

УДК 66.094.258.097+665.64.097.38

DOI 10.18412/1816-0387-2022-5-61-69

ОПЫТ РАЗРАБОТКИ И ВНЕДРЕНИЯ АЛЮМОХРОМОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ СЕРИИ КДИ ДЛЯ ДЕГИДРИРОВАНИЯ ИЗОБУТАНА В КИПЯЩЕМ СЛОЕ

© 2022 С.Р. Егорова*, А.А. Ламберов

Казанский (Приволжский) федеральный университет (КФУ), Казань

Статья поступила в редакцию 21.01.2022 г., доработана 11.03.2022 г., принята к публикации 14.03.2022 г.

В статье обобщен опыт разработки микросферического алюмохромового катализатора дегидрирования изобутана в изобутилен по технологии «Ярсинтез». Рассмотрена динамика развития промышленных катализаторов серии КДИ на основе нового бемитного носителя. Установлены взаимосвязи элементного и фазового составов катализаторов с их эксплуатационными характеристиками. Бемитный носитель получали по новой двухстадийной схеме, включающей гидротермальную обработку продукта термического разложения агломератов гиббсита требуемого размера. Такая технология дает возможность регулировать фазовый состав носителя, а также физико-механические характеристики катализаторов и их каталитические свойства, что позволило получить серию катализаторов, включающую марки КДИ, КДИ-М, КДИ-М1. Отмечены наиболее важные этапы их внедрения в промышленную эксплуатацию на ПАО «Нижнекамскнефтехим». Промышленный катализатор КДИ-М обеспечивает в процессе дегидрирования изобутана устойчивый выход изобутилена на уровне 33–37 %, а при дегидрировании изопентана выход метилбутенов на уровне 30 %. Расход катализатора составляет 2–3 кг на тонну производимого изобутилена. По результатам мониторинга работы катализатора предложены пути его усовершенствования и оптимизации аппаратурного оформления реактора. Промышленный образец катализатора марки КДИ-М1, модифицированный кремнийсодержащим неорганическим комплексным соединением, по данным тестирования в лабораторных условиях, превосходит предыдущие продукты данной серии по активности и селективности и готов к внедрению в производство.

Ключевые слова: дегидрирование, микросферические катализаторы, изобутилен, внедрение.

Введение

Неокислительное дегидрирование изобутана в присутствии алюмохромовых катализаторов используется при получении соответствующих олефинов для производства из них синтетических каучуков, волокон, пленок, пластических масс [1–3]. Технология, разработанная в ОАО НПО «Ярсинтез» (зарубежное название «FBD-4»), предназначена для получения олефинов при атмосферном давлении в кипящем слое микросферического катализатора с размером гранул 20–150 мкм, циркулирующем в системе реактор–регенератор [4–5]. Тепло, необходимое для протекания эндотермического процесса дегидрирования,

подводится в зону реакции горячим регенерированным катализатором, который в ходе эксплуатации подвергается действию чередующихся высокотемпературных окислительно-восстановительных циклов дегидрирования и регенерации.

В производстве катализаторов для отечественной нефтехимии наиболее крупнотоннажным продуктом являются микросферические катализаторы дегидрирования изобутана, которые выпускаются в количестве ~12 000 т/год и загружаются в промышленные установки по ~250–600 т.

Алюмохромовые катализаторы получают по двум базовым технологиям: распыления-сушки катализаторной суспензии и пропитки алюмооксидных носителей [6–10]. Первым способом получают катализатор марки ИМ-2201 [8–9], разработанный ОАО «НИИ Ярсинтез» (г. Ярославль) в 1970-х годах [10]. Его промышленное производство осуществля-

Егорова С.Р. – д-р хим. наук, ведущий науч. сотрудник, доцент кафедры физической химии КФУ. E-mail: Segorova@rambler.ru

Ламберов А.А. – д-р техн. наук, зам. директора Химического института им. А.М. Бутлерова, КФУ. E-mail: lamberov@list.ru

ется на заводах ЗАО «Каучук» (г. Стерлитамак) и ОАО «Новокуйбышевская нефтехимическая компания» (г. Новокуйбышевск). Основным недостатком данного катализатора — наличие крупных частиц размером более 125 мкм, которые формируются за счет слипания более мелких. Первичные частицы глинозема и каолина при синтезе связываются непрочными коагуляционными контактами. Такие гранулы, попадая в жесткие условия промышленной эксплуатации, быстро разрушаются. Образующиеся при этом частицы (< 10 мкм), состоящие преимущественно из каолина и оксида хрома [11], уносятся из реакторного блока [8], оседают в котлах-утилизаторах, уменьшая свободное сечение и эффективность теплообмена. Это приводит к росту давления в системе и снижению эксплуатационных показателей работы блока дегидрирования. Более крупные частицы продолжают циркулировать в системе, формируя «равновесный» катализатор, в составе которого доля фракции менее 71 мкм достигает 70 мас.% [8]. При эксплуатации этого катализатора из-за его низкой устойчивости к истиранию требуется постоянная дозагрузка в реактор, что обуславливает его высокий расход — до 25 кг на тонну олефина [8].

