

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение
высшего образования
«Тольяттинский государственный университет»

Институт химии и инженерной экологии
(наименование института полностью)

Кафедра «Химия, химические процессы и технологии»
(наименование кафедры)

18.04.01 «Химическая технология»

(код и наименование направления подготовки)

«Химия и технология продуктов основного органического и нефтехимического синтеза»

(направленность (профиль))

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

на тему Дегидрирование изобутана на модифицированном алюмохромовом катализаторе

Студент

А.М. Нестеров

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Научный

П.А. Глухов

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

руководитель

Руководитель программы

д.х.н., профессор, Г.И. Остапенко

(ученая степень, звание, И.О. Фамилия)

(личная подпись)

« _____ » _____ 2018 г.

Допустить к защите

Заведующий кафедрой д.х.н., профессор, Г.И. Остапенко

(ученая степень, звание, И.О. Фамилия)

(личная подпись)

« _____ » _____ 2018 г.

Тольятти 2018

СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	4
1 Литературный обзор	6
1.1 Каталитическое дегидрирование алканов.	6
1.2 Термодинамика и механизм каталитического дегидрирования изобутана8	
1.2.1 Вопросы механизма дегидрирования изобутана.....	8
1.2.2 Термодинамические ограничения для дегидрирования алканов и их технологических последствий.	10
1.3 Дегидрирование нафтен.	12
1.4 Микросферический алюмохромовый катализатор КДМ.....	14
1.5 Механизм реакции дегидрирования низших парафинов.....	19
1.6 Модифицирование каталитических свойств алюмохромового катализатора.....	21
1.6.1 Модификаторы, повышающие селективность алюмохромового катализатора в реакции дегидрирования парафинов.	22
1.6.2 Модификаторы, влияющие на активность катализатора в реакции дегидрирования изобутана.....	25
1.6.3 Модификаторы, увеличивающие термодинамическую устойчивость оксида хрома от трансформации в α -Cr ₂ O ₃	26
1.7 Патентный поиск.....	28
2 Технологическая часть	32
2.1 Описание технологической схемы.	32
2.1.1 Подготовка сырья и реакция.....	32
2.1.2 Описание схемы очистки контактного и дымового газов.	35
2.2 Сравнение катализаторов.	37
2.3 Изменение свойств алюмохромового катализатора при эксплуатации. ..	38
2.3 Утилизация катализаторов.....	46
3 Экспериментальная часть.....	50
3.1 Методика микроскопических исследований.....	50
3.2 Методика определения ширины запрещенной зоны.....	50

4 Обсуждение результатов исследования.....	52
4.1 Недостатки существующей технологии.....	52
4.2 Морфология поверхности катализаторов.....	56
4.3 Ширина запрещенной зоны материала катализатора	67
Заключение	69
Список использованной литературы и источников.....	70

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы диссертации.

Каталитическое дегидрирование изобутана играет важную промышленную роль из-за растущего спроса на изобутен в качестве предшественника для получения оксигенатов, необходимых в переработанном бензине. Классическое дегидрирование (эндотермическая реакция), используемое до сих пор для производства изобутена, имеет несколько недостатков, таких как высокая температура реакции, дезактивация катализатора путем образования кокса и, следовательно, технологическая потребность в регенерации катализатора кислородом воздуха. Данные минусы возможно в случае окислительного дегидрирования экзотермического характера в присутствии кислорода воздуха в реакционной зоне. Катализаторы дегидрирования изобутана представлены различными материалами, представляющие собой оксиды металлов, нанесенные на подложку, различные комплексные соли и природные соединения, типа глиноземов и цеолитов.

Рассматриваемый процесс дегидрирования изобутана на ООО «СИБУР Тольятти» осуществляется на двух типах катализатора. Первый – индивидуальный катализатор марки КДМ-М, второй – смесь катализаторов КДМ-М и ИМ-2201 с преимущественным содержанием первого наименования. КДМ-М обладает более высокой каталитической активностью и механическими свойствами по сравнению с ранее разработанным ИМ-2201. Однако его практическое применение в настоящее время приводит к частым остановкам оборудования на внеплановую очистку от образующегося на внутренней поверхности реактора кокса. Данная работа посвящена анализу причин возникновения данной проблемы и разработке методов модернизации процесса для её устранения.

Тематика данной работы включена в план модернизации производства предприятия ООО «СИБУР Тольятти», в настоящее время проводится ряд опытных испытаний на действующем производстве.

Цель и задачи исследования

Цель работы – разработать методы модернизации процесса дегидрирования изобутана на модифицированном алюмохромовом катализаторе.

Задачи работы:

1. Анализ проблем действующей установки дегидрирования.
2. Анализ литературных данных по рассматриваемому процессу
3. Выбор и обоснование направления модернизации
4. Осуществление экспериментальных исследований
5. Анализ и обобщение результатов исследования.

Объект и предмет исследования

Предметом (объектом) исследования являются катализаторы марок КДМ-М и ИМ-2201 применительно к процессу дегидрирования изобутана по технологической схеме, предполагающей регенерацию катализатора.

Новизна исследований

В работе впервые были получены характеристики морфологии поверхности промышленных катализаторов КДМ-М и ИМ-2201.

Методы получения исследований

Изучение и анализ литературных данных по теме исследования. Проведение экспериментальных исследований с использованием современных физико-химических методов анализа веществ.

Практическая значимость полученных результатов

Выявлены причины внеплановых остановок реакторов дегидрирования из-за образования кокса. Исследована морфология поверхности алюмохромовых катализаторов действующего производства. Исследован фазовый состав алюмохромовых катализаторов.

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Каталитическое дегидрирование алканов.

Каталитическое дегидрирование алканов оказывает значительное промышленное воздействие, поскольку это путь получения алкенов из сырья недорогих насыщенных углеводородов [1]. В 1970-1980-х годах основной интерес был связан с каталитическим дегидрированием н-бутана до бутена и бутадиена, которые являются молекулами-предшественниками для продажи резины [2]. В настоящее время, однако, дегидрирование пропана и изобутана стало более важным.

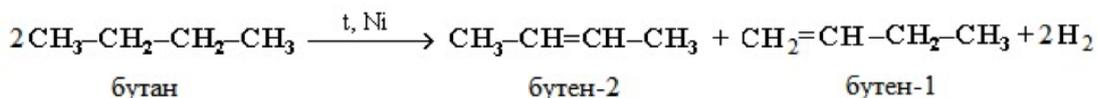
Дегидрирование алканов является эндотермическим процессом и требует относительно высоких температур и низких давлений для получения значительных выходов алкенов [3].

Поскольку все эквивалентные связи $C \pm H$ в молекуле алкана имеют равную вероятность реакции, реакция дегидрирования, как ожидается, будет весьма неселективной.

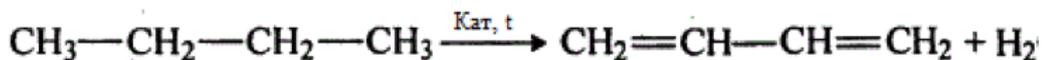
Кроме того, требуемые высокие температуры благоприятствуют реакциям термического крекинга на более легкие алканы и кокс. Как следствие, подходящие катализаторы не только должны обладать хорошей активностью и селективностью, но также должны подавлять реакции термического крекинга.

Дегидрирование предельных углеводородов, принадлежащих к классу алканов, протекает при высоких температурах (до 650 °С) и в присутствии таких катализаторов, как платина, палладий, никель, железо, оксиды хрома, железа и цинка). Основными факторами, влияющими на дегидрирование алканов, являются длина цепи и температура процесса.

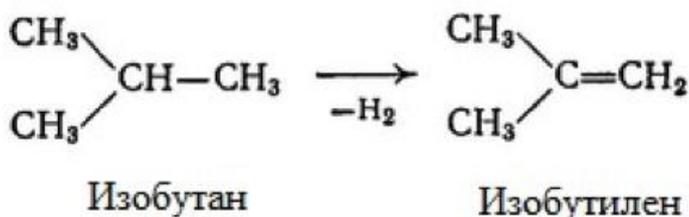
Дегидрирование этана, пропана и бутана протекает при температуре 500 °С в присутствии никелевого катализатора с образованием соответствующих алкенов – этена, пропена и бутена. Причем в случае дегидрирования бутана образуется смесь алкенов, состоящая из бутена-1 и бутена-2.



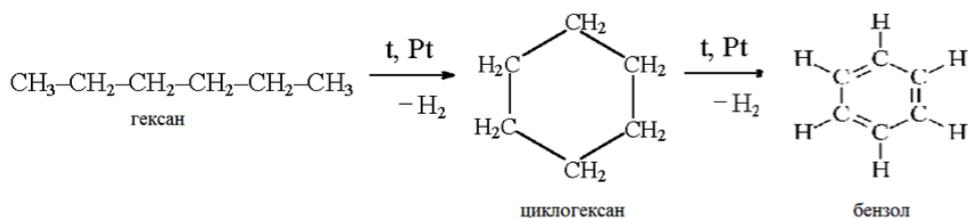
Если проводить дегидрирование бутана при температуре 500 - 650 °С на оксиде хрома, то можно получить бутадиен-1,3.



Одним из методов промышленного получения изобутилена – ценного сырья для нефтехимии, является дегидрирование изобутана. Процесс протекает на алюмохромовом катализаторе при температуре 550 - 600 °С.

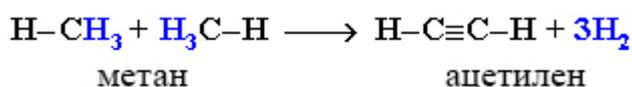


Алканы, имеющие в своей цепи более 4-х атомов углерода, в процессе дегидрирования образуют устойчивые циклоалканы. Если в основной цепочке алкана имеется 6 и более атомов углерода (гексан, гептан, октан и т.д.), то при температуре 300 - 400 °С, платиновом катализаторе и, например, при наличии алкильных радикалов получают только 6-членные циклы. Далее эти циклоалканы дегидрируются до более устойчивых соединений – аренов. Примером такой реакции является получение бензола из гексана.

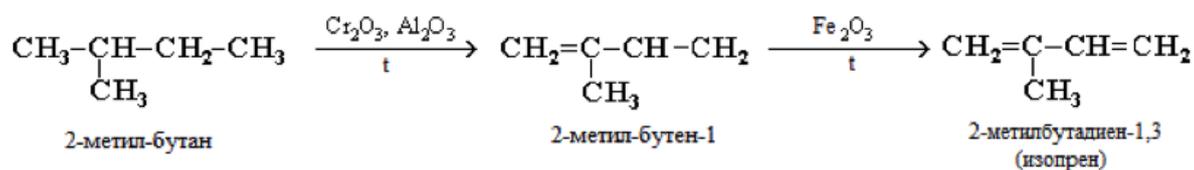


В случае дегидрирования пентана и других алканов с пятью атомами углерода в основной цепочке образуются пятичленные циклы.

Помимо этого существует процесс дегидрирования метана по межмолекулярному механизму, который протекает при температуре 1500 °С и в качестве конечно продукта получается ацетилен.



Очень важным промышленным процессом дегидрирования является синтез мономера изопрена, из которого получают ценный изопреновый каучук. На первой стадии данного процесса происходит дегидрирование изопентана до изоамиленов при температуре 530 - 610 °С в присутствии алюмохромового катализатора. Особенность первой стадии заключается в том, что дегидрирование осуществляется в кипящем слое катализатора, то есть когда частицы катализатора поддерживаются в парящем состоянии за счет восходящего потока воздуха.

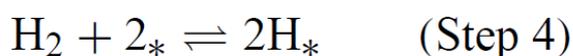
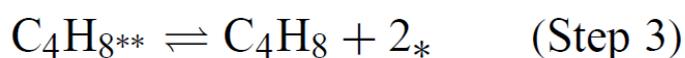
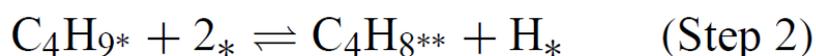
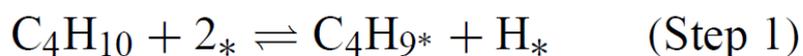


На второй стадии изоамилены дегидрируются на железо калиевом катализаторе в интервале температур 550÷650 °С в присутствии некоторых количеств водяного пара [3, 4].

1.2 Термодинамика и механизм каталитического дегидрирования изобутана

1.2.1 Вопросы механизма дегидрирования изобутана

Обобщенные результаты исследования кинетических закономерностей гидрирования и дегидрирования, calorиметрические измерения адсорбции водорода и изобутена и перемещение метки дейтерия в дегидрировании изобутана и гидрировании изобутена можно объяснить механизмом Хориути-Поляни, показанным ниже.



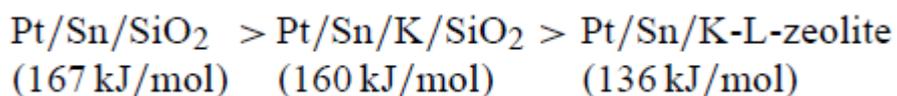
Исходя из результатов дейтериевой метки, оказывается, что диссоциативная адсорбция изобутана является медленным шагом в этом процессе [4]. Поэтому мы можем предположить, что этапы 2, 3 и 4 квазиравновесны для экспериментальных условий настоящего исследования, что приводит к следующей скоростной экспрессии для реакций гидрирования-дегидрирования:

$$r_{DH} = k_1 \theta_*^2 \left[P_{i-C_4H_{10}} - \frac{P_{i-C_4H_8} P_{H_2}}{K_{eq}} \right]$$

где r_{DH} - чистая скорость дегидрирования, k_1 - константа скорости диссоциативной адсорбции изобутана, K_{eq} - общая константа равновесия для дегидрирование изобутана и - это доля участков, свободных от адсорбированных видов. Последний член, θ , зависит от квазиравновесной адсорбции / десорбции для водорода и изобутена [5].

Соответственно, реакции дегидрирования / гидрирования зависят от значений постоянной скорости скорости на этапе 1 (k_1) и констант равновесия для этапов 3 и 4. Константы равновесия могут быть описаны в терминах стандартных изменений энтропии ($1S_3$ и $1S_4$) и изменения энтальпии ($1H_3$ и $1H_4$) для адсорбции изобутена и водорода. Эти стандартные изменения энтропии могут быть выражены в терминах известных газовых энтропий и энтропий поверхностных частиц - адсорбированных атомов H, адсорбированного изобутена и активированного комплекса для этапа 1. Количество регулируемых параметров уменьшается до четырех, фиксируя теплоты изобутена и адсорбции водорода ($1H_3$ и $1H_4$) с использованием результатов микрокалориметрических экспериментов [6, 7]. Энтропии адсорбированного изобутена и водорода определяли по анализу кинетических данных из исследований дегидрирования изобутана и гидрирования изобутена. Результаты этого анализа показывают, что на всех катализаторах адсорбированный изобутен является неподвижным, а адсорбированный атомный водород имеет одну степень трансляционной свободы [5].

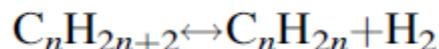
Кроме того, результаты анализа кинетических данных показывают, что изменение свободной энергии с образованием активационного комплекса для этапа 1 при 723 К уменьшается в следующем порядке:



Эта тенденция показывает, что активированный комплекс стадии 1 стабилизирован по сравнению с Pt / Sn / K / SiO₂ и Pt / Sn / K-L-цеолитом по сравнению с Pt / Sn / SiO₂. Поэтому более высокие скорости реакций над Pt / Sn / KL-цеолитом и Pt / Sn / K / SiO₂ можно объяснить стабилизацией переходного состояния для диссоциативной адсорбции изобутана в присутствии калия, а также цеолитных микропор [6-8].

1.2.2 Термодинамические ограничения для дегидрирования алканов и их технологических последствий.

Реакции дегидрирования сильно эндотермичны, а конверсия за проход ограничена термодинамическим равновесием [9].



Теоретические равновесия дегидрирования для алканов в алкенах показывают, что более длинные цепи дегидрируются при более низких температурах, тогда как более легкие алканы требуют более высоких температур дегидрирования. Это показано в таблице 1 для нескольких линейных и разветвленных алканов [10]. В таблице суммированы температуры реакции, при которых может быть достигнута определенная конверсия алкана в сторону соответствующего алкена. Например, равновесное превращение 50% достигается при атмосферном давлении при температуре 585,8 ° С и 725,8 ° С для н-гексана (до н-гексена) и этана (до этена), соответственно. Кроме того, образование транс-2-бутена требует примерно такой же температуры, как образование 1-бутена, тогда как цис-2-бутен образуется только при более высоких температурах. Конверсии также могут быть увеличены за счет использования более низких давлений или с

использованием разбавителей с подачей алканов при более низких температурах, тогда как более легкие алканы требуют более высоких температур дегидрирования. Это показано в таблице 1 для нескольких линейных и разветвленных алканов [12]. В таблице суммированы температуры реакции, при которых может быть достигнута определенная конверсия алкана в сторону соответствующего алкена. Например, равновесное превращение 50% достигается при атмосферном давлении при температуре 585,8 ° С и 725,8 ° С для н-гексана (до н-гексена) и этана (до этена), соответственно. Кроме того, образование транс-2-бутена требует примерно такой же температуры, как образование 1-бутена, тогда как цис-2-бутен образуется только при более высоких температурах. Конверсии также могут быть увеличены за счет использования более низких давлений или с использованием разбавителей с подачей алканов.

Реакции дегидрирования довольно неселективны, поскольку все эквивалентные C ± H-связи имеют равную энергию связи и, следовательно, равную вероятность реакции [12]. Когда две связи C ± H соседних атомов углерода расщепляются, образуется двойная связь и алканы превращаются в алкены. Однако, когда две связи C ± H относятся к соседним атомам углерода, может происходить дегидроциклизация и, возможно, также ароматизация. Последняя реакция особенно выражена для алканов с углеродными цепями по меньшей мере из шести атомов углерода.

Термодинамика показывает, что равновесия для ароматизации превосходят равновесия дегидрирования при более высоких температурах. Таким образом, н-гексан в основном превращается в бензол, тогда как толуол может быть изготовлен из н-гептана. Если две связи C ± H являются частью двух различных молекул алканов, образуются высокомолекулярные углеводороды, и широкое размыкание связи C ± H и образование связи C ± C могут приводить к образованию газообразного водорода и кокса. Таким образом, для достижения приемлемой активности и селективности за проход катализатор необходимо периодически регенерировать путем сжигания кокса,

осажденного на поверхность. Также ясно, что реакции дегидрации приводят к образованию большего количества водорода, чем алкен, и что для обеспечения оптимального промышленного процесса дегидрирования, требующего селективности, необходим правильный выбор скорости подачи и температуры

1.3 Дегидрирование нафтенов.

При дегидрировании 6-членны нафтенов основным продуктам являются ароматические соединения. Однако иногда в катализате со держится также небольшое количество непредельных углеводородов. Долгое время не удавалось обнаружить циклогексаны в продуктах дегидрирования циклогексанов на металлах. Однако при исследовании начальных стадий превращения циклогексана на платине масс-спектров скопическим методом Блок обнаружил в газовой фазе не только циклогексен, но и циклогексадиен. Образование циклогексена и циклогексадиена при дегидрировании циклогексана на платине установил также Пал и Тетеньи путем использования импульсной техники. При этом кривые выходов циклогексена и бензола в зависимости о активности катализатора (что отвечает степени превращения) носят консекутивный характер. О промежуточном образовании циклоолефинов говорят также данные некоторых исследований дегидрирования смесей нафтен-циклоолефин методом меченых атомов. Например, ароматизация циклогексана на никеле (305-335 °С), метилциклогексана на алюмохромовом катализаторе (500°С) происходит через промежуточное образование непредельных углеводородов. Но и прямое формирование ароматического соединения может составлять большую долю, или сильно преобладать. Например, при процессе дегидрирования циклогексана на Cr_2O_3 при 450 °С лишь менее половины бензола образуется через промежуточное образование циклогексена, а на платиновых и рениевых катализаторах состава $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Re}/\text{Al}_2\text{O}_3$ в условиях реформинга бензол образуется практически сразу в полном объеме, минуя стадию образования промежуточного соединения - циклогексена. Дегидрирование циклогексана в

бензол без промежуточного образования циклогексена может означать, что либо отрыв всех атомов водорода происходит одновременно, либо скорость превращения промежуточного поверхностного циклогексена намного больше скорости его десорбции. Изучение дегидрирования смесей углеводородов, один из которых мечен радиоактивным углеродом, так же как и кинетический анализ, может дать сведения о стадиях, протекающих на поверхности без выделения реагентов в газовую фазу.

