
КАТАЛИЗАТОР ДЕГИДРИРОВАНИЯ НИЗШИХ C₃-C₄ ПАРАФИНОВ В СТАЦИОНАРНОМ СЛОЕ НА НОВОМ АЛЮМООКСИДНОМ КЕРАМОМЕТАЛЛИЧЕСКОМ НОСИТЕЛЕ

*Н.А. Пахомов, С.Ф. Тихов, Ю.Н. Беспалко, В.С. Бабенко, А.И. Титков, А.Н. Саланов,
В.А. Садыков, Р.А.Буянов*

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

Изучено влияние соотношения порошкообразного металлического алюминия и продукта термохимической активации гиббсита в исходной шихте на текстурные и прочностные свойства получаемых керамометаллических Al₂O₃-Al носителей. Определен оптимальный состав исходной шихты, обеспечивающий получение носителя с наилучшими текстурно-механическими характеристиками. Показано, что хромоксидный катализатор, нанесенный на новый керамометаллический носитель – кермет, по каталитической активности и селективности в реакциях дегидрирования низших C₃-C₄ парафинов находится на уровне лучших мировых аналогов.

Ключевые слова: керамометаллические Al₂O₃-Al носители, приготовление керметов, Cr₂O₃/Al₂O₃-Al катализаторы дегидрирования низших парафинов.

The effect of a ratio of powder metallic aluminum and the product of thermochemical activation gibbsite in the initial charge on the textural and strength properties of the ceramic-metal Al₂O₃-Al catalysts has been studied. The optimal composition of the initial charge, providing preparation of a support with the best texture-mechanical properties, was determined. The chromium oxide catalyst supported on a new ceramic-metal support cermet exhibits in the reaction of lower C₃-C₄ paraffin dehydrogenation the activity and selectivity which comply with the best world analogs.

Keywords: ceramic-metal Al₂O₃-Al supports, preparation of cermets, Cr₂O₃/Al₂O₃-Al catalysts of lower paraffin dehydrogenation.

Введение

В настоящее время одним из распространенных промышленных способов дегидрирования пропана и изобутана до соответствующих олефинов (процесс Катофин), а также н-бутана до дивинила (процесс Катадиен), является вакуумное дегидрирование в стационарном слое алюмохромового катализатора [1]. Несмотря на кажущийся простой химический состав (катализатор на 18-20 мас.% состоит из Cr₂O₃, а остальное γ-Al₂O₃), в нашей стране данный катализатор не производится, а полностью закупается по

импорту у фирмы Süd Chemie Inc. (Houdry Group). Эксплуатация катализатора осуществляется в жестких реакционных условиях при повышенных температурах, с быстрым чередованием циклов дегидрирование – регенерация. Это предъявляет высокие требования к его характеристикам. Катализатор должен обладать высокой активностью и селективностью, хорошей регенерируемостью, достаточно длительным сроком службы, выдерживать значительные перегревы во время окислительной регенерации от углеродистых отложений, хорошо аккумулировать образующееся при этом тепло,

которое необходимо для осуществления эндотермической реакции. Кроме того, катализатор должен иметь повышенную механическую прочность на раздавливание и при этом содержать значительную долю широких транспортных пор, обеспечивающих снижение внутридиффузионного торможения. В значительной степени все перечисленные выше свойства катализатора определяются алюмооксидным носителем, входящим в его состав. Однако фирма Гудри, разработчик данного катализатора, никогда не публиковала данные о способах приготовления и характеристиках используемого носителя.

В рамках исследований, направленных на создание отечественного катализатора для процессов дегидрирования низших C_3 - C_4 парафинов в стационарном слое, в Институте катализа СО РАН разработан высокоактивный и селективный катализатор на принципиально новом Al_2O_3/Al керамометаллическом носителе – кермете. Керметы являются композитными материалами, содержащими один или несколько металлов в комбинации с одной или несколькими керамическими фазами [2]. Метод синтеза пористых керметов Al_2O_3/Al основан на гидротермальной обработке порошкообразной алюминиевой шихты, помещенной в ячейку специального формовочного устройства. В процессе обработки происходит химическое взаимодействие металлического алюминия с парами воды с образованием гидроксидной алюминиевой фазы и увеличение объема шихты в замкнутом пространстве, что приводит к возникновению эффекта самозапрессовки. В результате получаемый кермет приобретает форму ячейки формовочного устройства и обладает высокой механической прочностью [3,4].

