

Введение С каждым годом требования промышленности увеличиваются, так необходимая глубина превращения углеводородов, требуемая для удовлетворения потребностей рынка, как в экономическом, так и в технологическом плане составляет 40-50%. Этот показатель достигается при получении олефинов в интервале температур от 773 до 873 К, а при получении диенов-873-973К и при близком к атмосферному давлении или ниже, которое создаёт наиболее благоприятные условия для протекания крекинга, коксообразования и других побочных реакций. Поэтому промышленные катализаторы должны обладать повышенной активностью и селективностью при высоких температурах, высокой стабильностью в условиях интенсивного коксообразования, повышенной температурной стабильностью в окислительной и восстановительных средах, а также необходимой регенерируемостью, возможностью многократной регенерации путем выжигания кокса. Помимо вышеперечисленных требований, в зависимости от условий эксплуатации, катализаторы дегидрирования должны обладать высокой механической прочностью и высокой теплоёмкостью. В самом начале для этих целей попытались использовать металлические катализаторы на основе Ni, Pt, Pd, Fe, Co, Cu, предназначенные для гидрирования, однако в реакции дегидрирования они проявили нестабильность и явно низкую селективность. Эффективней оказались оксидные катализаторы. По химическому составу существует три основные группы катализаторов дегидрирования: металлооксидные, фосфатные, платиновые и оксидные. Классификация катализаторов дегидрирования по области применения: -катализаторы дегидрирования парафинов; -катализаторы дегидрирования олефиновых и алкилароматических углеводородов. Металлооксидные и платиновые катализаторы объединяет дегидрирование парафинов, фосфатные и оксидные катализаторы необходимы для дегидрирования олефиновых и алкилароматических углеводородов. Катализаторы дегидрирования парафинов Металлооксидные катализаторы. Весьма эффективными катализаторами дегидрирования низших парафинов(метаны, этаны и др.)способных к активированной адсорбции водорода при высоких температурах, оказались оксиды металлов шестой группы таблицы Менделеева. Вид, содержания и способ приготовления оксида хрома определяет активность алюмохромовых катализаторов. Самым активным в реакциях дегидрирования является оксид хрома, с некоторым количеством содержания шестивалентного хрома. Недостаток чистого аморфного оксида хрома состоит в его термической неустойчивости, который при 623-673К быстро становится менее активным и переходит в кристаллическую форму  $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Оксид алюминия за счёт образования хроматов алюминия хорошо стабилизирует хром в высшей степени и резко замедляет процесс кристаллизации. Кислотные центры оксида алюминия приводят к протеканию реакций крекинга и изомеризации, что естественно пагубно влияет на процесс селективности.

Таблица 1 - Характеристика промышленных алюмохромовых катализаторов дегидрирования

Показатели	Катализатор Филипс	Гудри	Состав, масс %	Способ приготовления	Условия эксплуатации: тип реактора	температура, °С:	реакции регенерации продолжительность,ч:	реакции регенерации объемная скорость, ч-1	Выход бутиле- нов, масс. %	Селективность, масс. %	Срок службы, ч	
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -20	ВеО-5-10	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -70-75	Тонкое измель- чение компо- нентов, табле- тирование	Трубчатый с неподвижным слоем	560-580	600-650	1	1	400-600	30	80	4000
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -18	Na <sub>2</sub> O-0.4	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -81.6	Пропитка оксида алюминия хромовой кислотой	Полый с неподвижным слоем	530-630	600-700	0,12-0,25	0,12-0,25	700-720	-	70-85	2 года

Подавление кислотных центров, повышение активности, селективности и стабильности достигается введением в катализатор щелочных и щелочноземельных металлов: церия, тория, марганца, бериллия, цинка, серебра и других элементов. Дополнительной стабилизации структуры хрома также способствует калий, который образует в окислительной среде хромат калия, а в восстановительной - алюминат калия. Алюмохромовые катализаторы готовят тремя способами: 1) гранулы оксида алюминия пропитываются растворами соединений хрома; 2) соосаждением гидроксидов хрома и алюминия аммиаком из растворов солей; 3) смешением высокодисперсных кристаллических соединений оксидов хрома и алюминия. Все три способа завершают стадии получения катализатора термообработкой. Достоинствами метода являются простота и возможность получения катализаторов с высокой активностью и повышенной термостабильностью. Термостабильность и механическая прочность определяют срок службы алюмохромовых катализаторов. Как показала практика эксплуатация таких катализаторов заканчивается в основном механическим разрушением. Недостатком катализаторов на основе оксида алюминия является неустойчивость к действию влаги, поэтому они не могут функционировать в среде водяного пара, вводимого в процесс для снижения парциального давления реагентов и увеличения активности и селективности.