Катализаторы серий АОК, КДМ, КДИ получают по технологии пропитки алюмооксидных носителей. Они характеризуются наиболее высокой прочностью гранул и низким расходом на тонну получаемого олефина. Катализаторы дегидрирования марок АОК-73-21 [12], АОК-73-24 [13], АОК-73-24 (РФ) [14] получают на основе продукта термохимической активации тригидроксида алюминия. Он обладает большей механической прочностью и активностью по сравнению с ИМ-2201 [15]. В настоящее время производителем катализаторов серии АОК является АО СКТБ «Катализатор» (г. Новосибирск) [14]. Выпускаемый предприятием катализатор марки АОК-73-24 (РФ) экспортируется в Саудовскую Аравию.

В ПАО «Нижнекамскнефтехим» до 2008 г. АОК-73-21 использовали в смеси с ИМ-2201. В 2006 г. были проведены испытания экспериментального катализатора марки МКД в количестве 50 т в смеси с ИМ-2201 (ЗАО «Щелковский катализаторный завод», г. Щелково). Несмотря на то что применение смесей таких каталитических систем позволило повысить рентабельность производства за счет снижения расхода катализатора и сокращения затрат на закупку свежих партий, вследствие нестабильности фазового и химического составов, высокой абразивной активности катализаторы марок АОК-73-21 и МКД объединением не приобретались.

Катализатор марки КДМ разработан Институтом катализа им. Г.К. Борескова СО РАН (г. Новосибирск) совместно с ООО НПК «Синтез» (г. Барнаул). Технология производства катализатора основана на использовании в качестве носителя аморфного наноструктурированного гидроксидно-оксидного соединения $Al_2O_{3-x}(OH)_2 \cdot nH_2O$ ($x = 0 \div 0,28$; $n = 0,03 \div 1,8$), получаемого методом центробежной термоударной активации тригидроксида алюминия на установке ЦЕФЛАР — центробежном флэш-реакторе [15–20]. В результате достигнуты более высокие активность и селективность по сравнению с катализаторами на основе носителей, полученных по технологии термохимической активации тригидроксида алюминия [15]. КДМ эксплуатируется в смеси с катализатором ИМ-2201 приблизительно в равных соотношениях.

Для решения задачи снижения расхода катализатора лаборатория адсорбционных и каталитических процессов КФУ совместно с ПАО «Нижнекамскнефтехим» разработала микросферические алюмохромовые катализаторы серии КДИ.

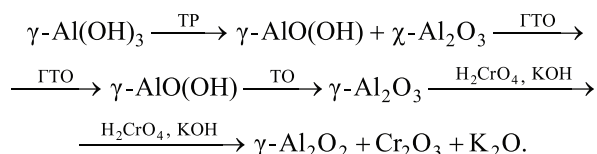
В данной статье рассмотрены динамика развития линейки промышленных катализаторов марок КДИ, КДИ-М, КДИ-М1 на основе нового бемитного носителя, получаемого по технологии гидротермальной обработки продукта термического разложения агломератов гиббсита требуемого размера. Приводятся взаимосвязи элементного и фазового составов катализаторов с их эксплуатационными характеристиками, а также результаты внедрения в ПАО «Нижнекамскнефтехим».

Катализаторы серии КДИ: создание, внедрение, эксплуатация

Первую опытную партию катализатора марки КДИ наработали на ОАО «Ишимбайский специализированный химический завод катализаторов» в количестве 300 т на носителе SA-1001 фирмы Engelhard (США). По результатам опытно-промышленных испытаний на заводе СКИ ПАО «Нижнекамскнефтехим» продукт был рекомендован для применения в установках дегидрирования изобутана в качестве альтернативы катализатору марки ИМ-2201, но его недостатком явилась высокая стоимость импортного носителя.

Поэтому для второй версии катализатора марки КДИ в качестве предшественника микросферического алюмооксидного носителя использовали доступный гиббсит, так как имеющиеся в его составе примеси железа, кремния и натрия не оказывают зна-

чительного влияния на эксплуатационные характеристики катализаторов кипящего слоя. Разработана последовательная двухстадийная схема получения бемитного носителя, в соответствии с которой продукт термического разложения агломератов гиббсита требуемого размера подвергается гидротермальной обработке [21]:



Терморазложение (ТР) агломератов гиббсита (Гб) марки ГД 00, содержащего примеси SiO_2 — 0,01 мас.%; Na_2O — 0,03 мас.% и Fe_2O_3 — 0,02 мас.%, проводили на воздухе при атмосферном давлении. В зависимости от температуры в результате формируются смешанные соединения гидроксидов и оксидов алюминия, включающие остаточный гиббсит, $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$; крупнокристаллический (Бм) и мелкокристаллический (МБм) бемиты; а также $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, образующийся при разложении Бм и МБм. При этом агломераты сохраняют форму вследствие псевдоморфизма, но обладают низкой

прочностью и термической стабильностью. Устойчивость гранул к истиранию (RA) снижается с 92 до 72 %, что не позволяет их использовать в качестве микросферических носителей. Последующая гидротермальная обработка (ГТО) [22–23] дает возможность получить требуемый моно- или гетерофазный микросферический носитель с прочными кристаллическими контактами между первичными частицами и устойчивостью к истиранию до 90–98 %. Такая обработка позволяет направленно регулировать фазовый состав гидроксидов и оксидов алюминия, размеры кристаллов, параметры пористой системы, кислотные свойства поверхности (рис. 1). Разработанная технология обеспечивает возможность регулировать свойства микросферических носителей и получать ряд бемитных агломератов: от монофазного с RA до 88–98 % до полифазного состава бемит- $\chi(\gamma)\text{-Al}_2\text{O}_3$ с меньшей устойчивостью к истиранию ($RA = 80\div 90$ %). На основе таких носителей синтезированы новые катализаторы марки КДИ для процесса дегидрирования изобутана, для которых установлено оптимальное соотношение $\text{Cr}_2\text{O}_3 : \text{K}_2\text{O} = 9,3\div 10,5$ [24]. В табл. 1 приведены характеристики лабораторных образцов катализатора КДИ с различным содержа-

