

УДК 547.313:66.097.3

ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ПРОЦЕССОВ И ПРОИЗВОДСТВ ПОЛУЧЕНИЯ ОЛЕФИНОВ НА ОСНОВЕ ЛЕГКИХ АЛКАНОВ

© 2022 г. Е. В. Писаренко^а*, А. Б. Пономарев^б, А. В. Смирнов^с,
В. Н. Писаренко^д, А. А. Шевченко^а

^аРоссийский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

^бИнститут элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, Москва, Россия

^сМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

^дООО Синтон, Москва, Россия

*e-mail: evpisarenko@mail.ru

Поступила в редакцию 27.04.2022 г.

После доработки 27.05.2022 г.

Принята к публикации 16.06.2022 г.

Выполнен обзор каталитических процессов и производств получения олефинов на основе легких алканов и различных фракций нефти. Рассмотрены современные традиционные промышленные технологии пиролиза и крекинга различного углеводородного сырья и альтернативные каталитические процессы получения олефинов из метанола (МТО), из угля (СТО), окислительной димеризацией метана в этилен (ОСМ), Фишера–Тропша (ФТО), а также дегидрированием углеводородов C₂–C₅. Приведены конструкции каталитических реакторов, оптимальные режимы их промышленной эксплуатации, эффективные промышленные каталитические системы. Проведен анализ активности и селективности работы новых цеолитсодержащих катализаторов на основе Pt, оксидов Cr, V, Mo, Ga, а также Co, Ni, Sn, Se, In, Cu, Zn, Fe в реакции дегидрирования легких алканов. Рассмотрено влияние природы активных центров катализаторов, структуры и свойств подложки, методик приготовления катализаторов на эффективность их работы в реакциях неокислительного и окислительного дегидрирования алканов C₂–C₅.

Ключевые слова: пиролиз, крекинг, дегидрирование легких алканов, катализаторы, технологии получения олефинов, оптимальные режимы эксплуатации реакторов

DOI: 10.31857/S0040357122050153

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в мире происходит неуклонный рост производственных мощностей установок получения олефинов при возрастании требований по качеству производимой продукции [1–4]. Увеличение спроса на легкие олефины связано с быстрым ростом потребления полиэтилена и полипропилена – продуктов, полученных на их основе [5]. Этилен является ценным сырьем для производства таких ключевых продуктов химического синтеза как оксид этилена, этилбензол, стирол, винилхлорид и винилацетат, этилен-пропиленовые каучуки. Основную долю в структуре потребления этилена в РФ составляет производство полимеров (70%), винилхлорида-поливинилхлорида (15%), этилбензола-стирола (7%). Производимый в РФ пропилен в основном направляется на внутренний рынок (95%). Пропилен используется в производстве полимеров пропилена (80%), оксида пропилена, пропиловых, бутиловых, гексильных, октиловых спиртов, ку-

мола, акрилонитрила, эпоксидных смол, пропиленгликоля, масляного альдегида и т.д. [6, 7].

Традиционными способами производства этилена и пропилена являются процессы пиролиза и каталитического крекинга различного углеводородного сырья, причем пропилен является побочным продуктом производства этилена. Необходимо отметить, что использование различных типов сырья оказывает существенное влияние на отношение пропилен/этилен в продуктах реакции установок пиролиза и каталитического крекинга. Так, например, в процессе парового крекинга углеводородов выход этилена и пропилена в зависимости от типа сырья и режимов работы установки составляет 24–55% и 1.5–18% соответственно [8]. Состав сырья может варьироваться от легких алканов C₂–C₄ до жидких углеводородов, причем при паровом крекинге пропана или бутана выход этилена составляет 23–42%, выход пропилена – 14–21%, в процессе парового крекинга этана выход этилена – 80%, а выход пропилена крайне низкий и составляет около

2.4% [9]. Отмечено, что строительство многочисленных установок парового крекинга этана оказало сильное влияние на производственные мощности по пропилену и способствовало развитию альтернативных технологий его получения (табл.1) [8–10].

В последние годы, несмотря на рост производственных мощностей установок пиролиза и установок крекинга не удовлетворяется растущий спрос рынка, в частности, на пропилен. Мировое производство пропилена в 2016 г. составляло свыше 70 млн. тонн/год, этилена – 173 млн т/год [5], в 2019 г. мировое производство пропилена возросло до 130 млн т/год, этилена – до 185 млн т/год [9], а к 2025 г. мировое производство пропилена составит по прогнозам 192 млн т/год, этилена – 222 млн т/год [11, 12].

В РФ объем производства олефинов в 2018 г. составил 1.97 млн т пропилена и 2.99 млн т этилена [6], в 2020 г. – 2.9 млн т пропилена и 4.26 млн т этилена [13].

Крупнейшими странами-производителями этилена в мире являются США, КНР, Саудовская Аравия, Япония, Германия, Южная Корея, Канада и Сингапур [14]. Известные мировые компании по производству этилена: Exxon Mobil Chemical Co, Saudi Basic Industrial Corp., Dow Chemical Co., Royal Dutch Shell PLC, Sinopec, Total AS, Chevron Phillips Chemical Co., LyondellBasell и др. [15].

В РФ этилен производится на предприятиях ПАО “Казаньоргсинтез” (ЭП-640), ПАО “Нижнекамскнефтехим” (ЭП-600), ООО “Ставролен” (ЭП-350), ООО “Газпром нефтехим Салават” (ЭП-340), ООО “Томскнефтехим” (ЭП-300), “Ангарский ЗП” (ЭП-300), АО “СИБУР-нефтехим” (ЭП-300), ПАО “Уфаоргсинтез” (ЭП-210) и др. В последние годы происходит постепенное наращивание мощностей установок по производству этилена, пропилена, полимеров этилена и пропилена. В 2022 г. планируется введение в эксплуатацию нового этиленового комплекса ЭП-600 на ПАО “Нижнекамскнефтехим”, производительностью 600 тыс. т этилена/год и 272 тыс. т пропилена/год [14, 16]. ПАО “СИБУР Холдинг” и China Petroleum & Chemical Corporation (Sinopec) создали совместное предприятие на базе “Амурского газохимического комплекса”, окончание строительства которого запланировано на 2024 г. Производственные мощности по полиэтилену составят 2300 тыс. т/год и по полипропилену 400 тыс. т/год [14, 17].

Помимо пиролиза и каталитического крекинга углеводородного сырья в РФ для получения пропилена используется дегидрирование пропана (ООО “ЗапСибНефтехим”) и дистилляция пропан-пропиленовой фракции (ПАО “Уфаоргсинтез”, АО “Сибур-Химпром”) [6, 18]. В 2014 г. в РФ введена в эксплуатацию установка C_3 Oleflex на основе процесса UOP в ООО “Тобольск-Полимер” (в наст. вр. ООО “ЗапСибНефтехим”), проектная мощность которой составила 510 тыс. т

пропилена/год. Произведенный дегидрированием пропана пропилен по технологии Oleflex направляется на установку синтеза полипропилена по технологии Innovene, мощностью 500 тыс. т полипропилена/год [19]. С декабря 2016 произошла интеграция производств мономеров и полимеров в единое предприятие ООО “Сибур Тобольск”, а в декабре 2020 года ООО “Сибур Тобольск” и ООО “ЗапСибНефтехим” были объединены в ООО “ЗапСибНефтехим”. В настоящее время ООО “ЗапСибНефтехим” (г. Тобольск, ПАО “СИБУР Холдинг”) производит также 500 тыс. т полипропилена по технологии Spheripol и 1500 тыс. т полиэтилена в год, где в качестве сырья используется этилен и пропилен с установки пиролиза углеводородного сырья [20]. В 2023 г. ПАО “Татнефть” введет в эксплуатацию установку получения пропилена. Природный газ будет перерабатываться в метанол и в дальнейшем в олефины – этилен и пропилен, а также ароматические углеводороды [21].

В связи с растущим спросом на олефины в мировой практике широко используются альтернативные технологии их получения, в частности, дегидрированием алканов C_2-C_5 , а также из метанола (процесс “methanol to olefins” МТО/“methanol to propylene” МТР), из угля (процесс “coal to olefins” СТО) или из биомассы (ВМТР).

В РФ имеются также значительные запасы сжиженного газа, как в северных регионах, так и в шельфовой зоне. Сжиженный газ может быть эффективно использован для дальнейшей переработки в оксиды этилена, пропилена, углеводороды моторных топлив. Продажа сырья, такого как сжиженный газ, малорентабельна по сравнению с транспортировкой и продажей жидких ключевых продуктов синтеза, полученных на его основе. Производства переработки сжиженного газа будут высокорентабельными, особенно при строительстве установок на местах газодобычи, что сократит затраты на транспортировку газа и обеспечит северные регионы РФ дешевым дизельным и реактивным топливом.

ТРАДИЦИОННЫЕ ПРОМЫШЛЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ ПОЛУЧЕНИЯ ОЛЕФИНОВ

Традиционными промышленными технологиями производства легких олефинов являются процессы термического пиролиза, парового или пароводородного термического пиролиза [22–31], каталитического пиролиза [32], пиролиза в присутствии иницилирующих добавок [33], каталитического крекинга [34–36], проводимых при повышенных температурах.

В [37] исследована динамика процессов этиленового региона химико-технологического комплекса по переработке газов крекинга и пиролиза для удовлетворения потребности в олефинах и их рационального использования. Показано, что

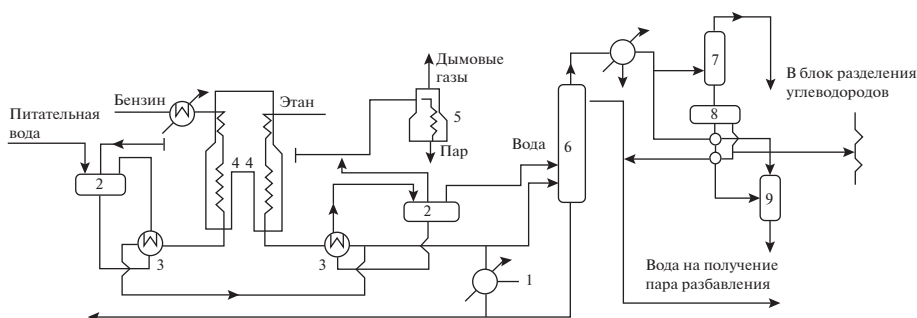


Рис. 1. Реактор узла пиролиза углеводородов (бензиновая фракция) 1 – теплообменники; 2 – паросборник; 3 – заключочно-испарительный аппарат; 4 – печь пиролиза; 4а – печь пиролиза этана; 5 – пароперегреватель; 6 – колонна фракционирования; 7 – сепаратор; 8 – отстойник; 9 – отпарная колонна [41].

разработанные модели процессов с учетом нестационарной активности катализаторов, позволяют поддерживать производительность продуктов на выходе из этиленового региона на требуемом уровне [37–40].

ПИРОЛИЗ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ

Пиролиз является крупнотоннажным промышленным процессом производства этилена и пропилена. Традиционно процессы пиролиза углеводородного сырья проводятся в трубчатых печах при температурах 800–900°C, давлении близком к атмосферному, времени контакта 0.01–0.5 с, в присутствии водяного пара. В зависимости от типа используемого сырья: этан, пропан, бутан, прямогонный бензин или газойль соотношение пропилен/этилен в продуктах реакции изменяется [41–43].

В настоящее время в мире продолжается строительство установок пиролиза легкого углеводородного сырья: этана, пропана, сжиженных углеводородных газов (СУГ) и смешанного сырья [9, 10, 29, 33]. Также особое внимание уделяется глубокой переработке жидких продуктов пиролиза с целью рационального использования продуктов нефтехимического производства с получением алкилароматических углеводородов, в частности бензола [22, 44].

Представленный на рис. 1 реакторный узел пиролиза сконструирован специально для пиролиза углеводородов (или углеводородных фракций нефти или исходной нефракционированной нефти). Первоначально в конце XIX в. использовали пиролиз для получения осветительного газа. Первая промышленная установка пиролиза бензиновой углеводородной фракции нефти была мощностью по этилену 10000 т/год. В радиантной части печи пиролиза пирозмеевики располагались горизонтально, поэтому теплонапряженность подобных печей оказалась невысокой – всего 25 тыс. ккал/м² ч [45]. Показано при этом, что использование факельных горелок малоэффективно. Первые промышленные процессы пи-

ролиза углеводородов нефти были созданы практически одновременно в СССР и США в конце 40-х годов XX в.

Так как этилен, пропилен и бутилены при олигомеризации способны образовать высокооктановые авиационные бензины и автомобильные карбюраторные топлива, их производство интенсивно развивалось уже в ходе Великой Отечественной войны 1941–1945 гг. В первую очередь развитие осуществлялось в направлении увеличения производительности пиролизных установок производства бензиновых углеводородов.

В конструкциях пиролизных печей факельные горелки были переведены на беспламенные горелки при вертикальном расположении змеевиков в печах. При этом трубы радиантных змеевиков были подвергнуты двухстороннему облучению, что позволило увеличить температуру пиролиза до 820–830°C. Трубы для печей изготавливались из высоколегированных сталей методом центробежного литья. Это позволило увеличить срок их эксплуатации при повышенной жесткости пиролиза. В течение последних 70 лет происходит постоянное возрастание производительности пиролизных установок:

- в начале 50-х гг. XX в. 30–60 тыс. т/год по этилену;
- в середине 60-х гг. XX в. 100–150 тыс. т/год по этилену;
- в начале 80-х гг. XX в. 200–300 тыс. т/год по этилену;
- в середине 80-х гг. XX в. 500–600 тыс. т/год по этилену при времени контакта сырья менее 0.1 с.

К настоящему времени разработаны новые пиролизные печи большой единичной мощности: печи USC (Stone and Webster), Millisecond (Kellogg), SRT-VI (ABB–Lummus), LSCC (Linde и Selas), GK-VII (Technip). В [46] предложена математическая модель для решения задачи управления в режиме реального времени процессом пиролиза прямогонного бензина в пиролизных печах SRT-VI с учетом ограничений, накладываемых узлами производства на процесс пиролиза.

Ввиду увеличения производительности пиролизных установок себестоимость производимых этилена и пропилена постоянно снижалась. В настоящее время дальнейшее увеличение производительности установок до 750 тыс. т/год по этилену и более уже не приведет к существенному снижению себестоимости этилена и пропилена и потребуются дальнейшая модернизация конструкций реакторов пиролиза при увеличении теплонапряженности труб реактора свыше 70–90 тыс. ккал/м² ч.

В частности, реакторный блок установки (рис. 1) производства этилена и пропилена состоит, например, для ЭП-300 из 8 параллельно работающих бензиновых и одной этановой печи. Каждая промышленная пиролизная печь состоит из двух камер с общим дымоходом для 4 змеевиков, которые на выходе из печи попарно подключены к двум закалочно-испарительным аппаратам (ЗИА). Смесь сырья в заданном отношении с паром поступает на вход в конвекционную секцию пирозмеевиков, где она нагревается отходящими топочными газами до 600°C. В радиантной зоне под действием излучения экранов беспламенных горелок происходят химические превращения в змеевиках. Нагретый до 850°C пирогаз поступает в ЗИА, где охлаждается до 400°C и далее направляется на компримирование и газофракционирование. Возвратный этан используется в качестве сырья для этановой печи пиролиза.

Анализ работы производств ЭП-600 и ЭП-300 показывает, что значительная часть бензина, поступающая на НПЗ (до 80 мас. %), расходуется на производство этилена и пропилена. Следовательно, количество бензина на производство моторных топлив резко снижено.

Для глубокой переработки нефти на НПЗ необходимо вовлекать в переработку тяжелые фракции нефти – вакуумный газойль и мазут. В традиционно реализуемых в промышленности трубчатых печах их использование малорентабельно по двум причинам:

1. громоздкость технологического оборудования;
2. незначительные сроки эксплуатации змеевиков печи и быстрая закоксованность змеевиков печей.

Усовершенствование трубчатых печей может происходить только в направлении создания более совершенных реакторных аппаратов, позволяющих проводить с большой скоростью одновременно во всем объеме аппарата конверсию углеводородов при небольших временах контакта не превышающих 0.01–0.02 с [41, 47, 48].

При этом химические реакции должны прерываться на заданных стадиях получения промежуточных продуктов олефинсодержащих соединений. Так как химические реакции осуществляются при повышенных температурах, то тем самым обеспечивается высокая производительность по

олефинам при значительной конверсии исходного сырья.

Объем реакторов высокотемпературного высокоскоростного гомогенного пиролиза на порядок меньше объема реакторов с трубчатыми змеевиковыми печами и их металлоемкость также на порядок меньше. Гомогенный высокотемпературный высокоскоростной реактор пиролиза обычно состоит из трех секций (рис. 2): секция образования высокотемпературного теплоносителя, секция смешения высокотемпературного теплоносителя с распыленным в нем микрокапельным сырьем, секция химического реактора крекинга углеводородов в среде пара или пароводородной смеси. На выходе из гомогенного высокотемпературного реактора осуществляется закалка продуктового потока.

Проверка работоспособности реакторов гомогенного высокотемпературного пиролиза осуществлялась как в лабораторных реакторах, так и в опытно-промышленном реакторе производительностью 2400 т/год по этилену.

Следовательно, ввиду высоких мировых цен на этилен и пропилен исключительно актуальной является проблема интенсификации пиролизных установок получения этилена и пропилена при расширении ресурсов сырья, т.е. при переходе от бензиновых фракций нефти к тяжелым фракциям нефти – вакуумному газойлю, мазуту, и т.п. Тем самым высвобождаются сырьевые ресурсы для синтеза автомобильных и дизельных топлив. Из данных, представленных в табл. 2 следует, что из 1 т тяжелого сырья в результате проведения гомогенного пиролиза получается существенное увеличение производительности по этилену, пропилену и бутиленам. При этом резко уменьшается объем реакционной зоны реактора со снижением затрат по высококачественным высокотермическим сплавам [41].

К настоящему времени разработаны несколько модификаций процесса пиролиза: пиролиз на гетерогенных катализаторах (каталитический пиролиз) и пиролиз с иницирующими добавками (галогены и галогенсодержащие вещества, органические пероксиды, пероксид водорода, серосодержащие соединения, водород) [49–52]. Каталитический пиролиз позволяет проводить процесс при более низких температурах, уменьшить скорость коксообразования и увеличить селективность по олефинам.