Таблица 2 - Характеристика промышленных алюмохромовых катализаторов дегидрирования

Показатели	Катализатор №6448	ИМ-2201	Состав, масс %	Способ приготовления	Условия эксплуатации: тип реактора	температура, °С:	реакции регенерации продолжительность,ч:	реакции регенерации объемная скорость, ч-1	Выход бутиленов, масс. %	Селективность, масс. %	Срок службы, ч	
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -8	K <sub>2</sub> O-2	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -81.6	Пропитка оксида хромовой кислотой и бихроматом калия	С циркулирующим шариковым катализатором	560-590	600-650	1	1	600	22	74	300-400

Формование распылением суспензии с последующим прокаливанием

Взвешенный слой микросферического катализатора

570-590	640-650	0,2-0,5	0,2-0,5	200-250	31	85	>4000
---------	---------	---------	---------	---------	----	----	-------

В таблице 1 и 2 представлены характеристики всех алюмохромовых катализаторов, применяющихся на данный момент в промышленности. Платиновые катализаторы. При высоком парциальном давлении водорода

монометаллические платиновые катализаторы процессов переработки углеводородов (риформинга и изомеризации) обладают длительным реакционным циклом, что является недопустимым в случае дегидрирования парафинов в олефины по условиям термодинамического равновесия. Полиметаллические катализаторы отличаются высокой стабильностью и селективностью в жестких условиях эксплуатации, что позволило применять платиновые катализаторы. Платиновые катализаторы - это высокодисперсные многокомпонентные системы, с содержанием не более 1 масс. %. Таблица 3 - Характеристика промышленных фосфатных катализаторов

Условия процесса Daw B(США)	КНФ	Температура, °С	Объемная скорость, ч <sup>-1</sup>	Отношение RH: H <sub>2</sub> O	Продолжительность, ч: реакции регенерации	Выход целевого продукта, масс. %	Селективность, масс. %	Срок службы, ч
590-670	125-175	1/20	0,1-0,5	0,1-0,5	33-34	85-87	5000	600-650
150-170	1/20	0,25-0,5	0,25-0,5	32	85	4000-5000	ИМ-2204	ИМ-2206
600-650	150-250	1/20	0,25-0,5	0,25-0,5	34	85	5000-7000	600-650
100-300	1/20	0,25-0,5	0,25-0,5	45	86	2 года	Для устранения побочных реакций необходимо двойное модифицирование: отравления кислотных центров носителя и селективного подавления металлических центров. Щелочные и щелочно-земельные элементы подавляют скелетную изомеризацию, коксообразование и крекинг на носителе, что приводит к повышению селективности и стабильности. Элементы подгрупп меди, цинка, германия, фосфора, серы и галлия устраняют гидрогенолиз, предотвращают отложение кокса на платине, что повышает активность, селективность и существенно увеличивает стабильность. Платину и промоторы наносят на алюмооксидный носитель методом пропитки его водными растворами соединений платины и промоторов с последующей сушкой и прокаливанием катализатора. В реакторах со стационарным или медленно движущимся слоем используют полиметаллические алюмоплатиновые катализаторы в процессах дегидрирования парафинов в среде водорода. Длительность рабочего цикла составляет 3-10 ситок в случае легких парафинов и более 45 суток в случае высших парафинов. Главным достоинством платиновых катализаторов является их повышенная селективность и производительность. Платиновый катализатор перестает быть активным в процессе реакции отложения кокса. Создателем и обладателем лицензии практически всех промышленных установок дегидрирования с использованием платиновых катализаторов является фирма «UOP» (США). Катализаторы дегидрирования олефиновых и алкилароматических углеводородов Катализаторы олефиновых и алкилароматических углеводородов по химическому составу можно разделить на два класса: на основе фосфатов и катализаторы, содержащих железо в виде оксидов или шнипелей. Также по свойствам и условиям эксплуатации они делятся на два вида: работающих	

