

сеток на сетки СКМН не приводит к снижению степени конверсии аммиака, а безвозвратные потери платиноидов остаются неизменными в приведенных схемах либо снижаются.

4. Для каталитического узла установок каталитического дожигания разработано устройство термокаталитической очистки газовых выбросов.

5. Сетчатые нанесенные катализаторы СКМН используются в установках каталитического дожигания промышленных выбросов органических загряз-

нителей. Рабочий ресурс катализатора составляет не менее 15000 ч при степени очистки не менее 95 %.

## Литература

1. Способ приготовления катализатора. Патент РФ № 2378051. В.А. Бокий и др.
2. Устройство для термокаталитической очистки газовых выбросов в химической промышленности. Заявка на изобретение № 2011111802 от 30.03.2011.

УДК 544.478 : 546.763'31 :  
: 546.62'31 + 547.214 : 544.412.2 :  
: 546.11 : 66.096.5

# РАЗРАБОТКА И ОПЫТ ПРОМЫШЛЕННОЙ ЭКСПЛУАТАЦИИ МИКРОСФЕРИЧЕСКОГО АЛЮМОХРОМОВОГО КАТАЛИЗАТОРА КДМ ДЕГИДРИРОВАНИЯ ИЗОБУТАНА В КИПЯЩЕМ СЛОЕ

© 2012 г. **Н.А. Пахомов**<sup>1,2</sup>,  
**О.А. Парахин**<sup>3</sup>, **Е.И. Немыкина**<sup>2</sup>,  
**В.В. Данилевич**<sup>2</sup>, **М.П. Чернов**<sup>3</sup>,  
**В.А. Печериченко**<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский филиал ИК СО РАН, Санкт-Петербург

<sup>2</sup> Институт катализа СО РАН, Новосибирск

<sup>3</sup> ООО НПК «Синтез», Барнаул

<sup>4</sup> ЗАО «Алтайлюминофор», Яровое, Алтайский край

## Введение

Процессы дегидрирования занимают важное место в химической промышленности. Дегидрированием получают ненасыщенные соединения, ценные в качестве мономеров для производства синтетического каучука и пластмасс, синтеза высокооктановых компонентов бензина и других важных химических продуктов. Суммарный объем

производства олефинов, получаемых методами дегидрирования, в России в докризисный период (2005—2007 гг.), составлял 600—700 тыс. т/год.

В настоящее время по-прежнему более половины мирового рынка промышленных катализаторов дегидрирования  $C_3$ — $C_5$  парафинов приходится на  $Cr_2O_3/Al_2O_3$  системы [1, 2, 3]. В нашей стране около 10 заводов используют метод дегидрирования изобутана и изопентана на алюмохромовом катализаторе в кипящем слое. В данном процессе катализатор циркулирует между реактором и регенератором, тепло выжигания кокса используется для эндотермической реакции дегидрирования. Недостатками данной технологии являются низкая активность и высокая истираемость применяемого уже более 30 лет алюмохромового катализатора ИМ-2201. Из-

**Пахомов Н.А.** – канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник Института катализа СО РАН. Тел.: (812) 323-85-63. E-mail: [prakhomov@mail.ru](mailto:prakhomov@mail.ru)

**Парахин О.А.** – ген. директор ООО НПК «Синтез». E-mail: [601810@gmail.com](mailto:601810@gmail.com)

**Немыкина Е.И.** – аспирантка Института катализа СО РАН. Тел.: (383) 32697 30. E-mail: [nemykina@catalysis.ru](mailto:nemykina@catalysis.ru)

**Данилевич В.В.** – вед. инженер того же института. Тел.: (383) 326-94-93. E-mail: [dvv@catalysis.ru](mailto:dvv@catalysis.ru)

**Чернов М.П.** – канд. техн. наук, доцент, технолог ООО НПК «Синтез»

**Печериченко В.А.** – директор ЗАО «Алтайлюминофор»

за высокой расходной нормы годовая потребность российских предприятий в нем, в зависимости от загрузки имеющихся производственных мощностей, может составлять от 8 до 14 тыс. т/год. При эксплуатации этого катализатора помимо производственных проблем, связанных с низкой эффективностью использования реакционного объема, существуют серьезные экологические проблемы по улавливанию микрочастиц катализатора, образующихся в процессе его истирания, и захоронению большого количества токсичного отработанного катализатора.

Внедренный в 2000 г. катализатор АОК-73-21, который до 2006 г. производили на ЗАО «Алтайлюминофор» (Яровое) и использовали в смеси с катализатором ИМ-2201, хотя и обладал большей механической прочностью и активностью по сравнению с ИМ-2201, не нашел широкого применения из-за несовершенства его гидродинамических характеристик и, в значительной степени, из-за невозможности фазового состава носителя — флаш-продукта Ачинского глиноземного комбината. Содержание неразложенного гиббсита во флаш-продукте может достигать 20—35 мас.%, что существенно ухудшает свойства катализатора [4, 5]. В работе [5] для устранения этого недостатка введена дополнительная стадия прокаливания носителя при 550 °С, что в конечном итоге усложнило технологию приготовления катализатора.

Для решения задачи усовершенствования микросферического катализатора марки АОК-73-21 в период с 2006 по 2011 гг. в Институте катализа ИК СО РАН совместно с ООО НПК «Синтез» (Барнаул) и катализаторным заводом ЗАО «Алтайлюминофор» проведен цикл исследований, приведших к разработке нового катализатора КДМ [4, 6] и его усовершенствованных модификаций.

Успешное решение проблемы стало возможным благодаря значительному объему знаний о возможности управления кипящим слоем, накопленному в ИК СО РАН [7] и многолетнему опыту по изучению и разработке различных катализаторов дегидрирования [8]. Кроме того, к началу данной работы в ИК СО РАН имелась необходимая для проведения исследований база, а именно:

- разработана новая технология получения алюмооксидных носителей методом центробежной термоактивации (ЦТА) гиббсита — технология Цефлар<sup>TM</sup> [9, 10, 11];

- создан автоматизированный стенд по определению каталитических характеристик в реакции

дегидрирования, оснащенный лабораторным и пилотным реакторами, современным оборудованием и приборами, обеспечивающими высокую производительность и надежность каталитических экспериментов;

- организовано эффективное взаимодействие академического Института катализа (ИК СО РАН) и компании-производителя катализатора (ООО НПК «Синтез»).