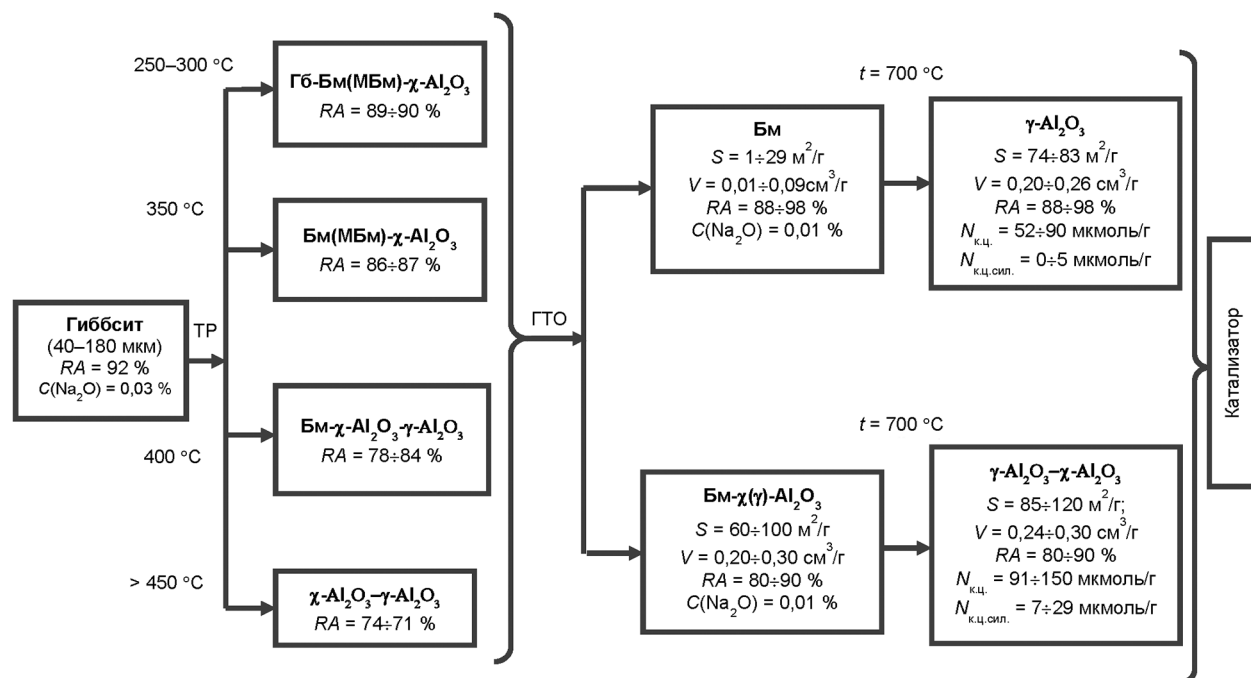


Рис. 1. Схема регулирования свойств бемитного и алюмооксидных микросферических носителей на стадиях термического разложения агломератов гиббсита и гидротермальной обработки полученных продуктов (S – величина удельной поверхности (модель Брунауэра – Эммета – Теллера), V – объем пор, $N_{к.ц.}$ – общая концентрация кислотных центров (температурно-программируемая десорбция аммиака), $N_{к.ц.сил.}$ – концентрация сильных кислотных центров с энергией десорбции аммиака более 150 кДж/моль (температурно-программируемая десорбция аммиака))

Таблица 1

Характеристики образцов катализатора марки КДИ (вторая версия) в реакции дегидрирования изобутана в кипящем слое катализатора

Показатели	Значения показателей для образцов				
	К-1	К-2	К-3	К-4	К-5
$C(\text{Cr}_2\text{O}_3)$, мас. %	6,6	9,0	9,5	11,5	12,5
$C(\text{K}_2\text{O})$, мас. %	0,7	0,9	1,0	1,1	1,3
$C[\text{Cr}(\text{VI})]$, мас. %	2,1	2,2	2,5	2,5	2,7
$S_{\text{БЭТ}}$, м ² /г	79	80	77	67	73
V , см ³ /г	0,23	0,23	0,22	0,22	0,21
$\sum N_{\text{к.ц.}}$, мкмоль NH ₃ /г	80,0	77,5	72,4	69,0	68,3
$N_{\text{к.ц.}}$ ($E_d > 150$ кДж/моль), мкмоль NH ₃ /г	12,7	10,2	9,7	9,1	8,4
Скорость превращения <i>изо</i> -C ₄ H ₁₀ , мкмоль/(г _{кат} ·с)	1,81	2,21	2,30	2,34	2,38
Скорость образования C ₁ –C ₃ углеводородов, мкмоль/(г _{кат} ·с)	0,33	0,38	0,42	0,38	0,34
Селективность по <i>изо</i> -C ₄ H ₈ , %	92	92	92	92	93
ВП, %	39	47	49	50	51
ВР, %	87	87	87	89	87

Примечание: $S_{\text{БЭТ}}$ – величина удельной поверхности (модель Брунауэра – Эммета – Теллера), V – объем пор, $N_{\text{к.ц.}}$ – концентрация кислотных центров (температурно-программируемая десорбция аммиака), E_d – энергия десорбции аммиака, ВП – выход изобутилена на пропущенный изобутан; ВР – выход изобутилена на разложенный изобутан. Температура дегидрирования – 570 °С (испытания проведены в соответствии с ТУ 2173-075-002-06457-2007).