В заключение следует отметить, что для получения этилена и пропилена полимеризационной чистоты необходима очистка этан-этиленовой фракции (ЭЭФ) газов пиролиза от ацетиленовых углеводородов и пропан-пропиленовой фракции (ППФ) газов пиролиза от метилацетилена и пропана до 1–3 ppm, которая осуществляется проведением селективного гидрирования ацетиленовых и диеновых углеводородов на палладийсодержащих катализаторах. Для промышленного процесса селективного гидрирования ацетилено-

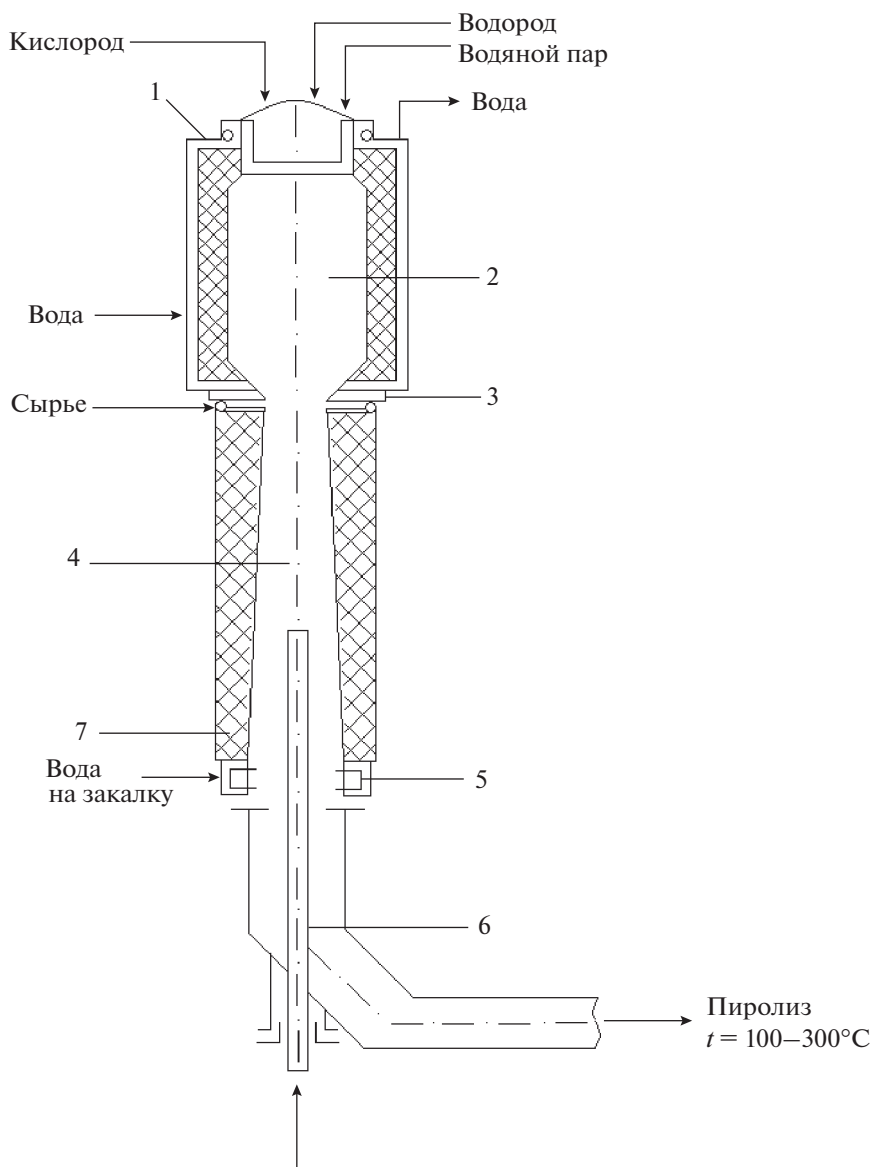


Рис. 2. Схема опытно-промышленного реактора высокотемпературного пиролиза углеводородного сырья 1 – горелка; 2 – камера сгорания; 3 – смеситель углеводородов с высокотемпературным теплоносителем; 4 – реакционная зона реактора; 5 – шелевые заклочные устройства; 6 – подвижная термопара; 7 – футеровка стенки высокотемпературного реактора.

вых углеводородов в ЭЭФ и ППФ пирогаза необходимо использовать катализаторы, препятствующие протеканию реакций олигомеризации и полимеризации этилена/пропилена. Побочные реакции приводят к образованию зеленых и оранжевых масел, загрязняющих вспомогательное оборудование реакторов и способствующих снижению активности катализаторов. В [53–55] показано, что найдены высокоинтенсивные режимы работы каталитических реакторов, при которых происходит не только селективное гидрирование ацетиленовых и диеновых углеводородов в ЭЭФ и ППФ пирогаза с уменьшением их содержания до 1–3 ppm, но и с увеличением концентрации олефинов в продуктивном потоке газа.

В [56] предложен метод получения высокочистого изобутана и изобутилена из фракции C_4 газов пиролиза за счет интеграции двух адсорбционных установок в заводскую технологическую схему выделения изобутана и изобутилена и предложена модель процессов получения высокочистых изобутилена и изобутана.

КАТАЛИТИЧЕСКИЙ КРЕКИНГ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ

Каталитический крекинг играет важную роль в процессах нефтепереработки, поскольку позволяет из тяжелого нефтяного сырья производить не только высокооктановые компоненты мотор-

Таблица 1. Промышленные технологии получения олефинов

| № | Процесс | Сырье | Основные продукты реакции |
|-------------------------|---|--|--|
| Традиционные технологии | | | |
| 1 | Пиролиз (термический пиролиз, каталитический пиролиз, пиролиз с инициаторами) | Алканы C ₂ –C ₄ , СУГ, нефтяная фракция, атмосферный газойль, вакуумный газойль, мазут, нефтяные остатки | <i>Легкие продукты пиролиза:</i> метан, этан, этилен, пропан, пропилен, бутан, бутены, пентан, пентены, аллены, дивинил <i>Жидкие продукты пиролиза:</i> нафтенены, бензол, толуол, ксилолы, мезитилен, нафталин, псевдокумол и др. |
| 2 | Каталитический крекинг | Олефины C ₄ –C ₈ , бензиновая фракция, атмосферный газойль, вакуумный газойль | Олефины C ₂ –C ₅ , алканы C ₂ –C ₅ , дивинил, изопрен, <i>жидкие продукты пиролиза</i> |
| 3 | Каталитический крекинг высокой жесткости | Атмосферный газойль, вакуумный газойль, мазут, тяжелые нефтяные остатки | Олефины C ₂ –C ₅ , алканы C ₂ –C ₅ , дивинил, изопрен, <i>жидкие продукты пиролиза</i> |
| Альтернативные способы | | | |
| 4 | Дегидрирование пропана (PDH) | Пропан | Пропилен |
| 5 | Процесс газификации угля → → синтез-газ → метанол → олефины (СТО) | Уголь | Этилен/ пропилен; вакуумный газойль, мазут (на стадии газификации) |
| 6 | Процесс метанол → олефины (МТО) | Метанол | Этилен/пропилен; бутилены, амилены, ароматика |
| 7 | Процесс метанол → пропилен (МТР) | Метанол | Пропилен |
| 8 | Процесс газификации биомассы → → синтез-газ → метанол → олефины (ВМТР) | Биомасса | Пропилен |
| 9 | Процесс Фишера–Тропша синтез-газ → олефины (FTO) | Синтез-газ | Этилен/пропилен; углеводороды бензиновой и дизельной фракции |

ных топлив, но и значительные количества газа пропан-пропиленовой (ППФ) и бутан-бутиленовой фракций (ББФ). Сырьем каталитического крекинга являются в основном бензиновая фракция углеводородов нефти, атмосферный газойль, вакуумный газойль, а также нефтяные остатки. Исходное сырье содержит примеси серы- и азотсодержащих соединений, металлы Ni, Fe, V и др., присутствие которых вызывает дезактивацию катализаторов каталитического крекинга.

Каталитический крекинг традиционно проводится в реакторах с движущимися слоями шарикового катализатора, псевдоожиженными слоями микросферического катализатора, в лифт-реакторах с восходящими потоками газокатализаторной смеси при температурах 490–550°C. В регенераторах происходит выжигание кокса с поверхности катализатора при температурах 650–750°C в потоке кислорода или воздуха.

Промышленными катализаторами каталитического крекинга в псевдоожиженном слое катализатора (FCC) являются модифицированные оксидами редкоземельных металлов (La, Ce, Nd, Pr)

ультрастабильные цеолиты типа Y с различными добавками. Модифицирование редкоземельными металлами способствует повышению активности и термической стабильности катализаторов крекинга. Катализаторы каталитического крекинга (FCC) могут быть ориентированы как на получение максимального выхода ППФ или ББФ с высоким содержанием олефинов C₃–C₄, так и максимального выхода бензиновой или дизельной фракций, переработку тяжелых остатков и т.д. [57, 58]. Цеолиты типа ZSM-5 являются эффективными катализаторами крекинга различного углеводородного сырья [59–62]. В промышленности широко применяются биеоцитные катализаторы крекинга на основе ультрастабильного цеолита Y и добавки ZSM-5. Установлено, что использование высококремнистых цеолитов типа ZSM-5 в качестве добавки способствует увеличению содержания пропилена в продуктах реакции крекинга. Для повышения стабильности цеолита ZSM-5 часто применяется их фосфатная обработка, не только при проведении реакций каталитического крекинга, но и в реакциях конверсии метанола в

Таблица 2. Показатели эксплуатации установок пиролиза нефтяного сырья (температура теплоносителя гомогенного высокотемпературного пиролиза 1000°C)

| № | Показатели эксплуатации | ЭП-300 | | ЭП-450 | |
|---|--|-------------------|------------|-------------------|------------|
| | | в трубчатых печах | гомогенный | в трубчатых печах | гомогенный |
| 1 | Расход сырья, тыс. т. | | | | |
| | Бензин | 970 | — | 1480 | — |
| | Вакуумный газойль | — | 940 | — | 1460 |
| 2 | Расход вовлекаемой в переработку нефти (типа западно-сибирской), тыс. т. | 4690 | 1540 | 7050 | 2330 |
| 3 | Выход основных продуктов, тыс. т.: | | | | |
| | Этилен | 300 | 348 | 450.0 | 526 |
| | Пропилен | 132 | 193 | 193.5 | 291.6 |
| | Бензол | 127 | 118.5 | 192 | 179 |
| | Бутилены и дивинил | 79.5 | 98.8 | 120.5 | 149.5 |
| | Метан | 180.5 | 119 | 273.0 | 179.7 |
| | Водород | 14.5 | 12 | 22 | 18.1 |
| 4 | Суммарный выход, мас. % | | | | |
| | Олефины C ₂ –C ₄ , | 52.8 | 68.1 | 51.6 | 66.2 |
| | Ароматические углеводороды C ₆ –C ₈ | 13.1 | 18.9 | 14.1 | 19.5 |

олефины (МТО), алкилирования, дегидратации спиртов. В качестве фосфорсодержащих соединений используются различные органические (триметилфосфит (CH₃O)₃P) и неорганические соединения (фосфорная кислота H₃PO₄, фосфаты аммония (NH₄)₃PO₄, (NH₄)₂HPO₄, (NH₄)H₂PO₄) [63]. Активность катализатора ZSM-5 в реакциях крекинга зависит от отношения Al/P, модуля цеолита Si/Al, условий активации катализатора.

В РФ катализаторы каталитического крекинга и гидрокрекинга производятся в основном на предприятиях АО “Газпромнефть-Омский НПЗ” (г. Омск), КНТ Групп (ООО “Стерлитамакский завод катализаторов”, г. Стерлитамак и ООО “Ишимбайский специализированный химический завод катализаторов”, г. Ишимбай), ООО “Салаватский катализаторный завод” (г. Салават), АО “Ангарский завод катализаторов и органического синтеза” (г. Ангарск) [64].

На АО “Газпромнефть-Омский НПЗ” производятся катализаторы крекинга: бицеолитный марок А, Б, М, Н и моноцеолитный микросферический [64]. Бицеолитные катализаторы крекинга на основе ультрастабильного цеолита Y и добавки ZSM-5 были разработаны в 2010–2013 гг. для повышения октановых чисел бензина и увеличения выхода олефинов с установок крекинга. В бицеолитных катализаторах крекинга марок А и Б содержание оксидов редкоземельных элементов составляет 10–11 мас. % [65]. Также разработаны бицеолитные катализаторы с пониженным содержанием редкоземельных элементов марок М и Н. С 2016 года на АО “Газпромнефть-Омский НПЗ” выпускаются отечественные катализаторы

крекинга марки “Авангард” для повышения выхода углеводородов бензиновой фракции и увеличения октанового числа бензина, удовлетворяющего стандартам Еуро-5, а в 2018 г. АО “Газпромнефть” на Омском НПЗ успешно проведены испытания новых катализаторов каталитического крекинга “Селектум” с активной ультраматрицей [66].

В КНТ Групп (ООО “Стерлитамакский завод катализаторов” и ООО “Ишимбайский специализированный химический завод катализаторов”) производится микросферический катализатор “Октифайн” (Al₂O₃ – не менее 40 мас. %, Na₂O – не менее 0.3 мас. %, Re₂O₃ – не менее 0.7–5 мас. %), гранулированные катализаторы переработки вакуумных газойлей “Адамант-Супер” (Al₂O₃ – 50 мас. %, оксид натрия – 0.35 мас. %, REO – 1.8 мас. %) для достижения максимальной конверсии сырья и минимального выхода тяжелых остатков, и “Адамант-Экстра” (Al₂O₃ – 48 мас. %, Na₂O – 0.25 мас. %, REO – 0.5 мас. %) для максимального выхода олефинов в жирном газе и максимальных октановых чисел бензина [65, 66]

Крупнейшими зарубежными фирмами-производителями промышленных катализаторов каталитического крекинга являются BASF, W.R. Grace, Albemarle Corp., Sinopec Corp., CCIC и др.

В процессе каталитического крекинга в реакторах с псевдоожиженными слоями катализатора (FCC) на многих промышленных предприятиях за рубежом используются катализаторы фирмы BASF. Для получения максимального выхода легких олефинов, например, пропилена, применяется катализатор MPS (maximum propylene solution) на основе цеолитов Y и ZSM-5, также разработа-

ны добавка Evolve для увеличения селективности по бутилену по сравнению с пропиленом и добавка Zip на основе ZSM-5 (содержащая фосфор) для максимального увеличения выхода пропилена и повышения октанового числа бензина. С начала 2020 г. анонсированы несколько новых катализаторов каталитического крекинга: катализатор Fourtune, который увеличивает селективность по бутилену, сырьем является газойль и катализатор Altrium, повышающий выход топлив для различных типов сырья, а также добавка Zeal, увеличивающая выход легких олефинов (селективность по пропилену и выход пропилена), сырьем являются тяжелые остатки или газойль [67].

Катализаторы фирмы W.R. Grace также используются в мировой практике в реакторах с псевдооживленными слоями катализаторов (ACHIEVE – для нестандартного сырья, ALCYON – для достижения максимальной активности, AURORA – устойчивый к истиранию, минимизирует образование кокса и газа для различного типа сырья, GENESIS – максимальная гибкость по показателям крекинга, MIDAS – максимальная конверсия остатков, PMC и ProtAgon – максимальный выход пропилена, REpLaCeR – не содержит редкоземельных металлов, SuRCA – для снижения содержания серы в нефти, и др.) [68]

Эффективно эксплуатируются на зарубежных промышленных предприятиях и катализаторы фирмы Albemarle Corp.: ACTION – для увеличения выхода жидких продуктов реакции, октанового числа и олефинов C₄, AFX – для получения максимального выхода пропилена, UPGRADER – для тяжелого сырья, UPGRADER MD – для максимального выхода средних дистиллятов, DENALI AFX новая технология DENALI совместно с AFX – для максимального выхода пропилена и др. Также используются различные добавки: BCMT – для улучшения крекинга кубовых остатков, DuraZOOM и PROvantage – для получения максимального выхода пропилена с установки FCC и повышения октанового числа компонентов бензиновой смеси [69].

В настоящее время в промышленности для достижения максимальной производительности по олефинам используются различные технологии каталитического крекинга углеводородного сырья, проводимых при температурах 490–650°C, давлениях 1–5 атм, времени контакта 0.1–2 с [18, 34, 57, 70–77]:

1) процесс Maxofin (KBR Inc.) с двухреакторной схемой Orthoflow, состоящей из реактора с системой внутренних циклонных сепараторов, регенератора, отпарной колонны и распыла сырья, в котором используется катализатор фирмы Grace на основе цеолита типа Y, содержащего PЗЭ с катализаторной добавкой ZSM-5 (Maxofin-3), проводится при температурах 550°C, выход пропилена составляет 18–25 мас. % [34, 71];

2) процесс MILOS, Middle distillate and Lower Olefins Selective process (Shell Global Solutions) с двухреакторной схемой, в первом лифт-реакторе перерабатывается обычное сырье, например вакуумный газойль, с целью максимального выхода бензина, во втором лифт-реакторе бензин конвертируется в продукты реакции с максимальным выходом олефинов, проводится при температурах 575–600°C, выход пропилена >18 мас. % [71];

3) процесс PetroFCC (UOP) с технологией RxCAT и предусматривающий рециркуляцию части закоксованного катализатора в обход регенератора и технологией RxPRO с подачей во второй реактор алкенов C₄–C₇, полученных в первом реакторе с увеличением выхода пропилена на 5% и более, проводится на катализаторах на основе цеолита Y и ZSM-5 при температуре 580–600°C, соотношении катализатор:сырье 10–20, выход пропилена составляет 21–24 мас. % [34, 35, 71];

4) процесс глубокого каталитического крекинга DCC (Sinopec) тяжелого нефтяного сырья с различными вариантами проведения процесса в режимах максимального выхода пропилена или изоолефинов осуществляется на цеолитных катализаторах: DCC-I (для производства пропилена и этилена), DCC-II (для производства изобутилена и изоамилена), DCC⁺ (усовершенствованный процесс получения пропилена), выход олефинов зависит от типа сырья, парафиновое сырье дает выход пропилена 23 и 6.9 мас. % изобутилена [72];

5) процесс I-FCC селективного крекинга тяжелого сырья с получением этилена, пропилена, бутиленов, Indmax Fluid Catalytic Cracking (Indian Oil Corporation Ltd и Lummus Technology) проводится на цеолитах типа Y и ZSM-5 при температурах 560–600°C, соотношении катализатор : сырье 12–20, выход пропилена составляет >20% [73, 74];

6) процесс крекинга олефинов C₄–C₈ (Total Petrochemicals и UOP) проводится в реакторе со стационарным слоем катализатора в интервале температур 500–600°C, интервале давлений 1–5 атм. При этом достигается соотношение этилен/пропилен в продуктах реакции 4 : 1, а при интеграции крекинга олефинов с пиролизом нефти выход пропилена на 30% превышает показатели обычного пиролиза нефти. Использование высокоактивного катализатора позволяет уменьшить размеры реактора и сократить эксплуатационные затраты поскольку процесс проводится при высоких объемных скоростях потока без разбавления сырьевого потока паром, при этом достигается высокая степень превращения сырья и высокий выход пропилена. Для регенерации катализатора используется система переключающихся реакторов, схема разделения зависит от того насколько установка интегрирована в систему переработки НПЗ. Катализатор малочувствителен к таким примесям как диены, оксигенаты, соединения серы и азота [18, 75];

7) процесс получения пропилена и этилена Superflex (Lyondell, лицензиар KBR Inc.) из углеводородных фракций C_4 – C_8 этиленовых установок и НПЗ проводится в реакторе с псевдооживленным слоем катализатора (FCC), в котором углеводороды C_4 – C_8 превращаются в пропилен и этилен. Причем следует отметить, что катализатор устойчив и не требуется предварительная очистка сырья от примесей серы, воды, оксигенатов и азота. Предпочтительное сырье – олефинсодержащие фракции C_4 – C_5 с установок пиролиза нефти или фракция C_4 с установки каталитического крекинга в реакторе с псевдооживленным слоем катализатора FCC, нефти коксования или висбрекинга, рафинатов после выделения ароматики или получения МТБЭ, олефиновых фракций C_{5+} , выделенных из автобензина, легких фракций процесса Фишера–Тропша. Установка Superflex включает реактор, регенератор катализатора, воздушный компрессор, систему очистки дымовых газов и систему рекуперации тепла. Непрерывная регенерация катализатора дает возможность повысить температуру реакции в сравнении с реакторами с неподвижными слоями катализатора так что увеличивается степень превращения сырья. Таким образом, обеспечивается гибкость процесса Superflex по содержанию парафинов в сырье и позволяет организовать рецикл непрореагировавшего сырья до его исчерпания. Возможно несколько вариантов реализации технологической схемы процесса, включающих полное выделение продуктов на установке, разделение их на соседней этиленовой установке или частичную переработку с выделением возвратных потоков и получением концентрата целевых олефинов. Технология дает возможность получать из обычных фракций C_4 – C_5 продукт с суммарным содержанием этилена и пропилена до 70 мас. %, причем пропилен может быть получен вдвое больше, чем этилена. При переработке легкой нефти каталитического крекинга в реакторе с псевдооживленным слоем катализатора (FCC) получают 20 мас. % этилена и 40.1 мас. % пропилен, 19.7 мас. % бензина C_{5+} . При переработке легкой нефти коксования получают 19.8 мас. % этилена, 38.7 мас. % пропилен, 22.9 мас. % бензина C_{5+} . При переработке фракции C_4 пиролиза получают 22.5 мас. % этилена, 48.2 мас. % пропилен, 16.3 мас. % бензина. При переработке фракций C_{5+} пиролиза производится 22.1 мас. % этилена, 43.8 мас. % пропилен, 15.6 мас. % бензина C_{5+} [76].