В данной разработке с целью существенного снижения стоимости и изменения текстурных характеристик носителя на основе кермета в исходную шихту, помимо металлического алюминия, добавляется продукт термохимической активации (ТХА) гиббсита, который в условиях синтеза легко регидратируется в гидроксидную фазу [5].

Экспериментальная часть

Синтез керметов проводили по методике, описанной в работах [3,6]. Шихту, состоящую

из смеси алюминиевого порошка ПА-4 (средний размер частиц 20-22 мкм) и продукта ТХА (размер частиц 9 мкм), засыпали в специальную разборную пресс-форму из нержавеющей стали, обеспечивающей доступ паров воды к шихте. Пресс-форму помещали в автоклав и проводили гидротермальную обработку при 200°C 2 ч. В качестве продукта ТХА использовали флэш-продукт Ачинского глиноземного комбината. Содержание ТХА в шихте изменяли от 0 до 100 мас.%.

После гидротермальной обработки полученные цилиндры диаметром 10 и высотой 80 мм вынимали из пресс-формы, сушили при 120°C в течение нескольких часов и прокаливали при 700°C 2 ч. Прокаленные цилиндры разрезали на диски толщиной 3 мм, а диски, в свою очередь, дробили на фракцию 2-3 x 3 мм. На полученные гранулы наносили 18 мас.% оксида хрома методом пропитки по влагоемкости из водного раствора хромовой кислоты. Образцы катализатора сушили и прокаливали при 700°C 4 ч.

Общий объем пор образцов носителей определяли из данных по истинной и кажущейся плотности гранул, а объем мезопор и удельную поверхность – из изотерм адсорбции азота (ASAP-2400, Micromeritics). Качественно текстуру исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе марки JSM-6460 LV (Jeol), механические свойства дисков оценивали по прочности на раздавливание по образующей. Каталитическую активность измеряли в проточной установке в реакциях дегидрирования пропана, изобутана и н-бутана на одинаковой навеске катализатора 5 г. Эксперименты проводили как при атмосферном давлении исходного углеводорода, так и при пониженном парциальном давлении за счет разбавления сырья гелием.

Результаты и обсуждение

Как видно из рис. 1, зависимости текстурно-механических характеристик керметов, за исключением объема мезопор (рис. 1-а, кривая 2), от содержания продукта ТХА в исходной шихте имеют экстремальный характер. Причем, для общего объема пор (рис. 1-а, кривая 1), объема макропор (рис. 1-а, кривая 3), насыпного веса гранул (рис. 1-б) и механической прочности

(рис. 1-с) экстремальная точка находится примерно в одной области составов шихты: 20 – 40 мас.% ТХА. Это свидетельствует об их взаимосвязи. Можно полагать, что особое влияние на формирование механической прочности оказывают макропоры, доля которых минимальна именно в области наиболее прочных композиций (рис. 1-а, кривая 3). Экстремальная зависимость насыпного веса и объема макропор может быть обусловлена немонотонной зависимостью плотности засыпки (пористости) бидисперсной шихты от доли грубодисперсной фракции в ней. Согласно литературным данным [7], эта зависимость имеет минимум при содержании грубой фракции около 70 мас.%. В этом случае частицы мелкой фракции максимально плотно распределены между грубодисперсными частицами, что обеспечивает максимально большое число контактов между частицами и, как следствие, более высокую прочность. В нашем случае грубодисперсной фракцией является порошок металлического алюминия, средний размер частиц которого примерно в 2,5 раза больше размера частиц продукта ТХА. Полученные нами данные по минимальному объему макропор, максимальной величине насыпного веса и максимальной прочности образцов керметов от содержания ТХА в области от 20 до 40 мас.% хорошо согласуются с этими представлениями.

Прочность полученного из продукта ТХА оксида алюминия ниже, чем прочность кермета, получаемого из чистого металлического алюминия. Это можно понять, если за основу упрочнения кермета взять предложенную в работах [3,4] модель самозапрессовки. Действительно, продукт ТХА при гидротермальной обработке претерпевает существенно меньшие изменения объема по сравнению с металлическим алюминием [4], поскольку некоторое «набухание» при гидратации компенсируется уменьшением объема при старении и прокаливании по схеме



Как видно из данных СЭМ (рис. 2), форма частиц композита, полученного из чистого алюминия и ТХА, существенно отличается. Морфология композитов промежуточного состава имеет сложный характер, однако для всех образцов характерно наличие макропор размером до 10 мкм.