Отработку технологических стадий приготовления катализатора проводили параллельно в лабораториях института и на промышленном оборудовании завода-производителя катализатора. За короткий срок пройдены основные этапы разработки и промышленного внедрения катализатора КДМ:

- 2006 г. — отработка технологии приготовления носителя — продукта ЦТА — методом Цефлар<sup>TM</sup> и условий приготовления микросферического алюмохромового катализатора на основе продукта ЦТА в ИК СО РАН;

- март 2007 г. — пуск модернизированной промышленной установки по технологии Цефлар<sup>TM</sup> на ЗАО «Алтайлюминофор»;

- апрель—июнь 2007 г. — наработка опытно-промышленных партий катализатора КДМ;

- июль—ноябрь 2007 г. — промышленные испытания партий катализатора КДМ на ООО «Тобольскнефтехим»;

- 2008—2011 гг. — промышленная эксплуатация катализатора КДМ в процессах дегидрирования изобутана (ООО «Тобольскнефтехим»; ЗАО «Эко-ойл», Омск; ОАО «Каучук», Волжский).

В табл. 1 приведены средние показатели дегидрирования изобутана в изобутилен, достигнутые на промышленных установках в смеси катализаторов КДМ (30—60 мас.%) и ИМ-2201. Из них следует, что замена части катализатора ИМ-2201 на КДМ существенно снижает расходные нормы катализатора.

Для дальнейшего усовершенствования катализатора КДМ проведены фундаментальные исследования природы активного компонента катализатора, в результате разработана модификация катализатора, которая по показателям активности и селективности превышает показатели исходного катализатора КДМ на 2—4 мас.%.

В данной статье рассмотрены основные задачи, стоявшие при разработке катализатора КДМ и его усовершенствованных модификаций, и научные подходы, использованные для их решения.

Таблица 1

**Показатели дегидрирования изобутана в изобутилен в смеси катализаторов КДМ и ИМ-2201 на промышленных установках**

| Катализатор   | Нагрузка по изобутану, т/ч | Средний выход на пропущенный изобутан, мас. % | Средний выход на разложенный изобутан, мас. % | Расходная норма катализаторов, кг/т изобутилена |
|---------------|----------------------------|-----------------------------------------------|-----------------------------------------------|-------------------------------------------------|
| КДМ + ИМ-2201 | 19–25                      | 41,9                                          | 83,8                                          | 8–9,5 (из них 2–КДМ)                            |
| ИМ-2201       | 19–25                      | 41,8                                          | 83,1                                          | 22–23                                           |

## Экспериментальная часть

Продукты ЦТА гиббсита получены по технологии Цефлар<sup>TM</sup> на опытной установке в ИК СО РАН и в промышленном реакторе на ЗАО «Алтайлюминофор».

Алюмохромовые катализаторы готовили методом пропитки продукта ЦТА по влагоемкости водными растворами  $\text{CrO}_3$ , содержащими гидроксид калия и оксинитрат циркония по методике, описанной в [6].

Термический анализ продуктов ЦТА (масса навески — 40 мг) проводили в атмосфере воздуха со скоростью нагрева 10 град/мин на приборе фирмы «Shimadzu» DTG-60H. Фазовый состав катализаторов определяли с помощью РФА на дифрактометре HGG 4—C («Freiburger Präzisionsmechanik», Германия) с использованием монохроматизированного  $\text{Cu-K}\alpha$ -излучения (плоский графитовый монохроматор на дифрагированном пучке) в интервале углов 10–70° (2 $\theta$ ) методом сканирования по точкам. Шаг сканирования — 0,05°, время накопления в точке — 5 с. Фракционный состав образцов определяли методом лазерного рассеивания на приборе SALD—2101 Laser Diffraction Particle Size Analyzer («Shimadzu», Япония). Удельную поверхность образцов устанавливали методом БЭТ по изотермам низкотемпературной адсорбции азота на установке ASAP—2400 («Micromeritics», США).

Морфологическую форму частиц катализаторов исследовали на растровом электронном микроскопе JSM-6460 LV («Jeol») с предельным разрешением 3 нм в рамках увеличения 100–30000 при энергии электронов первичного пучка 25 КэВ.

Общее содержание ионов  $\text{Cr}^{6+}$  определяли методом температурно-программированного восстановления (ТПВ) прокаленных образцов. Содержание связанных ионов  $\text{Cr}^{6+}$  устанавливалось методом ТПВ образцов после удаления с них растворимых ионов  $\text{Cr}^{6+}$  при кипячении в воде. ТПВ проводили в проточной установке с детектором по теплопроводности.

Каталитические свойства образцов исследовали в реакторе с кипящим слоем катализатора на автоматизированном лабораторном стенде с компьютерным управлением основными режимами работы установки. Объемная скорость подачи изобутана составляла 400 ч<sup>-1</sup>, температура реакции 560–580 °С. Отбор пробы на анализ проводили в режиме *on-line* на 10-й минуте реакции. Детали каталитических экспериментов описаны в работе [12]. Каталитические характеристики исследованных катализаторов оценивали по степени превращения изобутана  $X$  (%), выходу изобутилена на пропущенный изобутан ВП (мас.%) и выходу изобутилена на разложенный изобутан (селективность) ВР (мас.%).

## Обсуждение результатов

Коротко остановимся на основных моментах данной разработки, связанных с технологическими стадиями приготовления катализатора. Принципиальная технологическая схема промышленного производства катализатора КДМ приведена на рис. 1.