нием оксидов хрома и калия. Высокий выход изобутилена и низкий выход продуктов крекинга (C₁–C₃ углеводородов) отмечаются для образцов К-3, К-4 и К-5 с концентрацией Cr₂O₃ – 9,5÷12,5 мас.%. Высокая активность вышеуказанных образцов (ВП = 49÷51 %) обусловлена формированием на поверхности катализаторов рентгеноаморфных кластеров Cr₂O₃, о чем свидетельствует повышение интенсивности сигнала при 552–564 см⁻¹ на КР-спектрах, соответствующего колебаниям связи Cr(III)_{окт}–O (рис. 2, а). Рост селективности по изобутилену до 93 % происходит за счет увеличения взаимодействия между ионами Cr(III) – возрастает интенсивность β-сигнала на ЭПР спектрах, что свидетельствует об уменьшении количества наиболее сильных координационно-ненасыщенных центров (рис. 2, б). Как следует из табл. 1, доля кислотных центров с энергией десорбции аммиака более 150 кДж/моль по мере увеличения концентрации Cr₂O₃ с 9,5 до 12,5 мас.% снижается с 12,7 до 8,4 мкмоль NH₃/г. Это обуславливает снижение скорости образования углеводородных отложений без повышения скорости крекинга и увеличение скорости превращения изобутана.

Абразивная активность разработанного монофазного бемитного носителя сопоставима с исходным гиббситом [21]. Она в 3,5 раза ниже, чем у продуктов

термохимической активации (ТХА) гиббсита и катализаторов на их основе, что обусловлено малой плотностью выступов над поверхностью гранул и высокой прочностью кристаллизационных контактов между первичными частицами в агломератах (табл. 2).

Технологическая линия производства второй версии катализатора КДИ на основе нового бемитного носителя мощностью 1000 т в год организована на ООО «Химический завод им. Л.Я. Карпова» в г. Менделеевске. Опытно-промышленные испытания катализатора партиями от 25 до 290 т проводили в реакторных блоках установок ДБ-2 и БК-2 установок дегидрирования изобутана ПАО «Нижекамскнефтехим» [25]. В параллельные блоки загружали катализатор марки ИМ-2201. При загрузке катализатора марки КДИ (вторая версия) отмечено снижение перепада температуры между верхней и нижней частями реактора, улучшение транспортировки равновесного катализатора по контуру реактор – регенератор, повышение выхода изобутилена на 1,5–2,0 %, снижение выхода продуктов крекинга на 0,5–0,8 %, рост селективности по изобутилену на 5,4 %. Расход смеси эксплуатируемых катализаторов на тонну получаемого изобутилена снизился с 30 до 6–11 кг на тонну производимого изобутилена.

Для улучшения эксплуатационных показателей

Таблица 2

Абразивная активность и физико-механические характеристики микросферических носителей

Образец	Характеристики				
	$A, \text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$	$RA, \%$	$HV, \text{Н}/\text{мм}^2$	$C \cdot 10^3, \text{мкм}^{-2}$	Φ
Гиббсит (40–200 мкм)	0,120	65	348	0,27	0,81
Бемитный носитель, полученный методом последовательных термической и гидротермальной обработок гиббсита (40–200 мкм)	0,121	88	613	0,15	0,85
ТХА гиббсита (70–315 мкм)	0,413	89	772	1,65	0,78
ТХА гиббсита, совмещенная с механохимической активацией (70–315 мкм)	0,426	90	824	1,80	0,76

Примечание: A – абразивная активность; C – количество выступов над поверхностью гранулы, приведенных к единице поверхности; HV – микротвердость гранул по Виккерсу; Φ – коэффициент сферичности гранулы (отношение наименьшего размера гранулы к наибольшему – среднее значение для пятидесяти измерений).