Также разработаны и другие процессы, в которых исходным сырьем являются олефины: процесс Propylur (Lurgi AG), процесс Mobil Olefins Interconversion (Mobil Oil), процесс PCC (Exxon Research and Engineering Co), процесс Omega (Asahi Kasei Chemicals Corporation), OCC (Sinoprec) и т.д. [18]

8) процесс каталитического крекинга высокой жесткости HS-FCC (Saudi Aramco/JX Nippon Oil &

Energy Corp./King Fahd University of Petroleum and Minerals, Technip Stone & Webster Process Technology/Axens Solutions) для производства пропилен и высокооктанового бензина проводится в реакторе с нисходящим потоком Downer на цеолитсодержащем катализаторе при температурах 550–650°C, давлении 1 атм, времени контакта менее 0.4–0.6 с, соотношении катализатор:сырье 10–40, разбавлении паром 1–3%, выход пропилен до 25 мас. % [77, 78],

9) процесс ACO, Advanced Catalytic Olefins (разработан Kellogg Brown & Root и SK Innovation Global Technology) для производства пропилен и этилена, в котором производится на 10–25% больше олефинов по сравнению с традиционным FCC процессом при сокращении энергозатрат на 7–10%. Условия проведения процесса: температура 650°C, давление 1–2 атм, выход олефинов 65% при соотношении этилен/пропилен в продуктах реакции приблизительно 1 : 1 [74].

10) процесс конверсии остаточного сырья R2P (Axens/Shaw/Total) используется для получения максимального выхода пропилен на катализаторе крекинга высокой жесткости с добавкой ZSM-5. Осуществляется двухступенчатая регенерация катализатора для поддержания высокой активности катализатора и предотвращения его дезактивации.

ИСТОЧНИКИ СЫРЬЯ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ЛЕГКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ И СВЕТЛЫХ ФРАКЦИЙ НЕФТИ

В Северных регионах РФ сосредоточены значительные количества низконапорного природного газа, транспортирование которого в промышленные регионы РФ нерентабельно. В малонапорных скважинах и месторождениях низконапорного газа большие запасы высококачественного метана и легких углеводородов. Они малосернистые и для дальнейшей переработки в целевые продукты не требуют привлечения значительных капиталовложений. Общие запасы низконапорного природного газа исчисляются сотнями миллиардов кубометров. Переработка такого газа в местах добычи сулит большие прибыли, но только при небольших затратах на строительство новых промышленных установок. Огромные технологические пиролизные печи построить в условиях вечной мерзлоты и в зонах с суровым климатом высокочрезмерно. При этом необходимо отметить, что при промышленном использовании северного природного газа в климатических условиях западных областей РФ и Восточной Сибири РФ прибыль его переработки исключительно большая уже только вследствие высокого качества природного газа. Себестоимость целевых продуктов будет на 20–30% меньше при использовании современных промышленных технологий его переработки. Продукт подобных установок – автомобильный бензин, дизельные и авиационные

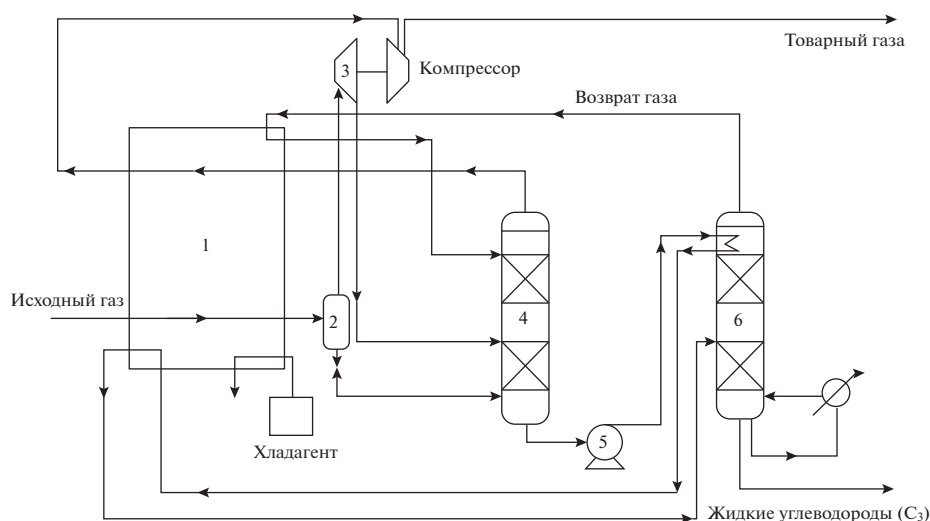


Рис. 3. Получение пропана из природного газа криогенным способом 1 – теплообменник, 2 – сепаратор, 3 – турбина, 4 – колонна, 5 – насос, 6 – деэтанализатор [79].

топлива, метанол и ДМЭ. Производимые топлива могут быть легко транспортированы в любые регионы РФ и на мировые рынки.

Ресурсы пропана в РФ в настоящее время практически неограничены, он может быть получен из природного газа, газоконденсата, бензиновых и дизельных фракций нефти, мазута и тяжелых остатков. В частности, по технологиям:

1) получения пропана из природного газа криогенным способом DCP, (двухстороннее выделение пропана) [79]. Криогенный процесс разделения компонентов газа используется для выделения компонентов C_{3+} из природного газа. При этом извлекается более 98% пропана. Высокая эффективность процесса достигается в результате двухколонной дистилляции и турбодетандерного охлаждения. Многопоточные пластинчатые теплообменники также обеспечивают высокоэффективную работу фракционирующего оборудования (рис. 3).

Сухой природный газ с давлением 70 атм охлаждают в теплообменнике 1 до температуры 30°C и вводят в сепаратор 2, в котором разделяются жидкость и газ. Холодный газ высокого давления расширяется до 30 атм в турбине 3, из которой поток газа направляется в колонну 4. Жидкость из 2 подают в нижнюю часть колонны 4. Давление кубового продукта повышают до 33 атм. Продуктовый поток подогревают до 20°C и подают в деэтанализатор 6. Верхний паровой продукт 6 обогащенный этаном сжижают в теплообменнике 1 и подают в колонну 4 в качестве флегмы. Газ, который отбирается из 4, с давлением 30 атм подогревают в 1 и сжимают до давления необходимого для транспортировки в трубопроводах. В случае, когда концентрация пропана велика коэффициент его выделения может достигнуть 99.9%.

2) для получения пропана могут быть использованы не только легкие углеводороды, но и тяжелые углеводороды нефти. В случае если имеются только тяжелые углеводороды нефти типа тяжелых остаточных углеводородов необходимо провести газификацию последних для увеличения ресурсов пропана (рис. 4).

В процессе SGP (Shell Gasification Process) самые тяжелые остаточные углеводороды фракции нефти с высоким содержанием серы и металлов превращаются в чистый синтез-газ и ценные оксиды металлов [80]. Соединения серы извлекают обычным способом. Очистка газов осуществляется вследствие перевода газообразных серосодержащих соединений в элементарную серу. В процессе SGP остаточные фракции нефти, имеющие низкую цену как топлива, превращаются в ценный чистый газ и побочные продукты. Этот газ может быть использован как топливо газовых турбин, для получения водорода, метанола и моторных топлив. SGP – рентабельное техническое решение проблемы использования остаточных углеводородных фракций нефти вследствие того, что они практически имеют нулевую цену как топлива.

Углеводородное сырье от природного газа до тяжелых остатков нефти вакуумной разгонки продуктов крекинга и асфальтита подают в реактор и газифицируют чистым кислородом и паром. Суммарная реакция экзотермическая и дает газ, содержащий CO , H_2 и металлы. В зависимости от дальнейшего использования синтез-газа задают давление от 1–65 атм. SGP проводят в реакторах с огнеупорной футеровкой с котлом утилизатором ориентированным на выработку пара с давлением 100 атм (около 2.5 т пара на 1 т сырья). Газы, выходящие из котла утилизатора имеют температуру близкую к температуре пара и они далее по-

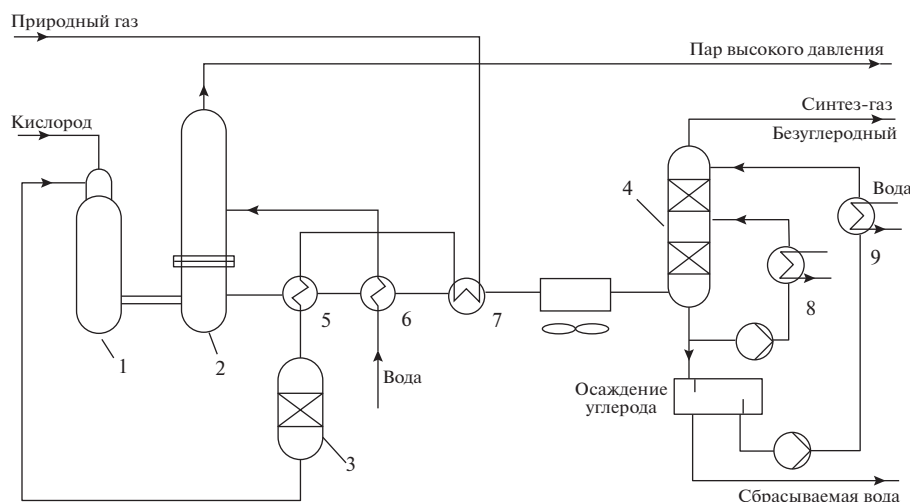


Рис. 4. Упрощенная схема процесса газофазного парциального окисления природного газа фирмы Shell. 1 – реактор парциального окисления, 2 – сепаратор, 3 – реактор сероочистки, 4 – скруббер, 5, 6, 7, 8, 9 – теплообменники [80].

ступают в экономайзер. Из газа отмыывают в две ступени сажу и золу. После конечного скруббера газ практически отмыт от углеводородных частиц и его селективно очищают от кислых компонентов. Балансовую воду из секции отмывки селективно очищают от кислых компонентов, сажи и золы. Затем лепешку снятую с фильтра окисляют в ценные оксиды прежде всего V_2O_5 . Чистый фильтрат возвращают в скруббер. В родственном процессе SCGP газифицируют вместо нефтяных остатков угли. Реактор имеет другую конфигурацию, но ту же самую технологическую схему. В мире построено 150 подобных установок.

Для достижения высокой степени использования нефти и получения ключевых продуктов химического и нефтехимического синтеза необходимо использовать термокаталитические процессы переработки тяжелых фракций нефти, например, вакуумного газойля и мазута. Обычно их переработка осуществляется в две стадии. Первая стадия – термический крекинг нефти в светлые продукты и вторая стадия – каталитическая переработка светлых продуктов, полученных на первой стадии, в целевые ключевые продукты. Традиционно в качестве первой стадии используется висбрекинг тяжелых остатков, в результате его реализации получается газ, нефтя, газойль, и остаток висбрекинга – смола. В процессе висбрекинга обычно используются аппараты змеевикового типа, сырье поставляется в печь висбрекинга, где нагревается до высокой температуры, вызывая частично испарение сырья и легкий крекинг. Поток резко охлаждают газойлем или нижним продуктом колонны первичной ректификации для предотвращения крекинга углеводородов. Парожидкостная смесь поступает в ректификационную колонну для разделения на газ, нефтя, газойль и остаток висбрекинга – смолу. Смола может быть подвергнута вакуумной отпарке для

отбора газойля, оставшегося от висбрекинга. Условия проведения процесса: температура на выходе из печи 850–910°C, повышение температуры на выходе из печи позволяет ужесточить условия проведения процесса – снизить вязкость и повысить конверсию сырья. Продукты висбрекинга: газ 3.1 мас. %, нефтя 79.0 мас. %, газойль – 14.5 мас. %, остаток висбрекинга остальное. В мире построено более 50 подобных установок [81].

АЛЬТЕРНАТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ОЛЕФИНОВ.

Процессы глубокой переработки нефти должны обеспечить степень переработки нефти на 95–96 мас. % в целевые продукты. В противном случае, не удастся получить последние с низкой себестоимостью. В первую очередь это относится как к тяжелым фракциям углеводородов, так и к легким углеводородам типа метана, которые на нефтехимических производствах образуются в заметных количествах в качестве побочных продуктов. Во многих случаях метан используется как топливный газ. Однако в настоящее время есть несколько путей его переработки:

- 1) метан → синтез газ → метанол и ДМЭ → → олефины (МТО)
- 2) метан → синтез-газ → метанол и ДМЭ → → пропилен (МТР)
- 3) метан → синтез газ → олефины по процессу Фишера Тропша (ФТО)
- 4) окислительная димеризация метана в этилен (ОСМ)

ПРОЦЕСС КОНВЕРСИИ МЕТАНОЛА В ОЛЕФИНЫ (МТО/СТО)

Процесс получения олефинов из метанола (МТО) заключается в конверсии метана, угля

(СТО) или биомассы по различным технологиям в синтез-газ, который на низкотемпературных медноцинковых катализаторах с различными промоторами конвертируется в метанол и диметилэфир [82, 83] и их последующего каталитического превращения на гетерогенных катализаторах типа ZSM-5, ZSM-11, ZSM-22 и др., на силикоалюмофосфатах SAPO и др. [84–90] в олефиновые углеводороды C_2 – C_4 [91, 92] и/или экологически чистые моторные топлива MTG [93].

Следует отметить, что перспективным новым процессом является реакция парциальной конверсии природного газа в энергетических машинах, газовых турбинах, карбюраторных и дизельных двигателях [94]. При этом при протекании химических реакций вырабатываются как синтез-газ, так и электроэнергия исключительно необходимая в условиях Крайнего Севера и Полярных регионов РФ. Из синтез-газа в пилотном каталитическом реакторе новой конструкции получают метанол, диметилэфир и насыщенные и ненасыщенные углеводороды. Производимый метанол имеет высокую степень очистки и при проведении процессов ректификации схема ректификации упрощается, что приводит к снижению себестоимости метанола по сравнению с традиционными промышленными технологиями [93, 94].

Технология МТО получения олефинов из метанола в последние годы интенсивно развивается [97]. В частности, в Китае в 2014–2020 гг. наблюдается наращивание производственных мощностей получения олефинов по технологии “уголь в олефины” СТО, причем в качестве исходного сырья получения синтез-газа используется дешевый уголь, а не природный газ [98].

Во внутренней Монголии в области, примыкающей к Дальневосточному региону РФ в Baotou Shenhua корпорацией “Shenhua Group” в 2010 г. по проекту завершено строительство крупного нефтехимического комплекса, в основе которого реализованы проекты: 1) уголь в МЕГА метанол 2) уголь в ДМЭ, 3) уголь в бензин, 4) уголь в моторные топлива по способу Фишера–Тропша, 5) уголь в жидкое топливо, получаемое прямым его ожижением. На данном промышленном комплексе по процессу парокислородной конверсии должно производиться 12 млн m^3 /сутки метана, 1.83 млн т/год метанола, 0.6 млн т/год олефинов (процесс МТО), 0.3 млн т/год полиэтилена, 0.3 млн т/год полипропилена, очистка синтез-газа от H_2S хемосорбцией на цинковых поглотителях, а очистка от CO_2 на абсорбционных установках метанолом при низкой температуре [98, 99]. К концу 2019 года в Китае было построено и введено в эксплуатацию 14 установок получения олефинов из метанола (DMTO), суммарной производительностью по этилену и пропилену 7.670 млн. т/год [100].

В настоящее время основные запасы нефти и газа в РФ сосредоточены в Северных и Арктических (Заполярных) регионах, что затрудняет строительство и эксплуатацию промышленных установок переработки углеводородов. В тоже время крупные месторождения угля сосредоточены в Южных регионах Восточной Сибири (Кузбасс, Алдан, Учуро-Амурский регион), уголь в них находится близко к поверхности земли, поэтому его добыча возможна открытым способом и, следовательно, будет недорогой.

Реализация процессов СТО (coal to olefins) в Восточных регионах РФ, располагающих большими запасами угля в областях южнее Станового хребта, будут высоко rentable ввиду высокого качества угля, залегающего в них.

ПРОЦЕСС ФИШЕРА–ТРОПША (FTO)

В процессе FTO происходит конверсия метана в синтез-газ, который по реакции Фишера–Тропша превращается в углеводороды – легкие олефины и компоненты топлив. Катализаторами процесса Фишера–Тропша являются железо, кобальт, никель, рутений. Этот вариант является энергоемким и металлоемким, в первую очередь в отношении каталитического оборудования.

В Средней Азии (Узбекистан) по технологии Фишера–Тропша в июне 2022 года осуществлен пуск завода, производящего дизельное топливо (724 тыс. т/год), авиакеросин (307 тыс. т/год), нефть (437 тыс. т/год) и сжиженный газ (53 тыс. т/год) [101].

Для увеличения производительности процесса по ароматическим углеводородам и изопарафинам могут использоваться каталитические системы, включающие как катализатор Фишера–Тропша, так и цеолит типа MFI [9, 102]. Показана эффективность использования подобных каталитических систем в последовательно расположенных двух реакторах по сравнению с гибридным катализатором, размещенном в одном реакторе. В [102] олефины C_2 – C_4 производятся из синтез-газа ($CO + H_2$) в двух реакторах. В первый реактор загружен катализатор Фишера–Тропша $K/Fe-Cu/AlO_x$, во второй реактор – катализатор крекинга $H-ZSM-5$ ($SiO_2/Al_2O_3 = 280$). Следует отметить, что конверсия CO составила 95.8%, выход углеводородов – 63,8% при проведении реакций FTO и крекинга при температурах 300°C и 500°C соответственно, давлении 10 атм.

ПРОЦЕСС ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ КОНДЕНСАЦИИ МЕТАНА (ОСМ)

Реакция окислительной конденсации (димеризации) метана является перспективным одностадийным способом получения этилена на основе природного газа [103–105].

Окислительная димеризация метана это реакция низкотемпературного парциального окисле-

ния метана в присутствии катализаторов. Наиболее перспективными являются катализаторы на основе цеолитов и оксидов кремния. При использовании катализаторов NaCl–Mn/SiO₂ удается достичь 40% конверсии метана при 80% селективности по этилену. Условия реакции: время контакта 1.0–9.0 с, температура 700–800°C, мольное отношение метан:воздух 0.4–0.8 [106]. Для проведения этого процесса разработаны конструкция каталитического реактора и условия его эксплуатации, позволяющие осуществлять получение низших олефинов в течение нескольких десятков минут. Показано, что в реакторе объема 20 см³, заполненном кварцевой насадкой при объемных скоростях газового потока 2000 ч⁻¹, отношении CH₄/воздух = 0.55, температуре в реакторе до 650°C не происходит реакций образования этана и этилена. При температурах 750°C реакция протекает в отсутствие катализатора при конверсии метана 5% и селективности по этилену 70%, на выход продуктов реакции влияет температура смеси и время нахождения в реакторе. При 800°C и мольном отношении CH₄/воздух = 0.55 минимальное время контакта при котором образуется CO, CO₂, CH₄, C₂H₄, C₂H₆ составляет 6 с. При снижении времени контакта в этих условиях исчезают как продукты реакции (кроме метана), так и продукты глубокого окисления CO и CO₂.

Реализация подобных процессов в промышленности исключительно высокорентабельна, а целевые продукты олефины будут получены с низкой себестоимостью, так как реакторы дешевы и дополнительных затрат на проведение данных процессов не требуется.

ПРОЦЕСС ДЕГИДРИРОВАНИЯ ЛЕГКИХ АЛКАНОВ В ОЛЕФИНЫ C₂–C₅

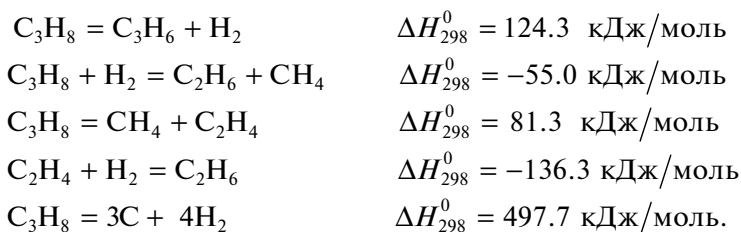
Процесс дегидрирования легких алканов в олефины привлекает все большее внимание как альтернативный экономически эффективный

промышленный способ получения олефинов [1–5, 107]. Проводятся многочисленные исследования в области разработки новых эффективных каталитических систем окислительного и не-окислительного дегидрирования алканов C₂–C₅ [1–3, 108–115], разработке кинетических и реакторных моделей, моделированию процессов дегидрирования алканов C₂–C₅ с целью установления оптимальной загрузки катализаторов в реакторы, оптимальной конструкции каталитических реакторов проведения процесса и оптимальных режимов работы реакторного оборудования [116–123]. Ежегодно публикуются свыше 300 научных статей в высокорейтинговых журналах, посвященных данной проблеме [8–11, 18]. К настоящему времени установлены высокоинтенсивные режимы работы реакторного оборудования и синтезированы высокоактивные и селективные каталитические системы, которые в будущем могут быть успешно внедрены в промышленное производство [1, 2, 108–115, 117, 124–134].