**Оптимизация свойств носителя.** При разработке нового микросферического катализатора усилия первого этапа были направлены на оптимизацию свойств носителя. Основные подходы в решении данной задачи:

— использование в качестве носителя нового наноструктурированного гидроксидно-оксидного соединения  $\text{Al}_2\text{O}_3-x(\text{OH})_x n\text{H}_2\text{O}$ , где:  $x = 0\div 0,28$ ,  $n = 0,03\div 1,8$  (продукт ЦТА), приготовленного по технологии Цефлар<sup>TM</sup>;

— оптимизация режима сушки исходного гиббсита перед стадией термоактивации для исключения частичного разложения гиббсита до стадии термоактивации;

— оптимизация технологии Цефлар<sup>TM</sup> под задачу получения продукта ЦТА со структурными и текстурными характеристиками, оптимальными для микросферического алюмохромового катализатора;

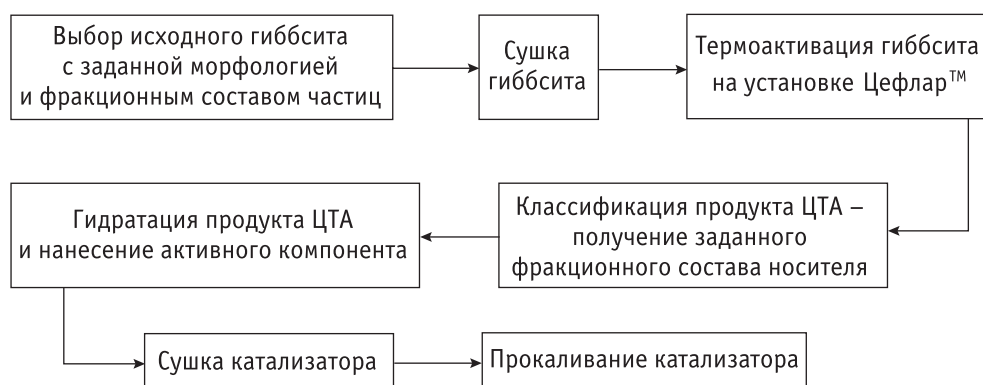


Рис. 1. Принципиальная технологическая схема получения катализатора КДМ

— оптимизация фракционного и морфологического состава исходного гиббсита для получения носителя и катализатора с оптимальными прочностными и абразивными характеристиками.

Отметим основные особенности и достоинства технологии Цефлар™, использованной при приготовлении носителя для данного катализатора.

Данная технология позволяет изменять в широких пределах фазовый состав продукта ЦТА путем регулирования режимов термоактивации: температуры, скорости подачи сырья и вращения твердого теплоносителя [6]. При определенном режиме термоактивации удастся практически полностью исключить присутствие в активированном продукте неразложившегося гиббсита и, в зависимости от типа использованного гиббсита, достичь содержания аморфной фазы на уровне 95–100 мас.% [4, 6]. Использование продукта ЦТА, обладающего высокой химической активностью [9], обеспечивает получение носителя с заданными структурными и текстурными характеристиками. Носитель на основе продукта ЦТА позволяет получать активный компонент в высокодисперсном состоянии, обеспечивая тем самым самую высокую активность катализатора [12]. Носитель на основе продукта ЦТА и приготовленный с его использованием катализатор обладают высокой термической стабильностью. Как видно из данных, приведенных на рис. 2, катализатор КДМ выдерживает прокаливание до температуры 900 °С. При этом наблюдается незначительное снижение степени превращения изобутана с одновременным повышением селективности катализатора в реакции дегидрирования на 3–5 мас.% без снижения выхода целевого олефина. Одновременно с этим снижается выход кокса.

**Оптимизация фракционного состава носителя и катализатора.** Технология Цефлар™ позволяет целе-

направленно подходить к выбору гиббсита с морфологией частиц и фракционным составом, оптимальными для катализатора. Это, с одной стороны, устраняет зависимость от монополиста — производителя флэш-продукта, а с другой, — позволяет оптимизировать фракционный состав и абразивные характеристики катализатора уже

на стадии подготовки исходного сырья.

Известно, что свойства псевдоожижения микросферических катализаторов значительно зависят от их фракционного состава и плотности. Для обеспечения однородного псевдоожижения в промышленном реакторе и отсутствия застойных зон катализатор должен обладать оптимальным фракционным составом при заданной его плотности и выбранном гидродинамическом режиме работы конкретного реактора. Для оптимизации фракционного состава исходного носителя и катализатора на его основе

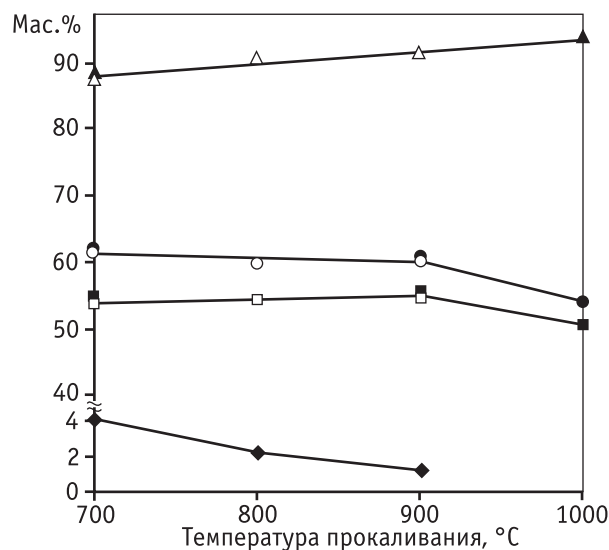


Рис. 2. Влияние температуры прокаливания на каталитические характеристики катализатора КДМ в реакции дегидрирования изобутана при 580 °С

■ — ВП — выход изобутилена на пропущенный изобутан, мас.%;  
 □ — ВП (повторное приготовление), мас.%; ▲ — ВП — выход изобутилена на разложенный изобутан, (селективность) мас.%;  
 △ — ВП (повторное приготовление), мас.%; ● — X — степень превращения изобутана, %; ○ — X (повторное приготовление), %;  
 ◆ — С — выход кокса на пропущенный изобутан, мас.%

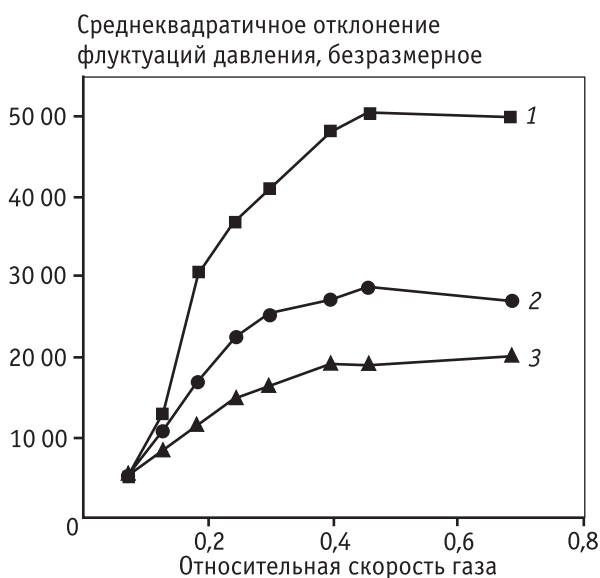
в Институте катализа СО РАН на начальном этапе данной разработки проведены эксперименты по исследованию свойств псевдоожижения различных модельных образцов катализатора.

