Совершенствование железооксидного катализатора дегидрирования за счёт стабилизации ферритных фаз

Докладчик:

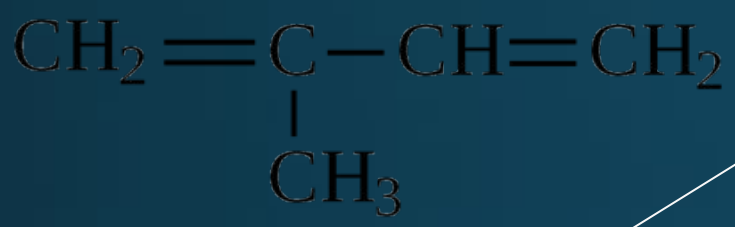
магистрант гр. МТС-18-31 **Сафуанов Д.Р.**

Руководитель:

доцент, канд. техн. наук **Каримов Э.Х.**

Актуальность работы

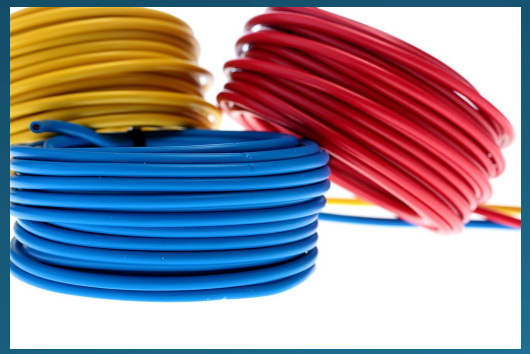
Изопрен



Применение

Изопреновые каучуки (более 95% изопрена)

Транс-полиизопрен



Душистые вещества и лекарственные средства

Изопрен-стирольные термоэластопласты

Химизм процесса дегидрирования метилбутенов

Основная реакция

$CH_3 - CH_2 - C(CH_3) = CH_2$

$CH_3 - CH = C(CH_3) - CH_3$

$CH_2 = CH - CH(CH_3) - CH_3$

$\xrightleftharpoons[-H_2]{t,\ кат.}$ $CH_2 = CH - C(CH_3) = CH_2$ изопрен

Побочные реакции

1) изомеризация изоамиленов

$iC_5H_{10} \rightleftharpoons nC_5H_{10}$

2) изомеризация с перемещением двойной связи изоамиленов

2-метилбутен-1 <=> 3-метилбутен-1 <=> 2-метилбутен-2

3) изомеризация с перемещением двойной связи нормальных амиленов

$CH_3 – CH_2 – CH_2 – CH = CH_2 \Leftrightarrow CH(CH_3 - CH_2) = CH(CH_3) \Leftrightarrow CH(CH_2 - CH_3) = CH – CH_3$

4) дегидрирование н-амиленов

$nC_5H_{10} \Leftrightarrow CH_2 = CH - CH_2 - CH = CH_2 + H_2$

5) димеризация изопрена

$2iC_5H_8 \Leftrightarrow C_{10}H_{16}$

6) циклизация пиперилена

$nC_5H_8 \Leftrightarrow HC - CH + H_2$

$HC = CH$

CH_2

7) крекинг изоамиленов

$iC_5H_{10} \rightarrow CH_4 + C_4H_6$

$iC_5H_{10} \rightarrow C_2H_4 + C_3H_6$

$iC_5H_{10} \rightarrow C_2H_2 + C_3H_6 + H_2$

Реакции, протекающие при прокаливании гранул железооксидного катализатора при 600-650 °С

$$Fe_2O_3 + K_2CO_3 \xrightarrow{500-650\ C^0} K_2Fe_2O_4 + CO_2$$

$$11Fe_2O_3 + K_2CO_3 \xrightarrow{500-650\ C^0} K_2Fe_{22}O_{34} + CO_2$$

$$\begin{array}{ccccccc}
2KFeO_2 & + & CO_2 & = & K_2CO_3 & + & Fe_2O_3 \\
+ & & & & + & & + \\
H_2O & & & & H_2O & & \frac{1}{3}H_2 \\
\uparrow\downarrow & & & & \uparrow\downarrow & & \uparrow\downarrow \\
2KOH + Fe_2O_3 & & & & 2KOH + CO_2 & & \frac{2}{3}Fe_3O_4 + \frac{1}{3}H_2O
\end{array}$$

Активным центром катализатора является совокупность трёх фаз – моноферрит калия ($KFeO_2$ или $K_2Fe_2O_4$) + полиферрит калия ($K_2Fe_{22}O_{34}$) + магнетит (Fe_3O_4)

Научная новизна

Впервые проведена поэтапная пропитка калием структуры гематита и ферритов калия с периодическим прокаливанием при 680 °C

Методика получения стандартного образца катализатора

Стадия I – Дозировка сухих компонентов и их перемешивание

↓

Стадия II – Пропитывание компонентов раствором карбоната калия на 100%

↓

Стадия III – Перемешивание компонентов до пасты, экструдирование в гранулы, сушка при 120 °C

