

ПОИСК АЛЬТЕРНАТИВНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ КАО «АЗОТ»

Сивачев Е.Л., аспирант гр.ХХаз-151, 1 курс
Научный руководитель: Черкасова Т.Г., д.х.н., профессор
Кузбасский государственный технический университет имени
Т.Ф. Горбачева, г.Кемерово

ВВЕДЕНИЕ

Выбор катализатора для того или иного процесса определяется в основном технологическими и экономическими соображениями. Для оценки эффективности катализатора необходимо руководствоваться следующими показателями:

1. Каталитическая активность, определяемая количеством вещества, реагирующим в единице объема катализатора в единицу времени в заданных условиях.
2. Селективность, характеризуемая отношением скорости образования требуемого продукта к общей скорости превращения исходного вещества при определенном составе реакционной смеси и температуре.
3. Механическая прочность.
4. Гидродинамические характеристики, определяемые размером, формой и плотностью зерен катализатора.

На сегодняшний день в аппаратах нашего предприятия применяется более 50 наименований различных катализаторов.

Процесс гидрирования нефтяного бензола в цехе Гидрирования -3 производства Капролактама осуществляется на алюмоплатиновом катализаторе при температуре $(250-390)^{\circ}\text{C}$ и давлении 30 кгс/см^2 .

Алюмоплатиновый катализатор представляет собой гранулы цилиндрической формы желтого цвета с массовой долей платины $(0,30-0,34)\%$.

С момента ввода цеха в эксплуатацию в реакторах гидрирования использовался импортный алюмоплатиновый катализатор, произведенный фирмой «Континенталь инженеринг», Голландия. По мере снижения его активности часть катализатора выгружалась с дозагрузкой катализатором марки НП-1 производства Северодонецкого производственного объединения «Азот».

В России производство алюмоплатинового катализатора не налажено.

В 2012 году ЗАО «Редкинский катализаторный завод» (ЗАО «РКЗ») приступил к разработке катализатора для гидрирования бензола. ЗАО «РКЗ» это старейшее в России предприятие по производству катализаторов на основе драгоценных металлов присутствует на рынке катализаторов около 50 лет. Наше предприятие сотрудничает с ЗАО «РКЗ» около 10 лет. На стадии каталитической очистки отходящих газов в цехе №15

применяется палладиевый катализатор марки РК-220. В период разработки ЗАО «РКЗ» предоставил КАО «Азот» 2 лабораторных образца алюмоплатинового катализатора для испытаний.

Испытания показали, что лабораторные образцы катализатора по активности и селективности не уступали катализаторам, применяемым ранее на КАО «Азот», а по активности даже превосходили катализатор производства Северодонецка. Катализатор был рекомендован для использования в реакторах гидрирования цеха Гидрирования-3.

Сотрудничество с ЗАО «РКЗ» было продолжено в декабре 2014 года после остановки технологического потока «В» цеха Гидрирования-3 в связи с потерей активности алюмоплатинового катализатора.

Цели работы:

1. Определение возможности использования алюмоплатинового катализатора марки РК-401, произведенного ЗАО «РКЗ», в реакторах гидрирования бензола цеха Гидрирования -3.
2. Разработка графика восстановления алюмоплатинового катализатора при низкой температуре

ОПИСАНИЕ ПРОВЕДЕННОЙ РАБОТЫ

1. Определение возможности использования алюмоплатинового катализатора марки РК-401, произведенного ЗАО «РКЗ», в реакторах гидрирования цеха Гидрирования -3.

В декабре 2014 года ЗАО «РКЗ» предоставил для испытаний опытно-промышленные образцы катализатора РК-401.

Результаты испытаний представлены в таблице ниже:

| № п/п | Наименование показателя | Данные поставщика | Анализ опытно-промышленных образцов (средние значения) |
|-------|--|-------------------------------|--|
| 1. | Внешний вид | Гранулы желтого цвета | Гранулы светло-желтого цвета |
| 2 | Размер гранул, мм - диаметр - длина | 2,6 ÷ 3,0 3,0 ÷ 4,0 | 2,9-3,0 2,8-3,4 |
| 3 | Химический состав (на сухое вещество), массовая доля, %: - платины - оксида натрия - железа | 0,30-0,34 0,28-0,32 0,1 | 0,25 0,35 0,05 |
| 4 | Массовая доля потерь при прокаливании при температуре 800 ⁰ С, % | не более 5 | 2,1 |
| 5 | Массовая доля воды, % | не более 3 | 1,0 |

| | | | |
|----|--|----------------|-------------------------|
| 6 | Насыпная плотность, г/дм ³ | не более 850 | 730 |
| 7 | Прочность гранул при истирании, % | не менее 90 | 98,4 |
| 8 | Механическая прочность при раздавливании по образующей, МПа | не нормируется | 8,2 |
| 9 | Удельная поверхность, м ² /г | не менее 150 | 191 |
| 10 | Массовая доля пыли и осколков размером менее 2 мм, % | не более 2 | 0,4 |
| 11 | Глубина проникновения платины в экструдат, мм | 0,1-0,33 | 0,2 |
| 12 | Каталитические характеристики: - активность %, не менее при T= 200 °С при T= 250 °С - селективность при T= 200 °С, % не менее | | 99,96 81,75 100,0 |

Представленные образцы показали высокую активность, селективность и стабильность в процессе гидрирования нефтяного бензола на каталитической установке КАО «Азот».

