

УДК 66.092.094.187.3

## ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННЫЕ ИСПЫТАНИЯ НОВОГО ОТЕЧЕСТВЕННОГО КАТАЛИЗАТОРА ЖКД ДЕГИДРИРОВАНИЯ ИЗОАМИЛЕНОВ В ИЗОПРЕН

© 2012 г. **А.А. Ламберов**<sup>1</sup>,  
**Е.В. Дементьева**<sup>1</sup>,  
**О.В. Кузьмина**<sup>1</sup>, **Х.Х. Гильманов**<sup>2</sup>,  
**Р.Р. Гильмуллин**<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Казанский федеральный университет

<sup>2</sup> ОАО «Нижнекамскнефтехим»

### Введение

Практически все технологии производства изопрена в России являются каталитическими процессами (пиролизом получают лишь 3 % этого мономера), поэтому экономическая эффективность производства в большей степени определяется качеством используемых катализаторов. В настоящее время все блоки дегидрирования метилбуленов в России переведены на оксидные железокалиевые катализаторы [1, 2], что требует соответствующего расширения производства катализаторов. Так, потребность только ОАО «Нижнекамскнефтехим» (ОАО «НКНХ») в железокалиевых катализаторах дегидрирования составляет около 360 т/год.

До 2004 г. в процессе дегидрирования изоамиленов на ОАО «НКНХ» использовался катализатор КИМ-1 следующего состава, мас. %:  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  — 4–6,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  — 19–20,  $\text{K}_2\text{SiO}_3$  — 2–2,6,  $\text{ZrO}_2$  — 2,4–3,  $\text{ZnO}$  — 2–6,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  — остальное [3]. Способ его производства заключался в подготовке исходных компонентов, формировании катализаторной смеси, приготовлении жидкого стекла, получении катализаторной массы и ее формовки, термообработки полученных экструдатов. Достоинством катализатора

можно считать его дешевизну. Однако из-за низкой механической прочности и плохой воспроизводимости, а также появления более эффективных зарубежных аналогов (марок S6-34 и S6-90 производства «BASF», Flexicat Gold компании «Shell») его производство было прекращено.

Зарубежные фирмы «Shell», «Süd Chemie», «BASF», «Montekatini», «Gilder» и др. производили железокалиевые катализаторы в основном для дегидрирования этилбензола (процесс дегидрирования метилбуленов в изопрен за рубежом практически не используют), однако с 2000 г. западные компании («Shell» и «BASF») начали поставлять на российский рынок железокалиевые катализаторы и для дегидрирования изоамиленов [4].

Катализаторы фирмы «BASF» в промышленных условиях показывают высокие эксплуатационные характеристики при разбавлении паром в соотношении 1 : 6 (по массе). Концентрация изопрена в контактном газе составляет 26–27 мас. %, селективность процесса 85–86 %. Они работают при достаточно высоких температурах (625–635 °C), вследствие чего образуются нежелательные ацетиленовые примеси (бутин-1), удаление которых путем гидрирования контактного газа усложняет технологический процесс и вызывает потерю 1–1,5 мас. % изопрена.

Катализатор Flexicat Gold проявляет более высокую селективность (87 % при температуре 625–630 °C), имеет лучшие прочностные характеристики — как на истирание, так и на раздавливание. Однако он работает при меньших нагрузках и больших разбавлениях по пару [6]. Другим недостатком катализатора является высокая реакционная способность по отношению к кислороду и влаге воздушной

*Ламберов А.А.* — д-р техн. наук, проф. КФУ (420008, Россия, г. Казань, ул. Кремлевская, 18). Тел.: (843) 233-73-46. E-mail: Alexander.Lambergov@ksu.ru, lambergov@list.ru

*Дементьева Е.В.* — канд. техн. наук. КФУ. Тел. тот же. E-mail: DEVDSA@rambler.ru

*Кузьмина О.В.* — инженер КФУ. E-mail: olich-ka88@mail.ru

*Гильманов Х.Х.* — канд. техн. наук, первый зам. ген. директора ОАО «Нижнекамскнефтехим», гл. инженер (423574, г. Нижнекамск, ОАО «Нижнекамскнефтехим»). Тел.: (8555) 37-58-77

*Гильмуллин Р.Р.* — канд. техн. наук, начальник лаборатории ЛДУ НТЦ той же организации. Тел.: (8555) 37-51-76. E-mail: GilmullinRiR@nknh.ru

атмосферы при хранении, что ухудшает физико-механические и химические характеристики [5] в результате элиминирования карбоната калия на поверхности гранул.

