

Сведения о ходе выполнения проекта
**«Разработка алюмохромовых катализаторов дегидрирования C₄–C₅
парафинов в стационарном слое»**

Руководитель канд. хим. наук, с.н.с. Мамонтов Г.В.

В ходе выполнения проекта по Соглашению о предоставлении субсидии от 04 июня 2014 года с Минобрнауки России в рамках федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы» на этапе № 4 в период с 01 января по 30 июня 2016 года выполнялись следующие работы:

Работы, выполненные за счет средств субсидии:

Разработана программа и методики проведения исследовательских испытаний экспериментальных образцов гранулированных катализаторов дегидрирования C₄-C₅ парафинов в стационарном слое;

Проведены испытания экспериментальных образцов гранулированных катализаторов дегидрирования C₄-C₅ парафинов в стационарном слое по разработанной программе и методикам.

Работы, выполненные за счет внебюджетных средств:

Проведено исследование и анализ пористости гранулированных катализаторов дегидрирования C₄-C₅ парафинов в стационарном слое;

Проведено исследование и анализ фазового состава гранулированных катализаторов дегидрирования C₄-C₅ парафинов в стационарном слое;

Проведено исследование дезактивации катализаторов (в том числе гранулированных) дегидрирования C₄-C₅ парафинов в стационарном слое;

Проведены исследования по регенерации катализаторов (в том числе гранулированных) дегидрирования C₄-C₅ парафинов в стационарном слое;

Разработаны рекомендации по увеличению срока службы гранулированных катализаторов дегидрирования C₄-C₅ парафинов в стационарном слое.

При этом были получены следующие результаты:

При выполнении работ на 4 этапе настоящего проекта выполнены основные работы согласно плану-графику исполнения обязательств. Разработана программа и методика проведения исследовательских испытаний экспериментальных образцов гранулированных катализаторов дегидрирования C₄-C₅ парафинов в стационарном слое. С учётом рекомендаций по получению

экспериментальных образцов гранулированных катализаторов, разработанных на третьем этапе работ, проведён синтез 6 оптимизированных экспериментальных образцов. Для исследования катализаторов проведена оптимизация условий испытания по основным параметрам, включая исследование каталитических свойств (конверсия C_4 - C_5 парафинов и селективность по непредельным углеводородам), структурно-механических свойств (форма экспериментального образца, прочность гранул на раздавливание и диаметр гранул), а также других характеристик, имеющих большое значение при эксплуатации катализатора. Разработана методика оценки химической и механической стабильности к сырью и продуктам, позволяющая сделать заключение о возможности использования катализатора в условиях каталитического процесса, в том числе в условиях, приближенных к промышленным.

По разработанной программе и методикам проведения исследовательских испытаний проведено испытание 6 экспериментальных образцов гранулированных катализаторов по 8 пунктам испытания:

- 1) конверсия C_4 - C_5 парафинов,
- 2) селективность по непредельным углеводородам,
- 3) форма экспериментального образца,
- 4) прочность гранул на раздавливание,
- 5) диаметр гранул,
- 6) насыпная плотность,
- 7) удельная поверхность,
- 8) химическая и механическая стабильность к сырью и продуктам.

Показано, что большинство катализаторов удовлетворяют всем требованиям Технического задания, часть катализаторов частично соответствуют предъявляемым требованиям.

Проведено исследование и анализ удельной поверхности экспериментальных образцов гранулированных катализаторов до и после их обработки в условиях каталитического процесса. Показано, что образцы катализаторов обладают подходящими текстурными характеристиками, включая высокое значение величину удельной поверхности, объёма пор, распределение пор по размерам с преобладанием пор размером 3-15 нм, со значительным вкладом мезопор размером более 8 нм, а также минимальным вкладом микропор. Также показано, что пористая структура экспериментальных образцов устойчива в условиях каталитического процесса: после пребывания катализаторов в условиях каталитического процесса, их текстурные характеристики практически не изменяются.

Проведён анализ фазового состава экспериментальных образцов гранулированных катализаторов дегидрирования C_4 - C_5 парафинов в стационарном слое до и после каталитического эксперимента. Показано, что катализаторы в значительной степени являются аморфными (доля аморфной фазы составила 52-64 %). Помимо аморфной составляющей, носитель представлен фазой γ - Al_2O_3 . Активный компонент – оксид хрома находится также в аморфной фазе, незначительная часть представлена фазой α - Cr_2O_3 . Показано, что фазовый состав катализатора не претерпевает значительных изменений после пребывания катализатора в условиях каталитических условий, что указывает на его высокую стабильность, включая структурную стабильность носителя, что отражается в сохранении текстурных характеристик, и стабильности активного компонента, сохраняющего своё высокодисперсное (и соответственно, активное) состояние.

Проведено исследование дезактивации катализаторов дегидрирования C_4 - C_5 парафинов при проведении продолжительного (120 минут) каталитического эксперимента в режиме дегидрирования при $590\text{ }^\circ\text{C}$. Показано, что катализаторы разрабатываются в первые минуты дегидрирования, что приводит к росту их активности, затем происходит незначительное снижение их активности при сохранении высокой селективности. Методом термического анализа показано, что катализаторы слабо подвержены процессам углеотложения на их поверхности в ходе каталитической реакции, что объясняет их высокую стабильность.

Проведено исследование по регенерации катализаторов дегидрирования C_4 - C_5 парафинов в стационарном слое. Показано, что время цикла регенерации катализатора зависит от температуры проведения каталитической реакции. С увеличением температуры реакции от 570 до 590 и $610\text{ }^\circ\text{C}$ время, необходимое для полного выгорания образующихся продуктов уплотнения за 12 минут дегидрирования увеличивается с 3 до 10 минут. На основании полученных результатов предложены рекомендации по оптимизации условий регенерации катализатора, включающие контроль температуры слоя катализатора во время ведения каталитического процесса и минимизацию времени окислительной регенерации для использования выделившегося тепла для поддержания температуры слоя, а также повышения общей производительности процесса за счёт уменьшения вклада регенерации в каталитический цикл.

На основании проведённых исследований по изменению пористости и фазового состава до и после каталитического эксперимента, а также исследований по дезактивации и регенерации катализатора разработаны

рекомендации по увеличению срока службы гранулированного катализатора дегидрирования С₄-С₅ парафинов в стационарном слое.

Работы выполнены в соответствии с ПП и требованиям ТЗ соглашения, полученные результаты позволяют перейти к выполнению пятого этапа ПНИ.