При дегидрировании декалина и тетралина главным продуктом является нафталин, однако при дегидрировании первого обнаруживается также тетралин, а второго — дигидронафталин. Выход тетралина при дегидрировании декалина с повышением температуры проходит через максимум, в то время как выход нафталин в том же температурном интервале повышается. Дигидронафталин удается обнаружить лишь на малоактивных катализаторах. Оба фактора — снижения температуры и активности катализатора — ведут к уменьшению степени превращения. Это дает основание предполагать, что дегидрирование декалина протекает через стадию образования тетралина и дигидронафталина. Основными продуктами дегидрирования этилциклогексана являются этилбензол и стирол. Кинетические данные указывают на образование стирола через этилбензол.

Скорость дегидрирования циклических углеводородов, так же как и алифатических, возрастает с увеличением ненасыщенности, что согласуется с данными об промежуточном образовании непредельных углеводородов при ароматизации циклогексанов. Константы скорости дегидрирования этилциклогексана примерно на порядок меньше, чем дегидрирование этилбензола. Тем не менее в процессе дегидрирования этилциклогексана образуются значительные количества этилбензола, которые могут намного превышать выход стирола. Низкий выход стирола в условиях дегидрирования этилциклогексана обусловлены, очевидно, близостью к равновесию дегидрирования этилбензола в условия образования его из этилциклогексана [13].

1.4 Микросферический алюмохромовый катализатор КДМ

«Общий объем получения олефинов, синтезируемых методами дегидрирования, в России в докризисный период (2005—2007 гг.), составлял 600—700 тыс. т/год. Больше чем половина химического рынка промышленных катализаторов дегидрирования парафиновых углеводородов C3—C5 в мире приходится на системы Cr₂O₃/Al₂O₃ [15, 16, 17]. В России около десяти химических заводов применяют способ дегидрирования изопентана и изобутана в кипящем слое алюмохромового катализатора. В этом способе катализатор непрерывно циркулирует между двумя аппаратами - реактором и регенератором. Тепло, полученное от выжигания кокса с катализатора в регенераторе аккумулируется и применяется для реакции дегидрирования эндотермического характера. Основными недостатками описанной технологии являются относительно низкая активность катализатора и низкая механическая прочность (и к тому же, высокая истираемость) применяемого в течение долгого времени алюмохромового катализатора марки ИМ-2201. Из-за высоких расходных коэффициентов промышленная годовая потребность химических предприятий России в нем, в зависимости от нагрузки на имеющиеся производственные мощности составляет от 8 до 14 тыс. т/год. При эксплуатации данного катализатора кроме производственных проблем, которые связаны с низкой эффективностью использования объема реактора, существуют серьезные проблемы по улавливанию микрочастиц катализатора на выходе продуктов синтеза, образующихся в процессе его истирания, и захоронению значительного количества отработанного катализатора, обладающего токсичностью. Разработанный и производимый с 2000 года катализатор марки АОК-73-21, использовали в смеси с катализатором ИМ-2201. Он хоть и обладал большей механической прочностью и активностью по сравнению с ИМ-2201, однако не нашел широкого промышленного применения из-за недостатков его гидродинамических характеристик и из-за нестабильной воспроизводимости фазового и химического состава носителя – флешпродукта Ачинского глиноземного комбината. Содержание не

разложенного гиббсита во флэшпродукте может достигать до 20–35 масс.%, что значительно ухудшает характеристики катализатора [18, 19]. В работе авторов [19] для нивелирования данного недостатка введена дополнительно стадия прокаливания носителя при температуре 550 °С, что в итоге значительно усложнило способ приготовления катализатора. Для решения вопроса усовершенствования свойств микросферического катализатора марки АОК-73-21 во временной промежуток с 2006 по 2011 гг. в научной организации «Институт катализа ИК СО РАН» совместно с фирмой ООО НПК «Синтез» (Барнаул) и заводом по производству катализаторов ЗАО «Алтайлюминофор» был осуществлен цикл научных исследований, в итоге которых был разработан новый катализатор марки КДМ [17, 20] и его различных усовершенствованных модификаций. Благоприятное решение данного вопроса стало осуществимым благодаря значимому объему знаний о способах и возможности управления кипящим слоем и по изучению и разработке различных марок катализаторов дегидрирования, накопленному за много лет опыту в ИК СО РАН [21]. Помимо этого, к началу осуществления данных исследований в ИК СО РАН имелась необходимая для проведения исследований научная и техническая база. А именно следующее: была разработана новая технология синтеза алюмооксидных носителей с использованием метода центробежной термической активации (ЦТА) гиббсита – технология «Цефлар» [22]. Был создан автоматизированный демонстрационный стенд для определения каталитических характеристик катализатора в реакциях дегидрирования, оснащенный как лабораторным, так и пилотным реакторами, а также оснащенным современным оборудованием и приборами, которые обеспечивают высокую производительность и достоверность каталитических экспериментов. Организационным преимуществом являлось эффективное взаимодействие академической организации «Институт катализа (ИК СО РАН)» и компании, которая производит катализатор – ООО НПК «Синтез». Процесс отработки технологических стадий приготовления катализатора осуществляли

параллельно и лабораториях института и на промышленном оборудовании завода-производителя.

Основные этапы разработки и промышленного внедрения катализатора КДМ представлены следующими периодами:

1) 2006 г. — экспериментальная отработка технологии получения носителя — продукта ЦТА — методом Цефлар и условий изготовления алюмохромового микросферического катализатора на базе продукта ЦТА в ИК СО РАН;

2) март 2007 г. — запуск модернизированной пилотной опытно-промышленной установки по технологии Цефлар на предприятии ЗАО «Алтайлюминофор»;

3) апрель–июнь 2007 г. — выработка опытно-промышленной партии катализатора КДМ;

4) июль–ноябрь 2007 г. — проводились промышленные испытания первых партий катализатора КДМ на ООО «Тобольск-Нефтехим»;

5) 2008–2011 гг. — осуществлялась опытная эксплуатация катализатора КДМ применительно к процессам дегидрирования изобутана на предприятиях ООО «Тобольскнефтехим», ЗАО «Экоойл», г. Омск, ОАО «Каучук», Волжский). Ниже в таблице. 1.1 приведены средние показатели дегидрирования изобутана в изобутилен, достигнутые на промышленных установках в смеси катализаторов марки КДМ (30—60 мас.%) и марки ИМ-2201.»

Из результатов испытаний можно сделать вывод, что замена части катализатора марки ИМ-2201 на катализатор марки КДМ существенно снижает расходные нормы катализатора на единицу производимой продукции. С целью дальнейшего усовершенствования катализатора КДМ были проведены фундаментальные научные исследования свойств активного компонента катализатора. По итогам была разработана модификация катализатора, которая по характеристикам своей селективности и активности

превышает параметры немодифицированного катализатора марки КДМ на 2–4 масс. %.

Таблица 1.1 Характеристики дегидрирования изобутана в изобутилен в смеси катализаторов.

Катализатор	Нагрузка по изобутану, т/ч	Средний выход на пропущенный изобутан, масс. %	Средний выход на разложенный изобутан, масс. %	Расходная норма катализаторов, кг/т изобутилена
КДМ + ИМ-2201	19–25	41,9	83,8	8–9,5
ИМ-2201	19–25	41,8	83,1	22–23

Алюмохромовые катализаторы в данном исследовании готовили с использованием метода пропитки продукта ЦТА водными растворами оксида хрома CrO_3 , в которых имелось содержание гидроксида калия и оксинитрата циркония. Анализ продуктов ЦТА проводили термически (масса навески — 40 мг) и осуществляли в воздушной атмосфере со скоростью нагрева 10 град С в мин на специальном приборе DTG-60H производства фирмы «Shimadzu». Фазовый состав приведенных катализаторов определяли с применением рентгенофазного анализа (РФА) приборе под названием дифрактометр марки HGG 4–С производства «Freiberger Präzisionsmechanik», Германия с применением монохроматизированного $\text{Cu-K}\alpha$ -излучения. Удельную поверхность в м^2 на грамм образцов катализаторов определяли методом теории БЭТ по изотермам низкотемпературной адсорбции инертного газа азота на специальной установке ASAP—2400 производства «Micromeritics», США. Морфологию частиц образцов катализаторов исследовали на растровом электронном микроскопе JSM-6460 LV («Jeol») с характеристиками предельного разрешения в 3 нм в пределах увеличения 100–30000 при энергии электронов из первичного пучка в 25 КэВ. Общее количество ионов Cr^{6+} выявляли с помощью метода температурно-программированного

восстановления (ТПВ) образцов при прокаливании. Количество связанных ионов хрома Cr^{6+} определялось методом ТПВ образцов после кипячения в воде с целью удаления с них растворимых ионов хрома Cr^{6+} . ТПВ осуществляли в проточной установке с хроматографическим детектором по теплопроводности. Химические каталитические характеристики образцов исследовали в кипящем слое катализатора на специальном лабораторном стенде с компьютерным управлением основными режимами работы реактора. Такой показатель как объемная скорость подачи реагента составляла 400 ч^{-1} (обратных часов), а температура реакции составляла $560\text{--}580 \text{ }^\circ\text{C}$. Отбор пробы на анализ проводили в режиме online на 10-й минуте реакции. Каталитические характеристики исследованных катализаторов оценивали по таким показателям как конверсия изобутана (в %), выход изобутилена на пропущенный изобутан в масс.% и выход изобутилена на разложенный изобутан (формально селективность) масс.%.

Рассмотрим основные моменты данной разработки, связанные с технологией и стадиями приготовления катализатора. Как видно из рисунка 1, технологическая схема производства промышленного катализатора КДМ представляет собой следующую последовательность операций.

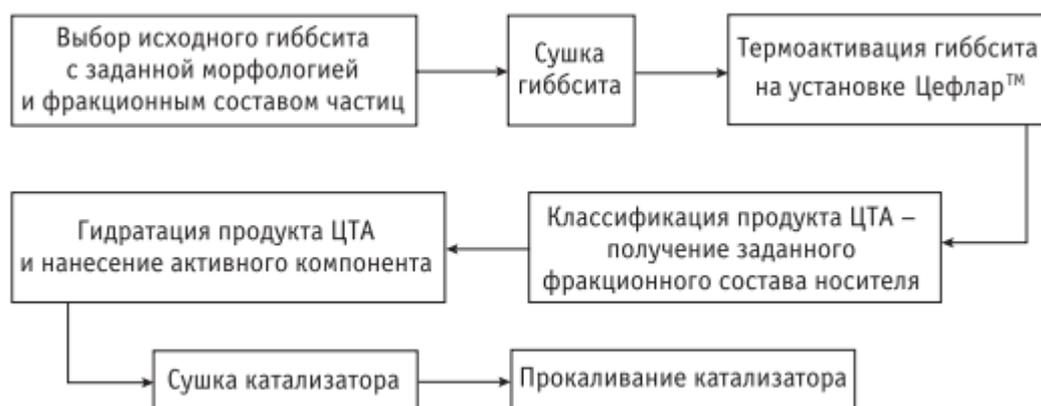


Рисунок 1.1 Принципиальная технологическая схема получения катализатора марки КДМ

1.5 Механизм реакции дегидрирования низших парафинов.

В литературе рассматриваются два механизма каталитической реакции дегидрирования парафинов на хромовом катализаторе [23, 24]. В обоих случаях активным центром является координационно-ненасыщенный ион Cr(III). Первой стадией каталитического дегидрирования является адсорбция молекулы парафина на центре Cr(III) с образованием октаэдрически-координированной формы последнего. При этом происходит разрыв связи C-H и образование связи между образовавшимся углеводородным фрагментом и ионом Cr(III). В основном в литературе придерживаются гетеролитического механизма реакции дегидрирования [24, 25, 26]. По данному механизму при адсорбции молекулы парафина на Cr(III) поляризуется одна из C-H связей, парафин диссоциирует на протон, образующий связь с кислородом, и отрицательно заряженный ион R-CH₂⁻, образующий донорно-акцепторную связь с Cr(III) за счет своей p-электронной пары и пустой dz²-орбитали трехвалентного хрома рисунке 1.2.

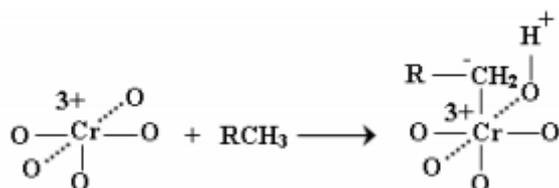


Рисунок 1.2 – Гетеролитическая хемосорбция молекулы алкана на ионе хрома (III) [24, 25, 26]

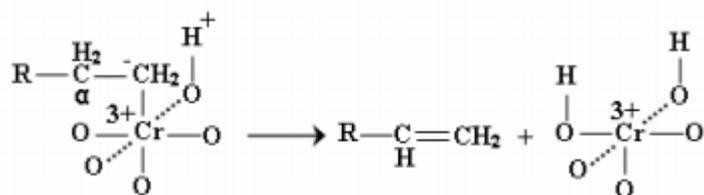


Рисунок 1.3 – Десорбция ненасыщенного углеводорода с центра Cr(III)[24]

При последующем взаимодействии dxz- и dyz-орбиталей иона хрома (III), на которых располагаются точно по одному электрону с разрыхляющей орбиталью атомной связи C-H в альфа-положении по отношению к

отрицательно заряженному атому углерода происходит перенос электрона на атом водорода и образуется гидрид-ион H^- (рисунок 1.3).

Образующаяся свободная p-орбиталь на атоме углерода в альфа-положении взаимодействует с электронной парой p-орбитали атома углерода, связанного с ионом Cr(III) , Происходит образование двойной связи в адсорбированном углеводородном фрагменте, а затем десорбция образовавшегося олефина. В работе [27] представленный выше механизм был изучен с помощью методов квантово-химического моделирования применительно к реакции дегидрирования этана на катализаторе Cr-SiO_2 . Схема реакции дегидрирования этана приведена на рисунке 1.4. На основе расчетов свободной энергии различных стадий процесса дегидрирования установлено, что перенос водорода, находящегося в альфа-положении к иону хрома, является лимитирующей стадией.

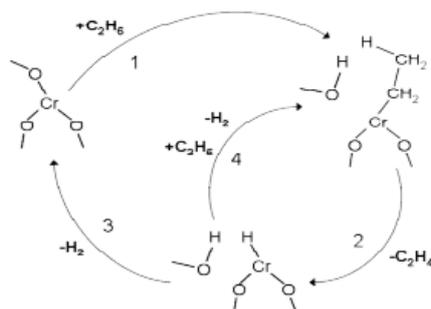


Рисунок 1.4 – Схема дегидрирования этана на катализаторе Cr-SiO_2

Также в работе [27] на основе рассчитанных свободных энергий был предложен альтернативный механизм, в соответствии с которым активация связи C-H происходит на гидрид-хромовом комплексе, сформированном по реакции 2 рисунке 1.4. Ключевое отличие данного механизма опирается на то, что при процессе метатезиса C-H -связи молекулы этана образуются связи H-H и Cr-C , а лимитирующей стадией является активация связи C-H . Согласно данному механизму сохраняется высокореакционный гидрид-хромовый центр, не образуется стабильный хромовый центр, в котором хром ковалентно связан с тремя кислородными лигандами. Присутствие следов влаги подавляет дегидрирование по гидридному механизму. Вероятно, оба предложенных

механизма имеют место в процессе дегидрирования. Условия термической обработки катализатора в процессе приготовления и эксплуатации могут оказывать влияние на геометрические напряжения в ионе Cr(III), обусловленные отличием углов между связями Cr-O в ионе Cr(O-)₃ от угла 120°С, и, следовательно, на эффективный механизм дегидрирования [27]. Методы кинетического исследования процесса дегидрирования изобутана с использованием подхода Лэнгмюра-Хиншелвуда подтверждают протекание дегидрирования парафина по механизму его адсорбции на одном активном центре и последующей поверхностной реакции с участием двух центров рис. 10. [25]

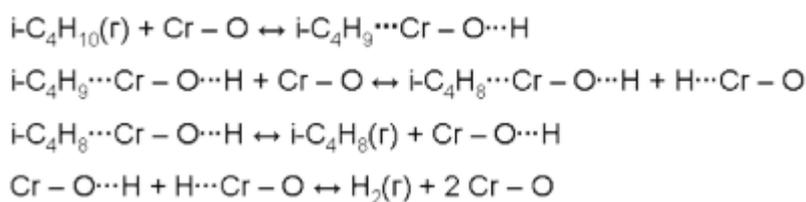


Рисунок 1.5 – Механизм реакции дегидрирования изобутана

Установлено, что лимитирующей стадией является адсорбция молекулы углеводорода на активном центре дегидрирования.

1.6 Модифицирование каталитических свойств алюмохромового катализатора.

Активность катализатора в реакции дегидрирования парафинов снижается в результате процессов обратимой и необратимой дезактивации. Причиной обратимой дезактивации является накопление углеводородных отложений на поверхности катализатора в результате процессов олигомеризации и циклизации олефинов, конденсации ароматических углеводородов с образованием коксоподобных структур [28]. При промышленной эксплуатации возможны локальные перегревы катализатора при регенерации до температур более 1000°С. Это обуславливает фазовые трансформации алюмооксидного носителя, сопровождающиеся снижением удельной поверхности и последующим спеканием. При этом происходит агломерация поверхностных частиц хрома в α -Cr₂O₃, миграция и

капсулирование ионов Cr(III) с образованием твердого раствора α -Cr₂O₃·Al₂O₃. Образующиеся структуры α -Cr₂O₃ и α -Cr₂O₃·Al₂O₃ являются малоактивными в реакции дегидрирования. В работе [29] была исследована дегидрирующая активность твердых растворов Cr₂O₃·Al₂O₃ с различной концентрацией хрома и температурой прокаливания. Показано, что с увеличением концентрации хрома в составе твердого раствора Cr₂O₃·Al₂O₃ наблюдается увеличение скорости дезактивации катализатора. Поэтому для улучшения каталитических характеристик, термической стабильности и прочностных свойств алюмохромового катализатора помимо щелочных и щелочноземельных элементов в его состав вводят модификаторы. Они различаются между собой по воздействию на определенные свойства катализатора:

- повышающие термическую стабильность алюмохромового катализатора; описано введение бора, кремния [30] олова [26];
- снижающие поверхностную кислотность и увеличивающие селективность катализатора в реакции дегидрирования;
- увеличивающие дегидрирующую активность катализатора.

1.6.1 Модификаторы, повышающие селективность алюмохромового катализатора в реакции дегидрирования парафинов.

В работе [27] наблюдали увеличение на ~6-8 % селективности алюмохромового катализатора (3 % масс. Cr) в реакции дегидрирования пропана в результате введения 1-3 % масс. олова. Селективность катализатора при модифицировании оловом возрастала, во-первых, в результате снижения образования углеводородных отложений в процессе дегидрирования. Так, содержание кокса на катализаторе после 150 мин в процессе дегидрирования пропана при 450°C с увеличением концентрации олова в катализаторе с 0,4 до 3 % масс. уменьшалось с 1,0 до 0,43 % масс. [27]. Вследствие этого модифицированный 1-3 мас.% олова образец характеризуется большей устойчивостью каталитических свойств в реакции дегидрирования пропана от

цикла к циклу. Вторая причина возрастания селективности катализатора при введении олова в состав катализатора заключается в уменьшении содержания соединений Cr(VI), окисляющих углеводороды в условиях процесса дегидрирования. Однако в результате модифицирования оловом дегидрирующая активность катализатора снижалась на 4-10 % [27]. Применение олова в качестве модифицирующего компонента, повышающего селективность алюмохромового катализатора в дегидрировании парафинов, также описано в работе [31]. В результате введения 0,8-1,5 % масс. олова в катализатор, содержащий 20 % масс. Cr₂O₃, 1,9 % масс. K₂O, 1,2 % SiO₂, селективность по изобутилену повышается с 88 до 90-94 % мол. при постоянной конверсии изобутана 54 % мол. в результате дегидрирования при температуре 560-580°C [31]. В работах [32, 33] исследовали влияние состава поверхности на кислотно-основные свойства и каталитические характеристики хромового катализатора дегидрирования на ее основе.