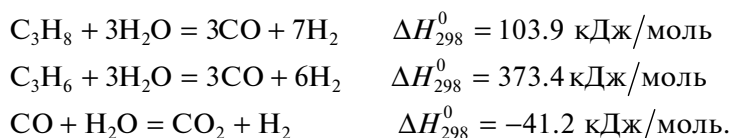
Термодинамический анализ процессов получения олефинов дегидрированием пропана

Процесс дегидрирования легких алканов C₂–C₅ традиционно проводится при температурах 550–700°C и давлении атмосферном, выше и ниже атмосферного. Равновесная конверсия легких алканов при этих условиях не превышает 50% при достаточно высокой селективности по алкенам, которая составляет около 90%. Равновесная конверсия легких алканов возрастает с увеличением числа атомов углерода в молекуле и разветвленности алканов (C₂ < C₃ < C₄ < i–C₄).

При проведении процесса дегидрирования легких алканов C₂–C₅ в каталитических реакторах, протекают химические реакции дегидрирования и крекинга алканов, гидрирования алкенов и коксообразования (на примере процесса дегидрирования пропана в пропилен):



При добавлении пара в реакторе протекают реакции парового риформинга алканов и реакция паровой конверсии оксида углерода:



Установлено, что добавление пара способствует снижению коксообразования и увеличению длительности межрегенерационного пробега катализатора. Однако в присутствии пара протекают реакции риформинга алканов и алкенов, а также реакция паровой конверсии оксида углерода. Добавление водорода препятствует коксообразованию, но из-за разбавления реакционной смеси приводит к уменьшению равновесной концентрации алкенов.

Термодинамический анализ реакции дегидрирования пропана в пропилен представлен на рис. 5–7. Приведены зависимости изменения энергии Гиббса, констант равновесия целевой и побочных реакций, а также равновесная конверсия пропана от температуры реакции при различных давлениях.

Установлено, что основные проблемы при проведении реакций дегидрирования легких алканов на различных катализаторах заключаются в быстром закоксовывании катализаторов, их невысокой активности и селективности, а также необходимости проведения частых регенераций катализатора. Поэтому разработка новых высокоэффективных катализаторов производства олефинов из легких алканов является исключительно актуальной проблемой. При этом особый интерес представляют катализаторы, в которых процесс окислительного дегидрирования проводится не кислородом воздуха, а кислородом, внедренным в решетку катализатора, что позволяет существенно повысить срок эксплуатации промышленных катализаторов.

Промышленные каталитические процессы дегидрирования легких алканов

Известны промышленные процессы дегидрирования легких алканов: Catofin (ABB Lummus) [1, 2, 124–127], Oleflex (UOP) [1, 3, 128, 129], STAR (Uhde) [1, 3, 130, 131], FBD-4 (Snampromgetti и Yarsintez) [1, 3] и PDH (Linde-BASF) [1, 3, 132]. В последние годы разработаны новые технологии процесса дегидрирования легких алканов: ADHO (China University of Petroleum), FCDh (Dow Chemical) [1, 133], K-PRO (KBR) [1, 134]. Следует также отметить, что на большинстве промышленных предприятий используются технологии Catofin (ABB Lummus) или Oleflex (UOP).

Каталитические процессы дегидрирования легких алканов проводятся при температурах 550–700°C, давлениях 0.2–6 атм, объемных скоростях подачи сырья 0.5–13 ч⁻¹ в реакторах со стационарными, псевдооживленными или движущимися слоями катализатора. При проведении процесса дегидрирования легких алканов при повышенных температурах увеличивается скорость протекания побочных реакций крекинга легких алканов, что приводит к закоксовыванию

катализаторов, уменьшению их активности и длительности межрегенерационной эксплуатации.

Условия проведения известных промышленных процессов получения легких алкенов (этилена, пропилена, бутилена) и срок службы катализаторов, представлены в табл. 3.

Дегидрирование алканов C₃–C₄ по технологии Catofin (ABB Lummus) представляет непрерывный каталитический процесс. Свыше 30 промышленных установок в мире используют технологию Catofin для производства пропилена, *n*-бутилена и изобутилена дегидрированием пропана, *n*-бутана и изобутана, а также для производства бутадиена. В настоящее время по технологии Catofin действуют девять заводов дегидрирования пропана в пропилен, производительностью свыше 5 млн т пропилена/год, шесть заводов по технологии Catofin дегидрирования изобутана в изобутилен, производительностью свыше 3 млн т изобутилена/год и два завода совместного производства пропилена и изобутилена [124].

Реакторный блок процесса Catofin состоит из 3–8 параллельно работающих горизонтальных адиабатических реакторов со стационарными слоями катализатора, в которых протекают процессы дегидрирования/регенерации/очистки, причем для завершения одного полного цикла требуется 15–30 мин. Режим работы каталитического реактора: дегидрирование (12 мин), очистка (3 мин), регенерация (12 мин), очистка (3 мин) [3, 124, 125]. Тепло, накопленное на стадии регенерации катализатора, используется в дальнейшем на стадии проведения эндотермической реакции дегидрирования алканов. Температура проведения процесса составляет 560–650°C, давление 0.2–0.5 атм, расход сырья менее 1 ч⁻¹. Реакцию проводят при давлениях ниже атмосферного для того, чтобы увеличить конверсию исходного сырья и выход олефинов.

На рис. 8 представлена принципиальная схема процесса дегидрирования пропана по технологии Catofin. Установка получения легких олефинов Catofin включает реакторный блок и блок разделения продуктов реакции. Непрерывность работы установки достигается за счет параллельно работающих реакторов.

Сырьевой поток пропана смешивается с потоком пропана, поступающем из куба колонны стабилизации 10, испаряется в 4, подогревается в печи 1 до температуры реакции и подается в реакторы 2, работающих в режимах: реакция(2b)/регенерация(2c)/очистка(2a). Продуктовый поток газа после охлаждения компримируют в 6 и направляют в секцию разделения 11, 12, где происходит разделение инертных газов, водорода и легких углеводородов от сжиженных продуктов реакции. Этан, пропан и пропилен направляются в секцию очистки продуктового потока: деганализатор 9 и колонну стабилизации 10. Непрореагировавший пропан рециклом возвращается в реакторы де-

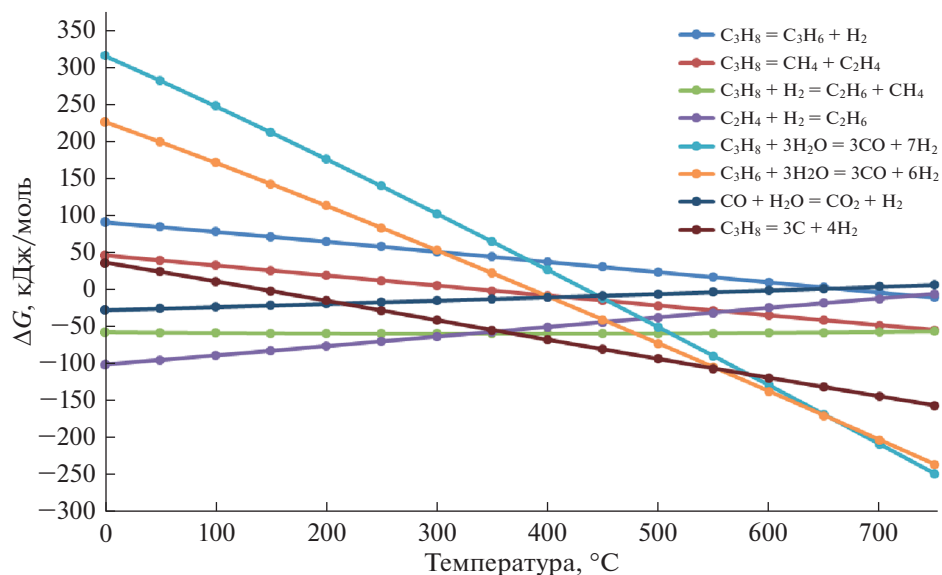


Рис. 5. Зависимость изменения энергии Гиббса целевой и побочных реакций от температуры

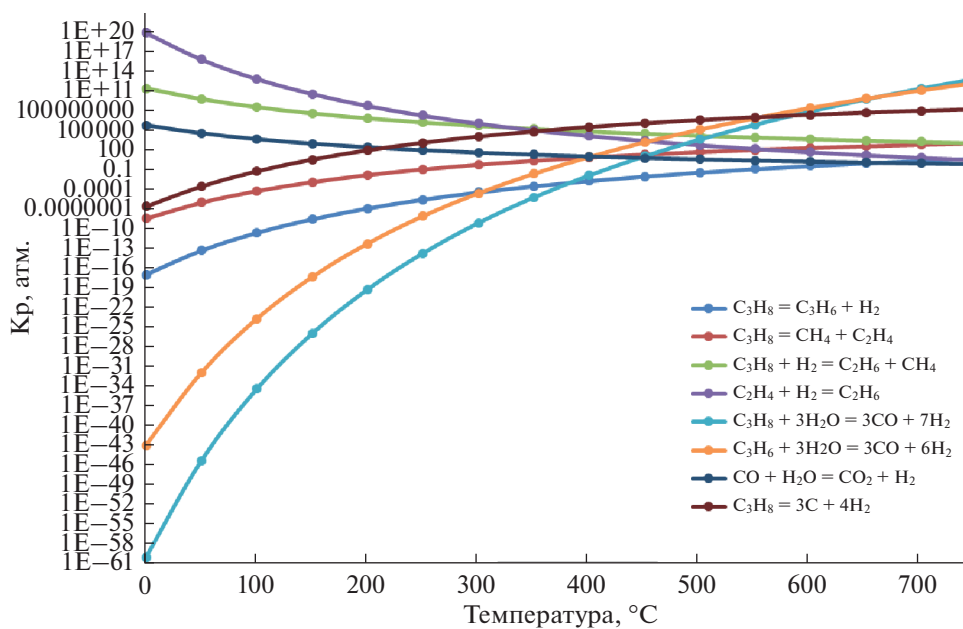


Рис. 6. Зависимость константы равновесия целевой и побочных реакций от температуры

гидрирования 2. Воздух для регенерации катализатора подогревают в 15 и пропускают через слой катализатора в реакторе 2с. Выжигание кокса сопровождается разогревом катализатора до температуры, при которой можно начинать подачу сырья. По окончании регенерации катализатора реактор вакуумируют и готовят к следующему рабочему циклу.

Катализатор для процесса Catofin на основе оксида хрома, промотированного щелочными

металлами Na или K фирмы Clariant имеет следующий состав: $K(Na)(1-2 \text{ мас. \%})-CrO_x(18-20 \text{ мас. \%})/Al_2O_3$. Срок эксплуатации катализатора составляет 2–3 года, затем происходит замена отработанного катализатора [124].

Также Clariant разработан теплогенерирующий металлооксидный материал HGM на основе оксида меди, нанесенного на альфа-оксид алюминия или на алюминат кальция, для повышения селективности по олефинам и выхода продуктов

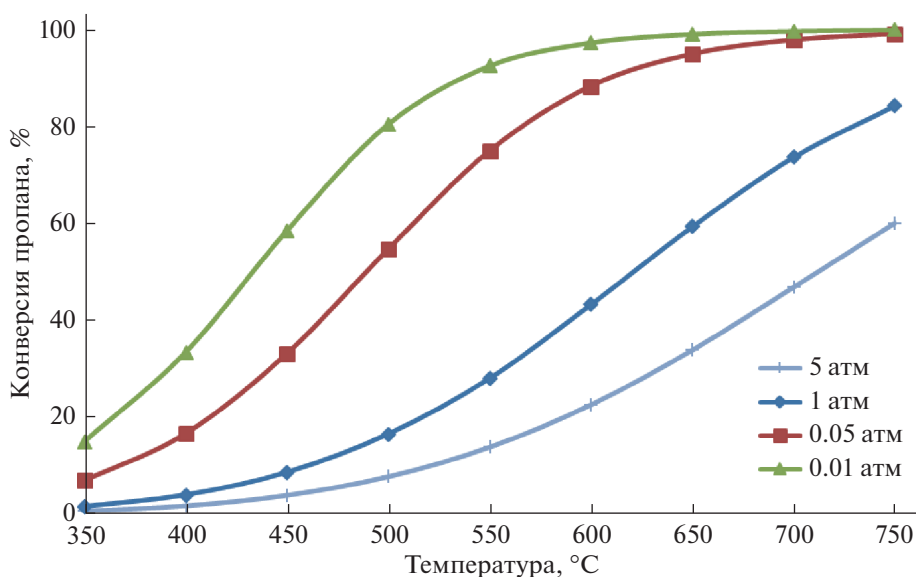


Рис. 7. Зависимость равновесной конверсии пропана от температуры при различных давлениях

на установках Catofin.Metalлооксидный материал HGM загружается в слой катализатора, в котором подвергается окислению и восстановлению в ходе цикла, при этом выделяется тепло, необходимое для проведения эндотермической реакции дегидрирования. Кроме того, предлагается использовать два алюмохромовых катализатора, отличающихся химическим составом и активностью. Катализатор лобового слоя содержит 5–25 мас. % Cr_2O_3 и 0.1–1.0 мас. % ZrO_2 . Второй катализатор содержит меньше хрома и дополнительно модифицирован Ni и/или Pt. [1, 125, 126].

Преимуществом процесса Catofin являются высокая селективность по олефинам 88–89% (>88% для пропана и >89% для изобутана) и высокая конверсия алканов C_3 – C_4 48–65% (>45% для пропана и >53% для изобутана); отсутствие рециркуляции водорода или пара; использование недорогого катализатора, не содержащего благородные металлы; низкие расходные нормы по сырью; щелочная очистка (отсутствие работы с хлором); легкость масштабирования установки (производительность 1 линии составляет свыше 1000 кт пропилена и изобутилена в год). К недостаткам относится циклический режим процесса и необходимость дополнительных затрат для обеспечения непрерывной работы, а также токсичные соединения хрома в составе катализатора.

В 2020 г. Clariant анонсировала строительство нового завода по производству катализаторов для процесса дегидрирования пропана в пропилен Catofin в г. Цзясин (Jiaxing), провинция Чжэцзян (Zhejiang), Китай. Окончание строительства завода и выход на полные производственные мощности планируется к 2022 г. [127].

Другим крупнотоннажным промышленным процессом получения пропилена и изобутилена дегидрированием пропана и изобутана является процесс **Oleflex (UOP)**. Установка получения легких олефинов Oleflex включает три основных блока: реакторный блок, блок непрерывной регенерации катализатора и блок разделения продуктов реакции. Таким образом, установка Oleflex состоит из последовательно работающих 3–4 вертикальных адиабатических реакторов радиального типа с движущимся слоем сферического полиметаллического катализатора $\text{K}(\text{Na})\text{Pt-Sn}/\text{Al}_2\text{O}_3$, теплообменников для нагрева исходного сырья и межступенчатого нагрева продуктового потока газа, блока регенерации катализатора и блока разделения продуктов реакции. В качестве разбавителя используется водородсодержащий газ (BCG). Процесс Oleflex проводится при давлении 1–3 атм, температуре 525–705°C, расходе сырья (WHSV) 4–13 ч⁻¹. Срок эксплуатации катализатора составляет 1–3 года. Восстановление активности катализатора происходит в установке непрерывного действия (CCR) путем обработки катализатора смесью хлор-воздух. Восстановленный катализатор вводится в первый реактор, причем продолжительность цикла составляет 5–10 дней [3, 128]. На установках Oleflex производятся пропилен, изобутилен и олефины C_3/C_4 .

Принципиальная схема процесса по технологии Oleflex, представлена на рис. 9.

Сырьевой поток пропана и газ рецикла смешиваются с водородсодержащим газом (BCG), нагревается в теплообменнике 1, затем печи 2 и проходит систему последовательно расположенных реакторов радиального типа 3 с движущимся слоем катализатора и промежуточным подогре-

Таблица 3. Промышленные каталитические процессы дегидрирования легких алканов

| Процесс | Satofin [124–127] | Oleflex [128] | PDH [132] | FBD-4 [1, 3] | STAR [130, 131] | ADHO [1] | FCDh [133] | K-PRO [134] |
|--------------------------------|--|--|--|--|---|--|---|--|
| Разработчик технологии | ABB& Lummus | UOP | Linde-BASF | Snamprogetti и Yarsintez | UHDE | China University of Petroleum | Dow Chemical Company | KBR |
| Конструкция реактора | Адиабатический реактор со стационарным слоем катализатора | Реактор с движущимся слоем катализатора | Трубчатый реактор со стационарным слоем катализатора | Реактор с псевдоожиженным слоем катализатора | Трубчатый реактор со стационарным слоем катализатора и адиабатический оксиреактор | Реактор с псевдоожиженным слоем катализатора | Реактор с псевдоожиженным слоем катализатора | Реактор с псевдоожиженным слоем катализатора |
| Сырье | Алканы C ₃ –C ₄ (пропан, изобутан или C ₃ /C ₄) | Алканы C ₃ –C ₄ | Алканы C ₃ –C ₄ | Алканы C ₃ –C ₄ | Алканы C ₃ –C ₄ | C ₃ /C ₄ | Сланцевый газ, C ₂ –C ₃ | C ₃ |
| Катализатор | K(Na) (1–2%)–CrO _x (18–20%)/Al ₂ O ₃ Clariant | K(Na)(0–1%)–Pt(<1%)–Sn (1–2%)/Al ₂ O ₃ | Pt–Sn/ZrO ₂ | CrO _x /Al ₂ O ₃ | Pt–Sn/ZnAl ₂ O ₄ /СаО–Al ₂ O ₃ | Смешанные оксиды | Pt–Ga–K-/Si–Al ₂ O ₃ | – |
| T, °C | 560–650 | 525–705 | 550–650 | 550–600 | 480–620 | 500–650 | ≈600 | ≈600 |
| P, атм | 0.2–0.5 | 1–3 | >1 | 1.1–1.5 | 5–6 | – | 1.0 | 1.5 |
| WHSV, ч ⁻¹ | <1 | 4–13 | – | – | 0.5–10 | 1–10 | – | – |
| Газ-разбавитель | Нет | H ₂ | Нет | Нет | Пар | Нет | N ₂ | – |
| Режимы работы реакторного узла | Дегидрирование/регенерация/очистка | Непрерывная работа 5–10 дней | Реакция 6 ч, регенерация 3 ч | Непрерывная регенерация | Реакция 6 ч, регенерация 2 ч | Непрерывная регенерация | Непрерывная регенерация | Непрерывная регенерация |
| Срок службы катализатора | 2–3 года | 1–3 | >2 | – | >5 | – | – | 4–6 |
| Конверсия, % | 45–50 | 30–40 | 40–45 | 45–50 | ≈35 | ≈50 | ≈45 | ≈45 |
| Селективность, % | >88 для пропана, >89 для изобутана | 85–88 | 95 | 80–85 | 80–90 | ≈90 | ≈93 | 87–90 |

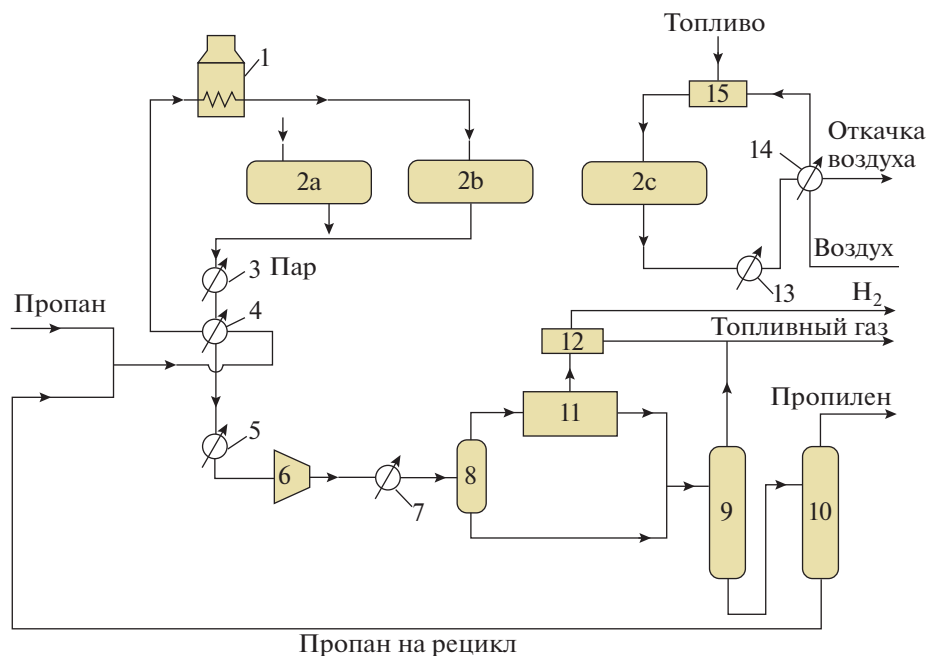


Рис. 8. Схема установки Catofin (CB&Lummus) дегидрирования пропана 1 – печь, 2a – реактор на очистке, 2b – реактор на потоке, 2c – реактор на повторном нагреве, 3, 4, 14 – теплообменники, 5, 7, 13 – холодильники, 6 – компрессор, 8 – испаритель, 9 – деэтанализатор, 10 – колонна стабилизации, 11 – низкотемпературная секция, 12 – короткоцикловая адсорбция, 15 – воздушонагреватель [124].