Эксперименты выполнены на холодном стенде диаметром 0,15 м, схема которого приведена в работе [7]. Флуктуации давления в слое измеряли малоинерционными электронными датчиками, соединенными с компьютером. В псевдоожиженном слое всплывающие газовые пузыри генерируют флуктуации давления вблизи статически установленных пробоотборников, соединенных с датчиками давления. Амплитуда регистрируемых флуктуаций давления пропорциональна размеру пузырей и, соответственно, степени неоднородности псевдоожижения.

На рис. 3 приведены экспериментальные зависимости среднеквадратичного отклонения флуктуации давлений от скорости газа для модельных образцов катализатора с различным фракционным составом, приведенным в табл. 2. Номер образца оз-

Таблица 2  
**Фракционный состав модельных образцов катализатора КДМ**

| Номер образца                         | Образец 1<br>группа В | Образец 2<br>группа В/А | Образец 3<br>группа А |
|---------------------------------------|-----------------------|-------------------------|-----------------------|
| Средний размер частиц во фракции, мкм | 151                   | 122                     | 98                    |



**Рис. 3.** Зависимость среднеквадратичного отклонения флуктуаций давления от скорости газа для модельных образцов катализатора с различным фракционным составом. Средний размер частиц (мкм): 1 – 151; 2 – 122; 3 – 98

начает тип материала в соответствии с классификацией сыпучих материалов Гельдарта [13].

Согласно данной классификации, материалы группы А имеют средний размер частиц во фракции не более 100 мкм и являются оптимальными для использования в реакторах с кипящим слоем катализатора, поскольку они не склонны к образованию крупных пузырей, равномерно псевдоожижаются и обеспечивают высокие коэффициенты межфазного обмена и теплоотдачи к теплообменным поверхностям. Материалы группы В, имея средний размер частиц во фракции более 150 мкм, склонны к образованию крупных пузырей в слое, большим неоднородностям и образованию застойных зон при недостаточно однородном распределении псевдоожижающего агента по сечению аппарата.

Наиболее высокую степень неоднородности псевдоожижения имеет крупнодисперсный образец 1 (рис. 3). При увеличении дисперсности образцов степень неоднородности псевдоожижения снижается (образцы 2 и 3). Полученные данные положены в основу рекомендаций по формированию оптимального гранулометрического состава промышленных партий катализатора КДМ [6]. Использование катализатора КДМ с оптимизированным фракционным составом при промышленной эксплуатации позволило улучшить гидродинамические характеристики кипящего слоя и эффективно эксплуатировать блок дегидрирования в широком диапазоне нагрузок по сырью при содержании КДМ в равновесном циркулирующем катализаторе не менее 50 мас. %.

Полученные результаты по влиянию фракционного состава на свойства псевдоожижения позволили осознанно подходить к выбору гиббсита — исходного сырья для производства носителя. В России гиббсит в качестве промежуточного продукта для получения глинозема производят по двум технологиям: по методу Байера из бокситов и методом спекания из нефелинового концентрата. Соответствующие по химической чистоте для приготовления катализатора КДМ гиббситы вырабатывают: ОАО «Ачинский глиноземный комбинат», ОАО АГК «Пикалевский глиноземный завод» (ПГЗ «Суал», с 2009 г. — «Базел-Цемент»), ОАО «Богословский алюминиевый завод, ОАО «Уральский алюминиевый завод» и др. На первых двух предприятиях гиббсит получают из нефелинового концентрата, а на двух других — из бокситов. Как следствие, производимые гиббситы отличаются морфологией и фракционным составом

Таблица 3

**Фракционный состав гиббситов различных производителей и продуктов их термоактивации**

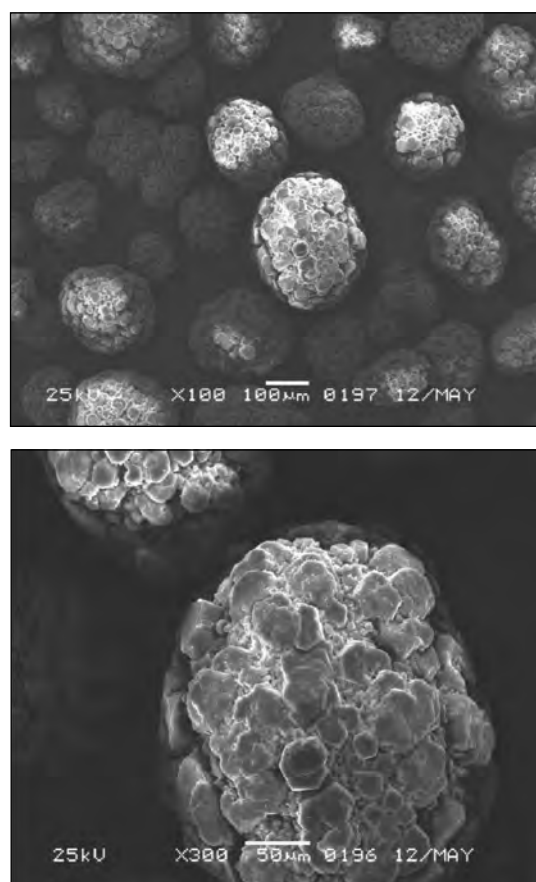
| Условное обозначение промышленной партии гиббсита | Метод получения гиббсита                                   | Массовая доля, % |           |            |             |           |
|---------------------------------------------------|------------------------------------------------------------|------------------|-----------|------------|-------------|-----------|
|                                                   |                                                            | 0–40 мкм         | 40–70 мкм | 70–100 мкм | 100–140 мкм | > 140 мкм |
| Исходный гиббсит                                  |                                                            |                  |           |            |             |           |
| ГБ-1                                              | Метод Байера (предприятие 1)                               | 28               | 42        | 20         | 6           | 4         |
| ГН-2                                              | Метод спекания из нефелинового концентрата (предприятие 2) | 20               | 20        | 20         | 26          | 20        |
| ГН-3                                              | Метод спекания из нефелинового концентрата (предприятие 3) | 8                | 22        | 44         | 22          | 4         |
| Продукты ЦТА без предварительного отсева          |                                                            |                  |           |            |             |           |
| ГБ-1                                              | 1                                                          | 22               | 44        | 24         | 7           | 3         |
| ГН-2                                              | 2                                                          | 20               | 13        | 24         | 23          | 20        |
| ГН-3                                              | 3                                                          | 8                | 22        | 45         | 20          | 5         |
| Носители после отсева фракции 45 мкм              |                                                            |                  |           |            |             |           |
| ГБ-1                                              | 1                                                          | 0                | 54        | 32         | 10          | 4         |
| ГН-2                                              | 2                                                          | 0                | 8         | 28         | 38          | 26        |