Катализатор на основе оксида циркония, состоящий из 0,8 % масс. хрома, продемонстрировал наибольшую активность в условиях дегидрирования изобутана по сравнению с другим катализатором, обладающим примерно 2 % хрома, который нанесен на чистый алюмооксидный носитель. Для катализатора 38 на основе оксида циркония выход изобутилена составляет ~30 % мол, в то время как на основе оксида алюминия ~27 % мол. [33]. Наибольшая активность хром-циркониевых катализаторов может быть обусловлена более доступными для реагирующих молекул парафина частицами хрома, а также взаимодействием между оксидом циркония и частицами хрома. Вследствие меньшей электроотрицательности оксида циркония по сравнению с оксидом алюминия связи Cr–O–носитель являются более основными на оксиде циркония, чем на оксиде алюминия, и поэтому они более способные для активизации связей C–H в изобутане [32].

Однако, недостатком оксида циркония является недостаточная удельная поверхность (не более 50 м² /г) [33]. В связи с вышеизложенным выполнено модифицирование оксида алюминия цирконием с помощью атомно-слоевого

осаждения хлорида циркония в количестве от 1,7 до 5,2 ат Zr/нм² на поверхности Al₂O₃ с последующей обработкой водой и прокаливанием при 600°С. Модифицирование поверхности алюмо- оксидного носителя 4,4-15 % масс. циркония приводит к снижению льюисовской кислотности хромового катализатора на его основе, что было подтверждено увеличением на ~50°С температуры образования диметилового эфира на катализаторе с 2,1 % масс. Cr при измерениях методом диффузионноотражательной ИК-Фурье-спектроскопии температурно-зависимой адсорбции метанола [34]. В свою очередь снижение льюисовской кислотности обуславливает уменьшение скорости образования углеводородных отложений при дегидрировании изобутана на цирконийсодержащих носителях с ~0,37 до ~0,23 ммоль углерода на грамм катализатора при дегидрировании изобутана на протяжении 15 минут при 560°С [33]. В то же время в результате введения 4-15 % масс. циркония в алюмохромовый катализатор с 2,1 % масс. хрома выход изобутилена снижается с ~28 до 23-24 % мол. Возможной причиной снижения дегидрирующей активности хромовых катализаторов на основе ZrO₂/Al₂O₃ является неполное покрытие поверхности оксида алюминия цирконием. Даже для алюминий-циркониевого носителя с наибольшей поверхностной концентрацией циркония (5,2 ат Zr/нм²) не достигается полное покрытие оксида алюминия, о чем свидетельствует появление полос поглощения, соответствующих метокси-группам, связанным как с цирконием, так и с алюминием, на ИК-Фурье-спектрах диффузного отражения цирконий-алюминиевого носителя с адсорбированным на нём метанолом, снятых при температуре 200°С [34]. Взаимодействие хромо окисных соединений и с поверхностью носителя оксида алюминия, так и оксида циркония, при одинаково сильном взаимодействии между цирконием и алюминием, объясняет снижение активности добавки в реакции дегидрирования парафинов. Увеличение дегидрирующей активности хромовых катализаторов на основе носителя ZrO₂/Al₂O₃ требует большей плотности оксида циркония до полного покрытия поверхности Al₂O₃ и предотвращения взаимодействия

циркония и алюминия. Однако удельная поверхность таких катализаторов будет ниже, чем поверхность имеющихся ZrO_2/Al_2O_3 -нанесенных катализаторов [31], что отрицательно отразится на каталитических свойствах.

1.6.2 Модификаторы, влияющие на активность катализатора в реакции дегидрирования изобутана.

В работе [35] для повышения активности, механической прочности и стабильности алюмохромового катализатора предложено введение кремния в количестве 0,5-3,0 % масс. методом парового осаждения кремнийорганического соединения на поверхности носителя, пропитанного предшественником активного компонента и промотора. В результате введения кремния активный компонент и промотор закрепляются с помощью решетки олигомерного SiO_2 в высокодисперсном, равномерно распределенном состоянии на поверхности катализатора. Такое закрепление предотвращает кристаллизацию активного компонента при термоактивации и последующей эксплуатации катализатора [35]. В результате введения 2 % масс. SiO_2 в состав катализатора конверсия изобутана в реакции дегидрирования повышается с 45 до 53-56 % масс, селективность по изобутилену при этом не изменяется, индекс истирания катализатора снижается с 11,8 до 3,6-5,0. После 600-часовой об- 40 работки при 600°C немодифицированного и модифицированного катализаторов дегидрирующая активность второго выше: конверсия изобутана составляет 52-53 % против 40 %, а селективность – 84 против 89 % [35]. В патенте [36] для увеличения активности и селективности алюмохромового катализатора в дегидрировании C2-C5-парафинов предложено использование в качестве модификатора бора и кремния совместно с элементами из группы Zr, Ti, Fe, Ga, Co, Mo, Mn, Sn. В результате введения в катализатор 5 % масс. бора и 0,8 % масс. титана выход C4-непредельных углеводородов на пропущенный (ВП) и разложенный (ВР) изобутан увеличивается с 43 до 48,8 % и с 82,6 до 87,5 % соответственно. При введении 10 % масс. кремния ВП и ВР возрастают до 47 и 86 % соответственно. В патенте [37] для увеличения активности и селективности

катализатора, уменьшения коксообразования алюмохромового катализатора предложено введение кремния и бора. Положительный эффект бора заключается в обеспечении более полного и быстрого протекания окислительно-восстановительных реакций на катализаторе. В результате введения 1,3 % масс. кремния и 1,5 % масс. бора в алюмохромовый катализатор, содержащий 10 % масс. Cr_2O_3 и 2,5 % масс. K_2O , активность и селективность катализатора в реакции дегидрирования изобутана составляет 49,0 % и до 89 % соответственно [37]. В патенте [38] описано совместное использование в качестве модификаторов кремния, бора, свинца. Так, в результате введения 1 % масс. SiO_2 , 0,7 % масс. PbO и 1,1 % масс. V_2O_5 в алюмохромовый катализатор, содержащий 20 % масс. Cr_2O_3 и 1,5 % масс. K_2O , выход C4-непредельных углеводородов на пропущенный и разложенный изобутан составляет 51,9 и 92,7 % соответственно [38]. В работе не изложена причина высокой активности и селективности. 41

1.6.3 Модификаторы, увеличивающие термодинамическую устойчивость оксида хрома от трансформации в $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$

В работе [39] исследовали влияние добавления фосфора на состояние хрома в алюмохромовом катализаторе дегидрирования. При введении фосфора в количестве 2,3-9,0 % в алюмохромовый катализатор, содержащий 3,8- 15,0 % хрома, в результате взаимодействия Cr-P соединения Cr(III) равномерно распределяются на поверхности носителя и стабилизируются в некристаллической форме ионов Cr(III). В результате введения фосфора наблюдается смещение линий при 1010, 890 и 770 cm^{-1} на Раман-спектрах, характерных для терминальных связей $\text{Cr}=\text{O}$ и поверхностных моно- и полихроматов, в область больших волновых чисел, что свидетельствует о наличии взаимодействия между хромоокисными частицами и фосфором, приводящего к ослаблению связей $\text{Cr}=\text{O}$ фосфором. Содержащий фосфор катализатор с поверхностной концентрацией хрома 12 ат Cr/nm^2 в отличие от исходного катализатора характеризуется отсутствием на дифрактограмме и Раман-спектре сигналов, соответствующих Cr_2O_3 , что свидетельствует о

стабилизации соединений Cr(III) в некристаллической форме. Методы рентгеновской дифракции, Раман и УФ-Вид- спектроскопии не показывают образования смешанной фазы Cr-P-O. В результате введения фосфора замедляется агломерация поверхностных соединений хрома в катализаторах в условиях реакции дегидрирования пропана. Так, с помощью метода operando Раман-спектроскопии установлено, при введении фосфора образование кристаллических форм оксида хрома (III) в катализаторе с 12 ат Cr/нм² в условиях дегидрирования пропана происходит при температуре дегидрирования на 170°C выше (при 380°C), чем в случае отсутствия фосфора (при 210°C) [39]. Это обуславливает более высокую активность катализаторов, содержащих фосфор, в дегидрировании пропана. Так, при дегидрировании пропана при 300°C на катализаторе, не содержащем фосфор, протекает процесс полного превращения пропана в CO и CO₂, в то время как в присутствии катализатора, модифицированного фосфором, конверсия пропана составляет 3,4 %, а селективность по пропилену – 29 %. Таким образом, за счет взаимодействия Cr-P происходит уменьшение мобильности соединений хрома, что способствует равномерному его распределению на поверхности носителя и стабилизации частиц Cr(III) в некристаллической форме. Подобное влияние фосфора наблюдали в [40] на катализаторе Cr/TiO₂ в процессе окислительного дегидрирования этана. При введении фосфора в мольном соотношении P/Cr = 1-3,3 в катализатор окислительного дегидрирования этана увеличивалась селективность по этилену с 29,7 до 66 %. Методами УФ-Вид- и ЭПР-спектроскопии показано, что в введение фосфора способствует восстановлению частиц Cr(V) и Cr(VI), стабилизирует ионы Cr(III) в октаэдрической координации, активные в дегидрировании. С помощью тестовой реакции дегидратации бутан-2-ола было определено, что введение фосфора увеличивает кислотность поверхности катализатора [41]. В результате стабилизации ионов Cr(III) и увеличения кислотности катализатора возрастает его селективность в реакции дегидрирования.

1.7 Патентный поиск

Таблица 1.2 Результаты патентного поиска

Номер патента:	Номер заявки:	Дата подачи и заявки- Дата публикации:	Заявитель(и):	Автор(ы):	Патентообладатель(и):	Описание изобретения:
2160634	99117189 /04	04.08.1999- 20.12.2000	Открытое акционерное общество Научно-исследовательский институт "Ярсинтез"	Котельников Г.Р.; Беспалов В.П.; Титов В.И.; Золотовский Б.П.	ОАО Научно-исследовательский институт "Ярсинтез"	Предлагается катализатор для дегидрирования парафиновых углеводородов, включающий оксид хрома оксид щелочного металла, оксид кремния, оксид алюминия и, дополнительно, оксид бора при следующем содержании компонентов, мас. %: Cr ₂ O ₃ - 10,0 - 30,0 Me ₂ O - 05 - 2,5 SiO ₂ - 0,5 - 2,0 B ₂ O ₃ - 0,1 - 1,5 Al ₂ O ₃ - Остальное где Me - щелочной металл

Продолжение таблицы 1.2

Номер патента:	Номер заявки:	Дата подачи и заявки- Дата публикации:	Заявитель(и):	Автор(ы):	Патентообладатель(и):	Описание изобретения:
2190466	200013 0550/0 4	04.12.2000- 10.10.2002	Открытое акционерное общество Научно-исследовательский институт "Ярсинтез"	Котельников Г.Р.; Титов В.И.; Лаврова Л.А.	ОАО Научно-исследовательский институт "Ярсинтез"	Предлагается носитель для катализаторов, включающий оксид алюминия, оксид кремния и соединение модифицирующего металла, содержащий в качестве соединения модифицирующего металла оксид свинца при следующем содержании компонентов, мас. %: оксид кремния - 0,1-6,0 оксид свинца - 0,1-7,0 оксид алюминия – остальное. Новый носитель дополнительно вполне может содержать в себе по одно соединение элемента, выбранного из следующей группы В, Ti, Zr, Sn, Ca, Ba, Ce, Mg, Ni, Na, Zn, Fe, K, Cu в количестве 0,01-1,5 мас. % (в пересчете на оксид).

Продолжение таблицы 1.2

Номер патента:	Номер заявки:	Дата подачи заявки- Дата публикации:	Заявитель(и):	Автор(ы):	Патентообладатель(и):	Описание изобретения:
2148430	99120302/04	28.09.1999-10.05.2000	Закрытое акционерное общество "Каталитическая компания"	Борисова Т.В.; Качкин А.В.; Макаренко М.Г.; Мельникова О.М.; Сотников В.В.	ЗАО "Каталитическая компания"	Изобретение относится к способу получения катализаторов для дегидрирования парафиновых углеводородов, в частности для дегидрирования C ₂ -C ₅ парафинов до соответствующих олефинов. Олефины - одни из важнейших продуктов органического синтеза. Их используют в производстве полипропиленов, синтетического каучука, антидетонаторов высокооктановых бензинов и целого ряда других производств.

Продолжение таблицы 1.2

<i>Номер патента:</i>	<i>Номер заявки:</i>	<i>Дата подачи заявки- Дата публикации:</i>	<i>Заявитель(и):</i>	<i>Автор(ы):</i>	<i>Патентоо бладатель (и):</i>	<i>Описание изобретения:</i>
218736 4	200012 8235/0 4	13.11.2000- 20.08.2002	Открытое акционерное общество Научно- исследователь- ский институт "Ярсинтез"	Котельников Г.Р.; Качалов Д.В.; Сиднев В.Б.; Кужин А.В.; Баранова В.В.	ОАО Научно- исследова- тельский институт "Ярсинтез"	Целью изобретения является повышение активности и селективности катализатора. Это достигается тем, что предлагается катализатор для дегидрирования алкилароматических углеводородов, включающий в себя железа оксид, соединения калия, соединения магния и/или кальция, оксид церия, оксид молибдена, портландцемент, оксид и/или феррит стронция, оксид лантана и/или оксид неодима при следующем содержании компонентов, мас. %: соединения калия 8-22; соединения магния и/или соединения кальция 0,5-10; оксид церия 1,0-8,0; оксид молибдена 0,5-5,0; портландцемент 5,0-10,0; оксид и/или феррит стронция 0,5-10,0; оксид лантана и/или оксид неодима 0,01-1,0; оксид железа - остальное.

2 ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

2.1 Описание технологической схемы.

2.1.1 Подготовка сырья и реакция

Фракция изобутановая сырец и фракция изобутановая возвратная отдельными потоками поступают на установку дегидрирования. После смешения потоков изобутановая фракция в виде шихты поступает в сепаратор.

Пары изобутана из испарителя поступают в аппарат-сепаратор, в котором они отделяются от капель жидкости и направляются на закалочные змеевики рассматриваемого реактора, в котором нагреваются до температуры в интервале $200\div 300$ °С, при этом охлаждая контактный газ, выводящийся из «кипящего слоя» в реакторе. Это необходимо для предотвращения крекинга целевого продукта. После закалочных змеевиков пары изобутана подаются в трубчатую печь, где нагреваются до температуры в интервале $450\div 570$ °С газами дымовыми, которые образуются при сжигании природного газа либо абсорбционного газа.

Температура нагрева паров изобутана в печи контролируется количеством подаваемого в печь природного газа или аб. газа к горелкам печи.

Образовавшийся при сгорании природного газа или абгаза дымовой газ омывает радиантный и конвекционный змеевики печи и, нагревая проходящие по змеевикам пары изобутана, через боров печи выбрасывается через дымовую трубу в атмосферу.

Пары изобутана, перегретые в печи до температуры не выше 570 °С поступают в реактор в распределительное устройство, которое распределяет пары изобутана по сечению реактора.

В «кипящем слое» катализатора при заданных значениях температуры и давления происходит процесс дегидрирования изобутана в изобутилен.

Процесс дегидрирования идет с поглощением тепла, которое подводится катализатором, поступающим из регенератора, парами сырья, поступающими из печи.

Зона дегидрирования в реакторе секционирована 10-ю решетками, которые способствуют равномерному распределению катализатора по сечению реактора, предотвращению образования пузырей и продольного перемещения катализатора.

В процессе дегидрирования изобутана в результате побочных реакций образуется кокс, который откладывается на поверхности и в порах катализатора и снижает его активность. Для восстановления активности катализатора проводится его регенерация в регенераторе, куда катализатор поступает по переточной линии из нижней части реактора.

Транспортировка катализатора из реактора в регенератор осуществляется за счет разности давления между нижней точкой реактора и верха регенератора, а также за счет подачи в различные точки переточной линии азота (ингаза) и воздуха.

Переточные линии условно разделены на участки по направлению потока: нисходящий стояк до нисходящей заслонки, нисходящая ветвь, восходящая ветвь до восходящей заслонки и восходящий стояк.

В нисходящую часть на аэрацию (шевеление) для улучшения транспортировки катализатора из реактора в регенератор подается азот (ингаз), а в восходящий стояк подается азот (ингаз) и воздух.

В регенераторе происходит сложный процесс восстановления активности катализатора. Он складывается из трех стадий:

«1. Выжиг кокса с поверхности катализатора»

«2. Окисление катализатора (хрома)»

«3. Восстановление активности катализатора»

Выжиг кокса, отложившегося на катализаторе при дегидрировании, окисление 3-х валентного хрома, содержащегося в катализаторе, до 6-ти валентного, поддержание катализатора в состоянии «кипящего слоя», а также

поддержание горения топлива осуществляется с помощью воздуха, подаваемого от воздушного нагнетателя в распределительную камеру.

Тепла, выделяемого при сгорании кокса, недостаточно для обеспечения необходимой температуры катализатора, поэтому в регенератор вводится через форсунки природный газ.

Для сжигания природного газа предназначены 3 газовые форсунки, установленные на высоте 5700 мм от распределительной решетки и 3 комбинированные форсунки, установленные на высоте 1000 мм от распределительной решетки, в которые подается во время пуска блока жидкое топливо с последующим переводом форсунок на природный газ.

Одновременно с выгоранием кокса в регенераторе происходит окисление катализатора, переход 3-х валентного хрома в 6-ти валентный по реакции:



Окисленный и регенерированный катализатор подается в восстановительный стакан регенератора, в котором за счет поступающего газа-восстановителя осуществляется восстановление поверхности катализатора, и, соответственно, переход 6-ти валентного хрома в 3-х валентный хром по следующей реакции:



Подача природного газа на восстановление поверхности катализатора регулируется регулятором, у которого клапан установлен на линии подачи природного газа в восстановительную зону стакана регенератора.

Продукты восстановления и кислород десорбируется азотом (ингазом) или природным газом, подаваемым в нижний маточник восстановительного стакана. Расход азота (ингаза) на десорбцию регулируется регулятором, клапан которого установлен на линии азота (ингаза) в восстановительный стакан регенератора.

«Регенерированный катализатор поступает в реактор.»

С целью предотвращения крекинга изобутилена в реакторе установлены закалочные змеевики. В трубное пространство змеевиков закалки подаются пары изобутана со станции испарения. Далее контактный газ, пройдя двухступенчатые циклоны, смонтированные в реакторе, очищается от катализаторной пыли и с температурой 450-550 °С направляется в трубное пространство котла-утилизатора Т-7, в котором охлаждается до температуры 240-320°С за счет испарения парового конденсата, подаваемого в межтрубное пространство. Из котла-утилизатора контактный газ поступает в скруббер, орошаемый водой, для отмывки от катализаторной пыли и охлаждения до температуры 30-50°С и направляется на установку выделения изобутан-изобутиленовой фракции (БК-3).

Дымовые газы, образующиеся в результате регенерации катализатора и сгорания топлива, проходят циклоны в верхней части регенератора для отделения катализаторной пыли и поступают в трубное пространство с температурой 620-650°С, в котором охлаждается до температуры 250-400°С за счет испарения парового конденсата, подаваемого в межтрубное пространство котла-утилизатора. Дымовой газ из котла-утилизатора Т-16 поступает в скруббер С-17 на очистку от катализаторной пыли и охлаждение.