Зависимость величины удельной поверхности от содержания продукта ТХА в шихте (рис. 1-d) тоже экстремальная, однако положение максимума сдвинуто в сторону большего (≈ 80 мас.%) содержания ТХА. Таким образом, немонотонное изменение свойств носителей обусловлено взаимным влиянием компонентов и на засыпку порошкообразной шихты, и на состав керметов (соотношение оксид/алюминий), что открывает широкие возможности для варьирования их свойств.

Симбатно с изменением величины удельной поверхности меняется и каталитическая активность. Так, из рис. 3 видно, что степень превращения изобутана максимальна при 80 мас.% ТХА в шихте. Однако данный образец обладает наименьшей селективностью по маршруту дегидрирования изобутана в изобутилен. В целом, оптимальными свойствами с точки зрения как текстурно-механических характеристик, так и высокого насыпного веса, а также селективности и активности катализатора обладают керметы при содержании ТХА 40 - 60 мас.%. Результаты лабораторных испытаний показали, что катализатор на новом керамометаллическом носителе [8] по каталитической активности и селективности в реакциях дегидрирования низших парафинов находится на уровне или даже несколько превосходит лучшие мировые аналоги. Так, например, на катализаторе $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}$ при степенях превращения изобутана 60-65% селективность составляет 94-96 мол.%, что на 2-3 мол.% выше, чем для катализатора типа Гудри, испытанного в аналогичных условиях. Из данных, приведенных в таблице, видно, что при осуществлении процесса дегидрирования пропана при пониженном парциальном давлении удается достигнуть выходов пропилена на уровне 48 – 50 мол.% при очень высокой селективности, 93 – 95 мол.%. Высокие показатели активности и особенно селективности обусловлены особыми текстурными характеристиками керамометаллического носителя. Мезопористая структура и высокая удельная поверхность способствуют получению высокой дисперсности активного компонента. В то же время наличие ультрамакропор (поры размером более 1 мкм) в катализаторе обеспечивает устранение внутридиффузионных торможений в процессе дегидрирования. По механической прочности полу-

чаемый носитель и катализатор находится на уровне лучших мировых стандартов.

Приготовление керамометаллического носителя и катализатора отработано на лабораторном уровне. Для дальнейшего продвижения разработки требуется провести мероприятия, связанные с конструированием и разработкой формовочных устройств для приготовления укрупненных партий носителя; отработкой технологии приготовления опытной партии носителя и катализатора на опытном производстве ИК СО РАН и проведения пилотных испытаний.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 02-03-32277 и Минпромнауки НШ-2120.2003.3 (Ведущие научные школы России).

Литература

1. Буянов Р.А., Пахомов Н.А. // Кинетика и катализ. 2001. Т.42. №1. С.72.
2. В.А.Андреева "Основы физико-химии и технологии композитов", М.: ИРЖР, 2001.1192 с.
3. Тихов С.Ф., Фенелонов В.Б., Садыков В.А. и др. //Кинетика и катализ. 2000. Т. 41. № 6. С. 907.
4. Тихов С.Ф., Романенко В.Е., Садыков В.А., Пармон В.Н., Ратько А.И. Пористые композиты на основе оксид-алюминиевых керметов (синтез и свойства). Новосибирск: Издательство СО РАН. 2004. 205 с.
5. Золотовский Б.П., Буянов Р.А., Балашов В.А., Криворучко О.П. и др. // Научные основы приготовления катализаторов. Сборник научных трудов. Новосибирск: Ин-т катализа СО РАН. 1990. С. 108.
6. Тихов С.Ф., Пахомов Н.А., Садыков В.А., Дятлова Ю.Н. // Патент РФ №2257261, 2005, приоритет от 17.05.2004.
7. Фенелонов В.Б. Физико-химические основы формирования текстуры высокодисперсных катализаторов и носителей: Автореф. Дис. ...д-ра хим. наук / Ин-т катализа СО РАН СССР. Новосибирск, 1987, 40 с.
8. Пахомов Н.А., Тихов С.Ф., Буянов Р.А., Бабенко В.С., Садыков В.А., Дятлова Ю.Н. // Патент РФ №2256499, 2005, приоритет от 17.05.2004.