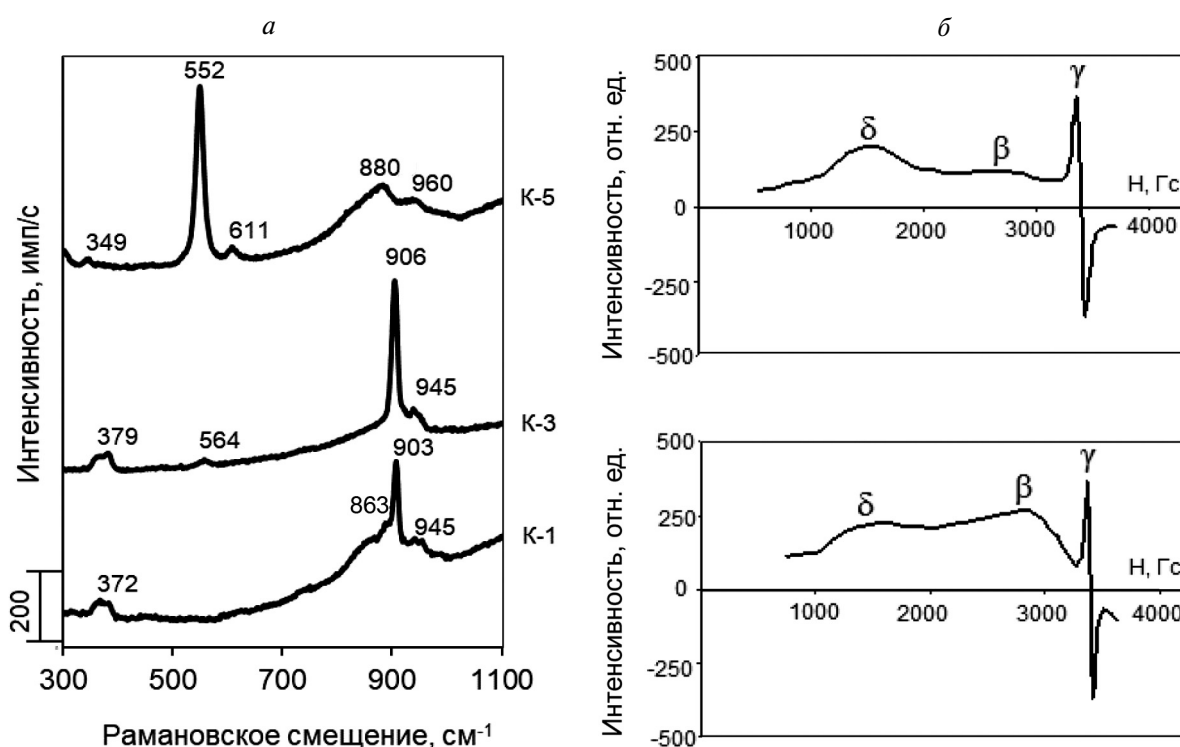


Рис. 2. Спектры образцов катализатора КДИ (вторая версия): *а* – КР-спектры, *б* – ЭПР-спектры (–196 °С)

катализатор модифицировали SiO_2 , который не содержит льюисовских кислотных центров, в количестве 2,5–4,5 мас.%. На поверхности SiO_2 формируются более полимеризованные хроматы, а кластеры Cr_2O_3 образуются при меньшем содержании хрома по сравнению с $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [26]. Нами установлено, что SiO_2 в катализаторе распределяется по поверхности в форме фрагментов оксида кремния и повышает ее общую кислотность за счет образования дополнительных кислотных центров слабых и средней си-

лы с уменьшением количества сильных центров [27] (табл. 3 и 4). При этом увеличивается содержание соединений Cr(III) за счет уменьшения концентрации соединений Cr(VI) . Отмечается повышение степени полимеризации хроматов из-за меньшей стабилизации носителем и сокращения количества связей между атомами алюминия, кремния и хроматами на поверхности катализатора [27]. Что в совокупности позволило получить более активный и селективный образец по сравнению с катализатором КДИ (см. табл. 4).

Таблица 3

Свойства исходного катализатора КДИ (образец К-3) и его модифицированных SiO₂ образцов

C(SiO ₂), мас.%	S _{БЭТ} , м ² /г	V, см ³ /г	C[Cr(VI)], мас.%	ΣN _{к.ц.} , мкмоль NH ₃ /г	N _{к.ц.} , мкмоль NH ₃ /г		
					E _{дес} < 100 кДж/моль	100 кДж/моль < E _{дес} < 150 кДж/моль	E _{дес} > 150 кДж/моль
0	77	0,22	2,5	72,4	9,3	9,3	9,3
2,5	73	0,22	1,9	93,7	12,9	78,0	2,8
4,5	74	0,22	1,6	102,8	15,7	85,5	1,6
7,5	70	0,22	1,4	109,6	13,8	95,6	0,2

Примечание: S_{БЭТ} – величина удельной поверхности (модель Брунауэра – Эммета – Теллера); V – объем пор; N_{к.ц.} – концентрация кислотных центров (температурно-программируемая десорбция аммиака); E_d – энергия десорбции аммиака.

Таблица 4

Каталитические показатели модифицированных SiO₂ образцов катализатора КДИ в реакции дегидрирования изобутана в кипящем слое

Показатели	Значения показателей при C(SiO ₂), мас.%			
	0	2,5	4,5	7,5
Скорость превращения <i>изо</i> -C ₄ H ₁₀ , мкмоль/(г _{кат} ·с)	2,30	2,28	2,37	2,22
Скорость образования C ₁ –C ₃ углеводородов, мкмоль/(г _{кат} ·с)	0,42	0,32	0,34	0,28
Селективность по <i>изо</i> -C ₄ H ₈ , %	91,9	93,6	93,1	94,3
<i>ВП</i> , %	49,4	49,6	51,5	48,5
<i>ВР</i> , %	86,7	89,8	88,9	89,5

Примечание: *ВП* – выход изобутилена на пропущенный изобутан; *ВР* – выход изобутилена на разложенный изобутан. Температура дегидрирования – 570 °С, испытания проведены в соответствии с ТУ 2173-075-00206457-2007.

В 2014 г. ПАО «Нижнекамскнефтехим» для собственных нужд организовало промышленное производство модифицированного катализатора под маркой КДИ-М мощностью 2000 т/год [28], а в 2019 г. была сдана в эксплуатацию еще одна технологическая линия мощностью 3000 т/год. Эффект промотирования обеспечил при загрузке катализатора марки КДИ-М в блоки установок БК-2 и ДБ-2 увеличение выхода изобутилена в сравнении с катализатором марки КДИ на 3–4 %, снижение выхода продуктов крекинга на ~1 %, увеличение межремонтного пробега реакторов с 270 до 400 сут. На момент опубликования статьи эксплуатационные показатели катализатора КДИ-М сохраняются на прежнем уровне.