В результате разрушения катализатора в верхней части «кипящего слоя» образуется мелкая пылевидная фракция, потерявшая активность. С целью удаления этой фракции предусмотрена линия вывода катализатора из регенератора Р-14 в бункер Е-19/3 [42].

2.1.2 Описание схемы очистки контактного и дымового газов.

Контактный газ, полученный при дегидрировании изобутана, из котла-утилизатора Т-7 поступает в нижнюю часть скруббера С-8, который разделен на два каскада глухой тарелкой.

В нижнем каскаде скруббера происходит очистка и охлаждение контактного газа от катализаторного шлама за счет циркуляции шламовой воды. Шламовая вода с куба скруббера С-8 насосом Н-9 проходит через трубное пространство холодильника Т-21б, где охлаждается за счет подачи в

межтрубное пространство охлажденной воды, и возвращается под глухую тарелку скруббера С-8. Имеется возможность циркуляции шламовой воды, минуя холодильник Т-21б.

В верхнем каскаде скруббера контактный газ охлаждается до температуры не более 50°С за счет циркуляции воды насосом Н-10. Вода с глухой тарелки последовательно проходит через холодильник воздушного охлаждения Т-21, холодильник водяного охлаждения Т-21а и подается в верхнюю часть скруббера С-8.

В циркулирующей воде по нижнему каскаду скруббера С-8 происходит накопление катализаторного шлама, поэтому часть воды постоянно выводится на осаждение шлама в отстойник Е-32/II. Отстоявшийся шлам периодически вывозится на полигон захоронения автобойлером. Осветленная вода из отстойника Е-32/II сливается в емкость Е-68 и насосом Н-69 подается в линию всаса насоса Н-10 (Н-9а). Уровень в скруббере С-8 поддерживается регулятором, клапан которого установлен на линии подачи осветленной воды из емкости Е-68 в линию всаса насоса Н-10 (Н-9а). Уровень в емкости Е-68 поддерживается регулятором, клапан которого установлен на линии подачи оборотной воды в емкость Е-68.

Для улучшения очистки и охлаждения контактного газа от катализаторной пыли при работе одного блока на высоких нагрузках имеется возможность подачи контактного газа параллельно во второй скруббер С-8/II нерабочего блока.

Дымовой газ, охлажденный в котле-утилизаторе Т-16 до температуры 250-400°С, поступает в нижнюю часть скруббера С-17, орошаемого циркуляционной водой, очищается от катализаторной пыли и, проходя через глухую тарелку в верхнюю часть скруббера, охлаждается до температуры не более 70°С циркуляционной водой и из верхней части скруббера выбрасывается в атмосферу.

Циркуляция воды в скруббере С-17/I по нижнему каскаду осуществляется насосом Н-29/I, часть воды при этом отводится в отстойники

Е-32/І для отстоя катализаторного шлама. Уровень в скруббере С-17 поддерживается регулятором, клапан которого установлен на линии подачи осветленной воды от насоса Н-48 на всас насоса Н-29/ІІІ, циркулирующего воду по верхнему каскаду скруббера С-17\І.

По верхнему каскаду скруббера С-17/ІІ циркуляция воды осуществляется насосом Н-29/VI, а по нижнему насосом Н-29\VI.

2.2 Сравнение катализаторов.

Ниже приведено сравнение технических характеристик сравниваемых в работе двух катализатор ИМ-2201 и КДМ-М. Данные приведены в таблицах 2.1 и 2.2

Таблица 2.1 Катализатор ИМ-2201.

Наименование показателей	Норма по паспорту	Результаты испытаний
Внешний вид	Порошок серо-зелёного цвета	Соотв.
Насыщенная плотность	1.0-1.4	1.14
Фракционный состав	35	24.53
Механическая прочность	75	78.7
Удельная поверхность	40-60	55.33
Каталитические свойства на пропущенный изобутан	45	45.78
Каталитические свойства на разложенный изобутан	85	86.9

Таблица 2.2 Катализатор КДМ-М.

Наименование показателей	Норма по паспорту	Результаты испытаний
Внешний вид	Порошок с частицами сферической формы, цвет от серо-зелёного до жёлтого	Соотв.
Насыщенная плотность	1.45	1.32
Фракционный состав	70	85
Механическая прочность	90	94
Удельная поверхность	80	94
Каталитические свойства на пропущенный изобутан	50	50
Каталитические свойства на разложенный изобутан	88	88

Как видно из таблиц, катализаторы отличаются структурой больше чем составом.

2.3 Изменение свойств алюмохромового катализатора при эксплуатации.

Авторами работы [14] были изучены фазовый и химический состав, поверхностная структура, механические параметры и каталитические характеристики алюмохромового катализатора ИМ-2201, как исходного, так и циркулирующего в системе реактор–регенератор блока дегидрирования изопентана на предприятии ЗАО «Каучук», находящееся в г. Стерлитамак. По результатам показано, что получающийся в результате эксплуатации «равновесный» катализатор отличается пониженным содержанием в составе хрома и калия, меньшим средним размером частиц, увеличенной прочностью и менее развитой структурой пор по сравнению с исходным катализатором.

Степень превращения изопентана на «равновесном» катализаторе уменьшается на значение 2,5–3,0 %, а селективность в итоге не изменяется. Эти различия могут быть объяснены быстрым разрушением в достаточно жестких условиях промышленной эксплуатации непрочных частиц катализатора размером более 125 мкм и их последующим уносом из системы в виде катализаторной пыли.

«Двустадийное дегидрирование изопентана в метилбутены, а затем в изопрен является вторым, наряду с синтезом из изобутилена и формальдегида, промышленным способом синтеза изопрена, разработанным и внедренным в России.»

«В ЗАО «Каучук» (г. Стерлитамак) стадия дегидрирования изопентана в метилбутены реализована в аппаратах с «кипящим» слоем катализатора. Изопентан, нагретый до $T = 450 \div 500$ °С, подается в нижнюю часть реактора под распределительную решетку. Для устранения недостатков, связанных с применением кипящего слоя мелкозернистого катализатора (проскок газа в виде пузырей и др.), в реакторе установлены горизонтальные решетки провального типа. Процесс дегидрирования изопентана протекает при $T = 520 \div 550$ °С и объемной скорости подачи газа $V_{об} = 120 \div 220$ ч⁻¹. Линейная скорость газа в реакторе составляет 0,25–0,35 м/с.»

«Полученные продукты реакции охлаждают и путем конденсации выделяют фракцию C₅-углеводородов. В процессе дегидрирования катализатор дезактивируется вследствие зауглероживания его поверхности. Для регенерации катализатор транспортируется со скоростью 0,4–0,5 м/с в верхнюю часть регенератора, расположенного на одном уровне с реактором. Воздух подается через распределительную решетку в нижнюю часть регенератора. Аппарат секционирован горизонтальными решетками провального типа и имеет 2 зоны: верхнюю – для выжигания кокса и подогрева катализатора до $T = 620 \div 650$ °С путем сжигания кокса и топливного газа, и нижнюю – для частичного окисления Cr³⁺ в Cr⁶⁺ и десорбции паров воды с поверхности катализатора [43]. Из регенератора катализатор поступает в

верхнюю часть реактора. Образующаяся при циркуляции в системе реактор–регенераторкатализаторная пыль улавливается в циклонах, а окончательная очистка газа от нее происходит на электрофилтрах. Осажденный в них катализатор подается с помощью пневмотранспорта в бункернакопитель. Расход ИМ-2201 достигает 15–20 кг на 1 т продуктов дегидрирования. Количество циркулирующего в системе катализатора составляет 250 т, и через каждые 36–40 ч его добавляют по 5–6 т. Технология приготовления катализатора ИМ-2201, роль его отдельных компонентов и характеристики до начала эксплуатации подробно описаны в [42]. В настоящей работе исследованы физико-химические свойства, активность и селективность по сумме метилбутонов «равновесного» катализатора, циркулирующего в системе реактор–регенератор. Для анализа использован образец катализатора, который отобран после регенератора.»

Фазовый состав образцов определяли рентгенофазовым методом (РФА) на автоматическом дифрактометре «Philips-PW-1800». Диапазон съемки составлял 5–100 град. Рентгенограммы идентифицировали по известным (JPCDS, PSC) дифракционным данным.

Анализ текстуры катализатора проводили методом низкотемпературной адсорбции азота при $T = 77$ К на объемной вакуумной статической установке «Sorptomatic-1900» [43]. Для определения содержания Al, Si, Cr, K, Fe, Mg, Ca использован атомно-адсорбционный спектрофотометр AA-660G компании «SHIMADZU» (Япония). Режим атомизации, время и температура подбирались в соответствии с методическими рекомендациями фирмы-производителя.

Фракционный состав катализатора ИМ-2201 устанавливали ситовым методом. Его механическую прочность исследовали с помощью прибора ППМ-1, используемого для изучения характеристик катализаторов крекинга (ОСТ 38.01161-98). Согласно методике, ее рассчитывали как процентное отношение количества фракции > 63 мкм в образце катализатора после истирания в течение 25 мин к ее содержанию до испытания (чем больше

процент, тем выше механическая прочность). Каталитическую активность образцов определяли в проточном реакторе с кипящим слоем катализатора (объем 50 см³) в изотермическом режиме при $T = 570$ °С, концентрации изопентана 96,9 %, объемной скорости сырья 1 ч⁻¹.

По данным рентгенофазового анализа показано, что в исходном катализаторе марки ИМ-2201 кроме фаз, которые характерны для состава глинозема, присутствует и фаза оксида хрома Cr₂O₃ (линии в области дифракционных полос 2,66, 2,48 и 1,67 Å- ангстрем). Эта фаза формируется из CrO₃ при процессе активации катализатора. В «равновесном» (а именно циркулирующем в системе ректор-регенератор) катализаторе фаза Cr₂O₃ в свою очередь не обнаруживается. Можно предположить, что под воздействием реакционной среды она переходит в аморфную либо, после взаимодействия с глиноземом, образует мелкокristаллическую фазу твердого раствора, не идентифицируемую методом РФА. В табл. 1 и на рис. 1 представлены характеристики образцов средних проб глинозема, исходного и «равновесного» образцов ИМ-2201. При большом содержании глинозема можно было бы ожидать, что фракционный состав и насыпная плотность исходного катализатора и глинозема будут сопоставимы. Однако первый имеет меньшую насыпную плотность, а его фракционный состав существенно отличается от глинозема (см. рисунок 2.1): свыше 50 % частиц катализатора имеют размеры > 125 мкм, в то время как в глиноземе их содержится ~ 2 %. Согласно [42], при применении каолина на стадии мокрого смешения компонентов он частично взаимодействует с хромовой кислотой и образуется кремниевая кислота, которая способствует формированию устойчивого псевдозоля. На стадии распылительной сушки из последнего, вследствие слипания твердых частиц глинозема и каолина, поры которых заполнены раствором, содержащим соединения 6-валентного хрома, калия и кремния, формируются частицы катализатора размером > 125 мкм.

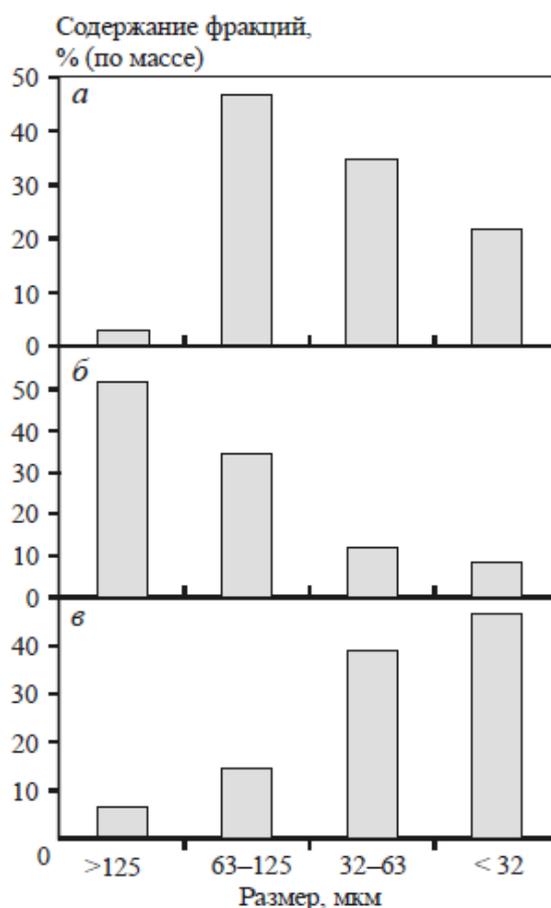


Рисунок 2.1 Фракционный состав образцов глинозема (а) и катализаторов – исходного (б) и равновесного (в)

Опытно-промышленные испытания микросферического катализатора дегидрирования изобутана.

Процесс дегидрирования изобутана в изобутилен, реализованный на заводе СКИ ОАО «Нижекамскнефтехим», осуществляют в четырех реакторных блоках в псевдооживленном слое микросферического алюмохромового катализатора марки ИМ-2201 (производство ЗАО «Каучук», г. Стерлитамак и ЗАО «Новокуйбышевская нефтехимическая компания») смешанного типа, синтезируемого по технологии распыления катализаторной суспензии [42], непрерывно циркулирующего между реактором и регенератором. Процесс разработан НПО «Ярсинтез» (г. Ярославль) [42].

Проектная мощность производства составляет 190 тыс. т изобутилена в год. Катализатор ИМ-2201 позволяет вести процесс дегидрирования

изобутана при $t = 565 \div 580$ °С, $P = 0,06$ МПа, скорости подачи сырья $0,10—0,15$ тсырья/(ткат·ч). При этом выход изобутилена достигает 29 мас. %. Основной недостаток катализатора — повышенный (более 20 кг на тонну изобутилена) расход, обусловленный низкой прочностью на истирание микросферических гранул.

В настоящее время для процессов дегидрирования легких парафинов разработаны усовершенствованные алюмохромовые катализаторы, обладающие более высокой прочностью на истирание и температурной стабильностью [43], получение которых основывается на применении способа пропитки растворами хромового компонента и добавок алюмооксидных носителей, которые получают методами переосаждения или температурной активации (ТХА) глинозема]. Современные катализаторы обладают большей активностью (на 15—30 %), селективностью (на 6—15 %) и прочностью на истирание (на 20—32 %).

«Опытно-промышленные испытания микросферических алюмохромовых катализаторов марки КДИ проводили в двух параллельных реакторных блоках установки дегидрирования изобутана, включающих также узлы испарения и перегрева сырья, охлаждения и отмывки контактного газа, утилизации тепла контактного и дымовых газов. Опытные партии КДИ, как и в случае проведенных ранее испытаний партий катализаторов С-212, АОК 73-21, АОК 73-24, загружали в реакторные блоки одновременно с катализатором ИМ-2201. Общая масса циркулирующих катализаторов в каждом реакторном блоке составляла около 300 т. Дегидрирование изобутана проводили согласно регламенту при температуре 560—580 °С, давлении 0,06 МПа, нагрузке по сырью $v = 25 \div 35$ кг/ч; регенерацию катализатора — при температуре 650 °С. Состав исходной изобутановой фракции, мас. %: углеводороды состава С3 — $0,3 \div 1,0$; изобутан — $91 \div 90$; н-бутан — $0,5 \div 2,0$; изобутилен — $5,0—7,2$; н-бутены — $0,2 \div 1,2$; 1,3-бутадиен — $0,01 \div 0,05$. Эксплуатационные показатели ИМ-2201 соответствовали требованиям ТУ 38.103706-90.»

«В качестве эталона сравнения были приняты образцы отечественного промышленного катализатора, синтезированного по близкой технологии: базовый образец Кат-1 и его модифицированный аналог Кат-2.»

«Состав изобутановой фракции и контактного газа анализировали хроматографическим методом. Состав углеводородов контролировали на хроматографе ЛХМ-80МД с детектором по теплопроводности. Использовали набивную колонку с фазой 30 % тетрабутиратпентаэритрита на твердом носителе. Идентификацию компонентов проводили путем калибровки хроматографа по эталонным веществам. Содержание компонентов H_2 , CH_4 , CO определяли на хроматографе «Цвет-500» с детектором по теплопроводности, используя колонку с NaX . Относительная ошибка определения концентраций компонентов составляла не более 10 %. На основе хроматографических данных характеризовали конверсию изобутана ($Ki-C_4H_{10}$), выход изобутилена ($Wi-C_4H_8$) и выход легких C_1-C_3 -углеводородов ($Wi-C_1-C_3$). Выход легких C_1-C_3 и выход изобутилена рассчитывали, вычитая из концентрации углеводорода в контактном газе его концентрацию в исходном сырье.»

«Элементный анализ образцов проводили на атомно-эмиссионном спектрометре «Optima 2000 DN» (фирма «PerkinElmer», США). Раствор проб для анализа готовили сплавлением образца с $LiBO_3$ и последующим растворением в HCl . Подготовленные растворы образцов испаряли в электрической дуге при температуре $7000\text{ }^\circ C$. В качестве газа-носителя использовали аргон. Погрешность в определении концентраций составляла $\pm 10\%$. Содержание $CrVI$ в катализаторе определяли по методике ТУ 2173-75-00206457-20. Фазовый анализ твердых отложений, накапливающихся в трубках котла-утилизатора, проводили на дифрактометре ДРОН-2 с использованием длинноволнового излучения $CuK\alpha$ с графитовым монохроматором. Диапазон записи углов 2θ составлял от 5 до 95 град. Точность определения параметров элементарной ячейки фаз оксида и гидроксида алюминия составляла $\pm 0,003\text{ \AA}$. Удельную поверхность ($S_{уд}$) по

термодесорбции азота и объем пор (V_p) определяли на универсальном анализаторе ASAP 2400 (фирма «Micromeritics», США). Суд рассчитывали, исходя из площади поверхности молекулы азота 0,162 н.м², плотности азота в нормальном жидком состоянии — 0,808 г/см³. Точность измерения Суд составляла ± 3 %. Изотермы адсорбции получены при —196 °С после дегазации образца при 500 °С до остаточного давления 0,013 Па.»

«Расчеты порометрического объема и распределения объемов пор по диаметрам проводили по десорбционной ветви изотермы, пользуясь стандартной процедурой Баррета-Джойнера-Хайленду [44]. Точность измерения составляет ± 13 %. Фракционный состав гранул носителя определяли ситовым методом согласно ТУ 2173-75-00206457-20. Прочность микросферических гранул катализатора на истирание определяли по массовой доле потерь при истирании в струе воздуха в течение 2 ч согласно методике в ТУ 2173-75-00206457-20. Метод основан на разрушении частиц катализатора в кипящем слое и измерении массы частиц, неунесенных потоком воздуха, скорость которого стабилизирована. Для оценки степени истираемости гранул размером 71—200 мкм готовили модельные смеси катализаторов в процентном соотношении КДИ: ИМ-2201 = 25 : 75; 50 : 50; 75 : 25.»

«Проведены опытно-промышленные испытания нового микросферического алюмохромового катализатора КДИ, синтезированного с использованием алюмооксидного носителя фирмы «Engelhard» и отечественного носителя на основе продукта термохимической активации глинозема, в процессе дегидрирования изобутана при загрузке в реакторный блок в смеси с катализатором ИМ-2201. Партия КДИ на основе отечественного носителя является более эффективной, чем партия на импортном носителе — близкие значения выхода изобутилена достигаются при более низкой (на 12—17 °С) температуре реакции, что обуславливает меньший на ~ 40 % выход легких С1—С3-углеводородов. При температуре 557—562 °С и нагрузке по сырью 35 т/ч, катализатор КДИ на основе

отечественного носителя в смеси с ИМ-2201 обеспечивает выход изобутилена ~ 31 мас. %, выход C1—C3-углеводородов — до 3 мас. %. По сравнению с отечественными микросферическими алюмохромовыми катализаторами Кат-1, Кат-2, получаемыми по сходной технологии, КДИ позволяет понизить температуру процесса на 20 °С, увеличить на 10—20 % выход изобутилена, уменьшить на 25 % выход C1—C3-углеводородов и, следовательно, снизить расходные нормы по сырью. При совместной эксплуатации КДИ в смеси с ИМ-2201 происходит разрушение менее прочных гранул последнего. Минимальное разрушение гранул ИМ-2201 отмечается при процентных соотношениях КДИ:ИМ-2201 от 50:50 до 75:25. Однако, ввиду того, что КДИ и ИМ-2201 обладают различными оптимальными интервалами температур эксплуатации: 557—562 °С и 565—580 °С соответственно, их одновременное применение в одном реакторе нежелательно. Для повышения эффективности работы реакторного блока и определения реального расхода катализатора на тонну получаемого изобутилена руководством ОАО «Нижекамскнефтехим» принято решение о промышленной эксплуатации КДИ, синтезированного на отечественном алюмооксидном носителе, без добавления в реактор других катализаторов. Рекомендовано эксплуатировать разработанный катализатор при температуре 557—562 °С и максимальной нагрузке по сырью 35—37 т/ч.»