Разработанный КФУ (г. Казань) совместно с ОАО «НКНХ» отечественный катализатор марки КДО позволил существенно улучшить технико-экономические показатели работы установок, повысить качество выпускаемой продукции [6]. Однако в связи с использованием в рецептуре катализатора нитрата церия, на заключительной стадии производства (термической обработке при 750 °С) образуются оксиды азота, вследствие чего возникают технические проблемы, связанные с коррозией прокалочных печей, а также экологические аспекты. Поэтому с 2007 г. эксплуатация блоков дегидрирования изоамиленов переведена на железокалиевый катализатор марки КДОМ, активность (выход изопрена на пропущенные изоамилены) которого в промышленных условиях составляет 29–30 %, селективность (выход изопрена на разложенные изоамилены) — 86–87 %. В настоящее время применяется катализатор марки КДОМ-08, отличающийся от КДОМ использованием в рецептуре оксалата церия вместо карбоната. Как показано в [6], он более устойчив к холодным простоям по сравнению с другими каталитическими системами (КДО, S6-34 и Flexicat Gold).

В рамках реализации проекта «Повышение эффективности получения мономеров синтетических каучуков путем разработки и промышленной реализации высокотехнологического производства отечественных катализаторов дегидрирования изоамиленов», согласно постановлению Правительства Российской Федерации № 218, была проведена модернизация железокалиевого катализатора путем усовершенствования рецептуры и оптимизации фазового состава за счет правильного подбора соотношения исходных компонентов.

В настоящей работе проведены сравнительные испытания разработанного катализатора ЖКД и эксплуатирующегося в реакторах процесса дегидрирования КДОМ-08 для оценки возможности перехода на новый катализатор и снижения энергоемкости процесса получения изопрена.

## Экспериментальная часть

При сравнительном анализе работы катализаторов продолжительность эксплуатации составляла: для КДОМ-08 — 4 тыс. ч, ЖКД-1 и ЖКД-2 — 5 тыс. ч.

Дегидрирование шло в адиабатических реакторах проточного типа с неподвижным слоем катализатора. За базу сравнения выбран катализатор КДОМ-08, эксплуатирующийся в реакторе 1 первой системы в количестве 25 т. Катализаторы ЖКД-1 и ЖКД-2 загружены в модернизированные, работающие параллельно реакторы 7 и 8 четвертой системы цеха 1505 завода СК ОАО «НКНХ». Модернизация реакторов заключалась в их реконструкции, предусматривающей уменьшение массы загрузки катализатора с 25 до 17 т. Условия проведения дегидрирования: температура реакции 570–640 °С, разбавление сырья паром 1 т сырья : (6,0–7,5) т пара, нагрузка по сырью (изоамиленовой фракции) 1,5–4 т/ч. Регенерацию проводили 4–6 ч перегретым паром при атмосферном давлении и температуре 640–660 °С.

Изоамиленовая фракция, поступающая на дегидрирование, имела следующий состав, мас. %:

изоамиленов, не менее .....	80,0
изопрена, не более .....	2,0
диметилформамида, не более .....	0,02
общей серы, не более .....	0,002
хлорсодержащих соединений, не более .....	0,0005

Активность (ВП) катализатора характеризовали по выходу изопрена на пропущенные ( $C_5H_{10} + C_5H_8$ ) и рассчитывали по формуле:

$$ВП = \{C_{C_5H_8} (к.г.) / [C_{C_5H_{10}} (исх) + C_{C_5H_8} (исх)]\} 100 \%,$$

где  $C_{C_5H_8}$  (к.г.) — концентрация изопрена в контактном газе, %;  $C_{C_5H_{10}}$  (исх) — концентрация изоамиленов в изоамиленовой фракции, %;  $C_{C_5H_8}$  (исх) — концентрация изопрена в изоамиленовой фракции, %; ВП — выход изопрена на пропущенные изоамилены, %.

Селективность по изопрену (ВР) характеризовалась по выходу изопрена на разложенные изоамилены и рассчитывалась по формуле:

$$ВР = \{C_{C_5H_8} (к.г.) / [(C_{C_5H_{10}} (исх) + C_{C_5H_8} (исх) - C_{C_5H_{10}} (к.г.))]\} 100 \%,$$

где  $C_{C_5H_{10}}$  (к.г.) — концентрация изоамиленов в контактном газе, %; ВР — выход изопрена на разложенные изоамилены, %.

Состав исходного и контактного газа определяли хроматографическим методом на хромато-

рафах ЛХМ-8МД и ЛХМ-80 с детектором по теплопроводности. Хроматографическое разделение водорода, метана и оксида углерода производили в насадочной колонке с цеолитами; углеводородов C<sub>2</sub>—C<sub>5</sub> и диоксида углерода — в насадочной колонке, заполненной сорбентом с жидкой фазой пентаэритрита тетрабутират, триэтиленгликоль *n*-масляной кислоты или диэтиленгликоль *n*-масляной кислоты. Относительная квадратичная ошибка измерений ± 2 %.