частиц. В связи с этим важной задачей разработки было определение влияния природы исходного гиббсита на свойства получаемого термоактивированного продукта и катализаторов на его основе.

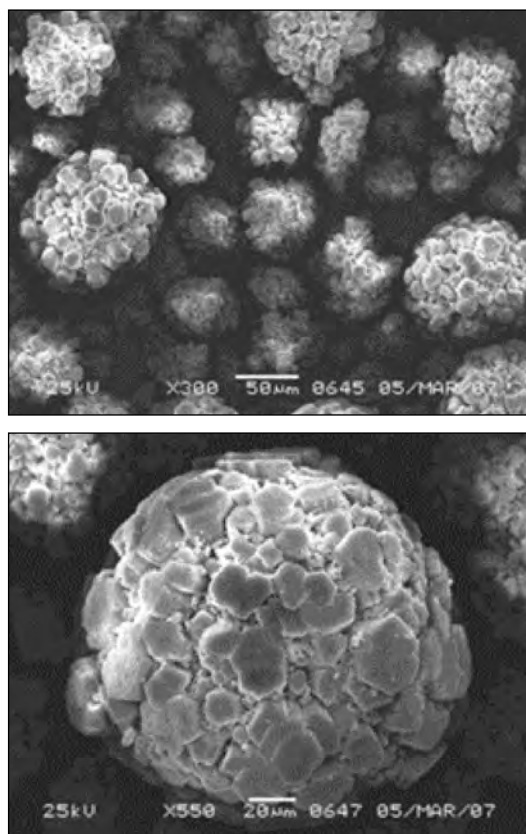
В табл. 3 приведены результаты исследования фракционного состава по данным метода лазерной дифракции представительных промышленных партий гиббситов, полученных различными методами, и продуктов их термоактивации (продуктов ЦТА).

Промышленные партии гиббситов существенно различаются по своему фракционному составу, зависящему от метода получения и предприятия-изготовителя (табл. 3). Ни один из представленных видов не удовлетворяет описанным выше требованиям к оптимальному фракционному составу катализатора КДМ, причем после термоактивации на аппаратах Цефлар<sup>TM</sup> фракционный состав продуктов ЦТА в пределах ошибки определения не отличается от состава всех исходных гиббситов.

Исходный гиббсит ГН-2, полученный из нефелинового концентрата предприятия 2, содержит большое количество как крупной (> 140 мкм), так и мелкой (< 40 мкм) фракции. Гиббсит ГБ-1 предприятия 1, полученный из боксита, удовлетворяет требованиям по содержанию крупной фракции, но содержит большое количество мелкой фракции. Наиболее близок к требуемому фракционный состав у гиббсита ГН-3, производимого предприятием 3,



**Рис. 4.** Электронно-микроскопические снимки продукта ЦТА, полученного из гиббсита ГН-2. Фракция больше 70 мкм

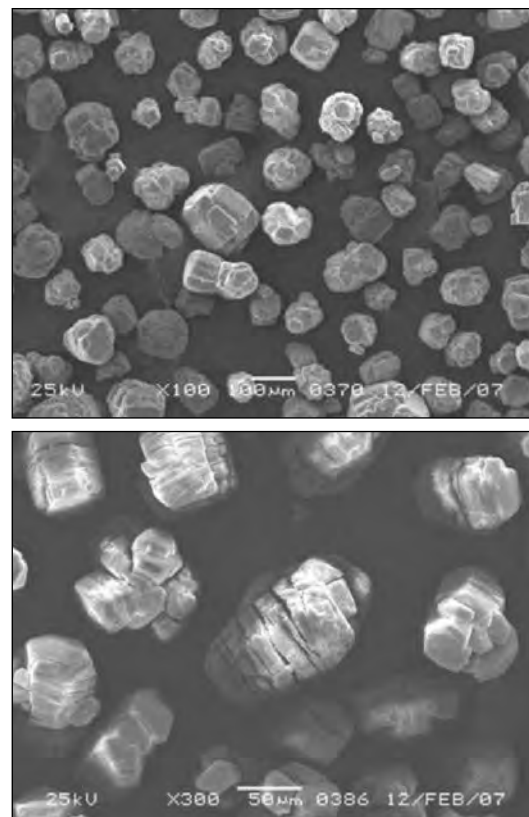


**Рис. 5.** Электронно-микроскопические снимки продукта ЦТА, полученного из гиббсита ГН-3. Продукт без предварительного отсева

и в этом случае практически не требуется предварительного отсева фракции меньше 40 мкм. Частицы гиббситов ГН-2 (см. рис. 4) и ГН-3 (рис. 5) по морфологии близки, поскольку они получены по технологии из нефелиновых руд. Однако, как видно из рис. 5, форма частиц у гиббсита ГН-3 с размером частиц 50 мкм и менее существенно отличается от сферической. При этом четко проявляется зависимость: чем больше размер частиц, тем в большей степени их форма приближается к сферической. Хорошо известно, что сферическая форма частиц в наименьшей степени обладает абразивными свойствами [14]. Однако нетрудно заметить, что все частицы гиббсита данных производителей состоят из сrostков мелких плоских кристалликов с размером 10–20 мкм. Чем меньше размер частиц гиббсита, тем в большей степени их форма отличается от сферической и тем больше на поверхности острых углов и сколов. Для гиббсита ГН-3 даже в случае достаточно крупных частиц наблюдается более рыхлая упаковка мелких кристаллитов, из которых они сформированы. Критическим является размер

частиц 50 мкм и менее. Эти частицы имеют ярко выраженную неправильную форму, и катализаторы, приготовленные из данного гиббсита, имеют наименьшую прочность.