вом газового потока в печах 2. Продуктовый поток после последнего реактора охлаждается в теплообменнике и поступает в секцию разделения и стабилизации: продуктивный поток сжимается в компрессоре 5, поступает в осушитель 6, затем в узел 7 криогенного выделения ВСГ (93–95% об. H_2), проходит сепаратор 8, турбоэкспансер 9, а отделенная в сепараторе 8 жидкая фаза направляется на установку селективного гидрирования ацетилена и диолефинов (процесс SHP) до содержания их в продуктах реакции менее 5 ppm, после которой продуктивный поток проходит деэтанализатор 11, в котором отделяются легкие углеводороды и колонну стабилизации 12 выделения целевого продукта реакции пропилена. Непрореагировавший пропан после колонны стабилизации 12 смешивается с исходным сырьевым потоком пропана, водородсодержащим газом и поступает в первый реактор синтеза пропилена. Часть ВСГ из секции разделения 7 возвращается на стадию дегидрирования, а избыток газа выводится с установки. Выход водорода составляет приблизительно 3.6 мас. % на свежее сырье. Катализатор перемещается из реактора в реактор, проходит регенератор 4 и возвращается в первый каталитический реактор.

Преимущества процесса Oleflex: конверсия 30–40%, селективность по олефинам свыше 85% при чистоте продукта 99.5–99.8 мас. %, низкие эксплуатационные и капитальные затраты, высокая активность, стабильность и длительность

эксплуатации катализатора, непрерывность процесса и возможность замены катализатора без остановки производства [128, 129].

Установки Oleflex легко интегрируются с установками алкилирования углеводородов для производства высокооктановых компонентов топлив, или димеризации изобутилена с последующим гидрированием для производства изооктана. Комбинированный процесс называется UOP Indirect alkylation process InAlk.

Процесс парового риформинга STAR – steam active reforming разработан фирмой Philips Petroleum Company, в 1999 году права перешли к фирме Uhde. По данной технологии производится пропилен, изобутилен и водород высокой чистоты (побочный продукт) [130, 131].

Установка STAR включает (рис. 10): блок подготовки сырья, реакционный блок и блок разделения продуктов реакции. Исходное сырье направляется в блок подготовки сырья для отделения тяжелых компонентов и возможных примесей. Далее сырье (пропан или изобутан) нагревается, смешивается с технологическим паром и подается в трубы парового риформера с внешним обогревом, заполненные катализатором. Продуктовый поток после первого реактора охлаждается. Тепло продуктового потока используется для нагрева потока сырья и генерации пара высокого давления. Пар, содержащийся в технологическом газе, конденсируется, а тепло рекуперировано путем нагрева ректификационных колонн в блоке

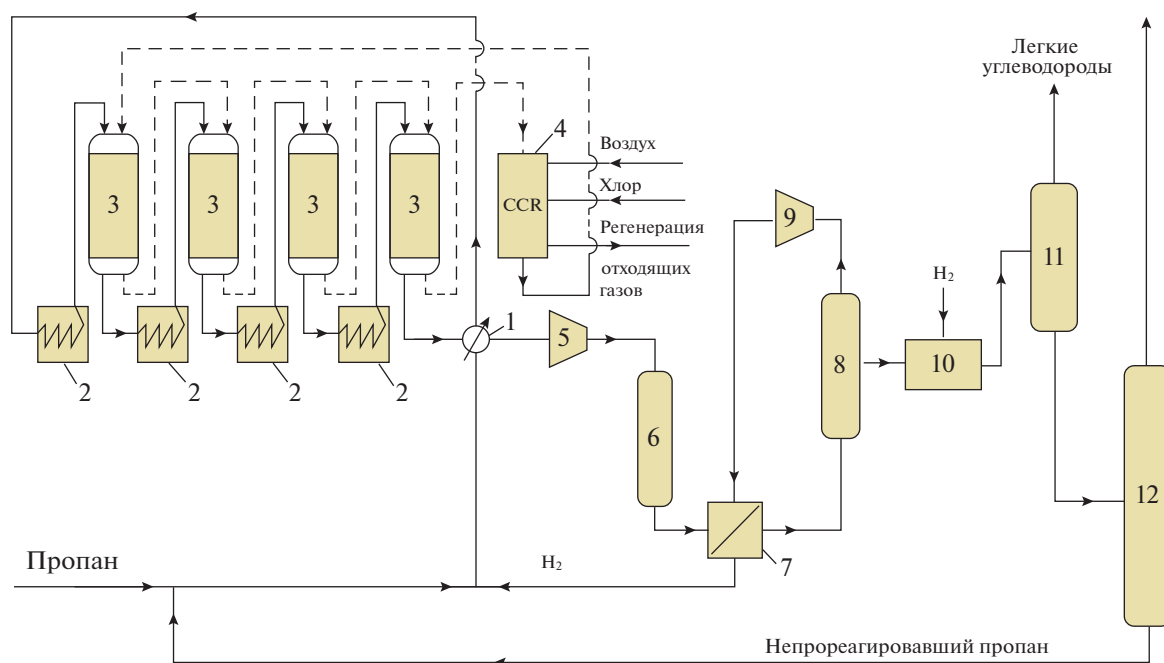


Рис. 9. Схема установки Oleflex (UOP) дегидрирования пропана 1— теплообменник, 2 — печи, 3 — каталитические реакторы, 4 — установка непрерывной регенерации катализатора, 5 — компрессор, 6 — осушитель газа, 7 — узел выделения водорода, 8 — сепаратор, 9 — турбоэкспандер, 10 — установка селективного гидрирования ацетилена и диолефинов (процесс SHP), 11 — деэтанizador, 12 — колонна стабилизации [128].

фракционирования. Сухой газ сжимается, частично конденсируется, причем жидкая фаза направляется в блок фракционирования, а газовая фаза в блок разделения газа. В криогенном процессе удаляются неконденсирующиеся вещества. При использовании короткоциклового адсорбции КЦА возможно получение водорода высокой чистоты. Блок фракционирования включает отпарную колонну для удаления легких неконденсирующихся веществ и колонну стабилизации, которую используют для отделения продуктового потока пропилена (изобутилена) от непрореагировавшего пропана (или изобутана). Непрореагировавшие легкие алканы (пропан или изобутан) направляются в блок подготовки сырья.

Принципиальная схема процесса дегидрирования алканов C_3-C_4 по технологии STAR (Uhde), представлена на рис. 11.

Процесс проводится в двухреакторной схеме, состоящей из последовательно работающих каталитических реакторов — трубчатой печи с неподвижным слоем катализатора (конвертер Uhde) и потолочными горелками для сжигания топлива, а также второго адиабатического окси-реактора (аналог вторичного конвертера Uhde), в который подается парокислородная смесь для избирательного сжигания части образовавшегося в первом реакторе водорода, и поддержания необходимого температурного режима проведения эндотермической реакции дегидрирования алканов C_3-C_4 . Реакция проводится в интервале давлений 4–9 атм,

температур 480–620°C, расхода сырья (WHSV) $0.5-10 \text{ ч}^{-1}$. После рекуперации тепла (вырабатывается пар высокого давления, подогревается исходное сырье и кипятильники колонн секции фракционирования) продуктовый газ компримируют, выделяют целевой продукт олефины (пропилен или изобутилен) от непрореагировавших парафинов (C_3 или C_4) и легких продуктов крекинга. Пар, подаваемый в каталитические конвертеры Uhde, используется в качестве разбавителя для снижения парциального давления реагентов, достижения высокой конверсии алканов C_3-C_4 и высокой селективности по олефинам. Так, например, конверсия пропана составляет 30–40% при селективности по пропилену 80–90%. Кроме того, добавление пара способствует снижению скорости коксообразования на катализаторе, тем самым увеличивается время цикла от нескольких минут до нескольких часов. Сжигание водорода обеспечивает тепло, необходимое для дополнительной конверсии пропана. Для поддержания активности катализатора требуется периодическая регенерация катализатора. Поскольку катализатор должен быть стабильным в присутствии пара, используется полиметаллический катализатор на основе платины, промотированный кальцием и алюминатом цинка $Pt-Sn/ZnAl_2O_4/CaO(Mg)-Al_2O_3$. Катализатор показывает высокую селективность при конверсии пропана близкой к равновесной. Продолжительность цикла работы катализатора в

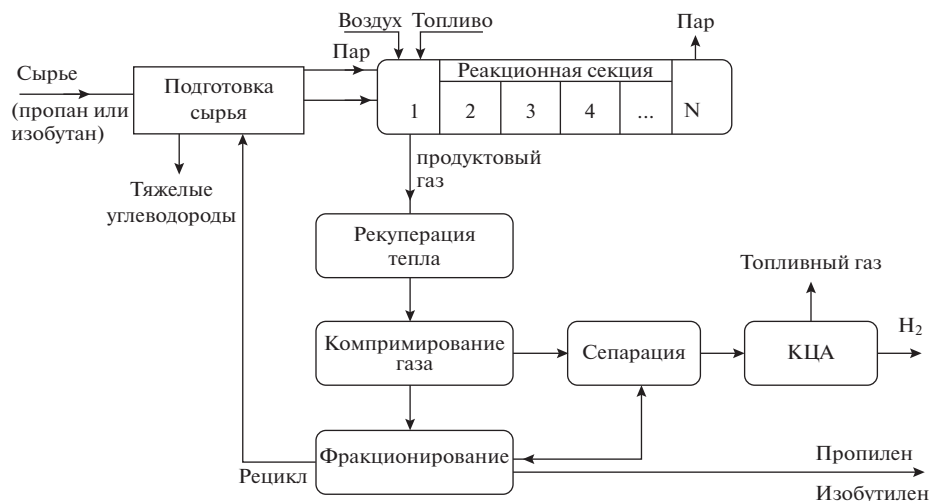


Рис. 10. Схематическое представление процесса STAR (Uhde) дегидрирования алканов C_3-C_4 [130].

процессе дегидрирования 6 ч до процесса его регенерации. Время цикла составляет не менее 8 ч: 6 ч процесса и 2 ч времени регенерации. Регенерация катализатора осуществляется за счет выжигания кокса с поверхности катализатора и повторного окисления металла воздухом. Срок службы подобного катализатора составляет более 5 лет.

Преимуществом технологии STAR (UhDe) является использование реакторов со стационарными слоями катализаторов, отсутствие движущегося слоя катализатора и клапанов горячего переключения, это обеспечивает надежную работу установки. Кратчайшее время пуска и останова реактора в случае аварийной ситуации; более короткий перезапуск из “горячего резерва” [1, 130, 131].

Процесс дегидрирования легких парафинов в реакторах с псевдоожиженным слоем катализатора (FBD – Fluidized Bed Dehydrogenation) разработан Snamprogetti и Yarsintez. Реакция дегидрирования алканов проводится в интервале давлений 1.1–1.5 атм, температур 550–600°C на катализаторе CrO_x/Al_2O_3 , промотированного щелочными металлами [1, 3]. Конверсия алканов составляет 45–50% при селективности по алкенам 80–85% (табл. 3). Тепло, необходимое для проведения реакции дегидрирования, обеспечивается нагреванием катализатора в регенераторе до температур выше 700°C. Катализатор непрерывно циркулирует из реактора в регенератор в котором выжигается кокс, осажденный на катализаторе (рис. 12). Однако в связи с тем, что количество кокса невелико, в регенераторе сжигается дополнительное топливо для поддержания необходимого температурного режима в реакторе дегидрирования алканов.

Основными преимуществами технологии FBD является изотермический режим проведения процесса в результате интенсивного перемешивания в реакторах с кипящим слоем катализа-

тора, что способствует интенсификации процессов массо- и теплопередачи. Однако необходима разработка устойчивых к истиранию в кипящем слое катализаторов.

Процесс PDH (Linde-BASF) проводят на установке дегидрирования легких парафинов, состоящей из трех параллельно работающих трубчатых реакторов (двумя в режиме дегидрирования и одного в режиме регенерации катализатора) со стационарными слоями катализатора Pt-Sn/ZrO₂ при температурах 550–650°C, давлении >1 атм. Поток сырья разбавляется паром, а смесь воздуха и пара используют для регенерации катализатора, и реактор продувают до и после стадии регенерации [132]. При этом продолжительность реакции 6 часов, регенерации катализатора 3 ч. Селективность по пропилену составляет свыше 90% при конверсии сырья 40–45%. Срок службы катализатора составляет свыше 2 лет.

В Китайском Университете Нефтехимии (the China University of Petroleum) разработана новая технология дегидрирования C_3/C_4 (ADHO) в 2016 г., которая прошла промышленную апробацию в Shandong Hengyuan Petrochemical Company Limited. Для проведения процесса используется реактор с псевдоожиженным слоем катализатора. Процесс проводится при температурах 500–650°C, расходе сырья 1–10 ч⁻¹. При этом достигается конверсия пропана около 50% при селективности по пропилену свыше 90% [1].

В 2016 г. Dow Chemical Company заявила о разработке новой технологии каталитического дегидрирования (FCDh) в реакторе с псевдоожиженным слоем катализатора, которая может быть эффективно использована для переработки сланцевого газа. Процесс проводится при температуре 600°C и давлении 1 атм на катализаторе Pt-Ga-K/Si-Al₂O₃, при этом достигается селективность по пропилену 93%, при конверсии про-

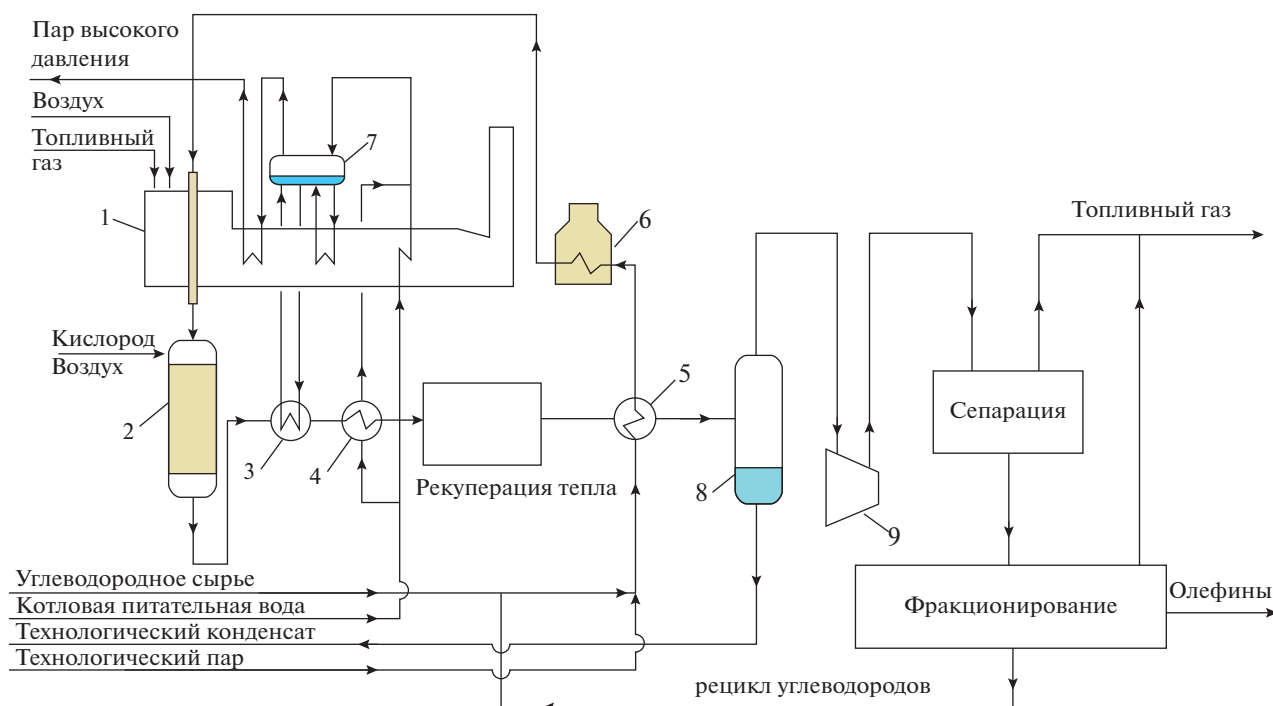


Рис. 11. Схема установки STAR (Uhde) дегидрирования алканов C_3-C_4 . 1— печь риформинга STAR, 2 — реактор окислительной конверсии алканов, 3, 4, 5 — теплообменники, 6- подогреватель сырья, 7 — паровой барабан, 8 — осушитель газа, 9 — компрессор сырого газа [131].

пана 45%. Преимуществом разработанной технологии является сокращение капитальных затрат, а также сокращение затрат энергии на производство 1 т пропилена, сокращение выбросов диоксида углерода по сравнению с традиционными промышленными процессами. Кроме того, сокращается время транспортировки дезактивированного катализатора между реакторным блоком и блоком регенерации катализатора. Разработанная конструкция реактор/регенератор катализатора позволяет при необходимости легко масштабировать процесс до достижения требуемой производительности процесса. В 2019 г. Dow Chemical Company объявила о реализации запатентованной технологии каталитического дегидрирования в псевдооживленном слое (FCDh) на одной из установок крекинга смешенного сырья в Плакемине, штат Луизиана [133].

В 2019 г. KBR сообщила о новом процессе дегидрирования пропана в реакторе с псевдооживленным слоем катализатора K-PRO, а в 2020 г. выиграла первый коммерческий контракт на новую технологию дегидрирования пропана K-PRO для строительства завода по производству пропилена, мощностью 600 000 т/год в Азии. Ввод установки в эксплуатацию запланирован на 2023 г. [134]. Технология K-PRO основана на использовании реактора каталитического крекинга с псевдооживленным слоем Orthoflow от KBR (промышленный процесс K-COT). Разработан новый катализатор дегидрирования пропана, не содержа-

щий хром и драгоценные металлы. Процесс проводится при температуре 600°C и давлении 1.5 атм при этом достигается конверсия пропана 45% при

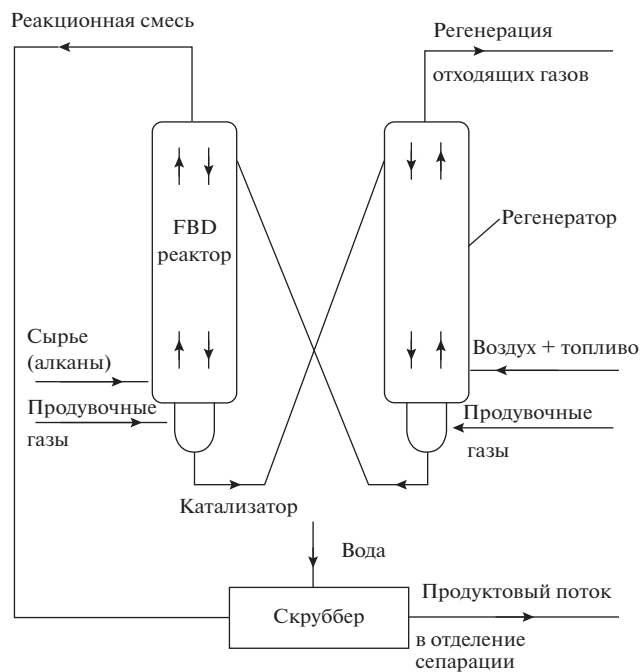


Рис. 12. Схема установки FDB (Snamprogetti и Yarsintez) дегидрирования алканов C_3-C_4 [3].