2.3 Утилизация катализаторов.

Исходными предпосылками для поиска альтернативных способов утилизации катализатора ИМ-2201 на предприятии ООО «Сибур Тольятти» стали [44]:

1. Накопленные запасы отработанного ИМ2201 («ТК», «УОС», «ТН», «ННК»)
2. Необходимость строительства новых полигонов
3. Ограниченные возможности реализации отр-ИМ2201
4. Ужесточение экологических требований

Основными проблемами утилизации катализатора без переработки при производстве цементов, алюминия, а также хрома является большое присутствие трёхвалентного алюминия при производстве хрома, а при производстве цемента и алюминия присутствие шестивалентного хрома.

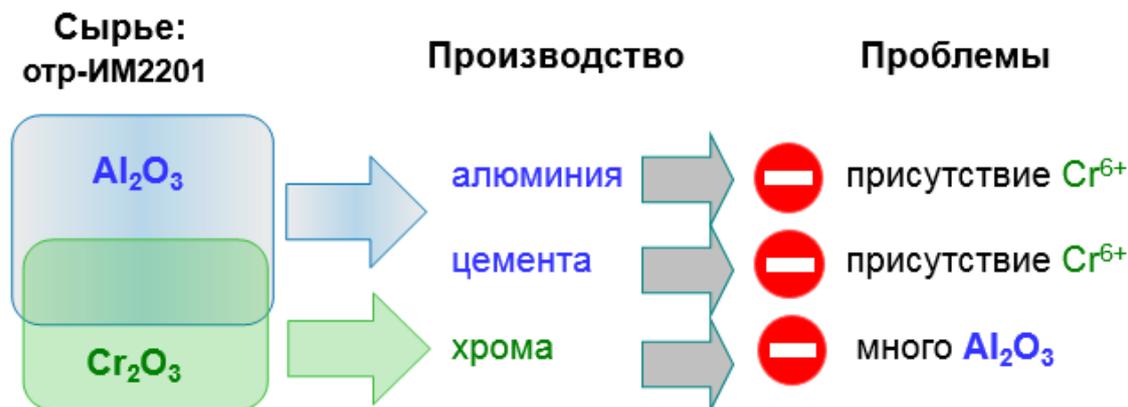


Рисунок 2.2 Схема утилизации алюмохромовых катализаторов

Ключевой идеей переработки является использование отработанного катализатора ИМ-2201 в качестве сырья для производства алюминия, цемента и хрома [45].

В план проекта по разработке способа переработки и дальнейшего использования отработанного катализатора ИМ-2201 входили:

1. Аудит запасов отр-ИМ2201 на предприятиях СИБУР
2. Разработка способа переработки на реальных объектах
3. Разработка технологической схемы
4. ИДП, материальный, тепловой балансы
5. Подготовка технических предложений по реализации
6. Оборудование, оценка капитальных затрат

При аудите запасов отработанного катализатора было выявлено, что большая его часть хранится в шлам хранилищах куда его, вывозят и захоронят в землю.



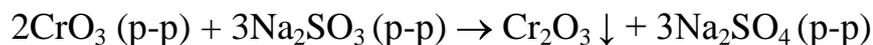
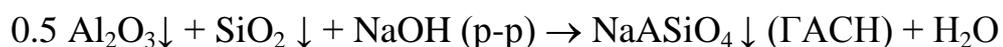
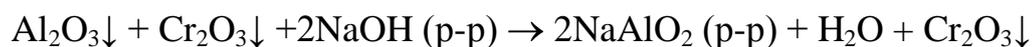
Рисунок 2.3 Внешний вид шлам хранилищ:

Запасы отработанного катализатора в шлам хранилищах на предприятии СИБУР:

	Объем захороненного катализатора, тонн		Примечание
	Весь	пригодный к переработке	
«ННК»	4 105	0	Смешение с другими отходами, почвой, послойное заполнение
«ТК»	40 337	40 000	Использование возможно
«УОС»	20 783	0	Смесевые отходы, ядовитые орг. примеси, влажность (шлам). Забетонированные наливные люки (21).
«ТН»	26 000	26 000	Использование возможно
ИТОГО	91 225	66 000	

Общий объем запасов отработанного катализатора составляет примерно 66 тысяч тонн.

При разработке способа эффективной переработки был разработан следующий способ [46]:



Оптимальные стадии режима переработки

- Выщелачивание (NaOH, 260°C, 60 мин) => извлечение глинозема 96-98%
- Отделение Cr⁶⁺ без сульфитов (-дов) – перевод в Cr³⁺ (щелочь, 80°C, 30 мин)
- Сгущение осадка Cr₂O₃ – флокулянт, режимы, условия
- Отделение ГАСН от Cr₂O₃ – растворение 10% H₂SO₄, 45°C, 30 мин
- Пост обескремнивание алюминатного р-ра
- Регенерация (опционально) серной кислоты => гипс

В проект по решению проблемы с переработкой отработанного катализатора ИМ-2201 были приняты следующие решения: принять к сведению информацию об переработке катализатора, так же обеспечить складирование отработанного катализатора исключаящее его загрязнение посторонними примесями.

3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все эксперименты проводились в лабораториях тольяттинского государственного университета.

3.1 Методика микроскопических исследований

Морфология поверхности образцов катализаторов и их размер частиц были получены методом сканирующей электронной микроскопии на сканирующем электронном микроскопе марки JEOL JCM-6000 при различной кратности увеличения. Кратность увеличения приведена индивидуально для образцов на фотографиях.

3.2 Методика определения ширины запрещенной зоны.

Ширина запрещенной зоны исследуемых образцов катализатора была определена при помощи метода диффузного отражения на спектрофотометре Shimadzu UV-2600 (Япония), оснащенный интегрирующей сферой ISR-2600Plus. Спектральный диапазон прибора 220-1400 нм, спектральное разрешение 0,01 нм. Анализ спектра отражения был получен с помощью программного обеспечения UVProde Shimadzu. Обработка полученных данных осуществлялась с помощью программного обеспечения Band Gap Calculation Excel Marco на основе метода Таус. Метод Таус основан на соотношении (1), где

E_g – ширина запрещенной зоны

h - постоянная Планка

ν - частота колебаний

α - коэффициент поглощения

n - величина, определяемая структурой запрещенной зоны полупроводника

A - коэффициент пропорциональности.

$$(h\nu\alpha)^{1/n} = A(h\nu - E_g)$$

Согласно методу Таука образец помещается в интегрирующую сферу для построения графика отражения света поверхностью полупроводника.

Отражение сравнивается с отражением сульфата бария, используемого в качестве стандарта, близкого к абсолютно белому веществу (Рис. 3.1). Полученный в ходе анализа образца спектр отражения переносится в $(h\nu\alpha)^{1/n} - h\nu$ (Рис. 3.2), после чего значение ширины запрещенной зоны устанавливается по графику, исходя из наклона касательной каждого из пиков.

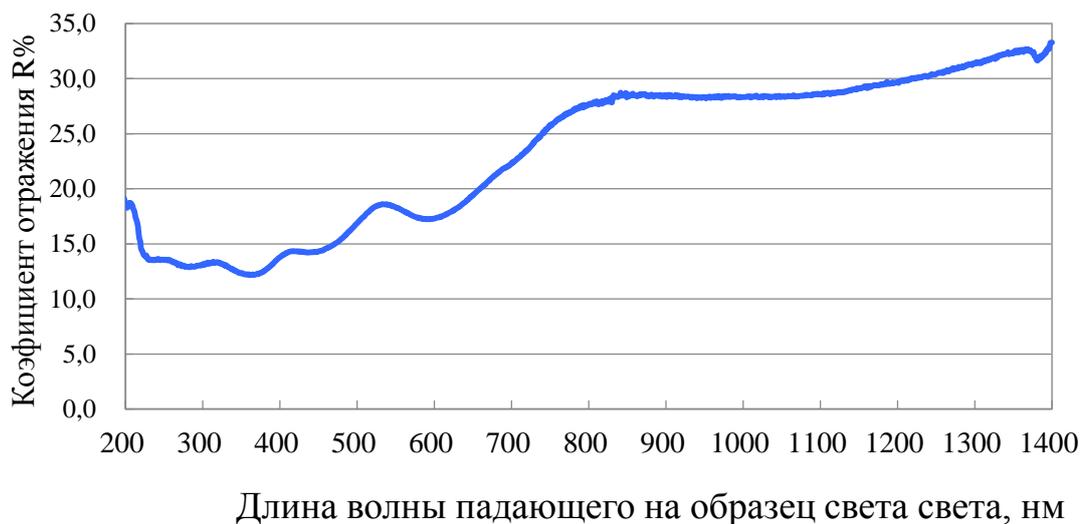


Рис. 3.1. Спектр отражения образца.

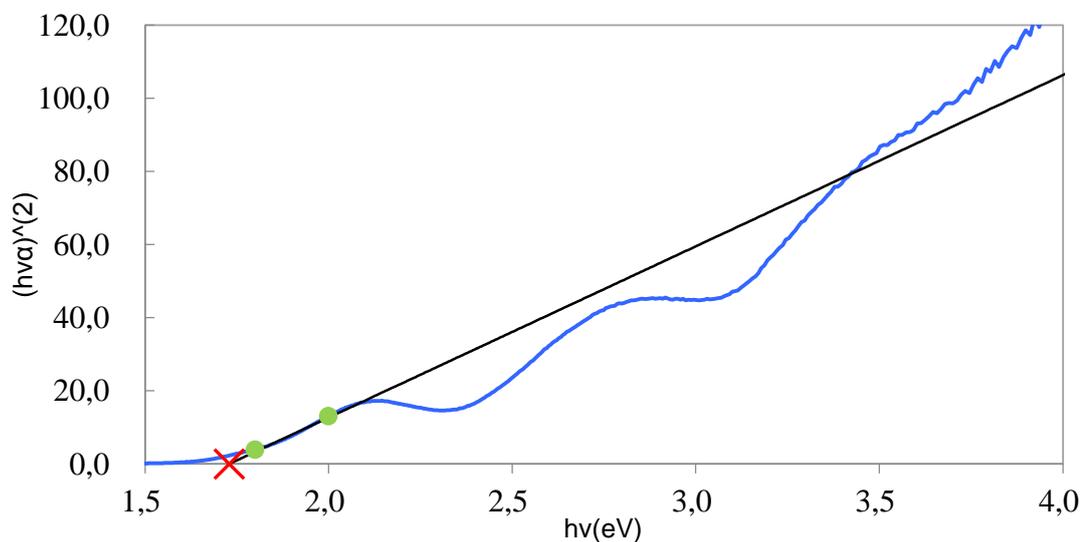


Рис. 3.2. График отражения света в координатах $(h\nu\alpha)^{1/n} - h\nu$

Полученные экспериментальные данные приведены в следующем разделе.

4 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ

4.1 Недостатки существующей технологии.

В данном разделе работы проанализированы результаты промышленных и лабораторных испытаний катализаторов дегидрирования изобутана, применяемые на действующей установке ООО «Сибур Тольятти». Применяемый в настоящее время катализатор КДМ хоть и обладает высокой каталитической активностью, однако не обладает необходимыми технологическими характеристиками и его длительное применение приводит к поломкам реакторного оборудования. Предложено заменить данный катализатор на катализатор ИМ.

Дегидрирование изобутана является одним из крупнотоннажных и экономически значимых процессов в химической промышленности, так как является ключевым процессом получения бутадиена – мономера, используемого для получения различных марок каучука и резины.

В настоящее время на ООО «Сибур Тольятти» используется катализатор дегидрирования КДМ-М, обладающий высокой активностью, но при этом рядом недостатков. Главными из них являются малый период безостановочной работы реактора ввиду закоксовывания катализатора и высокая механическая прочность, приводящая к поломке оборудования.

В данной работе рассмотрена возможность перехода на катализатор марки ИМ-2201, имеющим схожий химический состав, но меньшую механическую прочность и меньшую каталитическую активность.

Далее кратко приведем описание принципа работы реактора дегидрирования и роли катализатора в технологических операциях.

Реакция дегидрирования изобутана протекает с поглощением тепла. Тепло подводится в реакторную зону вместе с катализатором, который поступает из регенератора и с парами сырья, которые поступают из печи.

Зона, в которой осуществляется дегидрирование оснащена 10-ю решетками. Решетки способствуют равномерному размещению катализатора по всему сечению реактора. Это предотвращает образование пузырей и

предотвращает продольное перемещение катализатора. При реакции дегидрирования изобутана из-за осуществления побочных реакций образуется углерод ли по другому кокс. Он откладывается на поверхности катализатора и в его порах и поэтому понижает его каталитическую активность. Поэтому для восстановления химической активности у катализатора осуществляется его регенерация в отдельном аппарате – регенераторе. В регенератор катализатор подается по линии перетока из нижней зоны реактора.

Таблица 4.1 Сравнение показателей исследуемых катализаторов

Наименование показателей	Катализатор марки ИМ-2201	Катализатор марки КДМ-М
Внешний вид	Порошок серо-зелёного цвета	Порошок с частицами сферической формы, цвет от серо-зелёного до жёлтого
Насыпная плотность, г/см ³	1.0-1.4	1.45
Фракционный состав, мкм.	35	70
Механическая прочность, относит. един.	75	90
Удельная поверхность, м ² /г	40-60	80
Каталитические свойства на пропущенный изобутан, %	45	50
Каталитические свойства на разложенный изобутан, %	85	88

Перемещение отработанного катализатора из реактора в регенератор происходит за счет разности давлений между самой нижней зоной реактора и зоной верха у регенератора и дополнительно посредством подачи в различные отрезки переточной линии газов: азота и воздуха.

Указанные ключевые недостатки, а именно высокая механическая прочность и высокая каталитическая активность приводит к частой поломке и выходу из строя оборудования вне графика плановых остановок на ремонт и профилактику оборудования.

Сначала рассмотрим отрицательное влияние высокой механической прочности. На рисунке 4.1. слева приведена фотография сломанной верхней решётки реактора, справа – места разрушения внутренней футеровки реактора. Все снимки производились во время остановки оборудования на ремонт.



Рис. 4.1 Поломки внутренних конструкции реактора: решетки (слева) и футеровки (справа)

Технологический узел дегидрирования представляет собой совокупность отдельных аппаратов, среди которых присутствуют циклоны, которые предназначены для улавливания уносимых с потоком веществ частиц катализатора. Циклоны так же подвержены ударно-механической нагрузке катализатора КДМ-М вплоть до образования отверстий в корпусах аппаратов, как показано на рисунке 4.1. Таким образом поломки реактора и сопроводительного оборудования обусловлены высокой механической прочностью катализатора КДМ-М и требуют частых остановок на внеплановый ремонт. Катализатор ИМ-2201 обладает меньшей прочностью и при предварительных испытаниях в виде смеси с КДМ-М показал увеличение пробега оборудования.



Рисунок 4.2 Отверстия в корпусах циклонов (слева) и у основания (справа)

Вторая особенность катализатора – высокая каталитическая активность оборачивается недостатком из-за высокой скорости отложения углерода или по-другому «коксование».



Рисунок 4.3 Отслоение кокса со стенок реактора на внутреннюю решетку

Высокая активность катализатора ускоряет как основную реакцию дегидрирования изобутана, так и побочные реакции уплотнения. Из-за сложного технологического цикла сложно отследить время контакта реагентов с катализатором и исключить скопления катализатора в

пристеночных зонах реактора, где и происходит основное образование кокса, как представлено на рисунке 4.3.

Предварительные промышленные испытания катализаторов КДМ-М и ИМ-2201 и их смесей показали увеличения времени работы реактора до момента необходимости выгрузки кокса переходе на катализатор ИМ-2201 с 2-2,5 недель до 1-2х месяцев.

4.2 Морфология поверхности катализаторов.

Для изучения морфологии поверхности образцов катализаторов КДМ-М и ИМ-2201 были отобраны пробы катализатора с действующего производства ООО «Сибур-Тольятти» установки дегидрирования изобутана.

Были отобраны 5 образцов катализаторов для исследования:

1) Смесь катализаторов КДМ-М и ИМ-2201 – отработанный образец после выгрузки из реактора.

2) Смесь катализаторов КДМ-М и ИМ-2201 – образец отобран из реакционного цикла (проба отобрана с переточной системы).

3) Катализатор КДМ-М – катализатор отобран из реакционного цикла (проба отобрана с переточной системы).

4) Катализатор ИМ-2201 – катализатор отобран из реакционного цикла (проба отобрана с переточной системы).

5) Катализатор КДМ-М (Кокс) – отработанный катализатор после выгрузки кокса из реактора при внеплановой остановке.

Образцы отбирались с действующего производства. Образцы номер 1 и 5 были отобраны после остановки реактора на ремонт и очищение от кокса, отложившегося на стенках реактора. Образец №2 был отобран из действующего цикла на стадии подачи катализатора из реактора в регенератор во время эксплуатации на смеси катализаторов ИМ-2201 и КДМ-М, а образцы №3 и №4 отобраны в этих же условиях с тем отличием, что работа реактора осуществлялась на индивидуальных катализаторах, а не на их смеси.

Ниже последовательно приводятся фотографии морфологии поверхности каждого из образцов при разной кратности увеличения.

Общей особенностью фотографий морфологии поверхности образцов является то, что на данном типе микроскопа углерод (кокс) и прочие органические соединения отображаются белым цветом, создавая эффект «засвечивания». Участки образца, содержащие металлы или оксиды металлов отображаются оттенками серого цвета разной интенсивности. Данная особенность позволяет без проведения количественного анализа элементов поверхности образцов (которые невозможно провести на электронном сканирующем микроскопе данного типа) делать сравнительные выводы о степени «закоксованности» поверхности катализатора.

Далее рассмотрим каждый из образцов отдельно.