↓

Стадия IV – Прокаливание образца в муфельной печи при 680 °C

Методика получения опытных образцов №1/№2 катализатора

Стадия I – Дозировка сухих компонентов и их перемешивание

↓

Стадия II – Пропитывание компонентов раствором карбоната калия на 50/30%

↓

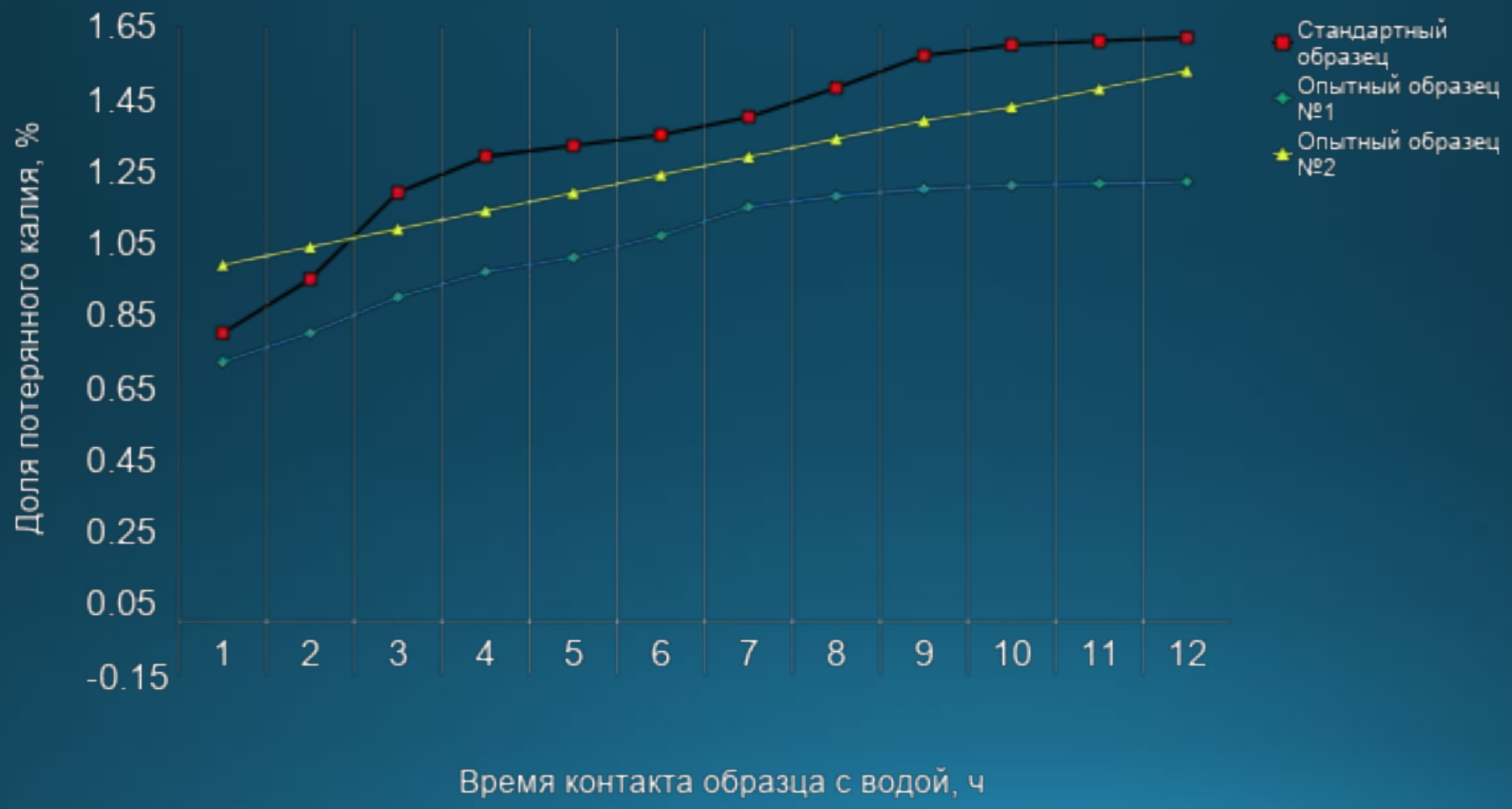
Стадия III – Перемешивание компонентов до пасты, экструдирование в гранулы, сушка при 120 °C

↓

Стадия IV – Прокаливание образца в муфельной печи при 680 °C

1 раз / 2 раза

Потеря катализатором калиевого промотора при продолжительном контакте с водой



Кинетика процесса дегидрирования метилбутенов в изопрен

$$\text{изо-}C_5H_{12} \rightleftarrows \text{изо-}C_5H_{10} + H_2 \qquad W_1 = \frac{k_1C_1 - k_{-1}C_2C_4}{(1 + b_{11}C_1 + b_{12}C_2 + b_{13}C_3)^2}\varphi$$

$$\text{изо-}C_5H_{10} \rightleftarrows \text{изо-}C_5H_8 + H_2 \qquad W_2 = \frac{k_2C_2 - k_{-2}C_3C_4}{(1 + b_{21}C_1 + b_{22}C_2 + b_{23}C_3)^2}\varphi$$

$$\text{изо-}C_5H_8 \rightarrow \nu_1\,\{\text{кокс}\} + \nu_2\,H_2 + \nu_3\,\text{ПК} \qquad W_3 = \frac{k_3C_3}{1 + b_3C_4}\varphi$$

$$\frac{1}{2}\,C_{\{\text{кокс}\}} + H_2O \rightarrow \frac{1}{2}\,CO_2 + H_2 \qquad W_4 = \frac{k_4}{1 + b_4C_4}\varphi$$