Частицы гиббсита ГБ-1, полученного из боксита, и продукта ЦТА на его основе имеют другую морфологию. Как видно из рис. 6, форма частиц существенно отличается от сферической, причем крупные частицы сформированы не из множества мелких кристалликов, а представляют собой сrostки нескольких более мелких объемных частиц. В то же время, частицы данного продукта не имеют ярко выраженных углов, что позволяет предположить их меньшую абразивность. Однако при рассмотрении термоактивированных частиц размером 100 мкм и более можно заметить, что они содержат трещины, расположенные параллельно друг другу. Известно, что во время дегидратации гиббсита в крупных частицах создается высокое давление паров воды (внутриглобулярные гидротермальные условия), что может способствовать переходу гиббсита в байерит [15]. Пары воды из частиц гиббсита нефелиновой природы достаточно свободно выходят между



**Рис. 6.** Электронно-микроскопические снимки продукта ЦТА, полученного из гиббсита ГБ-1. Продукт без предварительного отсева

Таблица 4

**Фазовый состав продуктов ЦТА гиббсита различного производства, полученных на аппарате Цефлар™ тарельчатого типа при одинаковых параметрах термоактивации**

| Исходный<br>гиббсит                                                                     | Температура<br>активации, °С | Фазовый состав, мас. %     |     |         |      |    | Площадь удельной<br>поверхности,<br>S <sub>уд</sub> , м <sup>2</sup> /г |
|-----------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------|----------------------------|-----|---------|------|----|-------------------------------------------------------------------------|
|                                                                                         |                              | РФА                        | ДТА |         |      |    |                                                                         |
|                                                                                         |                              |                            | ППП | Гиббсит | БЕ   | Ам |                                                                         |
| ГБ–1                                                                                    | 550                          | БЕ-15<br>Ам-85             | 5,6 | 1,7     | 10,3 | 88 | 267                                                                     |
| ГН-2                                                                                    | 550                          | ГГ-3<br>БЕ-0<br>Ам-97      | 9   | 5       | 0    | 95 | 140                                                                     |
| ГН-3                                                                                    | 550                          | ГГ-2<br>БЕ-13,5<br>Ам-84,5 | 7   | 3       | 6    | 91 | 213                                                                     |
| Примечание. ППП – потери при прокаливании 900 °С; БЕ – бемит AlOOH; Ам – аморфная фаза. |                              |                            |     |         |      |    |                                                                         |

Таблица 5

**Сравнение каталитических свойств промышленных образцов  $Cr_2O_3/Al_2O_3$  катализаторов, приготовленных на основе продуктов ЦТА из гиббсита различного производства, в реакции дегидрирования изобутана в изобутилен**

| Образец                      | Исходное сырье носителя         | Фракционный состав, мкм | Прочность на истирание, % | $t$ , °С | Каталитические свойства* |            | Площадь удельной поверхности, $S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г |
|------------------------------|---------------------------------|-------------------------|---------------------------|----------|--------------------------|------------|------------------------------------------------------------|
|                              |                                 |                         |                           |          | ВП, мас. %               | ВР, мас. % |                                                            |
| АОК-73-21<br>(пр-во 2006 г.) | Флаш-продукт<br>ОАО «АГК»       | > 70                    | 95,4                      | 560      | 48,9                     | 90,0       | 108                                                        |
|                              |                                 |                         |                           | 580      | 53,0                     | 88,5       |                                                            |
| КДМ-1                        | Продукт ЦТА<br>из гиббсита ГН-2 | > 70                    | 96,0                      | 560      | 51,0                     | 92,1       | 111                                                        |
|                              |                                 |                         |                           | 580      | 55,3                     | 90,8       |                                                            |
| КДМ-2-1                      | Продукт ЦТА<br>из гиббсита ГБ-1 | > 70                    | 96,0                      | 560      | 51,1                     | 91,7       | 126                                                        |
|                              |                                 |                         |                           | 580      | 55,8                     | 88,0       |                                                            |
| КДМ-2-2                      | Продукт ЦТА                     | > 40                    | 92,5                      | 570      | 53,2                     | 91,1       | 112                                                        |
|                              |                                 |                         |                           | 580      | 53,4                     | 89,2       |                                                            |
| КДМ-3                        | Продукт ЦТА<br>из гиббсита ГН-3 | > 40                    | 82,2                      | 560      | 51,1                     | 92,5       | 96                                                         |

\* Объемная скорость подачи изобутана – 400 ч<sup>-1</sup>.

пластинами, не задевая в целом кристаллическую структуру. При дегидратации гиббсита, полученного из боксита, выход паров существенно затруднен. Это вызывает растрескивание частиц. Исходя из слоистой структуры гиббсита, растрескивание происходит четко по слоям кристаллической упаковки.

Различия во фракционном составе исходных гиббситов и морфологии их частиц существенно влияют на фазовый состав и текстурные характеристики продуктов ЦТА. Как видно из данных табл. 4, при термоактивации в условиях, обеспечи-

вающих наибольшую степень разложения гиббсита, в зависимости от природы используемого гиббсита образуются разные количества аморфной фазы и бемита. Наибольшее содержание бемита в продукте ЦТА наблюдается для гиббсита ГБ-1. Причина этого кроется в отмеченной выше морфологии частиц гиббсита, полученных из боксита. Для крупных частиц гиббсита сильно затруднен выход паров воды из частицы, поэтому здесь в наибольшей степени создаются внутриглобулярные гидротермальные условия.