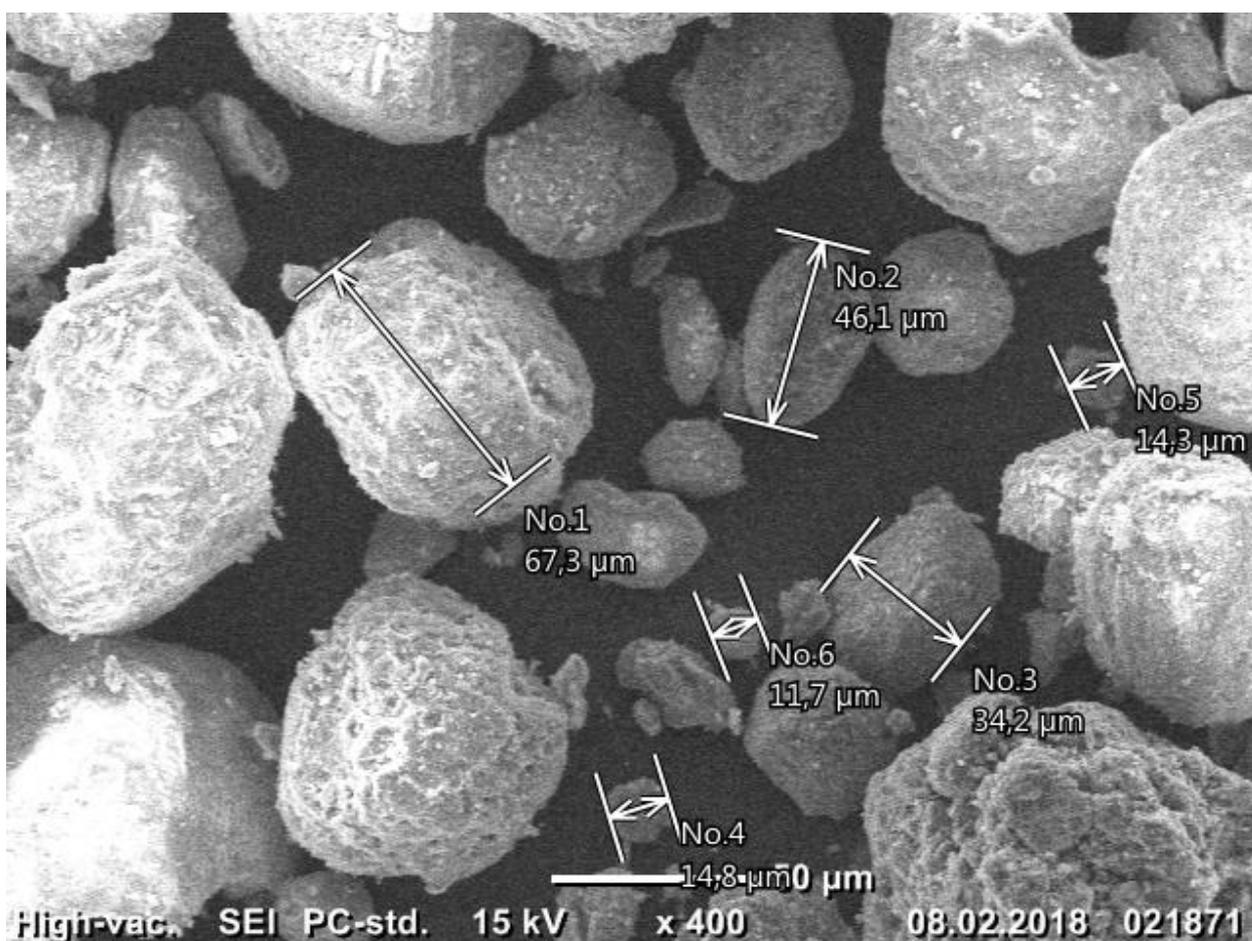


Рисунок 4.4 Образец №1 Смесь катализаторов ИМ-2201 и КДМ-М

Общий вид гранул катализатора образца №1 дает представления о размерах и форме частиц. На рисунке 4.4 видно наличие как крупных частиц

размером более 60 нанометром так и различных осколков и мелких частиц. По данным литературного обзора можно сопоставить, что крупные частицы овальной формы характерными гранями является катализатор марки КДМ-М, а частицы более гладкой неправильной формы и мелкие частицы соответствуют катализатору ИМ-2001. Анализируя цвет отдельных гранул можно утверждать, что углерод (кокс) откладывается преимущественно на катализаторе КДМ. Тот факт, что данный образец получен после остановки реактора на ремонт и выгрузку кокса дает представления о том, что катализатор КДМ по сравнению с катализатором ИМ обладает большей закоксованностью.

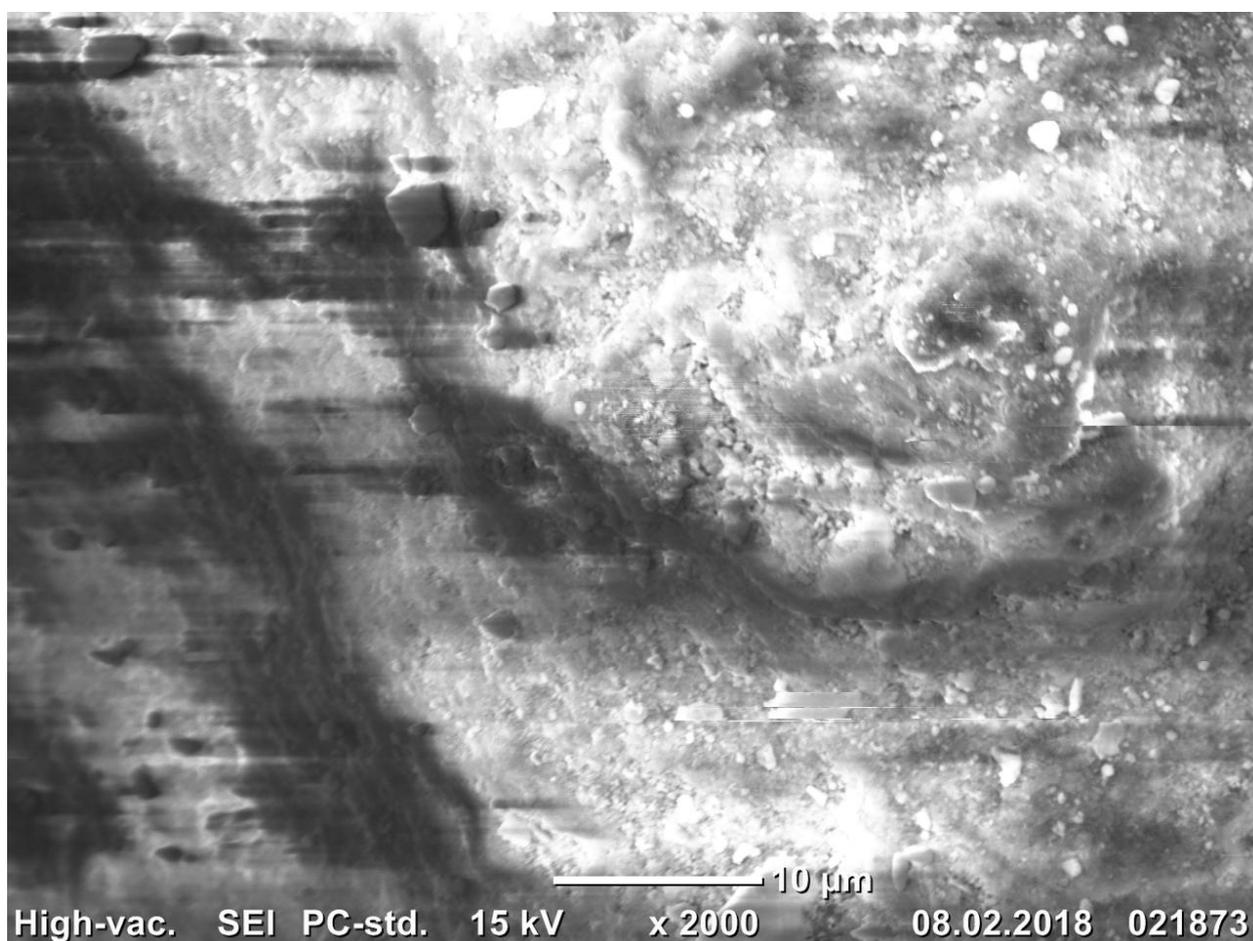


Рисунок 4.5 Образец №1 Смесь катализаторов ИМ-2201 и КДМ-М. Кратность увеличения 2000.

На следующем изображении (рисунок 4.5) в кратности приближения равной 2000 рассмотрена отдельная частица катализатора КДМ с наличием на поверхности частиц кокса (белые частицы). Стоит отметить, кокс

распределяется не только в виде отдельных частиц, но и равномерно на всей поверхности катализатора. По всей видимости отдельные частицы при определенном размере отделяются от поверхности катализатора и оседают на свободных поверхностях реактора, являясь основной причиной малого безостановочного пробега реактора.

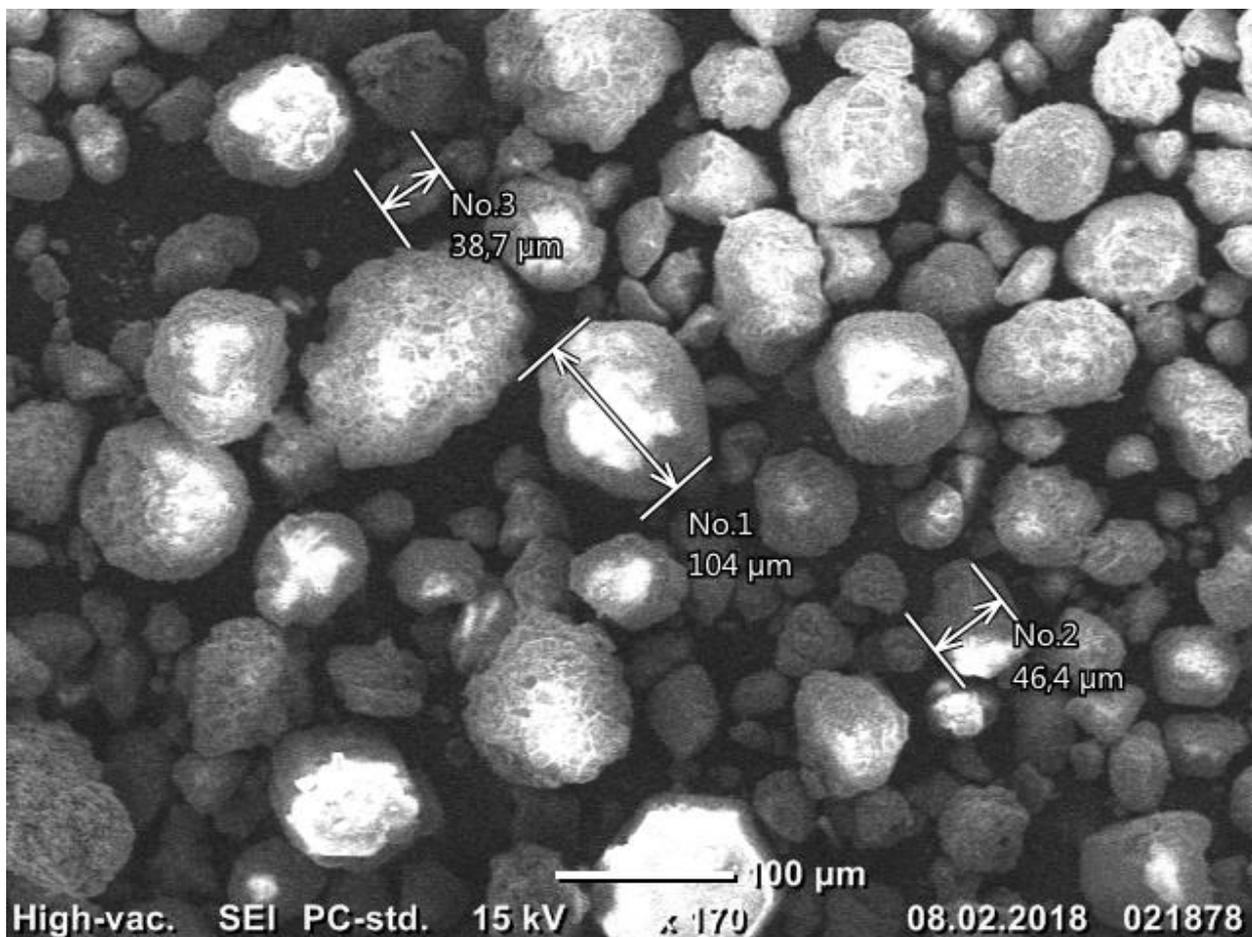


Рисунок 4.6 Образец №2 Смесь катализаторов ИМ-2201 и КДМ-М

На рисунке 4.6 представлена смесь катализаторов КДМ-М и ИМ-2201, отобранная из переточных линий реактора, т.е. по время действующего реакционного цикла. Здесь, в отличие от образца №1 видны характерные «алмазные» структуры граней катализатора КДМ-М не заполненные избыточным слоем кокса. Катализатор ИМ-2201 имеет меньший размер и видимо уже подвергся механическому разрушению. На рисунке видна общая тенденция по превышению размеров частиц катализатора КДМ над частицами катализатора ИМ. На фотографии присутствуют частицы размером более 100 нанометров.

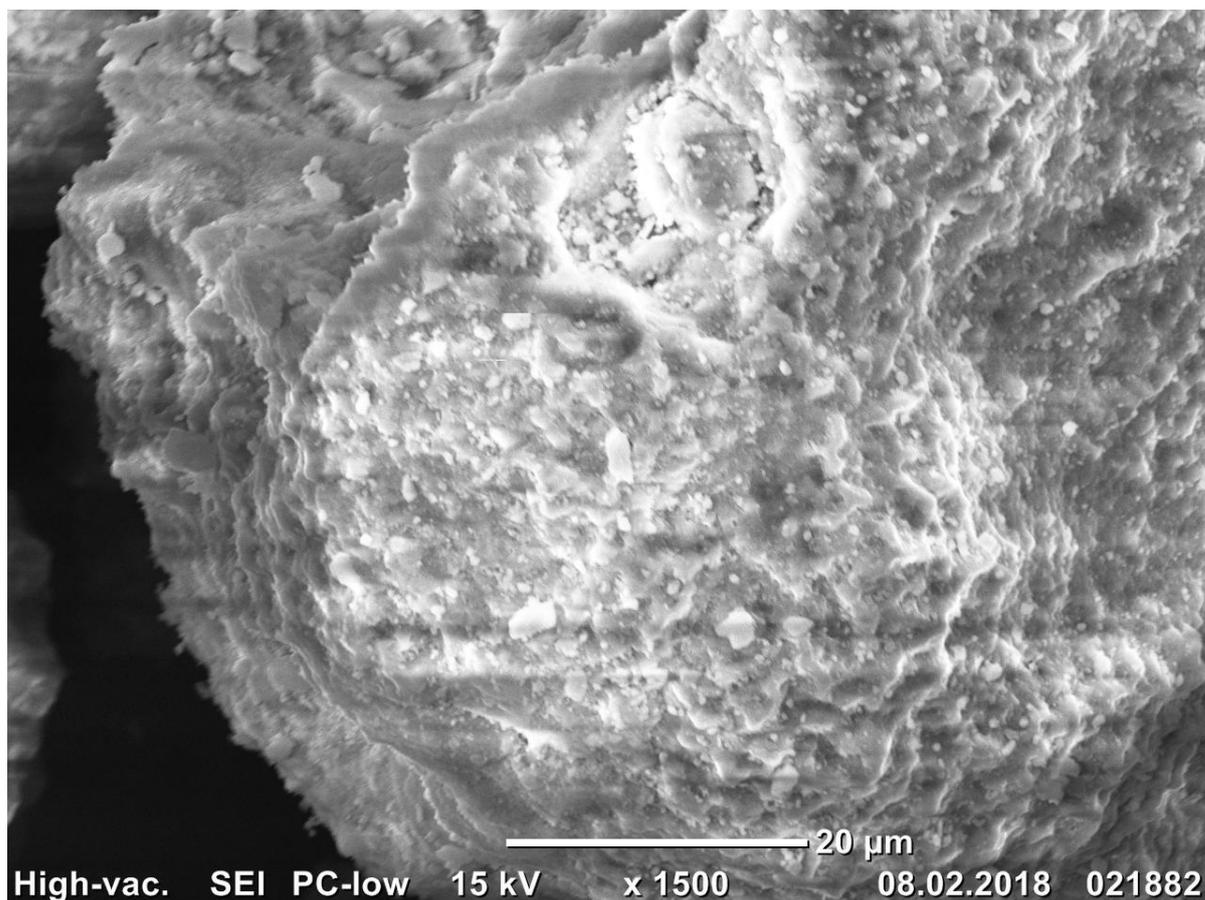


Рисунок 4.7 Образец №2 Смесь катализаторов ИМ-2201 и КДМ-М

Однако при увеличении в 1500 раз (рисунок 4.7) на катализаторе КДМ-М видно наличие плотного слоя кокса и начало формирования отдельных частиц кокса на поверхности. При более детальном рассмотрении заметен характерный механизм образования отдельных частиц, а именно формирование мелких частиц вблизи крупных и постепенное отслаивание крупных частиц от поверхности. Стоит отметить, что данный образец был отобран на стадии отправки на регенерацию и обладает значительным содержанием кокса и лишь немного отличается от образца номер 1, отобранного после остановки реактора.

На следующем рисунке 4.8 представлен индивидуальный катализатор КДМ-М (образец №3) отобранный в начале реакционного цикла, однако прошедший ряд циклов регенерации. На рисунке видна общая тенденция сохранения «жесткости» катализатора ввиду отсутствия осколков и мелких частиц. Размер большинства образцов составляет более 50 нанометров.

Данная особенность хорошо сказывается на продолжительности службы катализатора, меньшим коэффициентом расхода катализатора на тонну продукта ввиду минимизации уноса мелких частиц катализатора с газовой фазой. Но, с другой стороны, как было показано на рисунках 4.1–4.3 высокая механическая прочность данной марки катализатора приводит к поломкам непосредственно реакторного и вспомогательного оборудования. Нагретый до температур более 450 °С катализатор создает истирающий эффект на металлических поверхностях и образует «свищи» и трещины, через которые происходит его утечка. Кроме материальных потерь это создает дополнительно опасности возникновения чрезвычайных ситуаций техногенного характера.

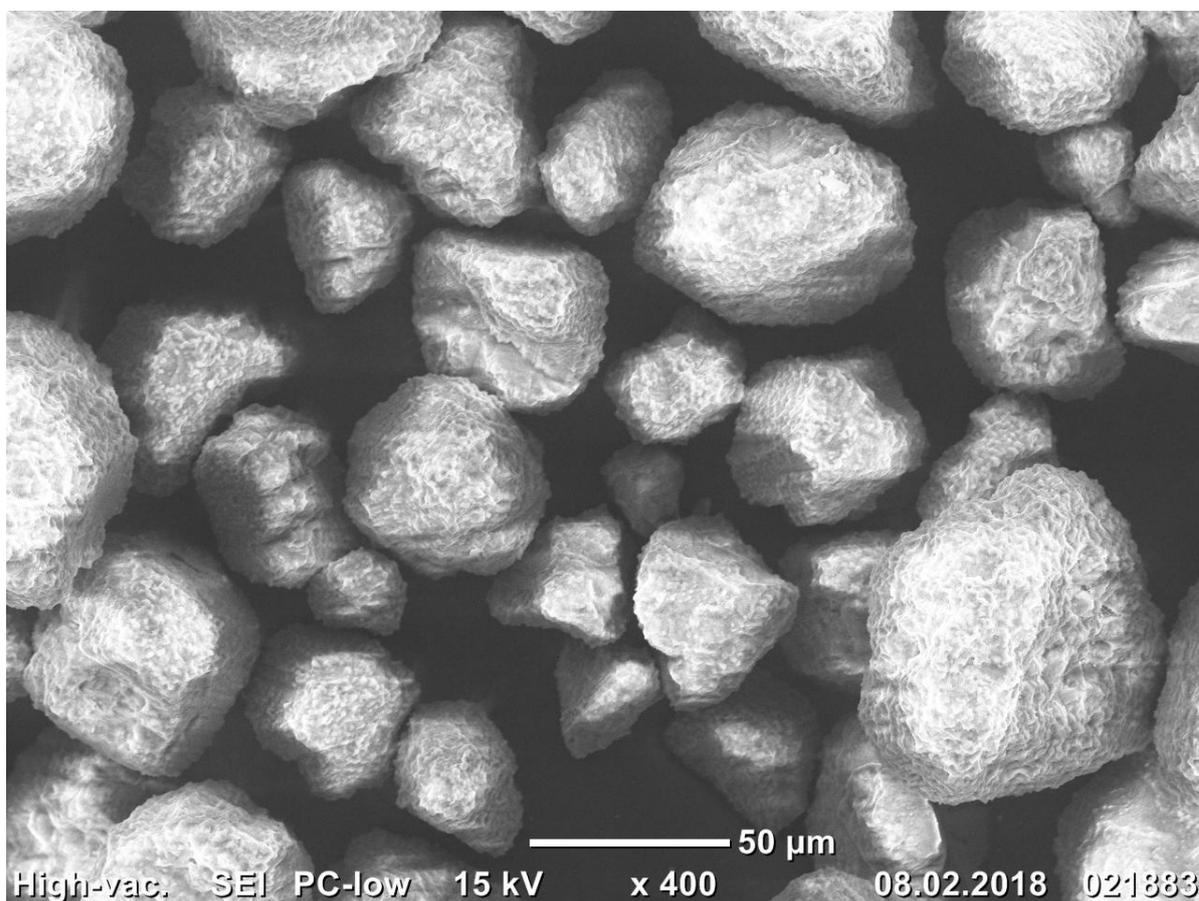


Рисунок 4.8 Образец №3 Катализатор КДМ-М

В начале своего реакционного цикла катализатор марки КДМ-М сохраняет характерную «алмазную» структуру гранул, однако уже на данной стадии покрыт равномерным плотным слоем кокса, о чем свидетельствует белый цвет поверхности частиц.