Механическую прочность гранул катализатора определяли на гидравлическом прессе МП-60, измеряя величину давления, при котором гранула полностью разрушается. По результатам испытания 24 гранул, отбросив по 2 максимальных и минимальных результата, вычисляли среднее арифметическое значение для 20 оставшихся определений, что соответствует средней прочности катализатора в килограммах на гранулу. Погрешность измерения ± 0,2 кг/гранулу.

Удельную поверхность образцов определяли методом БЭТ по изотермам низкотемпературной адсорбции азота с использованием прибора AUTOSORB-IQ-MP фирмы «Quantachrome» (США).

Насыпную плотность определяли в соответствии с [7].

Рентгенофазовый анализ (РФА) всех образцов проводили на дифрактометре ДРОН-2 с монохроматическим CuK<sub>α</sub>-излучением. Диапазон записи углов 2θ составлял от 5 до 60° с шагом 0,5°. Режим за-

писи дифрактограмм — 30 кВ, 15 мА; время экспозиции — 3 с.

## Обсуждение результатов

Объектами исследований являлись промышленные отечественные эксплуатирующийся КДОМ-08 и новые ЖКД-1 и ЖКД-2 катализаторы. Химический состав катализаторов приведен в табл. 1.

Рецептуры катализаторов ЖКД-1 и ЖКД-2 отличаются различным содержанием карбоната калия. При пересчете на оксид калия в ЖКД-2 его концентрация на 1,3 % больше, чем в ЖКД-1. Технология приготовления катализаторов КДОМ-08, ЖКД-1 и ЖКД-2 одинакова и заключается в «мокро» смешении исходных компонентов с последующим получением катализаторной пасты, формованием гранул, их сушкой и термообработкой при высокой температуре. Специально для проведения опытно-промышленных испытаний катализаторы ЖКД-1,2 были наработаны по 17 т на катализаторной фабрике завода окиси этилена ОАО «НКНХ».

Физико-химические характеристики и фазовый состав катализаторов представлены в табл. 2.

Таким образом, существенным отличием рецептур ЖКД-1, 2 от катализатора КДОМ-08 является более высокое содержание таких промоторов, как соединений церия, молибдена, магния и калия, оптимальное соотношение которых позволяет полу-

Таблица 1

### Химический состав (мас.%) катализаторов

Катализатор	K <sub>2</sub> O	CaO	MgO	CeO <sub>2</sub>	MoO <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
КДОМ-08 [8]	7,5	2,2	1,8	8,2	2,1	78,2
ЖКД-1	9,6	2,4	3,0	14,0	3,1	67,9
ЖКД-2	10,9	2,4	2,9	13,8	3,1	66,9

Таблица 2

### Физико-химические характеристики и фазовый состав катализаторов

Наименование показателя	КДОМ-08	ЖКД-1	ЖКД-2
Внешний вид	гранулы диаметром 3,5 мм и длиной 3-20 мм красно-коричневого цвета		
Механическая прочность, кг/гранулу	47	42	40
Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	7,0	4,3	4,8
Насыпная плотность, г/см <sup>3</sup>	1,37	1,26	1,20
Фазовый состав	гематит, ферриты калия		
Соотношение моноферрита калия к полиферриту	1,9	2,7	2,6