Таблица 6

**Состояние нанесенных оксидных частиц хрома в прокаленных микросферических  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  катализаторах и их роль в процессе дегидрирования изобутана**

| Состояние хрома в прокаленном при 750 °С катализаторе                                                  | Роль в катализаторе                                                                                                                                                         | Метод определения      |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------|
| Ионы $\text{Cr}^{6+}$ , химически связанные с поверхностью носителя (нерастворимы в воде)              | Образуют в условиях реакции активные, но малоселективные частицы $\text{Cr}^{3+}$                                                                                           | ТПВ                    |
| Частицы $\text{Cr}^{6+}$ («свободные» хроматы), растворимые в воде                                     | Образуют в условиях реакции активные и селективные частицы $\text{Cr}^{3+}$                                                                                                 | ТПВ, ЭСДО, хим. анализ |
| Ионы $\text{Cr}^{3+}$ в вакансиях носителя (твердый раствор на основе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) | Значительная часть не участвует в каталитической реакции из-за расположения в объеме носителя. Стабилизируют фазовый состав носителя                                        | РФА, ЭСДО, ПЭМВР       |
| Микрористаллиты $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ с размером частиц < 3 нм на поверхности носителя        | Активны в реакции дегидрирования. Доля в катализаторе незначительна из-за конкурентной реакции растворения в носителе. Требуется повышенное содержание хрома в катализаторе | ЭСДО, ПЭМВР            |
| Грубодисперсные кристаллиты твердого раствора $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$     | Образуются при повышенном содержании хрома и при дезактивации катализатора                                                                                                  | РФА, ЭСДО, ПЭМ         |

**Каталитическая активность образцов в реакции дегидрирования изобутана.** В табл. 5 приведены результаты сравнительных испытаний каталитической активности образцов микросферических  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  катализаторов, приготовленных с использованием ЦТА продуктов, полученных из гиббсита различных предприятий-производителей. Все исследованные образцы имеют более высокие показатели активности и селективности в реакции дегидрирования изобутана при 560 и 580 °С, чем катализатор АОК-73-21, приготовленный на основе флэш-продукта ОАО «Ачинский глиноземный комбинат», и полностью удовлетворяют требованиям технических условий (ТУ 2173-001-46303022—06) к катализатору КДМ. Однако полученные катализаторы различаются по прочностным характеристикам. Наибольшей прочностью обладают образцы катализатора на основе продукта ЦТА из гиббситов ГБ-1 и ГН-2. Таким образом, замена исходного сырья флэш-продукта на продукт ЦТА с оптимальным фракционным и фазовым составом без существенного изменения химического состава катализатора позволила улучшить каталитические характеристики микросферического катализатора в реакции дегидрирования изобутана [4].

**Исследования природы активного компонента.** Дальнейшее улучшение каталитических свойств, направленное, в первую очередь, на повышение селективности катализатора КДМ в высокотемпе-

ратурном режиме дегидрирования, оказалось невозможным без фундаментальных исследований природы активного компонента катализатора, определения роли различных состояний нанесенных оксидных частиц хрома в процессе дегидрирования и разработки подходов целенаправленного регулирования содержания активных и селективных хромоксидных частиц.

С использованием комплекса физико-химических методов в прокаленных на воздухе катализаторах установлено присутствие нанесенного оксида хрома в 5 различных состояниях [12]. Их характеристики приведены в табл. 6. На основании полученных результатов и анализа литературных данных [1, 2, 12, 16] сделаны предположения о возможной роли этих состояний при дегидрировании.

Важным направлением в улучшении свойств катализатора является увеличение содержания химически не связанных с носителем форм ионов  $\text{Cr}^{6+}$  с одновременным уменьшением доли прочно связанных форм  $\text{Cr}^{6+}$ , увеличением содержания дисперсных частиц кристаллитов  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$  за счет уменьшения доли ионов  $\text{Cr}^{3+}$ , растворенных в объеме кристаллической решетки  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Суммарное количество ионов  $\text{Cr}^{6+}$  в непрототипированном катализаторе составляет 1,0—1,5 мас.% и зависит от величины удельной поверхности носителя. Увеличение общего содержания ионов  $\text{Cr}^{6+}$  до 2,0—2,2 мас.% и перераспределение их состава в

пользу свободных хроматов возможно за счет промотирования катализаторов добавками оксидов калия, циркония, церия, цинка и др. Так, за счет введения добавок  $K_2O$  и  $ZrO_2$  удастся одновременно повысить активность и селективность катализатора по продуктам дегидрирования. Однако количество ионов  $Cr^{6+}$  должно быть оптимизировано, поскольку с повышением их содержания в катализаторах растет скорость закоксовывания, а в контактном газе увеличивается доля продуктов глубокого окисления ( $CO_2$  и  $CO$ ) за счет восстановления ионов  $Cr^{6+}$  до  $Cr^{3+}$  под воздействием реакционной среды.

Введение в катализатор добавок оксида церия ( $SeO_2$ ) позволяет повысить селективность процесса (на 2—5 мас.%) и термостабильность катализатора. Однако это повышает стоимость катализатора из-за высокой цены на соединения церия.

Повышение содержания дисперсных частиц  $Cr_2O_3$  возможно за счет введения модифицирующих добавок, способных внедряться в кристаллическую решетку оксида алюминия и снижать растворение ионов  $Cr^{3+}$  в носителе. При таком модифицировании происходит дополнительная оптимизация текстуры катализатора: небольшое снижение поверхности и увеличение размера пор носителя, что улучшает каталитические характеристики.

В конечном итоге комбинированное промотирование — модифицирование позволило разработать улучшенную модификацию катализатора, которая по показателям активности и селективности превышает показатели исходного катализатора КДМ на 2—4 мас.% (табл. 7). При этом было установлено, что улучшенный катализатор обладает высокой стабильностью и устойчивостью к дезактивации коксовыми отложениями.