длительными циклами без регенерации и требующих периодической регенерации. Фосфатные катализаторы самые эффективные катализаторы для дегидрирования олефинов. Состав в общем виде –  $\text{Ca}_3\text{Ni}(\text{PO}_4)_6\text{-Cr}_2\text{O}_3$ , в таблице 3 представлена характеристика промышленных фосфатных катализаторов. Кальций-никель-фосфатный катализатор имеет однофазную систему, то есть твёрдый раствор на основе  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , в котором часть ионов кальция замещена никелем. Соединениями, содержащими никель образованы активные центры, а функцию носителя, стабилизирующего ионы никеля, выполняет фосфат кальция. Устойчивость твёрдого раствора увеличивается в присутствии хрома. С помощью хрома допустимые пределы соотношения  $\text{Ca}:\text{Ni}$  расширяются до 6/12, а также снижается температура дегидрирования до  $90^\circ\text{C}$ , что сокращает время регенерации и продляет срок службы катализатора. В производстве существует два способа получения фосфатных катализаторов: 1) осаждение кальций-никель-фосфата с последующим введением оксида хрома( катализатор «Daw B»); 2) совместное осаждение всех компонентов (отечественные катализаторы). Формовку катализаторов осуществляют при помощи 2-3% графита. Строгое соблюдение условий синтеза обеспечивает вхождение всего никеля в кристаллическую решетку, что весьма важно для всего процесса. Фосфатные катализаторы работают в стационарном слое при разбавлении сырья водяным паром. Такие катализаторы работают короткими циклами от 5 до 30 минут с регенерацией паровоздушной смесью. Перед использованием катализаторов «Daw B», КНФ, ИМ-2204 проводят их активационную разработку, в течение 300-350ч., которая состоит из выжига графита и чередующихся циклов дегидрирования и регенерации с постепенным подъемом температуры до  $610\text{-}620^\circ\text{C}$ . От соблюдения основных параметров процесса зависят активность и срок службы фосфатных катализаторов. При обработке кальций-никель-фосфатного катализатора водородом при температурах выше  $670^\circ\text{C}$  появляется металлический никель, инициирующий коксообразование. Для предотвращения этого процесса металлический никель, при помощи добавления сульфидирующего агента в сырье, превращают в сульфид. Прочностные свойства в рабочих условиях определяют долговечность таких систем. Оксидные катализаторы. Первый саморегенирующийся катализатор «Шелл-105» был разработан фирмой «Shell». Катализатор имел отличные показатели механической прочности при низкой селективности по дивинилу, но увеличение карбоната калия в «Шелл-205» увеличило селективность до 75%. К-16 является первым отечественным железосодержащим катализатором для дегидрирования бутиленов и обеспечивал выход бутадиена 16-18% при селективности 75-80%. В таблице 4 представлены большее число таких катализаторов, их состав варьируется в широких пределах. Таблица 4 - Состав некоторых железооксидных катализаторов дегидрирования (мас.%)

Компо-ненты
Катализатор К-16
КСМ
К-22
Шелл-105
$\text{Fe}_2\text{O}_3$
$\text{Cr}_2\text{O}_3$
$\text{K}_2\text{CO}_3$
$\text{K}_2\text{SiO}_3$
$\text{SiO}_2$
$\text{ZrO}$
$\text{MgO}$

25.2 51.3 - - 0.5 23 - 65-70 5 22-29 - - - 5-10 69-73 7.5-8.5 19-20 2.0-2.6 - - - 70-85 2-3  
15-20 - 0.1-0.5 - - Все катализаторы этого типа, кроме оксида железа, содержат в своём составе соединения калия, хрома и кремния. Оксид железа является активным компонентом, обладает высокой начальной активностью, но которая в условиях реакции быстро падает вследствие спекания и зауглероживания поверхности. Неактивными в реакциях дегидрирования являются оксиды хрома и циркония, силиката и карбоната калия. Оксид хрома выполняет функцию стабилизатора оксида железа. Саморегенерируемость катализатора обеспечивается реакцией взаимодействия кокса с водяным паром, которую провоцирует карбонат калия. Высокую селективность процесса обеспечивает кремний, а оксид циркония поддерживает термостабильность катализатора. Доступность внутренней поверхности определяет эффективность катализаторов данного химического состава, а от условий приготовления катализатора зависит формирование пористой структуры и удельной поверхности. Железооксидные катализаторы получают осаждением гидроксида железа введением промоторов, после чего проводят формовку и термообработку. Промоторы могут вводить как на стадии осаждения(К-16), так и путем введения соответствующих порошков или растворов непосредственно перед формовкой катализатора(К-16, К-22, «Шелл-105»). Метод получения оксидов железа представляет собой термическое разложение исходных солей двухвалентного железа или получение гидратированных соединений солей трёхвалентного железа. Для приготовления промышленных катализаторов другие соли не пригодны из-за образования высокодисперсных оксидов, в результате получают поры малого радиуса и низкая селективность. Максимальная избирательность достигается после прокаливания при 900-950°C, при котором удельная поверхность катализатора становится ~2м<sup>2</sup>/г, а заметное ухудшение селективности процесса происходит из-за наличия пор радиуса менее 10 нм. Таблица 5 - Дегидрирование алкибензолов на оксидных катализаторах в промышленных условиях

Катализатор	Показатели процесса, масс. %	конверсия	селективность	Стирол												
контакт Шелл-105	К-22	КС-4	К-24	К-28	42-44	60	60-65	60-65	70-75	60-65	86-88	89-90	87-88	89	89-90	94-96

В таблице 5 представлены широко применяемые в процессах дегидрирования железооксидные катализаторы.