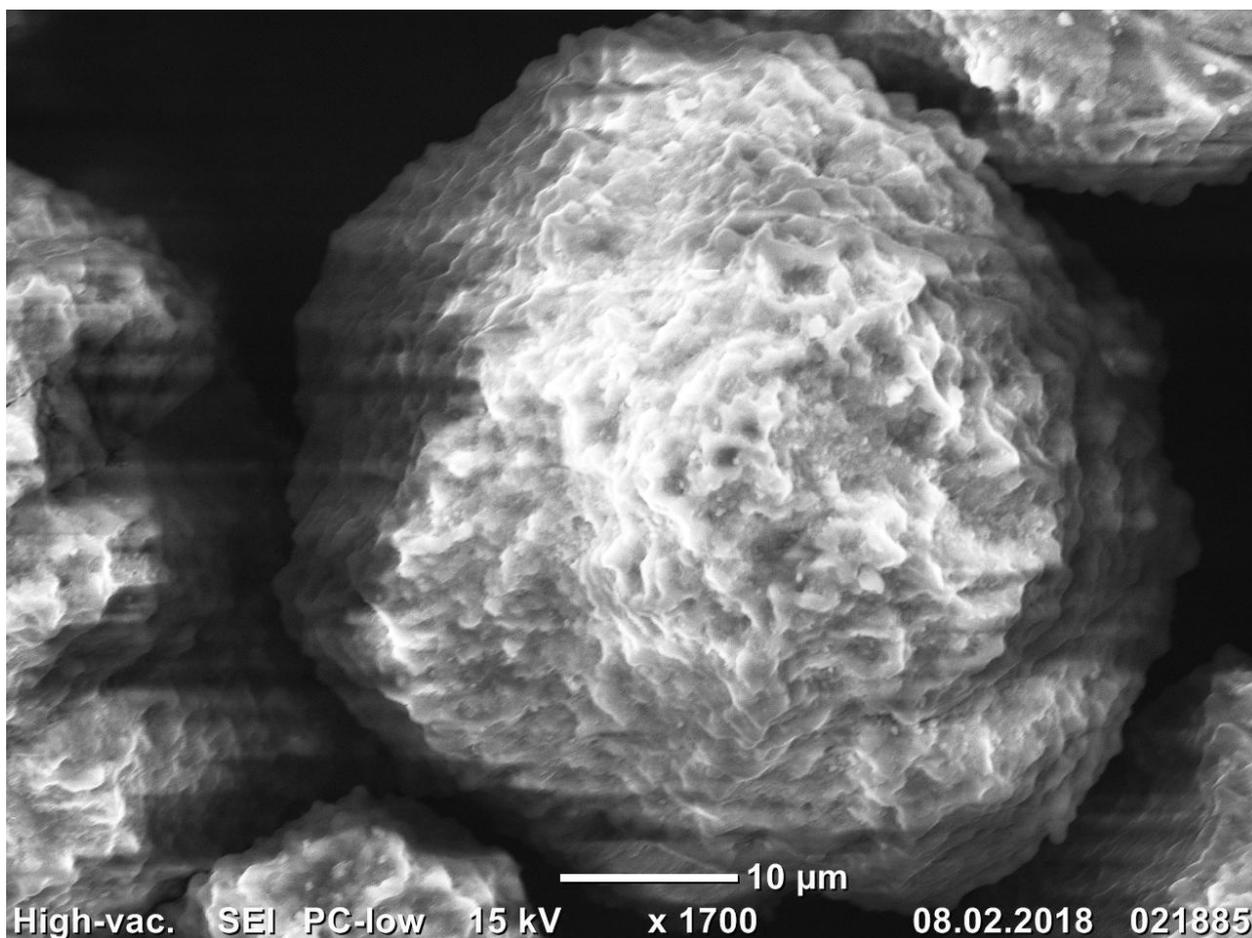


Рисунок 4.9 Образец №3 Катализатор КДМ-М

При детальном рассмотрении при кратности увеличения 1700 раз (рисунок 4.9) видно практически полное отсутствие отдельных частиц углерода на поверхности. Это наводит на мысль о том, что изменения цикла регенерации, а именно увеличение кратности катализатора, отправляемого на регенерацию, поможет избежать возникновения отдельных частиц кокса на частицах и, соответственно, их отслоению и оседанию на внутренних частях реактора. Однако данное решение требует отдельных экспериментальных исследований на опытной установке или действующем производстве.

Другая картина характерна для образца №4, который состоит из катализатора марки ИМ-2201 с небольшой примесью катализатора КДМ-М. Причина наличия катализатора КДМ в том, что данный образец получен при экспериментальном цикле работы установки непродолжительное время, а объемы производства не позволяют в настоящее время полностью использовать катализатор ИМ-2201 ввиду его ограниченного количества.

Для образцов ИМ-2201 характерна неправильная форма без резких граней и значительное количество частиц размером менее 10 нанометров из-за его низкой механической прочности (рисунок 4.10).

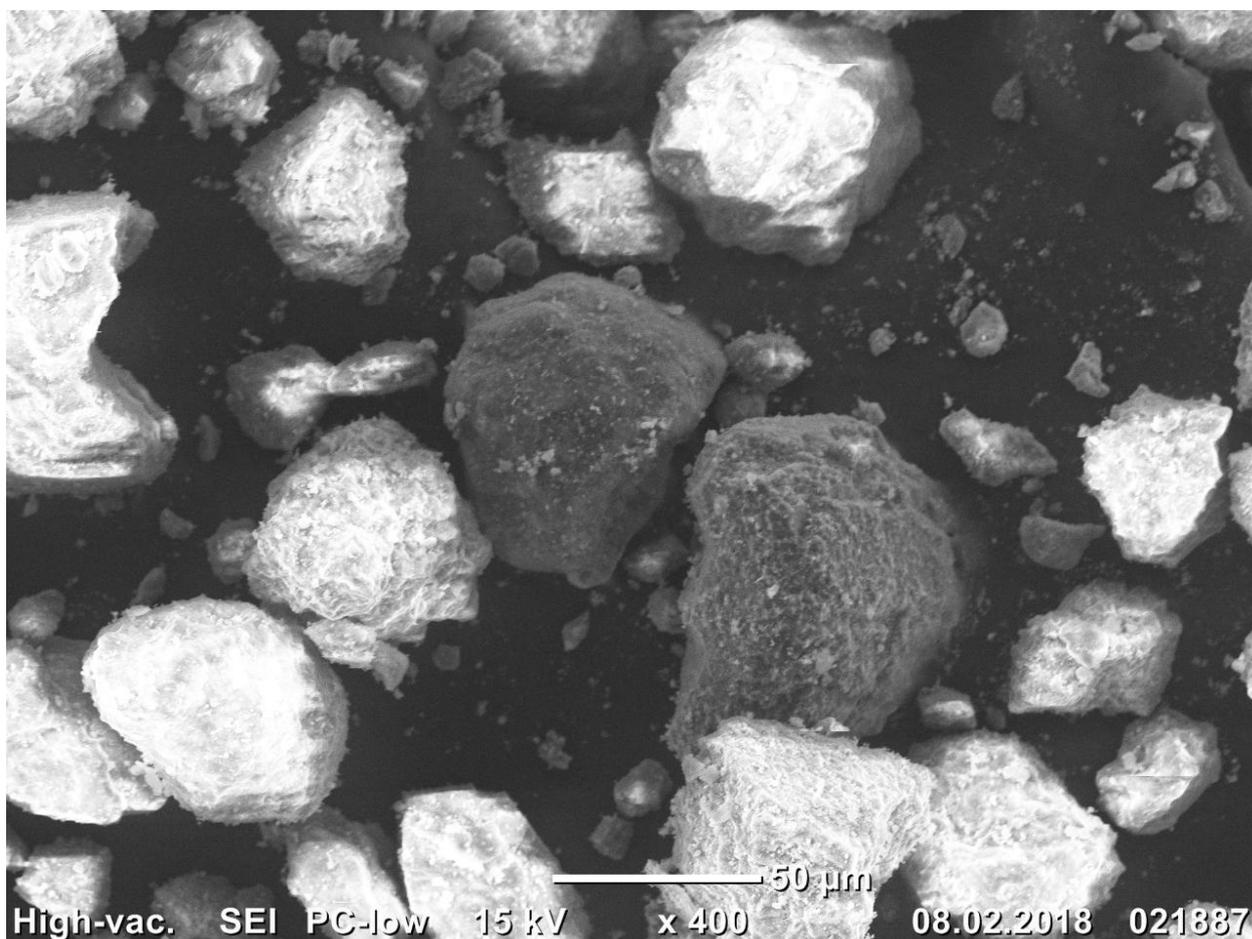


Рисунок 4.10 Образец №4 Катализатор ИМ-2201

Стоит отметить одну очевидную особенность – катализатор ИМ-2201 на представленных изображениях обладает выраженным серым цветом, что говорит о значительно меньшем содержании углерода на поверхности, чем в случае катализатора КДМ. Причем это характерно для частиц всех размеров. Это подтверждает эффективность цикла регенерации для данного типа катализатора и позволяет уменьшить кратность цикла, что одновременно позволит уменьшить потери от размельчения катализатора, так как оно происходит на стадии транспортировки по перетокам и отжига кокса с поверхности.

При более детальном рассмотрении на рисунке 4.11 видно наличие отдельных частичек кокса, но их количество в разы, а то и на порядок

меньше, чем для катализатора КДМ. Возможно причина этого заключается в характерной округлой форме поверхности катализатора без четких граней, не позволяющей побочным реакциям усиливаться на дефектах кристаллических поверхностей, обладающих избытком поверхностной энергии.

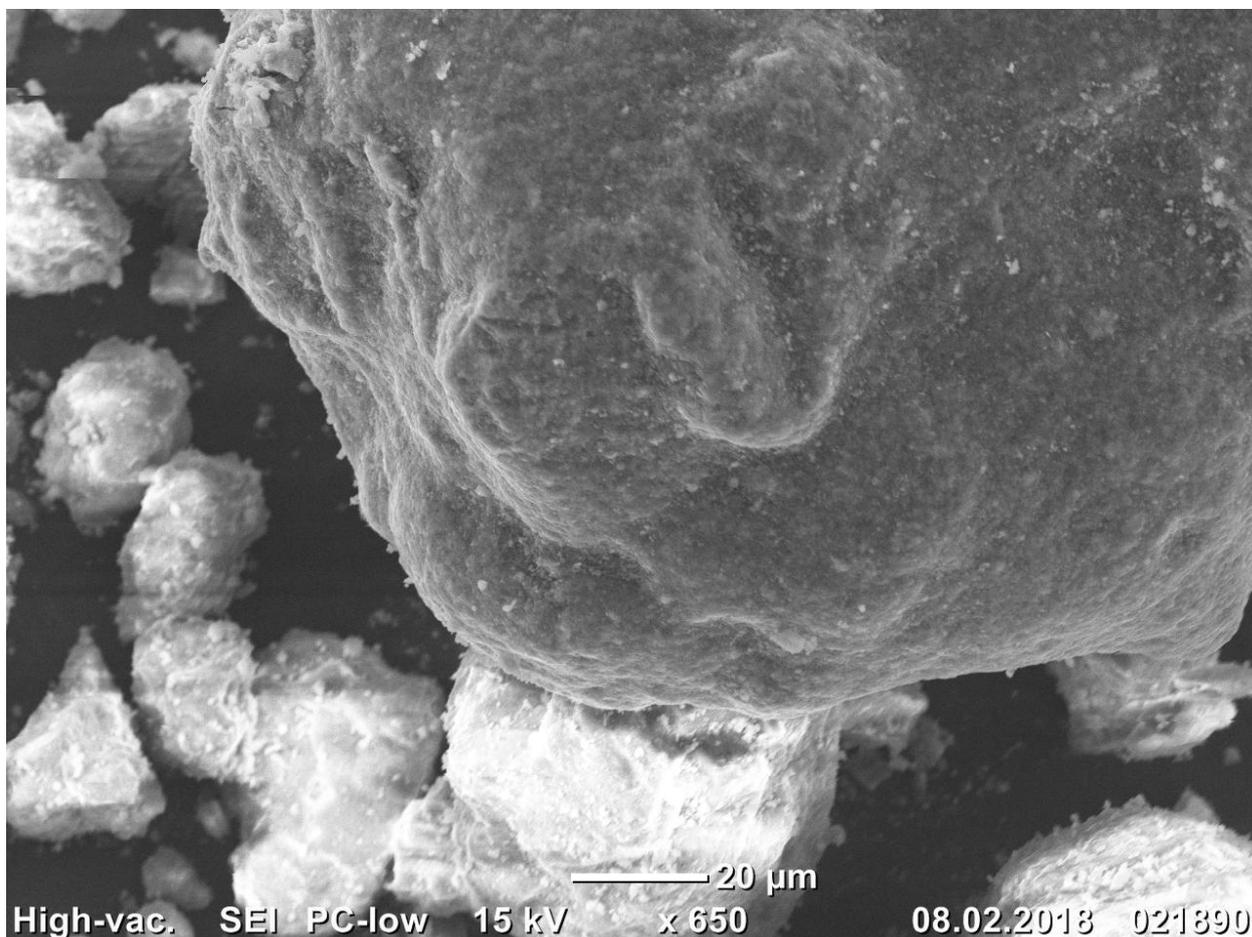


Рисунок 4.11 Образец №4 Катализатор ИМ-2201

На заднем фоне слева на рисунке 4.14 заметны мелкие частицы катализатора, на которых присутствует больше кокса, чем на первом образце. Однако, содержание углерода всё равно значительно меньше, чем на катализаторе КДМ. Такое повышенное содержание углерода на мелких частицах можно объяснить наличием дефектов, граней и большей поверхностной энергией вновь образовавшейся при разрушении больших частиц поверхности катализатора.

Последний образец №5 представляет собой катализатор КДМ-М, отобранный после выгрузки из реактора при его остановке на ремонт.

Соответственно данный образец был подвержен значительным изменениям на момент окончания своего рабочего цикла.

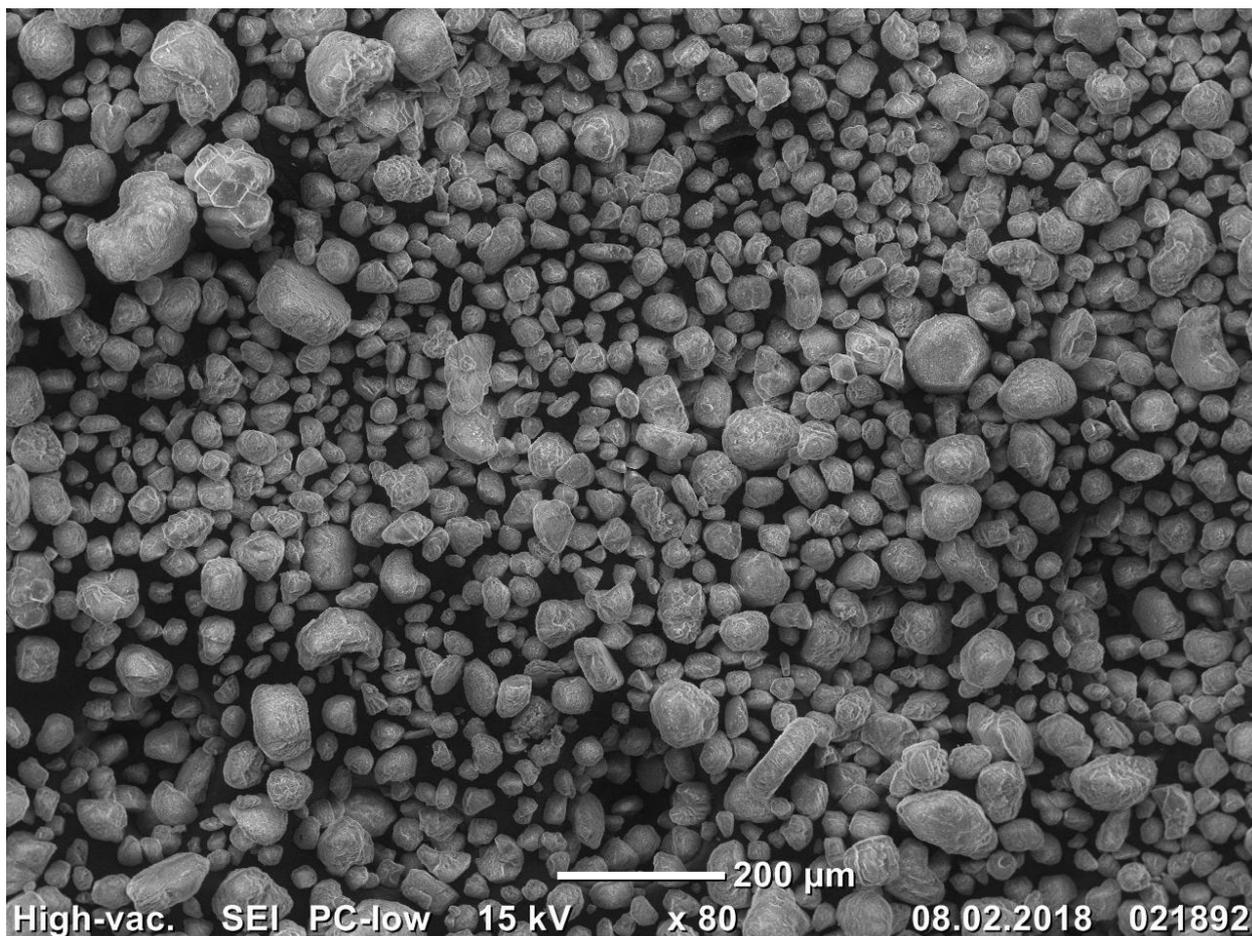


Рисунок 4.12 Образец №5 Катализатор КДМ. Кратность увеличения 80 единиц.

Общий вид частиц образца №5 представлен на рисунке 4.12. Все частицы равномерно покрыты слоем кокса. Серый цвет получен при корректировке яркости и контрастности во избежание засвечивания. Размер частиц значительно различается, однако, частицы в виде осколков и размером менее 5 нанометров практически отсутствуют. Максимальный размер частиц составляет порядка 100 нанометров.

На рисунках 4.12 и 4.13 заметно, что у частиц катализатора КДМ-М «смягчаются» характерные до этого грани и элементы приобретают более округлую форму. При кратности увеличения в 650 раз уже заметны частицы кокса на поверхности и отслоения углерода на частицах сложной формы.