Таблица 7

**Сравнение каталитических характеристик исходного промышленного образца КДМ и его улучшенной модификации в реакции дегидрирования изобутана в изобутилен**

| Образец катализатора                                                   | Площадь удельной поверхности, $S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г | Температура реакции, °C | ВР мас. % | ВР мас. % |
|------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------|-------------------------|-----------|-----------|
| КДМ – промышленная партия                                              | 98                                                         | 560                     | 50,0      | 92,5      |
|                                                                        |                                                            | 580                     | 54,6      | 89,9      |
| КДМ-улучшенный                                                         | 83                                                         | 560                     | 52,5      | 96,1      |
| Лабораторный образец                                                   |                                                            | 580                     | 58,0      | 92,7      |
| КДМ-улучшенный                                                         | 85                                                         | 560                     | 50,1      | 94,4      |
| Опытно-промышленная партия                                             |                                                            | 580                     | 57,0      | 91,5      |
| Примечание. Объемная скорость подачи изобутана – 400 ч <sup>-1</sup> . |                                                            |                         |           |           |

## Заключение

Показано, что использование в качестве носителя наноструктурированного гидроксидно-оксидного соединения  $Al_2O_{3-x}(OH)_x nH_2O$ , где:  $x = 0 \div 0,28$ ,  $n = 0,03 \div 1,8$  (продукта ЦТА), приготовленного по технологии Цефлар<sup>TM</sup>, позволяет получать высокоактивный и селективный катализатор дегидрирования изобутана в кипящем слое.

Сформулированы рекомендации по оптимальному фракционному и морфологическому составу исходного гиббсита для получения носителя и катализатора с оптимальными прочностными и абразивными характеристиками.

По результатам исследования состояния оксидных частиц хрома в катализаторе сформулированы подходы к целенаправленному регулированию содержания активных и селективных частиц оксида хрома, а именно:

- повышение содержания растворимых ионов  $Cr^{6+}$  путем введения добавок, взаимодействующих с оксидом хрома с образованием хроматов;

- повышение содержания дисперсных частиц  $Cr_2O_3$  путем введения добавок, снижающих растворение ионов  $Cr^{3+}$  в носителе;

- оптимизация пористой структуры катализатора и дезактивация активных центров крекинга путем прокаливания катализатора при температурах до 900 °C.

Применяя комбинированное промотирование — модифицирование активного компонента катализатора КДМ, разработана улучшенная модификация катализатора, которая по показателям активности и селективности превышает показатели исходного катализатора КДМ на 2—4 мас.%.

## Литература

1. *Sanfilippo D., Miracca I.* Dehydrogenation of paraffins: synergies between catalyst design and reactor engineering // *Catal. Today*. 2006. V. 111. № 1–2. P. 133–139.
2. *Weckhuysen B., Schoonheydt R.* Alkane dehydrogenation over supported chromium oxide catalysts // *Catal. Today*. 1999. № 51. P. 223–232.
3. *Пахомов Н.А.* Современное состояние и перспективы развития процессов дегидрирования // *Промышленный катализ в лекциях*. 2006. № 6. С. 53–98.
4. *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., Пархин О.А.* Разработка катализаторов дегидрирования низших  $C_3$ – $C_4$  парафинов с использованием продуктов термоактивации гиббсита // *Катализ в промышленности*. 2008. Спецвыпуск. С. 13–19.
5. *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.
6. Пат. 2322290 Российская Федерация. Катализатор, способ его получения и процесс дегидрирования  $C_3$ – $C_5$  парафиновых углеводородов в олефины / Молчанов В.В., Пахомов Н.А., Исупова Л.А. и др. Опубл. 20.04.2008.
7. *Kashkin V.N., Lakhostov 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.
8. *Буянов Р.А., Пахомов Н.А.* Катализаторы и процессы дегидрирования парафиновых и олефиновых углеводородов // *Кинетика и катализ*. 2001. Т. 42. № 1. С. 72–85.
9. *Пинаков В.И., Стоянский О.И., Танашев Ю.Ю., Пикаревский А.А., Гринберг Б.Е., Дряб В.Н., Кулик К.В., Данилевич В.В., Кузнецов Д.В., Пармон В.Н.* Центробежный флэш-реактор для термоударной обработки порошковых материалов на стадиях синтеза носителей и катализаторов // *Катализ в промышленности*. 2004. Спецвыпуск. С. 55–59.
10. *Isupova L.A., Tanashev Yu.Yu., Kharina I.V. et al.* // *Chem. Eng. J.* 2005. V. 107(1–3). P. 163.
11. *Харина И.В., Исупова Л.А., Литвак Г.С., Мороз Э.М., Крюкова Г.Н., Рудина Н.А., Танашев Ю.Ю., Пармон В.Н.* // *Кинетика и катализ*. 2007. Т. 48. № 2. С. 343–352.
12. *Немыкина Е.И., Пахомов Н.А., Данилевич В.В., Рогов В.А., Зайковский В.И., Ларина Т.В., Молчанов В.В.* // *Кинетика и катализ*. 2010. Т. 51. № 6. С. 929–937.
13. *Geldart D.* Types of gas fluidization // *Pow. Tec.* 1973. V. 7. P. 285–292.
14. *Hamblin M.G., Stachowiak G.W.* A multi-scale measure of particle abrasivity // *Wear*. 1995. V. 185. № 1–2. P. 225–233.
15. *Sato T.* Thermal decomposition of aluminum hydroxides to aluminas // *Therm. Acta*. 1985. V. 88. № 1. P. 69–84.
16. *Cavani F., Koutyrev M., Trifiro F.* Chemical and physical characterization of alumina-supported chromia-based catalysts and their activity in dehydrogenation of isobutane // *J. Catal.* 1996. № 158. P. 236–250.

Международная конференция  
«Катализ в органическом синтезе»

International Conference  
«Catalysis in Organic Synthesis» ICCOS–2012

Россия, Москва, 15–20 сентября 2012 г.

Секретариат ICCOS–2012: Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН  
119991, Россия, Москва, Ленинский пр-т, 47. Тел./факс: +7 (499) 135–53–28  
E-mail: iccos2012@ioc.ac.ru. Web: www.ioc.ac.ru/iccos-2012

Симпозиум по итогам конференции  
«Возможности металлоорганической химии»

Post-Conference Symposium  
«Frontiers of Organometallic Chemistry»  
FOC–2012

Россия, Санкт-Петербург, 21–22 сентября 2012 г.

Секретариат FOC–2012: Санкт-Петербургский государственный университет (химический факультет)  
198504, Россия, Санкт-Петербург, Петродворец, Университетский пр., 26  
E-mail: foc.spb@yandex.ru. Web: www.ioc.ac.ru/iccos-2012