Кроме того, катализатор марки КДИ-М в количестве ~180 т поэтапно загружали в блок № 1 установки И-2 дегидрирования изопентана до вытеснения циркулирующего в нем катализатора марки ИМ-2201. В течение испытаний средний выход метилбутонов в блоке № 1, куда был загружен катализатор марки

КДИ-М, был выше на 2 %, чем в блоке № 2 с катализатором марки ИМ-2201, и составил в августе 2017 г. 30,4 %, в сентябре – 29,5 % (рис. 3). Селективность по метилбутенам составила 72–73 % при расходе катализатора 4–8 кг на тонну производимых олефинов. При

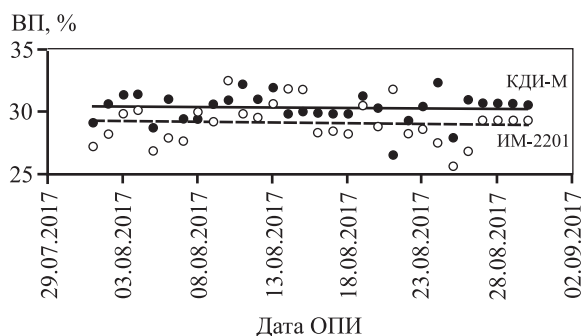


Рис. 3. Зависимости выхода C₅H₁₀ углеводородов на пропущенные углеводороды от времени работы катализаторов в блоках дегидрирования изопентана установки И-2

этом в блоке № 2 расход катализатора составил более 20 кг/т олефинов [21].

На новых блоках дегидрирования изобутана установок ИФ-1 и ИФ-2 в условиях эксплуатации исключительно катализатора КДИ-М его расход составил 2–3 кг на тонну производимого изобутилена, а длительность пребывания загруженных партий катализатора в блоках дегидрирования значительно возросла.

Как показали результаты мониторинга работы блоков, при такой длительной эксплуатации активность и селективность всех промышленных катализаторов постепенно снижается вследствие необратимой дезактивации, связанной с изменениями состояния активного компонента (рис. 4). Это требует повышения температуры дегидрирования, но не позволяет вернуться к каталитическим показателям свежего катализатора. Поэтому для нивелирования влияния необратимой дезактивации и минимального сокращения выработки олефинов в промышленных условиях периодически принудительно заменяют равновесный катализатор на свежий в количестве по 25–30 т даже при низком расходе катализатора на тонну производимого олефина.

Как известно [29–34], необратимая дезактивация обусловлена совокупностью факторов: агломерацией частиц кислородных соединений Cr(III) и Cr(VI), постепенным внедрением ионов Cr(III) в структуру носителя с образованием алюмохромовой шпинели, образованием α -Cr₂O₃. Нами изучено изменение

свойств алюмохромовых катализаторов в условиях длительного пребывания в лабораторном реакторе при температурах реакции, регенерации, соответствующих промышленному процессу дегидрирования изобутана в изобутилен. Впервые установлено [35], что кристаллы α -Cr₂O₃, сформированные на носителях с низкой величиной удельной поверхности (~60 м²/г), стабилизируют высокоактивные фазы аморфного Cr₂O₃ и полихроматов, препятствуя агломерации их частиц в ходе повторяющихся окислительно-восстановительных циклов. Это обусловлено образованием межфазных связей Cr_{крист}³⁺—O—Cr_{ам}³⁺ и Cr_{крист}³⁺—O—Cr⁶⁺ в образующихся двухфазных (α -Cr₂O₃-ам-Cr₂O₃ и α -Cr₂O₃-полихромат) или трехфазных (полихромат- α -Cr₂O₃-ам-Cr₂O₃) фрагментах, что стабилизирует каталитические показатели в течение длительной эксплуатации.

По мере совершенствования катализатора мы пришли к пониманию того, что эффективность его эксплуатации определяется также гидродинамикой процесса [36]. При этом внутренние устройства блоков дегидрирования, фракционный состав катализатора необходимо адаптировать друг к другу. Существующие блоки дегидрирования проектировались под катализатор марки ИМ-2201 с иными кинетикой разрушения и средним размером микросферических гранул. Поэтому нами были разработаны математические модели для реакторов установок БК-2 и ДБ-2, на основании которых предложен перечень мероприятий по их модернизации, реализуемых в настоящее