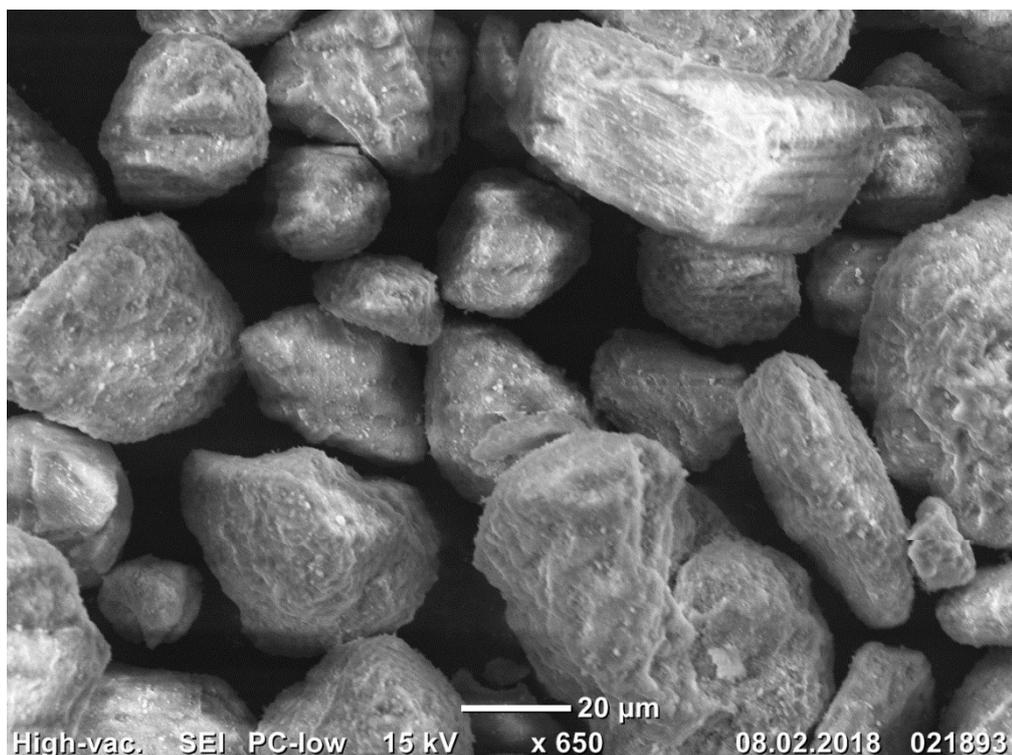


Рисунок 4.13 Образец №5 Катализатор КДМ-М

Кроме того, по мере увеличения начинают проявляться характерные формы катализатора. Видны частицы, которые можно отнести к осколкам более крупных частиц.

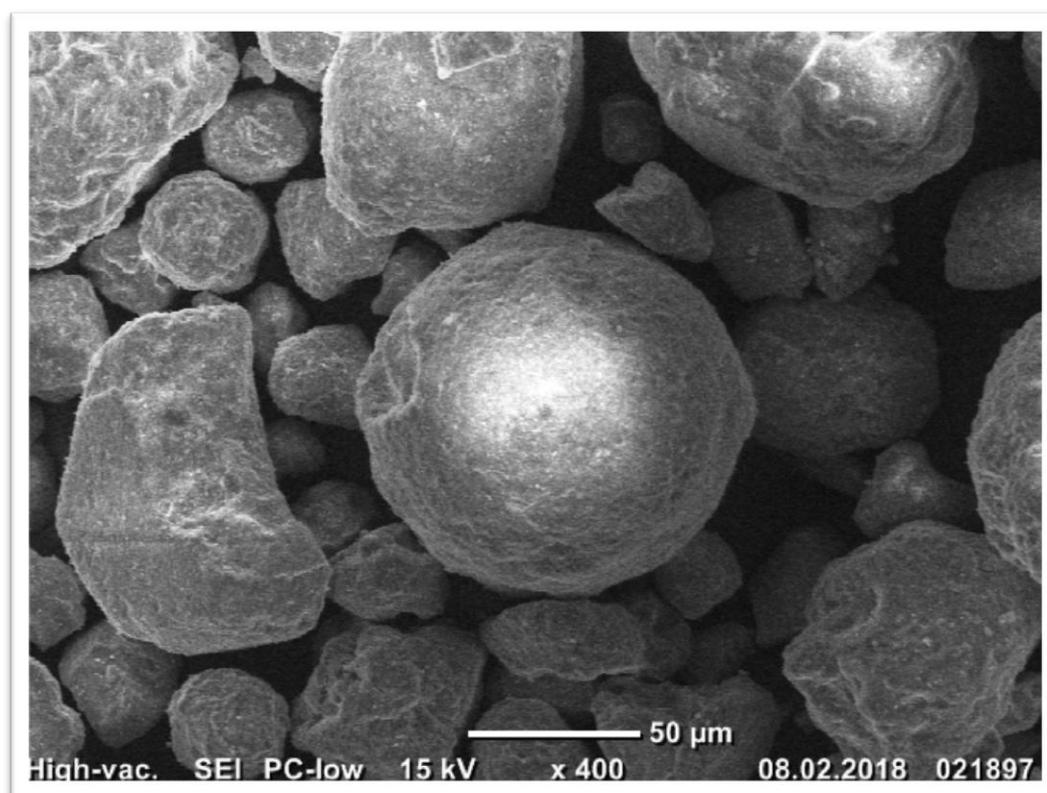


Рисунок 4.14 Образец №5 Катализатор ИМ-2201

Заметно большее количество частиц круглой овальной и продолговатой формы присутствуют в данном образце (рисунок 4.14). Это говорит о том, что катализатор КДМ-М при многократном цикле регенерации и продолжительной эксплуатации подвержен механическому разрушению. Отсутствие мелких осколочных частиц может говорить о том, что они не улавливаются и уносятся с газовым потоком продуктов. Стоит отметить, что для данного образца дальнейшее увеличение кратности приближения не позволило получить четкий снимок из-за сильных помех, вызванных высоким содержанием углерода.

4.3 Ширина запрещенной зоны материала катализатора

Для дополнительной оценки активности и эффективности катализаторов было определено значение ширины запрещенной зоны при помощи метода диффузного отражения на спектрофотометре Shimadzu UV-2600 (Япония), оснащенном интегрирующей сферой ISR-2600Plus. Спектральный диапазон прибора 220-1400 нм, спектральное разрешение 0,01 нм. Обработка полученных данных осуществлялась с помощью программного обеспечения Band Gap Calculation Excel Marco на основе метода Таус. Метод Таус основан на соотношении (1), где E_g – ширина запрещенной зоны, h - постоянная Планка, ν - частота колебаний, α - коэффициент поглощения, n - величина, определяемая структурой запрещенной зоны полупроводника, A - коэффициент пропорциональности.

$$(h\nu\alpha)^{1/n} = A(h\nu - E_g) \quad (1)$$

Полученные данные приведены в таблице 4.1.

В ходе исследования выявлено, что все 5 образцов имеют три полупроводниковые фазы с разной шириной запрещенной зоны. Фаза №1 предположительно представляет собой каталитически активный оксид хрома III.

Таблица 4.1. Данные ширины запрещенной зоны исследуемых образцов.

Номер образца	Ширина запрещенной зоны, эВ		
	Фаза 1	Фаза 2	Фаза 3
1 (КДМ-М+ИМ-2201)	2,74	2,09	1,60
2 (КДМ-М+ИМ-2201 отработанные)	2,71	2,20	1,65
3 (КДМ-М)	2,66	2,21	1,73
4 (ИМ-2201)	2,82	2,19	1,65
5 (КДМ-М отработанный)	2,85	2,24	1,71

Оксид хрома участвует в реакции дегидрирования и является ключевым компонентом катализатора, так как оксид алюминия и оксид кремния являются носителем, т.е. образуют основу, структуру катализатора. Образец №3 (КДМ-М) модифицирован дополнительно молибденом, что может быть причиной более низкого значения ширины запрещенной зоны относительно других образцов. Молибден применяется для повышения каталитической активности катализатора КДМ, увеличивает степень превращения целевых продуктов. Образец №5 как раз взят не из цикла, а после выгрузки из реактора отработанного катализатора и имеет самую большую величину ширины запрещенной зоны. Однако, установление характера взаимосвязи между каталитической активностью и величиной ширины запрещенной зоны является задачей более подробного исследования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, по результатам работы показана обоснованность замены катализатора КДМ-М на ИМ-2201 в реакции дегидрирования изобутана.

1. Проанализированы проблем действующей установки дегидрирования ООО «СИБУР- Тольятти»

2. Проведен анализ литературных данных по тематике исследования

3. Показано, что катализатор КДМ-М имеет избыточную каталитическую активность, что в условиях осуществления технологического процесса приводит к образованию кокса на поверхности реактора и частым остановкам оборудования на внеплановый ремонт

4. Определена морфология поверхности и фазовый состав исследуемых катализаторов.

5. Показано, что отложение большого количества углерода на поверхности алюмохромового катализатора является основной причиной избытка кокса в реакторе и причиной внеплановых остановок на ремонт.

6. При работе реактора на смеси катализаторов КДМ-М и ИМ-2201 их массовое соотношение должно быть реализовано таким образом, чтобы доля катализатора ИМ-2201 была преимущественной.

7. Цикл регенерации катализатора должен быть отрегулирован в зависимости от массового соотношения катализаторов КДМ-М и ИМ-2201

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ И ИСТОЧНИКОВ

1. Ивашкина Е.Н., Францина Е.В., Романовский Р.В., Долганов И.М., Иванчина Э.Д., Кравцов А.В. Разработка методики увеличения ресурса работы катализатора дегидрирования высших парафинов на основе нестационарной кинетической модели реактора. Катализ в промышленности № 1, 2012, с. 40–50
2. Аверко-Антонович Л.А. Химия и технология синтетического каучука. - М.: Химия, Колос, 2008. - 357 с.
3. Тимофеев В.С. Принципы технологии основного органического и нефтехимического синтеза: Учеб.пособие для вузов / В.С. Тимофеев, Л.А. Серафимов. - 2-е изд., перераб. - М.: Высш. шк., 2003. -536 с.
4. Скарченко В.К. Каталитическое дегидрирование углеводородов / В.К. Скарченко [и др.] // Журнал «Успехи химии» - М.: 1971 - 40 (12). - С. 997 – 1013
5. Немыкина Е.И., Пахомов Н.А., Данилевич В.В. и др. Влияние содержания хрома на свойства микросферического алюмохромового катализатора дегидрирования изобутана, приготовленного с использованием продукта центробежной термоактивации гиббсита // Кинетика и Катализ.- 2010.- Т. 51.- № 6.- С. 929–937.
6. V.Z. Fridman et al. Investigating the CrOx/Al₂O₃dehydrogenation catalyst model: I.identification and stability evaluation of the Cr species on the freshand equilibrated catalysts / Applied Catalysis A: General 523 (2016) 39–53
7. V.Z. Fridman, R. Xing Investigating the CrOx/Al₂O₃ dehydrogenation catalyst model: II. Relative activity of the chromium species on the catalyst surface / Applied Catalysis A: General 530 (2017) 154–165
8. R.D. Cortright et al. Selective dehydrogenation of isobutane over supported Pt/Sn catalysts / Catalysis Today 55 (2000) 213–223
9. B.M. Weckhuysen, R.A. Schoonheydt Alkane dehydrogenation over supported chromium oxide catalysts / Catalysis Today 51 (1999) 223±232

10. O.D. Sterligov, K.M. Gitis, K.I. Slovetskaya, E.S. Shapiro, A.M. Rubinstein, K.M. Minachev, in: B. Delmon, G.F. Froment (Eds.), Proceedings of the Second International Symposium on Catalyst Deactivation, 1980, p. 363.

11. D. Sanfilippo, F. Buonomo, G. Fusco, M. Lupieri, I. Miracca, Dehydrogenation of Paraffins; Key Technology for Petrochemicals and Fuels Chem. Eng. Sci. 47 (1992) 2313.

12. S.J. Scierka, M. Houalla, A. Proctor, D.M. Hercules, Determination of the surface coverage of Re/Al₂O₃ catalysts by ion scattering spectroscopy and low- temperature CO adsorption J. Phys. Chem. 99 (1995) 1537.

13. J.Sainio M. Aronniemi O. Pakarinen K. Kauraala S. Airaksinen O. Krause J. Lahtinen An XPS study of CrO_x on a thin alumina film and in alumina supported catalysts Applied Surface Science Vol. 252, Is. 4, 15 November 2005, pp. 1076-1083

14. Н.А. Пахомов, О.А. Парахин, Е.И. Немыкина, В.В. Данилевич, М.П. Чернов, В.А. Печериченко Разработка и опыт промышленной эксплуатации микросферического алюмохромового катализатора КДМ дегидрирования изобутана в кипящем слое / Катализ в промышленности, № 3, 2012, с. 65-75.

15. Sanfilippo D., Miracca I. Dehydrogenation of paraffins: synergies between catalyst design and reactor engineering // Catal. Today. 2006. V. 111. № 1—2. P. 133—139.

16. Weckhuysen B., Schoonheydt R. Alkane dehydrogenation over supported chromium oxide catalysts // Catal. Today. 1999. № 51. P. 223—232.

17. Пахомов Н.А. Современное состояние и перспективы развития процессов дегидрирования // Промышленный катализ в лекциях. 2006. № 6. С. 53—98.

18. Пахомов Н.А., Молчанов В.В., Золотовский Б.П., Надточий В.И., Исупова Л.А., Тихов С.Ф., Кашкин В.Н., Харина И.В., Балашов В.А., Танашев Ю.Ю., Парахин О.А. Разработка катализаторов дегидрирования низших С₃—С₄ парафинов с использованием продуктов термоактивации гиббсита // Катализ в промышленности. 2008. Спецвыпуск. С. 13—19.

19. Гильманов Х.Х., Нестеров О.Н., Ламберов А.А., Бекмухамедов Г.Э., Катаев А.Н., Егорова С.Р. Оптимизация технологии носителей для производства промышленных микросферических алюмохромовых катализаторов дегидрирования парафинов // Катализ в промышленности. 2010 . № 1. С. 53—61.
20. 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. Оpubл. 20.04.2008.
21. Kashkin V.N., Lakhmostov V.S., Zolotarskii I.A., Noskov A.S., Zhou J.J. Studies on the onset velocity of turbulent fluidization for alpha-alumina particles // Chem. Eng. J. 2003. . V. 91. P. 215—218.
22. Буянов Р.А., Пахомов Н.А. Катализаторы и процессы дегидрирования парафиновых и олефиновых углеводородов // Кинетика и катализ. 2001. Т. 42. № 1. С. 72—85.
23. Словецкая, К. И. Исследование механизма действия оксиднохромовых систем в реакциях дегидрирования и ароматизации парафиновых углеводородов / К. И. Словецкая, О. Д. Стерлигов, А. М. Рубенштейн // Нефтехимия. - 1995. - №4. - С. 327.
24. Петров, И. Я. Природа активных центров и механизм реакций дегидрирования алифатических углеводородов на алюмохромовых катализаторах / И. Я. Петров, Б. Г. Трясунов // Журнал неорганической химии. – 1996. – Т. 35, № 5. – С. 1347.
25. Airaksinen, S. M. K. Kinetic modeling of dehydrogenation of isobutane on chromia/alumina catalyst / S. M. K. Airaksinen, M. E. Harlin, A. O. I. Krause // Ind. Eng. Chem. Res. - 2002. - V. 41. - P. 5619.
26. Carrà, S. Catalytic dehydrogenation of C4 hydrocarbons over chromiaalumina / S. Carrà, L. Forni // Catalysis Reviews: Science and Engineering. - 1972. - V. 5, I. 1. - P. 159.

27. Lillehaug, S. Catalytic dehydrogenation of ethane over mononuclear Cr(III) surface sites on silica. Part I. C-H activation by σ -bond metathesis / S. Lillehaug, K.J. Børve, M. Sierka, J. Sauer // Journal of physical organic chemistry. - 2004. - V. 17. - P. 990.

28. Буянов, Р. А. Закоксование катализаторов / Р. А. Буянов – Новосибирск : Наука, Сибирское отделение, 1983. – 208 с.

29. Marcilly, Ch. The activity of true Cr₂O₃-Al₂O₃ solid solutions in dehydrogenation / Ch. Marcilly, B. Delmon // J. Catal. – 1972. – V.24. – P.336.

30. Viswanath, R. P. Characterisation of ceria supported chromia catalysts / R. P. Viswanath, P. Wilson // Appl. Catal. A: General. - 2000. - V.201. - P. 23.

31. Патент 6362385 США, МКИ7 С 07 С5/373, С5/327. Process for obtaining light olefins by the dehydrogenation of the corresponding paraffins / Iezzi R., Bartolini A., Buonomo F., Kotelnikov G., Bessalov V; заявители и патентообладатели Snamprogetti S.p.A., ОАО Nil Yarsintez. - № 09/120884; заявл: 23.07.1998; опубл: 26.03.2002

32. Korhonen, S. Effect of support material on the performance of chromia dehydrogenation catalysts. Doctoral Dissertation / Korhonen Satu. – Espoo, 2008. – 74 p. 191

33. Korhonen, S. T. Isobutane dehydrogenation on zirconia-, alumina-, and zirconia/alumina-supported chromia catalysts / S. T. Korhonen, S. M. K. Airaksinen, M. A. Banares, A. O. I. Krause // Applied Catalysis A: General. – 2007. – V. 333. – P. 30.

34. Korhonen, S. T. Adsorption of methanol as a probe for surface characteristics of zirconia-, alumina-, and zirconia/alumina-supported chromia catalysts / S. T. Korhonen, M. A. Bañares, J. L. G. Fierro, A. O. I. Krause // Catal. Today. – 2007. – V. 126. – P. 235.

35. Патент 4746643 США, МКИ7 В 01 J 2304, В 01 J 2326. Method for the preparation of a catalyst for the dehydrogenation of C₃-C₅ paraffins / Buonomo F, Jezzi R., Notari B., Kotelnikov G.R., Michailov K. R., Patanov V.;

заявитель и патентообладатель Snamprogetti S.P.A. – № 06/874579; заявл. 16.06.86; опубл. 24.05.88.

36. Патент 2148430 РФ, МПК7 В 01 J 23/26, В 01 37/02, С 07 С 5/333. Катализатор для дегидрирования парафиновых углеводородов и способ его получения / Борисова Т. В., Качкин А. В., Макаренко М. Г., Мельникова О. М., Сотников В. В.; заявитель и патентообладатель ЗАО «Катализаторная компания». – N 99120302/04; заявл. 28.09.99; опубл. 10.05.00.

37. Патент 2156233 РФ, С 07 С 5/333, С 07 С 11/02. Способ получения олефиновых углеводородов / Котельников Г. Р., Беспалов В. П., Титов В. И.; заявитель и патентообладатель ОАО Научно-исследовательский институт «Ярсинтез». - № 99117191/04; заявл. 04.08.1999; опубл. 20.09.2000.

38. Патент 2176157 РФ, МКИ7 J103/10, С 07 С5/333. Катализатор для дегидрирования парафиновых углеводородов / Котельников Г. Р., Титов В. И., Лаврова Л. А; заявитель и патентообладатель ОАО Научно-исследовательский институт «Ярсинтез». - № 2000130549; заявл: 04.12.00;опубл: 27.11.01.

39. Khatib, S. J. Effect of phosphorous additive on the surface chromium oxide species on alumina for propane oxidation to propylene / S. J. Khatib, J. L. G. Fierro, M. A. Ваñares // Top Catal. – 2009. – V. 52. – P. 1459.

40. Любарский, Г. Д. Кинетика дегидрирования н-бутана / Г. Д. Любарский, С. К. Мериляйнен, С. Я. Пшежецкий // Журн.физ.химии – 1954. - Т. 28. - С.1272

41. El-Idrissi, Oxidative dehydrogenation of ethane over Cr/TiO₂ modified by phosphorus / J. El-Idrissi, M. Kacimi, F. Bozon-Verdurazb, M. Ziyad // Catalysis Letters. – 1998. – V. 56. – P. 221.

42. Технологическая инструкция ТИ-БК-2-10-16 по обслуживанию реакторного блока установки БК-2, г. Тольятти 2016 г. 116 с.

43. Пахомов Н.А. Парахин О.А., Немыкина Е.И., Данилевич В.В., Чернов М.П., Печериченко В.А. Разработка и опыт промышленной эксплуатации микросферического алюмохромового катализатора КДМ

дегидрирования изобутана в кипящем слое // Катализ в промышленности. 2012. № 3. С. 65-75

44. Пахомов Н.А. Научные основы приготовления катализаторов // Новосибирск : СО РАН, 2011. 262 с.

45. Биологическая очистка хромсодержащих промышленных сточных вод / Квашиков В.И. и др. – К.: Наукова думка, 1990. – 112 с.

46. Краснокутская О.Н., Кузьмич М.А., Выродова Л.П. Хром в объектах окружающей среды // Агрохимия. – 1990. – № 2. – С. 128–140.