селективности по пропилену 87–90%. Используется непрерывная регенерация катализатора [1, 134].

В промышленности в настоящее время, в основном реализованы технологии Catofin и Oleflex. Используемые промышленные катализаторы процессов нуждаются в дальнейшем усовершенствовании и разработке.

ЭФФЕКТИВНЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ ДЕГИДРИРОВАНИЯ ПРОПАНА

Среди известных катализаторов конверсии легких алканов в олефины перспективны цеолит-содержащие катализаторы. Зарубежными фирмами синтезируются с начала 70-х годов прошлого века высококремнистые цеолиты типа ZSM-5, ZSM-11 и т.п. В РФ получены их аналоги ЦБК, ЦВМ, ЦВН, ультрасил. Каждый из них имеет свои преимущества и недостатки.

В каталитических реакциях цеолиты используются с промоторами. Их условно можно разделить на две категории. К первой относятся благородные металлы (Pt, Rh, Pd), ко второй – элементы I, II, III групп Периодической таблицы (Cu, Zn, Cd, Ga, ...). Наибольшей промотирующей активностью обладают Ga^{3+} , Zn^{2+} . Они чаще всего используются зарубежными фирмами при синтезе промышленных катализаторов.

В настоящее время проводятся многочисленные исследования по разработке эффективных катализаторов дегидрирования легких алканов. Наиболее широко используются катализаторы на основе Pt, оксидов хрома, ванадия, молибдена, галлия, индия, циркония и железа [1–3].

КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ ПЛАТИНЫ

Катализаторы на основе Pt являются эффективными катализаторами дегидрирования легких алканов. В промышленном процессе Oleflex фирмы UOP используется Pt-содержащий катализатор $K(Na)-Pt-Sn/Al_2O_3$ в реакторе с движущимся слоем катализатора. Большое число исследований посвящено разработке новых активных, селективных и стабильных каталитических систем на основе платины [1–6, 135–155].

В качестве промоторов Pt-содержащих катализаторов чаще всего используются Sn [135], Zn [136, 137], Cu [138, 139], Co [140], Ce [140], Ge [141], Ga [142], In [143, 144], Fe [145], Mn [146] и др. Показано, что дисперсность и стабильность частиц платины на поверхности носителя оказывают влияние на каталитические свойства Pt-содержащих катализаторов. Высокая дисперсность частиц Pt обеспечивает доступность активных центров для протекания каталитической реакции дегидрирования легких алканов, а хорошая стабильность частиц Pt препятствует их спеканию при жестких условиях синтеза и позволяет

значительно увеличить срок службы каталитических систем.

Установлено, что дисперсность и стабильность Pt частиц непосредственно связана с взаимодействием металл-носитель. Известно, что сильное взаимодействие металл-носитель может значительно облегчить диспергирование частиц платины на носителе, позволит равномерно распределить малые кластеры платины по поверхности носителя и уменьшить подвижность частиц платины при жестких условиях синтеза, что затруднит агломерацию частиц платины на носителе при проведении каталитической реакции [135–146]. Эффективными носителями катализаторов дегидрирования легких алканов являются: SiO_2 [147], $\gamma-Al_2O_3$ [148], $\theta-Al_2O_3$ [149, 151], $TiO_2-Al_2O_3$, CeO_2 , $CeO_2-Al_2O_3$, $Mg(Al)O$ [153], цеолиты Na-Beta, Sn-Si-Beta, Sn-Beta [152], ZSM-5 [154], Na-ZSM-5, Na-MOR, Na-Y, silicate-1, SBA-15, Na-MCM-22, MCM-41, различные наноглеродные материалы и др. Ранее показано, что катализаторы Pt/ Al_2O_3 при проведении процесса дегидрирования пропана с добавлением кислорода воздуха гораздо быстрее подвергаются спеканию, чем в атмосфере водорода. Носитель на основе $\gamma-Al_2O_3$ обладает высокой удельной площадью поверхности, термической стабильностью, и механической прочностью [148]. Недостатком подобного носителя является слабое взаимодействие металл-носитель и сильная кислотность Al_2O_3 . Для уменьшения кислотности поверхности Al_2O_3 добавляют щелочные металлы Li, Na, K. Применение подобных промоторов позволяет уменьшить скорость протекания побочных реакций коксообразования, гидрогенолиза и изомеризации. Zn и Mg также являются эффективными металлами-модификаторами, добавление которых приводит к образованию фазы шпинели – менее кислотной и более термически устойчивой. Также широко применяются и другие модификации оксида алюминия, обладающие меньшей кислотностью поверхности, например, $\alpha-Al_2O_3$ и $\theta-Al_2O_3$ [3, 149, 151].

Показатели работы Pt-содержащих и биметаллических PtSn-содержащих катализаторов дегидрирования пропана представлены в табл. 4.

Катализ на одиночном атоме Pt₁ представляет особый интерес для предотвращения протекания побочных реакций. В [147] представлен ультратабильный и селективный катализатор PtGa-Pb/ SiO_2 дегидрирования пропана на Pt₁, включенного в интерметаллид PtGa, содержащего ансамбли Pt₃, которые могут избирательно блокироваться осаждением свинца, а одиночные атомы Pt₁, изолируются на поверхности каталитически инертным Ga. Катализатор PtGa-Pb/ SiO_2 при 600°C показывает конверсию 30% в течение 96 ч без потери активности при селективности по пропилену 99.6% (табл. 4).

Таблица 4. Показатели работы Pt-и PtSn-содержащих катализаторов дегидрирования легких алканов

| № | Состав катализатора | Условия проведения процесса | | | | Исходная/конечная конверсия, % | Исходная/конечная селективность $S_{C_3H_6}$, % | Время работы, ч | Дезактивация катализатора ΔX , % (или k_D , ч ⁻¹) |
|-------|--|---------------------------------|-----------------------|-----------------------|---|--|---|------------------------|---|
| | | T, °C | P, атм | WHSV, ч ⁻¹ | состав сырья | | | | |
| [147] | Катализ на одиночном атоме платины Pt ₁ PtGa-Pb/SiO ₂ | 600 | 1 | 30.7 | C ₃ H ₈ : H ₂ : He 3.9 : 5 : 40 | 30/30 | 99.6/99.6 | 96 | — |
| [149] | Pt _{0.5} Sn _{0.75} /Θ-Al ₂ O ₃ Pt _{0.5} Sn _{0.75} /Θ-Al ₂ O ₃ Pt _{0.5} Sn _{0.75} /Θ-Al ₂ O ₃ Pt _{0.5} Sn _{1.0} /Θ-Al ₂ O ₃ Pt _{0.5} Sn _{1.5} /Θ-Al ₂ O ₃ | 600 600 650 600 600 | 1 1 1 1 1 | — | C ₃ H ₈ : H ₂ 3 : 2 | 28.8/25.5 (5 ч) 28.8/22.9 (15 ч) 37.4/25.4 22.6/19.9 17.5/13.5 | 91.4/91.0 91.4/89.5 84.4/73.9 86.3/86.6 87.4/85.4 | 5 15 5 5 5 | $\Delta X=11.4$ $\Delta X=20.5$ $\Delta X=32.1$ $\Delta X=11.9$ $\Delta X=22.9$ |
| [151] | Pt _{0.3} Sn _{0.2} K _{0.5} /Θ-Al ₂ O ₃ носители получены разными способами (4 носителя) | 600 | 1 | 4 | C ₃ H ₈ : H ₂ 1 : 0.5 | 40.1/38.4 39.9/38.2 40.4/35.2 38.9/32.1 | 95.5 95.2 94.3 95.4 | 25 25 25 25 | $\Delta X=9.4$ $\Delta X=4.2$ $\Delta X=12.9$ $\Delta X=17.5$ |
| [152] | Pt/Sn2.00-Beta | 570 | 1 | 2400 | C ₃ H ₈ : H ₂ : N ₂ 1 : 1 : 8 | 50/45 (48 ч) | >99 (48 ч) | 159 | $k_D=0.006$ ч ⁻¹ |
| [153] | PtSn-Mg(3Zn)/AlO | 550 | 1 | 18.9 | C ₃ H ₈ : H ₂ : N ₂ 1 : 0.15 : 4 | 55.3/40.6 | >99 | 14.2 | $\Delta X=26.5$ |
| [154] | PtSnNa/ZFS PtSnNa/ZSM-5 | 590 | 1 | 3.0 | C ₃ H ₈ : H ₂ 1 : 0.25 | 41.9/36.4 (8 ч) 34.1/28.4 (8 ч) | 99.1/99.4 (8 ч) 98.7/98.8 (8 ч) | 100 | $\Delta X=13.1$ $\Delta X=16.7$ |
| [155] | K-Pt _{1.4} Sn/MFI | 600 | 1 | — | C ₃ H ₈ : H ₂ 1 : 3.2 | 58/36 | 67/69 | 40 | $\Delta X=37.9$ |

$$k_D = \{\ln[1 - X_{final}]/X_{final}] - \ln[1 - X_{initial}]/X_{initial}]/t, \Delta X = (X_p - X_0)/X_0 \times 100.$$

Установлено, что биметаллические катализаторы на основе PtSn на различных носителях являются эффективными каталитическими системами для проведения реакций окислительного и неокислительного дегидрирования легких алканов [148–151]. Предполагается, что имеет место “геометрический” и “электронный” эффект влияния олова. Показано, что модифицирование оловом катализаторов содержащих платину приводит к выделению агрегированных кластеров Pt, что способствует уменьшению скоростей протекания реакций гидрогенолиза и коксообразования, увеличивает селективность по олефинам и стабильность работы PtSn катализаторов [1–3, 151]. Перенос электронов от Sn к Pt увеличивает электронную плотность Pt и уменьшает энергию активации десорбции олефинов, что также способствует повышению селективности по олефинам.

Представлена новая стратегия синтеза катализатора Pt/Sn-Beta, которая позволяет стабилизировать Pt кластеры на изолированных центрах Sn в структуре цеолита типа Beta [152]. Процесс проводится в три этапа: удаление атомов Al из каркаса цеолита с образованием в структуре цеолита дефектов, внедрение атомов Sn в образовавшиеся вакансии с получением Sn-Beta и посадка Pt на поверхность Sn-содержащего цеолита с получением катализатора Pt-Sn/Beta. Катализатор Pt/Sn_{2,00}-Beta в реакции дегидрирования пропана, проводимой при температуре 570°C, атмосферном давлении (состав сырья: 10% об. C₃H₈, 10% H₂, инерт N₂) показывает начальную конверсию 50% и селективность по пропилену >99% при константе скорости дезактивации 0.006 ч⁻¹ и продолжительности эксперимента 159 ч.

В [153] исследовалось влияние Zn на характеристики работы катализатора, содержащего PtSn. Установлено промотирующее действие цинка на работу биметаллического катализатора, содержащего платину и олово. Наилучшие результаты достигнуты для катализатора PtSn-Mg(3Zn)AlO, причем конверсия пропана падает с 55.3 до 40.6% при времени проведения эксперимента 14.2 ч, температуре $T = 550^\circ\text{C}$, давлении 1 атм, молярном отношении H₂ : C₃H₈ : N₂ = 0.15 : 1 : 4 и расходе сырья 18.9 ч⁻¹.

Кислотные свойства поверхности катализатора, поровая структура и размер кристаллитов влияют на глубину протекания реакции дегидрирования легких алканов. Модифицированные цеолиты ZSM-5 широко используются в промышленности, характеризуются гидротермальной и химической стабильностью и благодаря своим свойствам являются эффективными катализаторами дегидрирования легких алканов. Однако сильные кислотные центры цеолитов приводят к протеканию нежелательных побочных реакций. Поэтому проводятся научные исследования с целью изменения свойств модифицированных цеолитов ZSM-5. Подтверждено, что

введение металлов таких как Na, K, Mg может уменьшить кислотность поверхности катализатора и улучшить взаимодействие металл-носитель. Установлено, что катализаторы PtSnNa/ZSM-5 [154], PtSnNa/ZFS [154], K-PtSn/MFI [155] показывают высокую активность и селективность по олефинам.

КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ХРОМА

Катализаторы на основе оксида хрома используются в промышленности в последние десятилетия в процессах Catofin и FBD-4. Установлено, что в катализаторах на основе оксидов хрома CrO_x присутствуют Cr⁶⁺, Cr⁵⁺, Cr³⁺, Cr²⁺, изолированный Crⁿ⁺, олигомерные Crⁿ⁺, кристаллиты Cr₂O₃. Катализаторы на основе оксидов хрома характеризуются высокой реакционной способностью, селективностью, но невысокой стабильностью, что требует проведения частых регенераций катализатора [156–165]. Показано, что на каталитические свойства катализаторов на основе хрома оказывают влияние как содержание хрома в образце, его степень окисления, используемый носитель, так и метод приготовления катализатора. Носителями подобных катализаторов могут быть: SiO₂ [156], Al₂O₃ [157, 159], SiO₂-Al₂O₃ [2], SiO₂-ZrO₂ [2], ZrO₂ [160–162], Si-Beta [163], ZSM-5 [164], SBA-15, CMK-3, MCM-41, MSS [165] и др.

В [156] изучено влияние кристалличности ZrO₂ и распределения CrO_x в CrZrO_x, нанесенном на носитель SiO₂ на активность, селективность и стабильность работы катализатора в реакции дегидрирования пропана. Показано, что при температуре реакции 550°C, атмосферном давлении и составе сырья C₃H₈ : N₂ = 2 : 3 начальная конверсия пропана составляет 20% при селективности по пропилену 92% (табл. 5). Установлено, что использование носителей на основе SiO₂ с низкой кислотностью уменьшает скорость реакции коксообразования и увеличивает длительность цикла работы Cr-содержащих катализаторов в реакции окислительного дегидрирования пропана в присутствии CO₂. При этом необходимо добиться прочного закрепления диспергированных частиц активной фазы на поверхности носителя.

Оксид хрома, нанесенный на оксид алюминия, является одним из широко используемых катализаторов дегидрирования легких алканов. Однако существенным недостатком данных катализаторов является быстрая дезактивация вследствие коксообразования. В [157] установлено, что сила взаимодействия металл-носитель увеличивается с возрастанием температуры предварительной обработки катализатора водородом, а катализатор с более сильным взаимодействием металл-носитель показывает более высокую каталитическую стабильность.

Таблица 5. Показатели работы Cr-содержащих катализаторов легдирования легких алканов

| № | Состав катализатора | Условия проведения процесса | | | | Исходная/конечная конверсия, % | Исходная/конечная селективность $S_{C_3H_6}$, % | Время работы, ч | Деактивация катализатора ΔX , % (или $k_D, ч^{-1}$) |
|-------|--|-----------------------------|--------|---------------------|----------------|--------------------------------|--|-----------------|--|
| | | T, °C | P, атм | Расход газа, мл/мин | WHSV, $ч^{-1}$ | | | | |
| [156] | CrZ-O _x (30%)/SiO ₂ | 550 | 1 | — | 7.54 | 20/16 | 92/90 | 5 | $\Delta X = 20$ |
| [157] | Cr/Al ₂ O ₃ | 580 | 1 | 20 | — | 27/22.5 | 96.5/94 | 20 | $\Delta X = 16.7$ |
| [158] | Cr (8.1%)-Zr(5%)-K(1%)-O | 550 | 1 | 30 | 1.2 | 45/8.5 | 94.5/97 | 4 | $\Delta X = 81.1$ |
| [159] | Cr ₂ O ₃ (18%)/Al ₂ O ₃ Cr ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃ (ком.) | 600 | 1 | 8 | — | 33.2/20.4 40.4/12.8 | 90.4/84.7 87.7/71 | 3 | $k_D = 0.26 ч^{-1}$ $k_D = 0.61 ч^{-1}$ |
| [160] | Ca _{0.6} /Cr-ZrO _x P _{1.25} -Cs _{1.5} /Cr-ZrO | 550 | 1 | — | 5.89 | 35/8.5 30.6/16.9 | 85.9/96 93.7/94 | 1 | $\Delta X = 75.7$ $\Delta X = 44.8$ |
| [161] | Cr(7%)-ZrO ₂ | 550 | 1 | 20 | — | 68/37 | 59/75 | 5 | $\Delta X = 45.6$ |
| [162] | Cr(10%)/ZrO ₂ | 550 | 1 | 20 | — | 39/20 | 81/67.5 | 5 | $\Delta X = 48.7$ |
| [163] | Cr _{0.5} SiBeta Cr ₇ SiBeta | 550 | 1 | 30 | 1.2 | 12.5/8.5 33.3/11.5 | 80/83 81.6/90 | 4 | $\Delta X = 32$ $\Delta X = 65.5$ |
| [164] | Cr(5%)/ZSM-5 | 550 | 1 | — | 0.59 | 59/32.6 | 71/94.2 | 50 | $\Delta X = 44.7$ |
| [165] | Cr(7%)/MSS (мезо-пористые кремне-земные сферы) | 600 | 1 | — | 10.6 | 55/29 | 80/90 | 3.5 | $\Delta X = 47.3$ |

Таблица 6. Показатели работы V-содержащих катализаторов дегидрирования легких алканов

| № | Состав катализатора | Условия проведения процесса | | | | | Исходная/ конечная конверсия, % | Исходная/ конечная селективность, % | Время работы, ч | Деактивация катализатора ΔX или k_D , ч ⁻¹ |
|-------|--|-----------------------------|--------|------------------------|-----------------------|---|---------------------------------------|---|--------------------|---|
| | | T, °C | P, атм | расход газа, мл/мин | WHSV, ч ⁻¹ | состав сырья, % | | | | |
| [166] | Co(4%)–V(1%)/Al ₂ O ₃ | 550 | 1 | – | 1.2 | C ₃ H ₈ : Ar 1: 19 | 21/15.7 | 97.5/98.3 | 5 | $\Delta X = 25.2$ |
| [167] | VO _x /Al ₂ O ₃ | 580 | 1 | 30 | 0.71 | 18% C ₃ H ₈ , 82% Ar | 13.5/10.5 | 91/89 | 5 | $\Delta X = 22.2$ |
| [168] | P–VO _x (10%)/Al ₂ O ₃ | 610 | 1 | 30 | – | C ₃ H ₈ : N ₂ 1: 4 | 10/27.5 | 82/87.5 | 9 | – |
| [169] | VO _x (1.25%)–SiO ₂ | 580 | 1 | 16.5 | – | C ₃ H ₈ : Ar 1: 10 | 16.5/14.5 | 94.5/93.2 | 6 | $\Delta X = 12.1$ |
| [170] | V(3%)–DMSN | 600 | 1 | 68 | – | C ₃ H ₈ : N ₂ 2: 15 | 39.5/16.5 | 92.2/91.9 | 6.5 | $\Delta X = 58.2$ |
| [171] | VO _x (10%)/SiBeta | 600 | 1 | 20 | – | C ₃ H ₈ : N ₂ 1: 19 | 38/22.5 | 91.6/96 | 6 | $\Delta X = 40.8$ |
| [172] | V(15%)–Zr(15%)/ZSM-5 | 550 | 1 | 60 | 9000 мл/г кат ч | C ₃ H ₈ : N ₂ 1: 19 | 35.5/35 | 86.5/89 | 6 | $\Delta X = 1.43$ |
| [173] | VO _x (5%)/AC (активированный уголь) | 550 | 1 | – | 6000 мл/г кат ч | 33% C ₃ H ₈ , 33% CO ₂ , 34% He | 10.5/6.2 | 37/51 | 4 | $\Delta X = 42.9$ |
| [174] | V(12%)Mg(4%)O/AC | 420 | 1 | 43 | – | 11% C ₃ H ₈ , 23% O ₂ , 66% N ₂ | 5.5/8 | 15/28 | 24 | – |
| [175] | V(6.8%)–MCM-41 | 600 | 1 | 15 | 1 | C ₃ H ₈ : CO ₂ : Ar 1: 4: 4 | 42/29 | 89/91 | 2 | $\Delta X = 31$ |