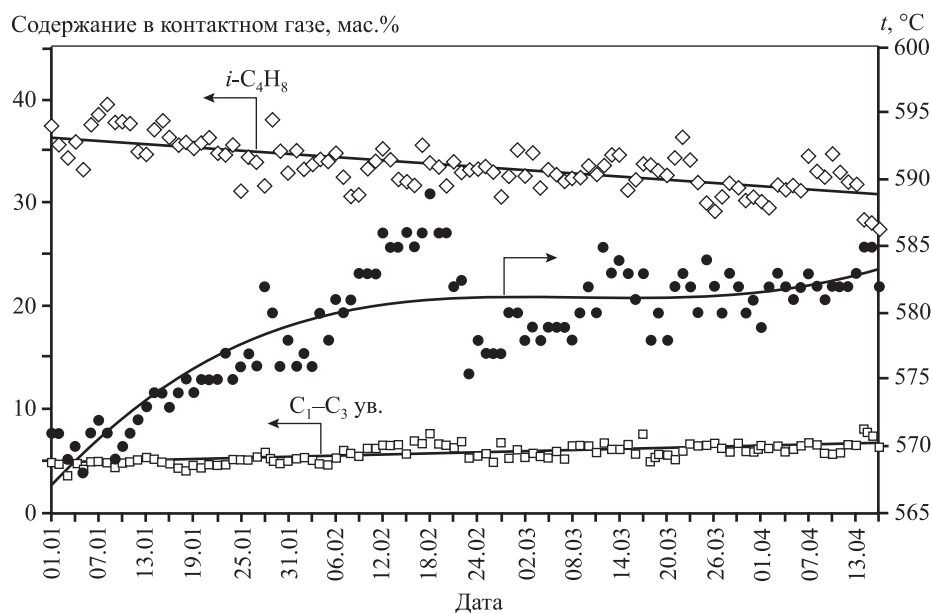


Рис. 4. Результаты мониторинга работы реакторного блока дегидрирования изобутана

Таблица 5

Каталитические показатели в реакции дегидрирования изобутана в кипящем слое катализатора

Показатели	КДИ-М1	КДИ-М	КДИ (вторая версия)
ВП, %	51	49	45
ВР, %	91	88	87
РА, %	90	92	85
A, г/(м ² ·ч)	0,18	0,18	0,25
Год разработки	2018	2012	2007
Примечание. Температура дегидрирования – 570 °С, испытания проведены в соответствии с ТУ 2173-075-00206457-2007).			

время. Полученные знания легли в основу создания катализатора марки КДИ-М1, модифицированного кремнийсодержащим неорганическим комплексным соединением. Тестирование промышленного образца в сравнении с другими промышленными образцами подтвердило его высокую эффективность (табл. 5).

Заключение

Показано, что разработанная двухстадийная схема получения бемитного носителя путем гидротермальной обработки продукта термического разложения агломератов гиббсита позволяет регулировать его фазовый состав, физико-механические характеристики катализаторов и каталитические свойства. Созданные на основе двухстадийной схемы технологии производства микросферических алюмохромовых катализаторов для дегидрирования изобутана внедрены в промышленную эксплуатацию в ПАО «Нижнекамскнефтехим».

Выпускаемый промышленный катализатор КДИ-М обеспечивает в процессе дегидрирования изобутана устойчивый выход изобутилена на уровне 33–37 %, в процессе дегидрирования изопентана выход метилбутенов составил 30 %. Расход катализатора снизился с 25 до 2–3 кг на тонну производимого изобутилена. При себестоимости, сопоставимой со стоимостью отечественных аналогов, получаемых по технологиям распыления-сушки и пропитки алюмооксидного носителя, благодаря снижению расхода катализатора и сокращению затрат на приобретение

свежих партий, отмечено увеличение рентабельности производства изобутилена.

Модифицирование кремнийсодержащим неорганическим комплексным соединением легло в основу разработки катализатора марки КДИ-М1, который по результатам тестирования в лабораторных условиях превосходит катализаторы КДИ и КДИ-М по эксплуатационным показателям и готов к промышленному внедрению.

Пути усовершенствования катализатора являются стабилизация высокоактивных фаз аморфного Cr₂O₃ и полихроматов (за счет формирования фазы кристаллического α-Cr₂O₃ на поверхности), а также оптимизация его гидродинамических характеристик.

Выражаем благодарность производственному персоналу, технологическим службам и сотрудникам НТЦ ПАО «Нижнекамскнефтехим» за оказанное содействие и активное участие в реализации разработок.

Работа выполнена за счет средств Программы стратегического академического лидерства Казанского (Приволжского) федерального университета.

Литература

1. Sanfilippo D., Miracca I. // Catal. Today. 2006. Vol. 111. P. 133–139.
2. Nawaz Z. // Rev. Chem. Eng. 2015. Vol. 31, № 5. P. 413–436.
3. Sanfilippo D. // Catal. Today. 2011. Vol. 178, № 1. P. 142–150.
4. Sattler J.J.H.B., Ruiz-Martinez J., Santillan-Jimenez E., Weckhuysen B.M. // Chem. Rev. 2014. Vol. 114, № 20. P. 10613–10653.
5. Лебедев Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. М.: Химия, 1981. 590 с.
6. Колесников И.М. Катализ и производство катализаторов. М.: Техника, 2004. 400 с.
7. Пахомов Н.А. Современное состояние и перспективы развития процессов дегидрирования // Промышленный катализ в лекциях. 2006. Вып. 6. С. 53–98.
8. Ильин В.М., Веклов В.А., Павлова И.Н., Касьянова Л.З., Баженов Ю.П., Сайфуллина А.А. // Катализ в промышленности. 2004. № 4. С. 47–51.
9. Котельников Г.Р., Патанов В.А., Шитиков М.А. Разработка катализатора дегидрирования парафиновых углеводородов на основе активного оксида алюминия // Исследование и разработка технологии производства мономеров и синтетических каучуков. Сб. науч. трудов НИИМСК. М.: ЦНИИТЭНефтехим, 1983. С. 3–8.
10. Кирпичников П.А., Береснев В.В., Попова Л.М. Альбом технологических схем основных производств промышленности синтетического каучука. Л.: Химия, 1986. 224 с.
11. Обзор рынка промышленных катализаторов в России: отчет ООО «Исследовательская группа “Инфомайн”». М.: Инфомайн, 2008. 267 с.
12. Пат. 2256499 Российская Федерация. Катализатор, способ