На основании заключения, Редкинский катализаторный завод подготовил три промышленных партии катализатора РК-401.

В период с апреля по май 2015 года был проведен входной контроль трех промышленных партий катализатора РК-401 на соответствие показателям качества технических условий. Результаты испытаний представлены в таблице ниже:

| № п/п | Наименование показателя | Норма по ТУ 2172-046-14648393-2014 | Партия №1 | Партия №2 | Партия №3 |
|-------|--|------------------------------------|------------------------------|----------------------|----------------------|
| 2. | Внешний вид | Гранулы желтого цвета | Гранулы светло-желтого цвета | | |
| 2 | Размер гранул, мм - диаметр - длина | 2,6 ÷ 3,0 3,0 ÷ 4,0 | 2,5 3,6 | 2,6 3,5 | 2,7 3,4 |
| 3 | Химический состав (на сухое вещество), массовая доля, %: - платины - оксида натрия - железа | 0,30-0,34 0,28-0,32 0,1 | 0,25 0,76 0,09 | 0,27 0,68 0,09 | 0,27 0,65 0,09 |
| 4 | Массовая доля потерь при прокаливании при | не более 5 | 8 | 6,7 | 6,6 |

| | | | | | |
|----|---|-----------------------|---------------|---------------------|---------------------|
| | температуре 800 ⁰ С, % | | | | |
| 5 | Массовая доля воды, % | не более 3 | отс. | 1,9 | 0,7 |
| 6 | Насыпная плотность, г/дм ³ | не более 850 | 790 | 810 | 780 |
| 7 | Прочность гранул при истирании, % | не менее 90 | 98,3 | 98,8 | 96,1 |
| 8 | Механическая прочность при раздавливании по образующей, МПа | не нормируется | 13,6 | 10,8 | 11,3 |
| 9 | Удельная поверхность, м ² /г | не менее 150 | 171,6 | 184,8 | - |
| 10 | Массовая доля пыли и осколков размером менее 2 мм, % | не более 2 | 0,5 | 0,9 | 0,4 |
| 11 | Глубина проникновения платины в экструдат, мм | 0,1-0,33 | 0,2 | 0,15 | 0,15 |
| 12 | Каталитические характеристики: - активность (степень конверсии бензола) %, не менее при T= 200 °С при T= 250 °С - селективность при T= 200 °С, % не менее | 99,8 68,0 99,99 | не определяли | 99,8 85,7 100 | 99,9 89,5 100 |

По результатам входного контроля катализатор был рекомендован для загрузки в реактора гидрирования нефтяного бензола цеха Гидрирования-3.

2. Разработка графика восстановления алюмоплатинового катализатора при низкой температуре.

Алюмоплатиновый катализатор поставляется на КАО «Азот» в не восстановленном виде. В соответствии с постоянным технологическим регламентом цеха Гидрирование-3 производства Капролактама активация катализатора должна осуществляться циркуляцией водорода в системе гидрирования при температуре (180-240)⁰С и рабочем давлении в течение 4 часов. Обогрев реактора гидрирования в период восстановления катализатора осуществляется маслом «Шелл» в межтрубном пространстве реактора. Разогрев масла в период пуска стадии гидрирования осуществляли дымовыми газами при сжигании попутного газа в печи X501, которая была демонтирована в 1994 году. Полной перегрузки реакторов гидрирования с

этого времени не производилось. Восстановление частично догруженного в верхнюю зону трубок реактора свежего катализатора происходило за счет высокой температуры в нижней зоне трубок реактора вследствие экзотермического процесса реакции гидрирования на рабочем катализаторе. В настоящее время предусмотрен подогрев циркуляционного масла в парогенераторе водяным паром $6,0 \text{ кгс/см}^2$, обеспечивающим температуру не более 170°C .

Поэтому в марте 2015 года были проведены испытания по восстановлению алюмоплатинового катализатора при низких температурах ($150\text{--}170^\circ\text{C}$):

| Температура восстановления катализатора, $^\circ\text{C}$ | Максимально достигнутая степень конверсии бензола, % |
|---|--|
| 150 | 79,0 |
| 160 | 96,2 |
| 170 | 100 |

На основании полученных результатов разработан график восстановления катализатора марки РК-401 при температуре 170°C и времени активации 12 часов, вместо 4-х часов по технологическому регламенту.

После загрузки реакторов R-501B и R-502B, восстановления катализатора и выхода нитки «В» на нормальный технологический режим качество получаемого циклогексана соответствовало требуемым нормам.

ВЫВОДЫ

1. Проведены испытания лабораторных, опытно-промышленных и промышленных образцов катализатора РК-401 производства ЗАО Редкинского катализаторного завода.
2. Разработан график восстановления катализатора при низкой температуре.
3. Курирование работы цеха Гидрирования- 3, проведенное, после перегрузки реактора и выхода на нормальный технологический режим, показало высокую активность катализатора РК-401 в процессе гидрирования бензола в промышленных условиях.

Список литературы:

- А.Покуца, Ж.Ле Брас, Ж.Мюзарт. Кинетика и катализ, т.48, №1, 32-37 (2007) [1];
P.Leconte, S.Veracini, P.Morel. US 2008/0064902 A1 (2008) [2];
D.P.Landray, L.R.Fodor, B.E.Murphree, J.M.Rung. US 2005/0096486 A1 (2005) [3];