Таблица 3

## Состав изоамиленовой фракции и контактного газа при нагрузке по сырью 1–2 т/ч

Наименование компонентов	Состав сырья, мас. %	Содержание компонентов при пробеге, мас. %											
		1–2 тыс. ч			2–3 тыс. ч			3–4 тыс. ч			4–5 тыс. ч		
		КДОМ-08	ЖКД-1	ЖКД-2	КДОМ-08	ЖКД-1	ЖКД-2	КДОМ-08	ЖКД-1	ЖКД-2	КДОМ-08	ЖКД-1	ЖКД-2
Водород	–	1,18	1,18	1,23	1,30	1,23	1,20	1,29	1,28	1,26	1,24	1,18	1,69
Метан	–	0,44	0,35	0,40	0,60	0,60	0,73	0,64	0,45	0,49	0,54	0,58	0,53
CO <sub>2</sub>	–	1,08	0,83	0,90	1,05	1,75	1,48	1,14	1,35	1,34	1,35	1,64	1,47
Сумма C <sub>2</sub>	–	0,03	–	–	–	0,15	0,15	0,10	0,10	0,13	0,12	0,18	0,14
Сумма C <sub>3</sub>	–	0,40	0,30	0,37	0,35	0,68	0,63	0,49	0,50	0,51	0,48	0,64	0,58
Сумма C <sub>4</sub>	0,27	2,16	2,05	2,13	2,10	3,25	2,93	2,85	2,74	2,80	2,69	3,23	3,05
Изопентан	0,65	0,72	0,25	0,20	0,55	0,73	0,65	0,30	0,70	0,73	0,25	0,23	0,24
<i>n</i> -пентан	5,62	6,14	5,00	5,03	5,25	5,40	5,23	4,46	5,98	6,07	5,14	5,02	4,95
∑ изоамиленов	84,87	51,84	54,43	53,37	56,55	47,83	50,75	54,83	45,43	47,09	48,76	47,12	44,34
∑ <i>n</i> -амиленов	7,12	3,56	3,23	3,00	4,50	3,55	3,65	4,31	3,14	3,19	3,55	3,64	3,38
Изопрен	1,47	30,41	30,30	31,10	25,85	32,95	30,80	27,67	36,16	34,24	33,29	34,48	37,72
∑ пипериленов	–	1,99	3,03	2,17	1,80	1,8	1,70	1,84	2,1	2,11	2,16	2,0	2,37

Таблица 4

## Состав изоамиленовой фракции и контактного газа при нагрузке по сырью 2,6–3,0 т/ч

Наименование компонентов	Состав сырья, мас. %	Содержание компонентов при пробеге, мас. %									
		1–2 тыс. ч		2–3 тыс. ч			3–4 тыс. ч			4–5 тыс. ч	
		ЖКД-1	ЖКД-2	КДОМ-08	ЖКД-1	ЖКД-2	КДОМ-08	ЖКД-1	ЖКД-2	ЖКД-1	ЖКД-2
Водород	–	0,95	0,80	1,20	1,10	1,20	1,21	1,21	1,16	1,19	1,17
Метан	–	0,25	0,20	0,67	0,70	0,79	0,82	0,69	0,70	0,72	0,81
CO <sub>2</sub>	–	0,75	0,60	1,33	1,47	1,53	1,70	1,14	1,10	1,31	1,30
Сумма C <sub>2</sub>	–	–	–	–	0,18	0,18	0,20	0,13	0,15	0,15	0,19
Сумма C <sub>3</sub>	–	0,25	0,37	0,43	0,57	0,56	0,57	0,45	0,45	0,51	0,51
Сумма C <sub>4</sub>	0,27	1,70	2,13	2,57	3,10	3,10	3,16	2,71	2,65	3,02	2,98
Изопентан	0,65	0,20	0,20	0,30	0,66	0,67	0,38	0,33	0,31	0,30	0,27
<i>n</i> -пентан	5,62	4,80	5,00	4,23	4,34	4,39	4,51	4,61	4,65	4,75	4,75
∑ изоамиленов	84,87	57,30	59,60	57,97	54,31	54,84	57,15	56,24	56,14	55,11	58,29
∑ <i>n</i> -амиленов	7,12	3,65	3,60	4,17	3,47	3,49	4,68	4,18	4,17	4,29	4,48
Изопрен	1,47	28,00	26,30	25,50	28,79	27,94	24,15	26,73	26,86	26,95	23,82
∑ пипериленов	–	2,10	2,10	1,47	1,30	1,27	1,40	1,58	1,63	1,60	1,33

читать каталитическую систему с большей долей высокоактивных моноферритов калия.

В промышленности эксплуатация катализаторов проводится в жестких условиях при постоянных сменах расходов сырья и пара для повышения выработки целевого продукта и снижения энергозатрат

при получении изопрена. Поэтому в сравнительных испытаниях работы катализаторов выделены два режима их работы: при низких (1–2 т/ч) и высоких (2,6–3,0 т/ч) нагрузках по сырью, обуславливающие разные времена контакта реакционной массы с катализатором. Необходимый выход изопрена (не

ниже 25 мас.% в контактном газе) обеспечивался постепенным подъемом температуры эксплуатации катализатора, что повышало концентрацию легких углеводородов  $C_1-C_4$  (ЛУ) в контактном газе в результате протекания реакции крекинга и олигомеризации. При достижении содержания ЛУ более 9–10 мас.% проводили паровую регенерацию.

Изменение активности (ВП, %), селективности (ВР, %) и концентрации изопрена в контактном газе на катализаторах в зависимости от времени эксплуатации при нагрузке по сырью в интервале 1–2 т/ч показаны на рис. 1 и 2. Состав изоамиленовой фракции и контактного газа в зависимости от пробега катализаторов и нагрузок по сырью представлены в табл. 3 и 4.