- его приготовления, процесс дегидрирования углеводородов с использованием этого катализатора / Н.А. Пахомов, С.Ф. Тихов, Р.А. Буянов и др. № 2004114811/04; заявл. 17.05.2004; опубл. 20.07.05.
13. Пат. 2271860 Российская Федерация. Катализатор для дегидрирования парафиновых углеводородов / Т.В. Борисова, О.М. Мельникова. № 2005107191/04; заявл. 15.03.2005; опубл. 20.03.06.
 14. АОК-73-24 (РФ) — катализатор дегидрирования низших парафиновых углеводородов // АО «СКТБ “Катализатор”»: сайт. URL: <https://www.katcom.ru/catalog/neftepererabotka-i-neftekhimiya/degidrirovaniye> (дата обращения 17.02.2022).
 15. Пахомов Н.А., Парахин О.А., Немыкина Е.И., Данилевич В.В., Чернов М.П., Печериченко В.А. // Катализ в промышленности. 2012. № 3. С. 65—75.
 16. Пинаков В.И., Стоянский О.И., Танашев Ю.Ю., Пикаревский А.А., Гринберг Б.Е., Дряб В.Н., Кулик К.В., Данилевич В.В., Кузнецов Д.В., Пармон В.Н. // Катализ в промышленности. Спецвыпуск. 2004. С. 55—59.
 17. Pinakov V.I., Stoyanovsky O.I., Tanashev Yu.Yu., Pikarevsky A.A., Grinberg B.E., Dryab V.N., Kulik K.V., Danilevich V.V., Kuznetsov D.V., Parmon V.N. // Chem. Eng. J. 2005. Vol. 107. P. 157—161.
 18. Пат. 2322290 Российская Федерация. Катализатор, способ его получения и процесс дегидрирования C₃—C₅-парафиновых углеводородов в олефины / Молчанов В.В., Пахомов Н.А., Исупова Л.А. и др. № 2006144828/04; заявл. 18.12.06; опубл. 20.04.08.
 19. Пат. 2343970 Российская Федерация. Установка и способ термоударной обработки сыпучих материалов / Гринберг Б.Е., Пармон В.Н., Пикаревский А.А. и др. № 2007120108/12; заявл. 29.05.07; опубл. 20.01.2009.
 20. Матвеева А.Н., Пахомов Н.А. // Известия СПбГТИ (ТУ). 2015. № 31. С. 18—24.
 21. Егорова С.Р. Физико-химические основы синтеза микросферических алюмооксидных носителей в гидротермальных условиях для катализаторов кипящего слоя: автореф. дис. ... д-ра хим. наук: 02.00.15 / Егорова Светлана Робертовна. Казань, 2018. 40 с.
 22. Егорова С.Р., Мухамедьярова А.Н., Ламберов А.А. // Журн. прикладной химии. 2015. Т. 88. № 5. С. 714—725.
 23. Катаев А.Н. Технология переработки гиббсита в микросферический фазооднородный алюмооксидный носитель для катализаторов кипящего слоя: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.17.01 / Катаев Александр Николаевич. Казань, 2010. 19 с.
 24. Егорова С.Р., Бекмухамедов Г.Э., Ламберов А.А. // Кинетика и катализ. 2013. Т. 54. № 1. С. 51—60.
 25. Ламберов А.А., Егорова С.Р., Гильманов Х.Х., Нестеров О.Н., Гильмуллин Р.Р., Бекмухамедов Г.Э. // Катализ в промышленности. 2008. № 3. С. 31—39.
 26. Weckhuysen B.M., Verberckmoes A.A., De Baets A.R., Schoonheydt R.A. // J. Catal. 1997. Vol. 166. P. 160—171.
 27. Bekmukhamedov G.E., Mukhamedyarova A.N., Egorova S.R., Lamberov A.A. // Catalysts. 2016. Vol. 6, № 10. Article 162, p. 1—19.
 28. Ламберов А.А., Егорова С.Р., Гильманов Х.Х., Катаев А.Н., Бекмухамедов Г.Э. // Катализ в промышленности. 2016. Т. 16. № 5. С. 30—34.
 29. Hakuli A., Harlin M.E., Backman L.B., Krause A.O.I. // J. Catal. 1999. Vol. 184, № 2. P. 349—356.
 30. Hakuli A. Preparation and characterization of supported CrO_x catalysts for butane dehydrogenation : doctoral thesis / Hakuli Arja. Espoo: Helsinki University of Technology, 1999. 48 p.
 31. Fridman V.Z., Xing R. // Ind. Eng. Chem. Res. 2017. Vol. 56, № 28. P. 7937—7947.
 32. Fridman V.Z., Xing R., Severance M. // Appl. Catal. A: Gen. 2016. Vol. 523. P. 39—53.
 33. Fridman V.Z., Xing R. // Appl. Catal. A: Gen. 2017. Vol. 530. P. 154—165.
 34. Puurunen R.L., Weckhuysen B.M. // J. Catal. 2002. Vol. 210, № 2. P. 418—430.
 35. Egorova S.R., Tuktarov R.R., Boretzkaya A.V., Laskin A.I., Gizyatullof R.N., Lamberov A.A. // Mol. Catal. 2021. Vol. 509. Article 111610.
 36. Соловьев С.А., Егоров А.Г., Ламберов А.А., Егорова С.Р., Катаев А.Н. // Катализ в промышленности. 2015. Т. 15. № 6. С. 62—69.