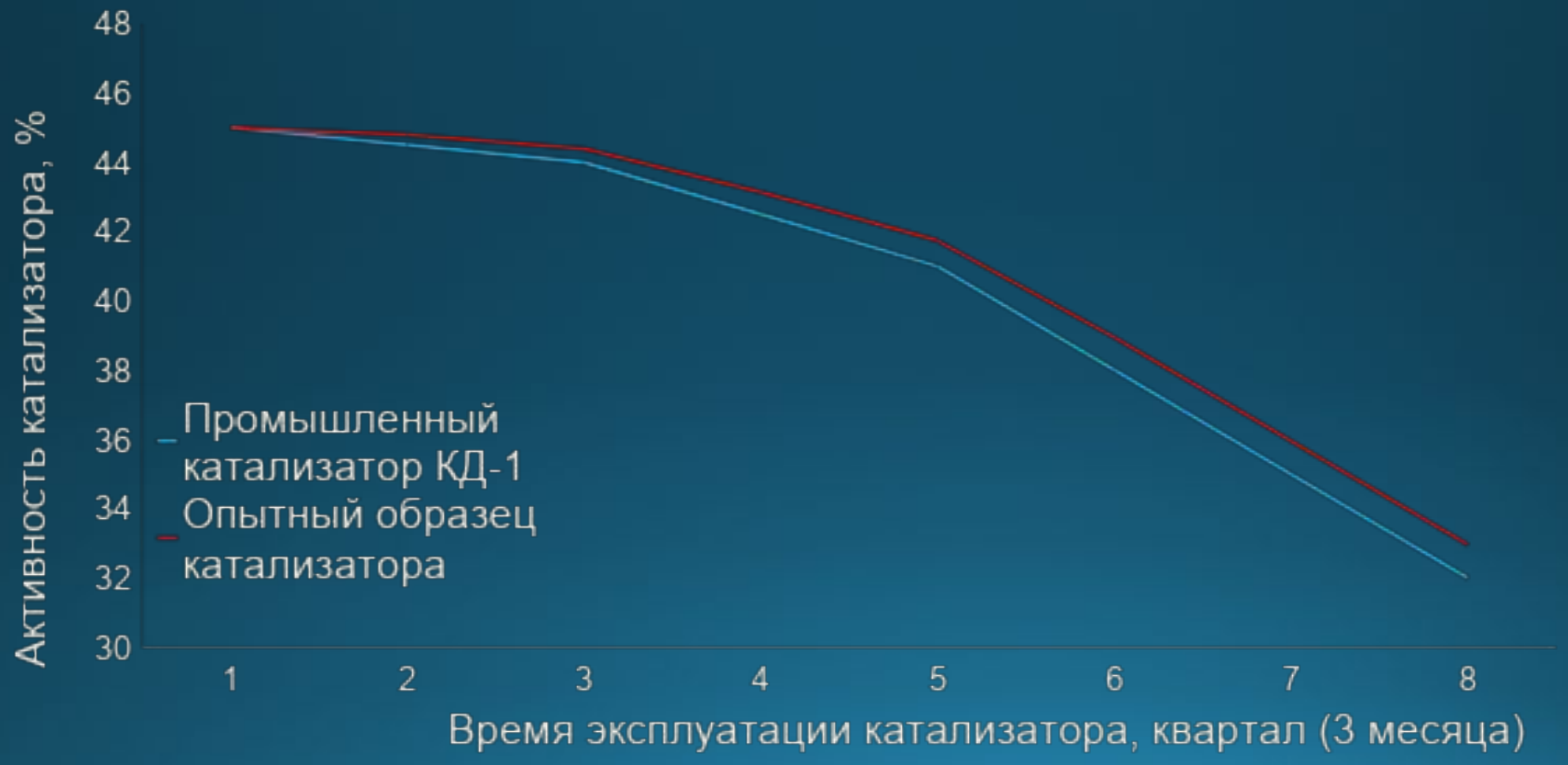
C_i – концентрация компонентов моль/л, индексация компонентов по i: 1 – изопентан, 2 – метилбутены, 3 – изопрен, 4 – водород, 5 – продукты скелетных превращений, 6 – диоксид углерода;

W_j – скорости химических реакций (кмоль/м3/ч); k_i – константы скоростей реакций; b_i – коэффициенты адсорбции (м3/моль).

При расчёте модели также учитывали функцию падения активности: $\varphi = \exp(-\alpha \cdot m_c)$,

где m_c – количество кокса на катализатора

График зависимости активности железокалиевого катализатора от времени эксплуатации



Спасибо за внимание!