Из результатов, представленных на рис. 3, следует, что на всем пробеге катализатора КДОМ-08 выход изопрена поддерживали на уровне 28 мас.% при температуре 605–612 °С. После 2 тыс. ч работы наблюдается стабильное снижение селективности с 90 до 87 мас.%, вызванное ростом содержания легких углеводородов в контактном газе с 5,4 до 6,7 % (рис. 4). Последнее является следствием повышения температуры процесса с 608 до 614 °С. В составе ЛУ отмечается наибольшее увеличение углеводородов  $C_4$  — с 2,1 до 2,85 мас.% (более 35 %),  $CO_2$  повышается незначительно — от 1,05 до 1,14 % (см. табл. 3).

Для катализаторов ЖКД (1, 2), в отличие от КДОМ, при нагрузках по сырью 1–2 т/ч характерна экстремальная зависимость ВП от времени эксплуатации (рис. 1). Максимальная активность (39–42 %) достигается в период 3–4 тыс. ч при достаточно высокой селективности процесса (89–90 %) и низкой температуре (602 °С). Начиная с 2 тыс. ч, показатели работы катализаторов ЖКД-1 и ЖКД-2 значительно превышают показатели КДОМ-08: разница в активности составляет 4–6 %, в селективности — до 2 %.

Существенное снижение селективности в период 2–3 тыс. ч на катализаторах ЖКД обусловлено условиями его эксплуатации. Анализ данных за этот промежуток времени эксплуатации 4-й системы (реакторы 7 и 8) показал, что катализатор продолжительное время работал при максимальных нагрузках (около 700 ч при нагрузке 3,5–4 т/ч и только 100 ч при 2 т/ч), что привело к накоплению коксовых отложений на поверхности катализатора. Снижение нагрузки с 4 до 1–2 т/ч при массовом разбавлении сырья паром 6,5 способствовало интенсивной их газификации в силу саморегенируемости железокалиевых контактов. В составе легкой фракции

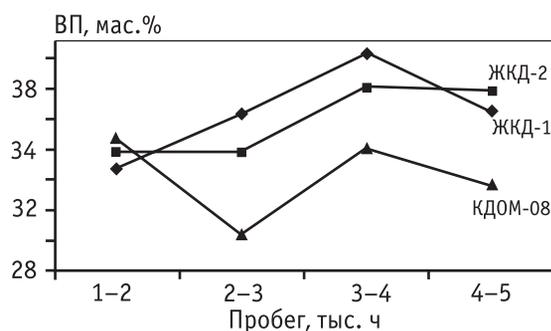


Рис. 1. Зависимость активности катализаторов от времени работы при нагрузке по сырью 1–2 т/ч

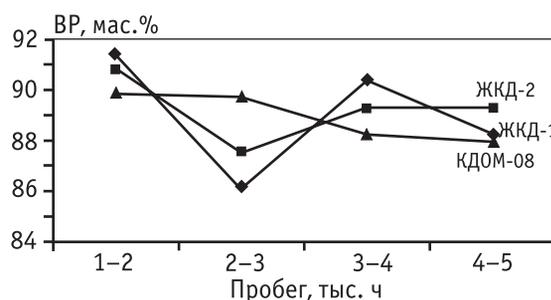


Рис. 2. Зависимость селективности катализаторов по изопрену от времени работы при нагрузке по сырью 1–2 т/ч

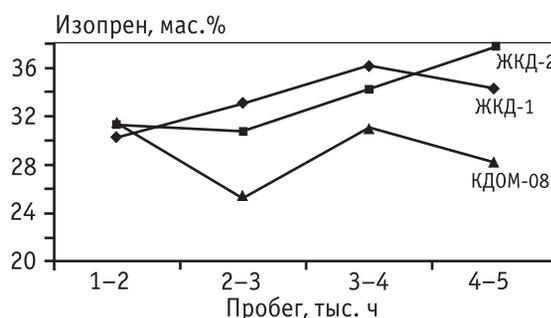


Рис. 3. Зависимость концентрации изопрена от времени работы катализаторов при нагрузке по сырью 1–2 т/ч