Таблица 7. Показатели работы Co, Ni, Ga-содержащих катализаторов дегидрирования легких алканов

| № | Состав катализатора | Условия проведения процесса | | | | | Исходная/ конечная конверсия, % | Исходная/ конечная селективность, % | Время работы, ч | Деактивация катализатора ΔX или $k_D, ч^{-1}$ |
|-------|--|-----------------------------|--------|------------------------|----------------|--|---------------------------------------|---|--------------------|---|
| | | T, °C | P, атм | расход газа, мл/мин | WHSV, $ч^{-1}$ | состав сырья, % | | | | |
| [176] | Co/Al ₂ O ₃ (гидротерм.) | 590 | 1 | 20 | 2.9 | C ₃ H ₈ : H ₂ : N ₂ 1:0.8:3.2 | 23/21.1 | 97.1/97.3 | 5 | ΔX = 8.26 |
| [177] | Co(5.7%)/Al ₂ O ₃ | 600 | 1 | — | 0.91 | C ₃ H ₈ : N ₂ 0.5 | 30.5/18.5 | 93/93.9 | 6 | ΔX = 39.3 |
| [178] | Co ₃ O ₄ (5%)/Al ₂ O ₃ | 560 | 1 | 12 | — | C ₃ H ₈ | 8/21 | 77.6/83.6 | 6 | — |
| [179] | Ni ₃ Ga/Al ₂ O ₃ | 600 | 1 | 20 | — | C ₃ H ₈ : Ar 1:9 | 30.5/10 | 65.5/92.5 | 20 | ΔX = 67.2 |
| [180] | Ga(5%)N/SiO ₂ | 600 | 1 | 30 | — | C ₃ H ₈ : CO ₂ : N ₂ 1:4:5 | 18.5/18 | 90/94 | 12 | ΔX = 2.7 |
| [181] | In ₂ O ₃ -Ga ₂ O ₃ | 600 | 1 | 20 | — | C ₃ H ₈ : N ₂ 1:19 | 18/4 | 34/30 | 6.5 | ΔX = 77.8 |
| [182] | CoO _x (0.5%)/SiBeta | 600 | 1 | 20 | — | C ₃ H ₈ : N ₂ 1:19 | 40/39.5 | 98.3/98.5 | 6 | ΔX = 1.25 |
| [183] | Co ₃ O ₄ /ZIF-8 | 250 | 1 | 20 | — | C ₃ H ₈ : O ₂ : N ₂ 1:1:38 | 18.5/18.3 | 23/25 | 20 | ΔX = 1.08 |
| 184 | Ni(0.2%)— Zn(0.06%)/S-1 | 600 | 1 | — | 7.4 | C ₃ H ₈ : Ar 1:3.3 | 32.5/20.5 | 90.5/90 | 8 | ΔX = 36.9 |
| [185] | MPS-Ga MFI | 600 | 1 | 20 | — | C ₃ H ₈ : N ₂ 1:19 | 9/8 | 69.5/79 | 5 | ΔX = 11.1 |

Таблица 8. Показатели работы углеродсодержащих катализаторов дегидрирования легких алканов

| № | Состав катализатора | Условия проведения процесса | | | | | Исходная/ конечная конверсия, % | Исходная/ конечная селективность, % | Время работы, ч | Деактивация катализатора ΔX или k_D , ч ⁻¹ |
|-------|---|-----------------------------|--------|------------------------|-----------------------|---|---------------------------------------|---|--------------------|---|
| | | T, °C | P, атм | расход газа, мл/мин | WHSV, ч ⁻¹ | состав сырья, % | | | | |
| [186] | Графитовый C ₃ N ₄ | 500 | 1 | 18 | — | He : C ₃ H ₈ : O ₂ 4 : 4 : 1 | 13/12.8 | 74.7/75 | 72 | $\Delta X = 1.54$ |
| [187] | PT-MCNs, MCNs – модифицированные микропористые угле- родные наносферы T – триэтилфосфат | 600 | 1 | 20 | — | C ₃ H ₈ : Ar 1 : 19 | 32.5/17.5 | 86/89 | 10 | $\Delta X = 46.2$ |
| [188] | Мезопористый углерод | 600 | 1 | 20 | — | C ₃ H ₈ : N ₂ 1 : 19 | 14.9/14 | 93.5/94.5 | 10 | $\Delta X = 6.04$ |
| [189] | Упорядоченный мезо- пористый углерод СМК-3 | 450 | 1 | 30 | — | C ₃ H ₈ : He : O ₂ 2 : 27 : 1 | 13.3/19.5 | 48.6/33 | 4 | — |
| [190] | Fe/NC/SiO ₂ | 600 | 1 | 20 | 4.7 | C ₃ H ₈ : N ₂ 1 : 4 | 15/8.5 | 70.5/73 | 5 | $\Delta X = 43.3$ |
| [191] | Углерод, извлеченный из оболочки каштана мягчайшего (CMS) | 600 | 1 | 20 | — | C ₃ H ₈ : N ₂ 1 : 19 | 19.7/13.4 | 95.3/96 | 10 | $\Delta X = 32$ |
| [192] | Многостенные угле- родные нанотрубки (УНТ) | 600 | 1 | — | 6000 мл/(г кат ч) | C ₃ H ₈ : N ₂ 1 : 19 | 5/3.8 | 92.5/93.5 | 4 | $\Delta X = 24$ |

Предложен в качестве носителя стержнеобразный Al_2O_3 , полученный гидротермальным способом, который имеет более низкую кислотность поверхности по сравнению с коммерческим оксидом алюминия [159]. В качестве активного компонента использовали Cr_2O_3 . Установлена оптимальная температура прокаливания катализатора 800°C . Показано, что количество кокса на образце Cr-Al-800 составило 3.6%, против 15.7% на катализаторе сравнения при температуре проведения реакции дегидрирования 600°C , атмосферном давлении и расходе пропана 8 мл/мин. Конверсия пропана составила 20.4%, селективность по пропилену 84.7% при продолжительности эксперимента 180 мин.

Оксид циркония также представляет интерес в качестве носителя для Cr-содержащих катализаторов окислительного и неокислительного дегидрирования пропана [160–162]. Катализаторы Cr–Zr– O_x показывают высокую активность в реакции дегидрирования пропана благодаря синергетическому эффекту CrO_x и ZrO_2 [160]. Однако их недостатком является низкая селективность по пропилену и быстрая дезактивация вследствие коксообразования. В качестве промоторов предлагается использовать Cs, Ca, P.

В [163–165] носителями Cr-содержащих катализаторов являются цеолиты типа Beta, ZSM-5, MSS. Достигаются высокие показатели конверсии пропана и селективности по пропилену (табл. 5).

КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ВАНАДИЯ

Нанесенные на различные носители V-содержащие катализаторы широко используются для проведения реакций окислительного дегидрирования пропана [166–175]. В качестве окислителей часто используются O_2 и CO_2 , реже N_2O . Сильное влияние на каталитические свойства V-содержащих катализаторов оказывают структура носителя и метод приготовления катализатора. Носителями подобных катализаторов являются Al_2O_3 [166–168], SiO_2 [169, 170], цеолиты SiBeta [171], ZSM-5 [172], активированный уголь [173, 174], V/MCM-41 [174, 175], мезопористые материалы типа V/SBA-15 и др. (табл. 6).

Установлено, что каталитические системы $\text{VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ показывают высокую активность и селективность в реакции дегидрирования легких алканов [166–168]. Исследовано влияние носителей $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\Theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$, Θ , $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ на активность работы катализаторов VO_x [167]. Наилучшие результаты по активности показали образцы катализаторов, нанесенные на $\Theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ и Θ , $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, при селективности $>90\%$. Установлено, что модифицирование PH_3 катализаторов $\text{VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ позволяет увеличить стабильность работы ката-

лизаторов и уменьшить скорость коксообразования [168].

Изучено влияние различных прекурсоров ванадия на эффективность работы катализаторов $\text{VO}_x\text{-SiO}_2$ [169]. В качестве носителей могут эффективно использоваться дендритные наночастицы SiO_2 [170]. Показано, что селективность по пропилену зависит от температуры проведения процесса и содержания ванадия.

Установлено, что цеолиты типа SiBeta [171], ZSM-5 [172] и мезопористые материалы MCM-41 [174, 175], содержащие ванадий показывают высокую активность и селективность в реакции окислительного дегидрирования легких алканов. Показано влияние содержания ванадия в подобных каталитических системах на конверсию пропана, селективность по пропилену, а также на скорость дезактивации катализатора.

КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ КОБАЛЬТА, НИКЕЛЯ, ГАЛИЯ И ДРУГИХ АКТИВНЫХ МЕТАЛЛОВ

Катализаторы на основе кобальта, никеля, галлия и других металлов также используются при проведении реакций окислительного и неокислительного дегидрирования пропана. Результаты экспериментальных исследований подобных каталитических систем представлены в табл. 7.

УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ

Углеродные гранулы, нанотрубки и нановолокна используются как в лабораторных исследованиях, так и в промышленности в основном в качестве адсорбентов для разделения газообразных химических соединений, а также носителей для катализаторов гидрирования, алкилирования, изомеризации.

Некоторые эффективные углеродсодержащие катализаторы, используемые при проведении реакций дегидрирования легких алканов, представлены в табл. 8.

Применение углерода в качестве носителя для катализаторов весьма перспективно, так как углерод – нейтральное вещество с развитой пористой структурой и значительной площадью внутренней поверхности. Он термостоек, каталитическая поверхность его однородна, экологически безопасен. Последнее способствует созданию на его основе высокоселективных и активных катализаторов со значительным сроком их эксплуатации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящее время наблюдается повышенный спрос на мировых рынках на низшие олефины (этилен, пропилен, бутилен). Причем потребности в них неуклонно возрастают, хотя они и про-

изводятся в количествах, превышающих десятки миллионов т/год. Из них получают α -олефины, оксиды этилена и пропилена, стирол, уксусную кислоту, пропиловый, бутиловый, октиловый спирты, моторные топлива и т.п. В настоящее время активно развиваются технологии производства низших олефинов дегидрированием легких алканов C_2-C_5 . Подробно рассматриваются способы производства низших алканов из природного газа, сжиженного газа и сланцевого газа, а также различных фракций нефти.

Анализируются реакции дегидрирования низших алканов на гетерогенных катализаторах различного типа. Значительное внимание уделяется катализаторам Pt-Ga, Pt-Zn на поверхности разных каталитических подложек. Показано, что подобные катализаторы обладают повышенной каталитической активностью в реакции дегидрирования алканов. Перспективными являются также катализаторы Pt-Sn/ZSM-5. Они обладают стабильной каталитической активностью. Обсуждаются свойства одноатомных Pt катализаторов на нанометаллических сплавных подложках. Представлены новые каталитические системы на основе оксидов хрома, ванадия, а также катализаторы содержащие кобальт, никель, галлий и другие активные металлы.

Рассмотрены современные промышленные технологии процессов дегидрирования легких алканов C_2-C_4 Catofin (ABB Lummus), Oleflex (UOP), STAR (Uhde), FBD-4 (Snamprogetti и Yarsintez), PDH (Linde-BASF), а также новые технологии ADHO (China University of Petroleum), FCDh (Dow Chemical), K-PRO (KBR). Определены основные показатели работы технологического оборудования и основные показатели процессов по производительности и селективности.

Показано, что общее количество, например, пропана в добываемом природном газе, сжиженном газе и сланцевом газе недостаточно для удовлетворения общих потребностей промышленности в пропилене. Аналогичное, справедливо для этана и бутана. Поэтому разрабатываются процессы получения низших алканов и алкенов за счет пиролиза и крекинга тяжелых углеводородов. Излагаются технологии и конструкции реакторных узлов пиролиза и крекинга углеводородов бензиновых, дизельных фракций, а также фракций мазута и вакуумных газойлей. Приводятся основные характеристики процессов ЭП-300, ЭП-600. Несмотря на большие мощности указанных выше производств, не представляется возможным полностью удовлетворить возрастающие запросы промышленности в бензиновых, дизельных и авиационных топливах, поэтому особое внимание уделяется производству алканов и алкенов из мазута и вакуумного газойля.

Перечисленные выше процессы, осуществляющие конверсию углеводородов в трубчатых печах, уже практически достигли своей предельной

производительности при высокорентабельном производстве низших олефинов. Это происходит вследствие того, что промышленные реакторы крупногабаритные и металлоемкие, а производства олефинов осуществляются с большими расходными нормами по углеводородному сырью. Для резкого повышения рентабельности подобных производств, следует использовать высокоскоростные высокотемпературные реакторы гомогенного пиролиза углеводородов. В них нагрев сырья и проведение реакций пиролиза осуществляется непосредственно в реакционной зоне при быстрой закалке продуктов реакций на выходе из реакционной зоны. В несколько раз сокращается объем реактора, его металлоемкость и расход теплоносителя при одновременном увеличении конверсии углеводородов в олефины. Подобные показатели работы реактора обеспечивают высокую рентабельность производств.

Также эффективными и высокорентабельными альтернативными способами производства олефинов является процессы МТО на основе метанола и СТО на основе угля. Разработаны технологии процессов получения олефинов окислительной конденсацией метана (ОСМ), процесс Фишера–Тропша (ФТО) и др.

Проанализированы основные катализаторы, эксплуатируемые в промышленных процессах получения олефинов, определены их производственные характеристики и основные свойства.

На основе приведенного обзора следует, что в ближайшие 20–25 лет очевидных проблем в производстве низших олефинов ожидать не следует. Необходимо только проводить работы по увеличению рентабельности действующих производств.

Следует отметить, что отечественные модифицированные цеолиты Pt-Cu-Zn-Na/MFI [193], Pt-Sn-Na/MFI [194] являются перспективными катализаторами дегидрирования легких алканов в олефины и могут быть рекомендованы для промышленного использования. Разработан способ синтеза подобных каталитических систем [193–195]. Предлагается новая стратегия диспергирования каталитически активных металлов, таких как Pt, на носителях MFI, позволяющая получать более стабильные и активные катализаторы дегидрирования легких алканов. Разработанный метод пропитки-прокаливания-промывки (ICW) может быть применен к различным металлам-модификаторам, носителям и является усовершенствованием традиционного метода влажной пропитки (IWI) [195]. Преимущество разработанного метода заключается в том, что он позволяет равномерно распределить наночастицы металлов-модификаторов на носителе и может быть использован не только для получения катализаторов дегидрирования легких алканов, но и катализаторов реакции МТО, получения диметилового

эфира, изомеризации, и многих других промышленно важных процессов.

Работа (раздел дегидрирование) выполнена в рамках Государственного задания №075-00697-22-00 Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

This work (dehydrogenation section) was supported by Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation, contract number №075-00697-22-00.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Chen S., Chang X., Sun G., Zhang T. et al.* Propane dehydrogenation: catalyst development, new chemistry, and emerging technologies // *Chem. Soc. Rev.* 2021. V. 5. P. 3315.
2. *Liu S., Zhang B., Liu G.* Metal-based catalysts for the non-oxidative dehydrogenation of light alkanes to light olefins // *Reaction Chemistry & Engineering.* 2021. V. 6. № 1. P. 9.
3. *Sattler J.J., Ruiz-Martinez J., Santillan-Jimenez E., Weckhuysen B.M.* Catalytic Dehydrogenation of Light Alkanes on Metals and Metal Oxides // *Chemical Reviews.* 2014. V. 519. № 114. P. 10613.
4. *Левин В.О., Потехин В.М., Кудимова М.В.* Производство низших олефинов как базис развития газонефтехимии в России // *Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт.* 2017. Т. 4. С. 28.
5. *Погосян Н.М., Погосян М.Д., Шаповалова О.В., Стрекова Л.Н. и др.* Новые подходы к получению легких олефинов из газового сырья // *Нефтегазохимия.* 2016. Т. 2. С. 38.
6. *Волкова А.В.* Рынок базовых продуктов нефтехимии: олефины и ароматические углеводороды. М.: Национальный исследовательский университет Высшая школа экономики, 2019. 70 с.
7. *Волкова А.В.* Рынок крупнотоннажных полимеров. М.: Национальный исследовательский университет Высшая школа экономики, 2020. 74 с.
8. *Boulamanti A., Moya J.A.* Production costs of the chemical industry in the EU and other countries: Ammonia, methanol and light olefins // *Renewable and Sustainable Energy Reviews.* 2017. V. 68. P. 1205.
9. *Zhao Z., Jiang J., Wang F.* An economic analysis of twenty light olefin production pathways // *J. Energy Chemistry.* 2021. V. 56. P. 193.
10. *Amghizar I., Vandewalle L.A., Van Geem K.M., Marin G.B.* New Trends in Olefin Production // *Engineering.* 2017. V. 3. P. 171.
11. *Barrasa C.* Light Olefins Market Trends [электронный ресурс] // 2020. Режим доступа: <https://ihsmarket.com/topic/light-olefins-market-trends.html>
12. *Lewandowski S.* The next wave of regional ethylene capacity additions [электронный ресурс] // 13.08.2018. Режим доступа: <https://ihsmarket.com/research-analysis/ethylene-capacity.html>
13. Производство этилена в России в 2020 году выросло на 40% [электронный ресурс] // Информационно-аналитический Центр РУРЕС. 3.03.2021. Режим доступа: <https://rures.ru/news/46298/>
14. *Жагфаров Ф.Г., Геяси П.А.* Современное состояние производства этилена // *Булатовские чтения.* 2018. Т. 5. С. 88.
15. *Брагинский О.Б.* Этилен продолжает оставаться важнейшим базовым полупродуктом мировой нефтегазохимии // *Нефтегазохимия.* 2016. № 2. С. 14.
16. “Нижнекамскнефтехим”: “Этилен-600” будет введен в срок несмотря на пандемию [электронный ресурс] // Сайт ПАО “Нижнекамскнефтехим” 27.07.2020. Режим доступа: www.nknh.ru/pressroom/publications/nizhnekamskneftekhim-etilen-600-budet-vveden-v-srok-nesmotrya-na-pandemiyu/
17. СИБУР и SINOPEC создали СП на базе Амурского газохимического комплекса [электронный ресурс] // Сайт ПАО “СИБУР Холдинг” 28.12.2020. Режим доступа: www.sibur.ru/press-center/news/SIBUR-i-SINOPEC-sozdali-sovmestnoe-predpriyatie-na-baze-Amurskogo-gazokhimicheskogo-kompleksa
18. *Лавренов А.В., Сайфулина Л.Ф., Булчевский Е.А., Богданец Е.Н.* Технологии получения пропилена: сегодня и завтра // *Катализ в промышленности.* 2015. Т. 15. № 3. С. 6.
19. Первая установка производства пропилена по технологии UOP в России вышла на проектную мощность, помогая снизить мировой дефицит пропилена [электронный ресурс] // Сайт Honeywell 19.12.2014. Режим доступа: ngv.ru/pr/pervaya-ustanovka-proizvodstva-propilena-po-tekhnologii-uop-v-rossii-vyshla-na-proektnuyu-moshchnost/
20. Мы в СИБУРЕ [электронный ресурс] // Сайт ООО “ЗапСибНефтехим” 2021. Режим доступа: www.sibur.ru/zapsibneftekhim/about/in_sibur/
21. Рустам Минниханов запустил на “ТАНЕКО” три новых производства [электронный ресурс] // Сайт ПАО “Татнефть”. 26.05.2021. Режим доступа: <https://www.tatneft.ru/>
22. *Садыгов Ф.М., Маггеррамова З.Ю., Гаджиев Г.Н., Гасанзаде Г.Г. и др.* Технологический режим установки термического пиролиза углеводородов в сочетании с качественным составом тяжелой смолы // *Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт.* 2018. № 5. С. 11.
23. *Ерофеев В.И., Маскаев Г.П.* Получение низших олефинов из углеводородного сырья. Термический пиролиз прямогонных бензинов // *Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований.* 2015. № 8-5. С. 880.
24. *Ерофеев В.И., Маскаев Г.П.* Получение низших олефинов из углеводородного сырья. Совместный термический пиролиз ШФЛУ и прямогонного бензина // *Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований.* 2015. № 9-2. С. 260.
25. *Ерофеев В.И., Маскаев Г.П.* Получение низших олефинов из углеводородного сырья. Совместный термический пиролиз этановой фракции и прямогонного бензина // *Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований.* 2015. № 9-2. С. 264.
26. *Ерофеев В.И., Маскаев Г.П.* Получение низших олефинов из углеводородного сырья. Термический пиролиз ШФЛУ // *Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований.* 2015. № 9-1. С. 88.
27. *Демиденко М.Н., Магарил Р.З., Магарил Е.Р.* Замена водяного пара на водород в процессе пиролиза // *Известия высших учебных заведений. Нефть и газ.* 2014. № 6. С. 95.

