К.А., Заграфская Р.В., Карнаухов А.П. и др. // Кинетика и катализ. 1977. Т. 18. Вып. 6. С. 1517.

9. Фурен Э.Л., Гернет Д.В., Горошко О.Н. и др. // Кинетика и катализ. 1971. Т. 12. Вып. 2. С. 452.

10. Дзисько В.А., Карнаухов А.П., Тарасова Д.В. Физико-химические основы синтеза оксидных катализаторов. Н.: Наука, 1978.

11. Дияров И.Н., Мальковский П.А., Дияров И.И. Методы исследования гетерогенных катализаторов: Учебное пособие. Казань: КГТУ, 2005.

12. Мухленов И.П., Добкина Е.И., Дерюжкина В.И. и др. Технология катализаторов. Л.: Химия, 1979.

13. Генералов М.Б. Механика твердых дисперсных сред в процессах химической технологии: Учебное пособие. Калуга: Издательство Н. Бочкаревой, 2002.

14. Самуилов Я.Д., Черезова Е.Н. Реакционная способность органических соединений: Учебное пособие. Казань: КГТУ, 2003.

15. Боресков Г.К. Гетерогенный катализ. М.: Наука, 1986.