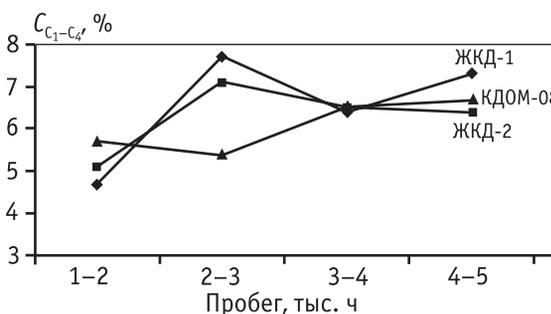
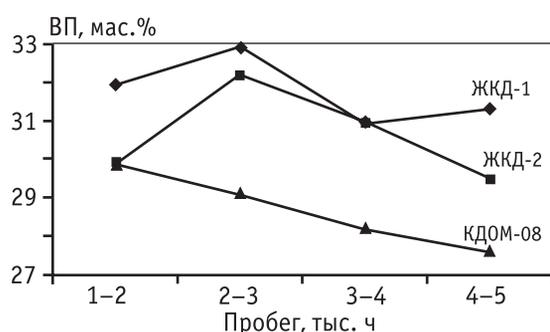
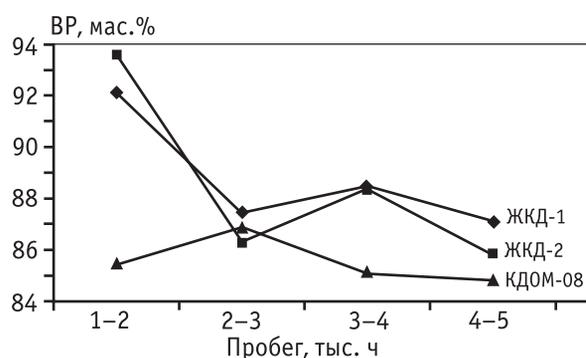


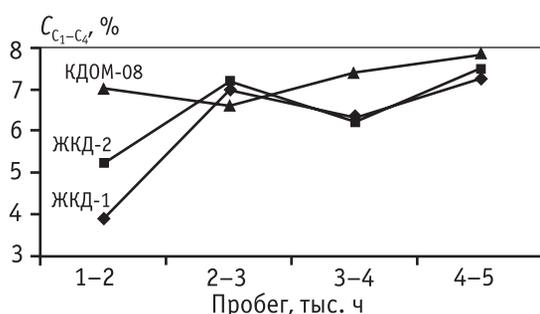
Рис. 4. Зависимость концентрации легких углеводородов в контактном газе от времени работы катализаторов при нагрузке по сырью 1–2 т/ч



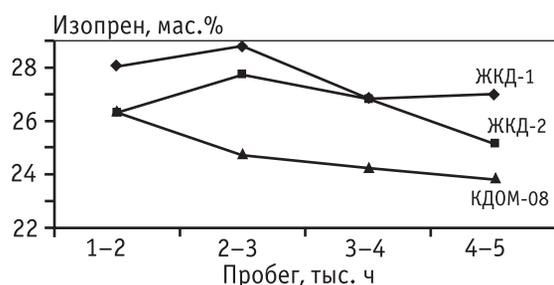
**Рис. 5.** Зависимость активности катализаторов от времени работы при нагрузке по сырью 2,6–3,0 т/ч



**Рис. 6.** Зависимость селективности по изопрену от времени работы катализаторов при нагрузке по сырью 2,6–3,0 т/ч



**Рис. 7.** Зависимость концентрации легких углеводородов в контактном газе от времени работы катализаторов при нагрузке по сырью 2,6–3,0 т/ч



**Рис. 8.** Зависимость концентрации изопрена от времени работы катализаторов при нагрузке по сырью 2,6–3,0 т/ч

контактного газа возросло содержание  $\text{CO}_2$ , образующегося при газификации коксовых отложений, от 0,9 до 1,48 %.

Сравнивая катализаторы ЖКД-1 и ЖКД-2 при работе на низких нагрузках по сырью, можно заключить, что при пробеге 2–4 тыс. ч выход изопрена на катализаторе ЖКД-1 оказался на 2–3 % выше. Однако катализатор ЖКД-2 отличается устойчивостью и хорошей саморегенерируемостью, что позволяет на более поздних этапах эксплуатации работать лучше, чем КДОМ-08 и ЖКД-1. На графиках после 3 тыс. ч наблюдается стабилизация выходов изопрена, уменьшается крекирующая активность, в результате чего растет селективность процесса (см. рис. 3).

При более высоких расходах сырья (2,6–3,0 т/ч) активность катализатора КДОМ-08 в течение 4 тыс. ч линейно снижается от 30,0 до 27,5 % при селективности, равной ~ 85 % (рис. 5, 6). Содержание легких углеводородов в контактном газе увеличивается от 6,6 до 7,8 % (рис. 7) как за счет увеличения  $\text{C}_4$  ( $\Delta = 0,59$  %), так и  $\text{CO}_2$  ( $\Delta = 0,37$  %) (см. табл. 4). Ухудшение эксплуатационных показателей снижает концентрацию изопрена с 27,5 до 24,5 % (рис. 8).

Анализ суммарного количества легких углеводородов в контактном газе при различных расходах эксплуатации КДОМ показал, что с увеличением нагрузки по сырью от 1–2 т/ч до 2,6–3,0 т/ч повышается содержание  $\text{C}_4$  от 2,1 до 2,57 % и  $\text{CO}_2$  от 1,05 до 1,33 % в период 2–3 тыс. ч.

Катализаторы ЖКД-1 и ЖКД-2 при нагрузках по сырью 2,6–3,0 т/ч имели активность 29–33 % при селективности 86–88 % (рис. 5, 6). Максимальные показатели приходятся на 2–3 тыс. ч работы катализатора. Однако катализатор ЖКД-1 до 5 тыс. ч при нагрузках 2,6–3,0 т/ч имеет более высокие значения ВР (31–32 %) и ВР (87–88 %), чем другие.

С увеличением объемов подачи изоамиленовой фракции от 1–2 т/ч до 2,6–3,0 т/ч при работе ЖКД содержание  $\text{C}_4$  и  $\text{CO}_2$  практически не меняется.

Таким образом, с повышением нагрузки по сырью с 1–2 до 2,6–3,0 т/ч при эксплуатации всех катализаторов активность снижается, что обусловлено уменьшением времени контакта реакционной массы с поверхностью катализатора. Однако при работе катализатора ЖКД сумма легких углеводородов не зависит от нагрузки сырья, тогда как на КДОМ-08 она на 1–2 % выше при более высоких нагрузках.

Чтобы получить общую картину работы катализаторов при средних значениях нагрузок, проведен

Таблица 5

**Усредненные эксплуатационные показатели катализаторов дегидрирования КДОМ-08 и ЖКД в период с 01.01.2012 г. по 08.02.2012 г**

Наименование показателя	Значение показателя		
	КДОМ-08	ЖКД-1	ЖКД-2
Масса загруженного катализатора, т	25	17	17
Пробег, ч	4000	5500	5500
Нагрузка по сырью, т/ч	2,5	2,5	2,5
Разбавление сырья паром, т/т	6,8	6,1	6,1
Температура, °С	619	619	619
Концентрация изопрена в контактном газе ( $C_{C_5H_8}$ ), мас. %	27,7	29,6	30,7
Активность (ВП), %	32,3	34,3	35,7
Селективность (ВР), %	86,8	87,2	87,6
Расходный коэффициент по сырью, т/т	1,15	1,15	1,14
Суточная выработка реактора с 1 т катализатора, т/т	0,58	1,03	1,04
Концентрация легких углеводородов в контактном газе, %	6,9	7,3	7,3

сравнительный анализ их эксплуатационных характеристик за последние 1 тыс. ч. Результаты представлены в табл. 5.

Из полученных данных следует, что при одинаковых температурах ведения процесса (619 °С) и нагрузках по сырью (2,5 т/ч) ЖКД-1 и ЖКД-2 требуют меньшее разбавление сырья паром (6,1 т/т) по сравнению с КДОМ-08 (6,8 т/т). Несмотря на более жесткие условия работы и больший эксплуатационный период, они превосходят существующий промышленный аналог по значениям активности на 2—3 мас. % и селективности ~ 1 мас. %. Проведенная реконструкция реакторов, позволившая уменьшить массу загруженного катализатора с 25 до 17 т, способствовала увеличению суточной выработки изопрена на 1 т катализатора почти в 2 раза. Очевидно, что более высокие значения ВП и ВР, а также меньший объем загрузки существенно увеличат экономический эффект при использовании катализаторов ЖКД.

Проведенные промышленные сравнительные испытания катализаторов КДОМ-08, ЖКД-1 и ЖКД-2 показали, что:

— при низких нагрузках по сырью в интервале 1—2 т/ч эксплуатационные показатели катализатора ЖКД-2 превосходят показатели существующего промышленного аналога КДОМ-08 по активности на 3—4 %, по селективности на 1—2 %; данные параметры сохраняются в течение длительного срока его эксплуатации (4—5 тыс. ч);

— при высоких нагрузках по сырью в интервале 2,6—3,0 т/ч ЖКД-1 при времени эксплуатации до 5 тыс. ч имеет более высокие значения ВП (30—33 %) и ВР (87—92 %), чем ЖКД-2 (ВП = 29÷32 %, ВР = 85÷93 %) и КДОМ-08 (ВП = 27÷30 %, ВР = 85÷87 %);

— более высокие значения ВП и ВР, суточной выработки изопрена на 1 т катализатора, а также меньший объем загрузки делает эксплуатацию ЖКД-1 и ЖКД-2 экономически целесообразной.

## Заключение

Проведен сравнительный анализ эксплуатации промышленного КДОМ-08 и новых ЖКД-1 и ЖКД-2 катализаторов при дегидрировании изоамиленов в изопрен.

Показано, что катализатор КДОМ-08 при низких и высоких нагрузках имеет стабильные показатели только в первые 3 тыс. ч пробега, после чего каталитические свойства постепенно снижаются вследствие его дезактивации. Катализатор КДОМ-08 наиболее эффективно работает при низких расходах по сырью, однако его эксплуатационные показатели существенно ниже показателей катализаторов ЖКД-1 и ЖКД-2.

Выявлено, что катализатор ЖКД-1 устойчиво работает при нагрузках по сырью 2,6—3,0 т/ч в течение 5 тыс. ч, а ЖКД-2 — при 1—2 т/ч без снижения активности на более поздних сроках эксплуатации

(4–5 тыс. ч). Увеличение активности на 3–4 % и селективности на 1–2 % катализаторов ЖКД-1, 2 по сравнению с КДОМ-08 обусловлено оптимальным соотношением исходных компонентов, позволяющим сформировать каталитическую систему с большей долей высокоактивных в реакции моноферритов калия.

Проведенная реконструкция реакторов для уменьшения массы загрузки катализатора с 25 до 17 т в сочетании с использованием катализаторов ЖКД-1 и ЖКД-2 позволила увеличить суточную выработку изопрена на 1 т катализатора почти в 2 раза.

Таким образом, для повышения эффективности промышленного процесса дегидрирования изоамиленов в изопрен и снижения себестоимости продукции рекомендуется использовать модернизированные путем усовершенствования рецептуры и оптимизации фазового состава железокалиевые катализаторы ЖКД-1 и ЖКД-2, превосходящие ныне используемые катализаторы по активности, селективности и стабильности.

*Работа выполнена при поддержке Министерства Российской Федерации (Минобрнауки).*

## Литература

1. Гильмутдинов Н.Р., Хафизов А.В., Коршунов А.И., Зарипов И.М., Блинов А.А., Смагин В.М. Опыт эксплуатации железоокисных катализаторов в процессе дегидрирования изоамиленов в изопрен // Нефтепереработка и нефтехимия. 1996. № 5. С. 29–32.
2. Аминова Л.З., Баженов Ю.П. Сравнительная оценка катализаторов процесса дегидрирования изоамиленов // Промышленность СК. 1998. № 1. С. 3–4.
3. Пат. 1831803 РФ Катализатор для дегидрирования изоамиленов в изопрен / Е.М. Давыдов, Р.З. Киямова, Р.В. Сидорова, З.Н. Дубовик, А.П. Тихомиров, М.Б. Бородин; заявитель и патентообладатель ОАО «Нижнекамскнефтехим». — № 4930732/04; заявл. 23.04.1991; опубл. 20.10.1999.
4. Сайфутдинов А.Ф., Бекетов О.Е., Ладоскин В.С., Нестеров Г.А. Ректификационная технология Линас. Путь к созданию высокорентабельных производств // Вестник химической промышленности. 2002. Вып. 4. № 24. С. 26–41.
5. Бокин А.И., Баженов Ю.П., Касьянова Л.З. Физико-химические и эксплуатационные свойства оксидных железокалиевых катализаторов процесса дегидрирования изоамиленов // Катализ в промышленности. 2003. № 4. С. 24–28.
6. Ламберов А.А., Дементьева Е.В., Гильманов Х.Х., Гильмуллин Р.Р., Качаева Н.В., Иванова А.В. Промышленные испытания отечественного и зарубежных катализаторов дегидрирования изоамиленов в изопрен // Катализ в промышленности. 2008. № 4. С. 29–35.
7. ТУ 2173-134-05766801-2005 Катализатор дегидрирования КДО.
8. Пат. 2266785 РФ Катализатор для дегидрирования олефиновых и алкилароматических углеводородов / В.М. Бусыгин, Х.Х. Гильманов, С.В. Трифонов; заявитель и патентообладатель ОАО «Нижнекамскнефтехим». № 2004128072/04; заявл. 20.09.2004; опубл. 27.12.2005.



## Международная конференция СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ ХИМИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ,

посвященная 50-летию Института химической физики  
им. А.Б. Налбандяна НАН РА

Республика Армения, Ереван  
9–12 октября 2012 г.

**Секретариат конференции:** Институт химической физики им. А.Б. Налбандяна  
0014, Армения, Ереван, ул. П. Севак, 5/2

Тел: +374 10 281-481. Факс: +374 10 281-634. E-mail: yeva@ichph.sci.am

Секретарь оргкомитета, ученый секретарь Института химической физики НАН РА, д-р Е. Григорян

Текущая информация о конференции представлена на сайте:

<http://chph.sci.am/conference/ICHPh50.html>