28. *Меньщиков В.А., Гольдштейн Л.Х., Семенов И.П.* Пиролиз в токе водорода – технология и экономика // Известия высших учебных заведений. Нефть и газ. 2014. № 6. С. 102.
29. *Сафин Д.Х., Зарипов Р.Т., Сафаров Р.А., Калимуллин Ф.М. и др.* Некоторые особенности процесса совместного пиролиза этана и сжиженных углеводородных газов // Вестник Технологического университета. 2020. Т. 23. № 7. С. 49.
30. *Алиев А.М., Таиров А.З., Гусейнова А.М., Исмаилов Н.Р.* Оптимальное управление процессом пиролиза парафиновых углеводородов C₂–C₄ и их смесей // Теорет. осн. хим. технологии. 2013. Т. 47. № 4. С. 473. [*Aliiev A.M., Tairov A.Z., Guseynova A.M., Ismailov N.R.* Optimal control of process of pyrolysis of paraffinic hydrocarbons C₂–C₄ and their mixtures // Theor. Found. Chem. Eng. 2013. V. 47. № 4. P. 406.]
31. *Ктальхерман М.Г., Намятов И.Г., Емелькин В.А.* Влияние определяющих параметров на процесс пиролиза сжиженных нефтяных газов в высокотемпературном потоке теплоносителя // Теорет. осн. хим. технологии. 2013. Т. 47. № 6. С. 603. [*Kialkherman M.G., Emel'kin V.A., Namyatov I.G.* Effect of governing parameters on pyrolysis of liquefied petroleum gases in the high-temperature heat carrier // Theor. Found. Chem. Eng. 2013. V. 47. № 6. P. 667.]
32. *Морозов А.Ю., Каратун О.Н., Ельцова А.С.* Получение низкомолекулярных олефинов в процессе каталитического пиролиза бензиновой фракции // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. 2014. № 1. С. 15.
33. *Хафизов И.Ф., Мусин Р.Р.* Современные тенденции развития процесса пиролиза // Вестник Технологического университета. 2015. Т. 18. № 2. С. 231.
34. *Чудинов А.Н., Рябов В.Г., Першин Д.В.* Влияние состава и свойств сырьевых компонентов каталитического крекинга на выход пропилена // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Химическая технология и биотехнология. 2020. № 1. С. 40.
35. *Ганцев А.В., Виниченко М.В.* Современное состояние и перспективы развития процесса каталитического крекинга нефтяного сырья // Universum: химия и биология. 2019. Т. 66. № 12. С. 68.
36. *Халайзаде Т.Р.О., Юсубов Ф.В.О.* Математическое моделирование процесса каталитического крекинга // Булатовские чтения. 2020. Т. 5. С. 307.
37. *Алиев А.М., Сафаров А.Р., Османова И.И., Гусейнова А.М., Балаев И.В.* Обеспечение стабильности работы этиленового региона химико-технологического комплекса по переработке газов крекинга и пиролиза за счет учета динамики протекания входящих в него процессов // Теорет. осн. хим. технологии. 2020. Т. 54. № 5. С. 545. [*Aliyev A.M., Safarov A.R., Osmanova I.I., Guseynova A.M., Balayev I.V.* Ensuring the stability of operation of the ethylene region of a chemical and technological complex for processing gases of cracking and pyrolysis by taking into account the dynamics of the processes // Theor. Found. Chem. Eng. 2020. V. 54. № 5. P. 805.]
38. *Алиев А.М., Сафаров А.Р., Османова И.И., Гусейнова А.М., Мамедов З.А.* Оптимальное проектирование химико-технологического комплекса по совместной переработке газов крекинга и пиролиза // Теорет. осн. хим. технологии. 2018. Т. 52. № 6. С. 628. [*Aliyev A.M., Safarov A.R., Osmanova I.I., Guseynova A.M., Mamedov Z.A.* Optimal design of a chemical-technological complex for coprocessing cracking and pyrolysis gases // Theor. Found. Chem. Eng. 2018. V. 52. № 6. P. 956.]
39. *Алиев А.М., Сафаров А.Р., Гусейнова А.М.* Расчет этиленового региона химико-технологического комплекса по переработке газов крекинга и пиролиза // Теорет. осн. хим. технологии. 2017. Т. 51. № 4. С. 397. [*Aliiev A.M., Safarov A.R., Guseynova A.M.* Calculation of ethylene region of chemical technological complex for processing of cracking and pyrolysis gases // Theor. Found. Chem. Eng. 2017. V. 51. № 4. P. 404.]
40. *Алиев А.М., Сафаров А.Р., Гусейнова А.М.* Расчет химико-технологического комплекса по переработке газов крекинга и пиролиза на основе кинетических моделей процессов // Теоретические основы химической технологии. 2017. Т. 51. № 5. С. 569. [*Aliyev A.M., Safarov A.R., Guseynova A.M.* Full calculation of a chemical-technological complex for processing of cracking and pyrolysis gases based on the kinetic models of the processes // Theor. Found. Chem. Eng. 2017. V. 51. № 5. P. 716.]
41. *Мухина Т.В., Барабанов Н.Л., Бабаш С.Е.* Пиролиз углеводородного сырья. М.: Химия, 1987. 240 с.
42. *Арапов Д.В., Тихомиров С.Г., Подвальный С.Л., Курцын В.А., Карманова О.В.* Математическое моделирование промышленных процессов пиролиза бензина в трубчатых печах // Теорет. осн. хим. технологии. 2018. Т. 52. № 6. С. 649.
43. *Алиев А.М., Таиров А., Гусейнова А.М., Исмаилов Н.Р., Шахтахтинский Т.Н.* Оптимальный позонный подвод топливного газа к змеевику этановой пиролизной печи // Теорет. осн. хим. технологии. 2010. Т. 44. № 6. С. 698.
44. *Bondaletov V.G., Bondaletova L.I.* Improving the efficiency of high-temperature processes for producing lower olefins via deep-processing of by-products // Resource-Efficient Technologies. 2016. V. 2. P. 186.
45. Справочник нефтехимика. М.: Химия, 1978. 490 с.
46. *Арапов Д.В.* Оптимизация пиролизных печей типа SRT-VI крупнотоннажной этиленовой установки // Теорет. осн. хим. технологии. 2020. Т. 54. № 2. С. 244. [*Arapov D.V.* Optimization of SRT-VI pyrolysis furnaces of high-capacity ethylene plant // Theor. Found. Chem. Eng. 2020. V. 54. № 2. P. 357.]
47. *Астафьева И.Н., Писаренко В.Н.* Моделирование процесса высокотемпературного пиролиза тяжелого углеводородного сырья // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. 1989. Т. 32. № 8. С. 102.
48. *Астафьева И.Н., Писаренко В.Н.* Численное исследование течения многокомпонентной реагирующей среды в реакторе высокотемпературного пиролиза // Деп. в ВИНТИ 9.06.1989 г., № 3840 89. РЖ Химия. 1990. № 4.
49. *Dadaeva G.Ch., Yusif-zade A.A., Mamedkhanova S.A.* Catalytic pyrolysis on Azerbaijan zeolites // Theoretical & Applied Science. 2020. V. 82. № 2. P. 48.
50. *Цацкин М.А., Колесов С.В., Хабибуллин Р.Р., Гимаев Р.Н.* Катализаторы пиролиза углеводородного сырья на основе хлорида бария для промышленного применения // Нефтехимия. 2005. Т. 45. № 2. С. 126.
51. *Чалов К.В., Луговой Ю.В., Косивцов Ю.Ю.* Моделирование пиролиза кубовых остатков переработки нефти в присутствии алюмосиликатов // Вестник

- Тверского государственного университета. Серия: Химия. 2020. Т. 42. № 4. С. 27.
52. Бухаркин А.К. Каталитический пиролиз керосиновой фракции в присутствии иницилирующих добавок // Наука и технология углеводородов. 2003. № 3. С. 10.
 53. Pisarenko E.V., Ponomaryov A.B., Ilinova A.A., Pisarenko V.N. Modeling the Process of Purifying Ethylene from Acetylene Hydrocarbons over Palladium Nanocatalysts // Theor. Found. Chem. Eng. 2020. V. 54. № 3. P. 446. [Писаренко Е.В., Пономарев А.Б., Ильинова А.А., Писаренко В.Н. Моделирование процесса очистки этилена от ацетиленовых углеводородов на палладиевых нанокатализаторах // Теорет. осн. хим. технологии. 2020. Т. 54. № 3. С. 326.]
 54. Писаренко Е.В., Пономарев А.Б., Писаренко В.Н. Исследование реакции селективного гидрирования метилацетилена в метилацетилен-пропиленовых смесях на модифицированных палладий-оксидных нанокатализаторах // Теорет. осн. хим. технологии. 2021. Т. 55. № 3. С. 309.
 55. Pisarenko E.V., Ponomarev A.B., Mamchenkov N.A., Ilinova A.A., Pisarenko V.N. Modeling of highly selective process of ethylene production from ethane-ethylene fractions of pyrolysis gasses // 23rd Int. Cong. Chem. & Proc. Eng. and 21st Conf. Proc. Integr., Modelling and Optimisation for Energy Saving and Pollution Reduction, Reac. eng., catalysis and kinetics. PRES. 2018. № 1. P. 85.
 56. Ибрагимов Ч.Ш., Гулиева С.Н. Получение чистых изобутана и изобутилена в технологической системе с рециркуляционными узлами // Теорет. осн. хим. технологии. 2020. Т. 54. № 3. С. 376.
 57. Пинаева Л.Г., Доронин В.П., Белый А.С., Лавренов А.В. и др. Современные катализаторы нефтепереработки: научно-технический уровень и обеспечение российскими катализаторами предприятий топливно-энергетического комплекса России // Мир нефтепродуктов. 2020. № 2. С. 6.
 58. Fakhroleslam M., Sadrameli S.M. Thermal/catalytic cracking of hydrocarbons for the production of olefins; a state-of-the-art review III: Process modeling and simulation // Fuel. 2019. V. 252. P. 553.
 59. Алтынкович Е.О., Потапенко О.В., Сорокина Т.П., Доронин В.П. и др. Крекинг бутан-бутиленовой фракции на модифицированном цеолите ZSM-5 // Нефтехимия. 2017. Т. 57. № 2. С. 156.
 60. Лиу Ж.Л., Ванг И.Д., Жанг Р., Лиу Х.И. и др. Глубокий каталитический крекинг модельных соединений различных классов легких углеводородов на мезопористом катализаторе на основе цеолита ZSM-5 // Нефтехимия. 2017. Т. 57. № 2. С. 149.
 61. Хомяков И.С., Боженкова Г.С., Брагина О.О. Исследование каталитической активности модифицированных высококремнеземных цеолитов типа MFI в процессе превращения прямогонных бензинов // Теорет. осн. хим. технологии. 2018. Т. 52. № 5. С. 562. [Khomyakov I.S., Bozhenkova G.S., Bragina O.O. Investigation of catalytic activity of modified high-silica zeolite of mfi type in the process of converting straight-run gasoline // Theor. Found. Chem. Eng. 2018. V. 52. № 5. P. 832.]
 62. Ерофеев В.И., Хомяков И.С., Егорова Л.А. Получение высокооктановых бензинов из прямогонных бензинов на модифицированных цеолитах ZSM-5 // Теорет. осн. хим. технологии. 2014. Т. 48. № 1. С. 77. [Erofeev V.I., Khomyakov I.S., Egorova L.A. Production of high-octane gasoline from straight-run gasoline on ZSM-5 modified zeolites // Theor. Found. Chem. Eng. 2014. V. 48. № 1. P. 71.]
 63. Vogt E.T.C., Weckhuysen B.M. Fluid catalytic cracking: recent developments on the grand old lady of zeolite catalysis // Chem. Soc. Rev. 2015. V. 44. P. 7342.
 64. Фрейман Л.Л. Рынок катализаторов нефтепереработки. Часть II. Производство // Вестник химической промышленности. 2017. Т. 97. № 4. С. 18.
 65. Доронин В.П., Сорокина Т.П., Липин П.В., Потапенко О.В. и др. Разработка и внедрение цеолитсодержащих катализаторов крекинга с контролируемым содержанием редкоземельных элементов // Катализ в промышленности. 2014. № 5. С. 9.
 66. Креслинг П. Катализаторы развития // Сибирская нефть. 2020. № 76. С. 40.
 67. FCC catalysts // Сайт BASF, дата обращения: 30.05.2021. Режим доступа: catalysts.basf.com/products-and-industries/process-catalysts/fcc-refining-catalysts
 68. FCC Catalyst Applications // Сайт GRACE, дата обращения: 30.05.2021. Режим доступа: <https://grace.com/catalysts-and-fuels/en-us/fcc-catalysts>
 69. Fluid catalytic cracking // Сайт ПАО Albemarle, дата обращения: 30.05.2021. Режим доступа: www.albemarle.com/businesses/catalysts/fluid-catalytic-cracking
 70. Копылов А.Ю., Арсланов Р.М. Глубокая интеграция нефтехимических и нефтеперерабатывающих производств на основе современных технологий как новый отраслевой тренд // Химическая промышленность сегодня. 2020. № 5. С. 32.
 71. Переработка нефти. Информационный технический справочник по наилучшим доступным технологиям. М.: Бюро НТД. 2017. 609 с.
 72. Sinopec's DCC-PLUS technology successfully applied in Thailand // Focus on catalysis. 2016. № 7. P. 3.
 73. Indmax Fluid Catalytic Cracking for Maximum Olefins // Сайт mcdermott, дата обращения: 30.05.2021. Режим доступа: www.mcdermott.com/getattachment/a851f30f-a504-4174-9f40-62fb6c047f16/FCC-for-Maximum-Olefins.asp
 74. Falco M. New catalytic processes for production of olefins // Сайт oil&gas portal, дата обращения: 30.05.2021. Режим доступа: <http://www.oil-gasportal.com/new-catalytic-process-for-production-of-olefins/>
 75. Vermeiren W., Andersen J., James R., Wei D. Meeting the changes needs of the light olefins market // Hydrocarbon engineering, Oct. 2003.
 76. Пропилен // Нефтегазовые технологии. 2005. № 10. С. 82.
 77. Akah A., Al-Ghrami M. Maximizing propylene production via FCC technology // Appl Petrochem Res. 2015. V. 5. P. 377.
 78. HS-FCC High Severity FCC // Сайт Axens, дата обращения: 30.05.2021. Режим доступа: www.axens.net/product/process-licensing/11004/hs-fcc-high-severity-fcc.html
 79. Процесс Cryomax DCP (двухколонное выделение пропана) // Нефтегазовые технологии. 2004. № 4. P. 40.
 80. Gasification technology [электронный ресурс] // Сайт Shell PLC, дата обращения 20.06.2022. Режим доступа: <https://www.shell.com/business-customers/catalysts-technologies/licensed-technologies/refinery-technology/gasification-technology.html>
 81. Handbook of petroleum refining. Mc. Grow Hill. 2003. V. 12. P. 91.

82. Писаренко Е.В., Писаренко В.Н. Анализ и моделирование процесса конверсии синтез-газа в метанол: новые тенденции в повышении рентабельности метанольных производств. // Теорет. осн. хим. технологии. 2007. Т. 41. № 2. С. 115. [Pisarenko E.V., Pisarenko V.N. Analysis and modeling of synthesis gas conversion to methanol: new trends toward increasing methanol production profitability // Theor. Found. Chem. Eng. 2007. V. 41. № 2. P.105.]
83. Писаренко Е.В., Писаренко В.Н., Минигулов Р.М., Абаскулиев Д.А. Энерго- и ресурсосберегающий процесс получения метанола из природного газа. // Теорет. осн. хим. технологии. 2008. Т. 42. № 1. С. 12. [Pisarenko E.V., Pisarenko V.N., Abaskuliev D.A., Minigulov R.M. Power- and resource-saving process for producing methanol from natural gas // Theor. Found. Chem. Eng. 2008. V. 42. № 1. P.14.]
84. Wang S., Zhang L., Li S., Qin Z. et al. Tuning the siting of aluminum in ZSM-11 zeolite and regulating its catalytic performance in the conversion of methanol to olefins // J. Catalysis. 2019. V. 377. P. 81.
85. Rami M.D., Taghizadeh M., Akhoundzadeh H. Synthesis and characterization of nano-sized hierarchical porous AuSAPO-34 catalyst for MTO reaction: Special insight on the influence of TX-100 as a cheap and green surfactant // Microporous and Mesoporous Materials. 2019. V. 285. P. 259.
86. Wang X., Li R., Yuan F., Li Z. et al. Excellent catalytic performance for methanol to olefins over SAPO-34 synthesized by controlling hydrothermal temperature // Catalysis Communication. 2018. V. 108. P. 64.
87. Aghaei E., Haghighi M. Hydrothermal synthesis of nanostructured Ce-SAPO-34: High-performance and long-lifetime catalyst with various ceria contents for methanol to light olefins conversion // Microporous and Mesoporous Materials. 2018. V. 270. P. 227.
88. Dyballa M., Becker P., Trefz D., Klemm E. et al. Parameters influencing the selectivity to propene in the MTO conversion on 10-ring zeolites: directly synthesized zeolites ZSM-5, ZSM-11, and ZSM-22 // Applied Catalysis A: General. 2016. V. 510. P. 233.
89. Han Z., Zhou F., Liu Y., Qiao K. et al. Synthesis of gallium-containing ZSM-5 zeolites by the seed-induced method and catalytic performance of GaZSM-5 and AlZSM-5 during the conversion of methanol to olefins // J. Taiwan Institute of Chemical Engineers. 2019. V. 103. P. 149.
90. Бабаева Т.А. Эффект влияния природы редкоземельных элементов на свойства цеолита типа ЦВМ в превращении метанола // Башкирский химический журнал. 2020. Т. 27. № 2. С. 42.
91. Писаренко Е.В., Писаренко В.Н. Кинетика реакции синтеза олефинов на основе метанола и диметилового эфира // Теорет. осн. хим. технологии. 2008. Т. 42. № 6. С. 623. [Pisarenko E.V., Pisarenko V.N. Kinetics of the reaction of olefin synthesis from methanol and dimethyl ether // Theor. Found. Chem. Eng. 2008. V. 42. № 6. P. 822.]
92. Хиврич Е.Н., Батова Т.И., Колесникова Е.Е., Колесниченко Н.В., Туркова Т.В. Влияние реакционной среды на конверсию диметилового эфира в низшие олефины на цеолитных катализаторах // Химическая промышленность сегодня. 2014. № 6. С. 9.
93. Писаренко Е.В., Писаренко В.Н., Саркисов П.Д. Интенсификация процессов переработки природного газа в ключевые продукты нефтехимического синтеза и моторные топлива // Теорет. осн. хим. технологии. 2009. Т. 43. № 5. С. 521. [Pisarenko E.V., Pisarenko V.N., Sarkisov P.D. Intensification of natural gas conversion to the key products of petrochemical synthesis and engine fuels // Theor. Found. Chem. Eng. 2009. V. 43. № 5. P. 617.]
94. Пискунов С.Е., Абаскулиев Д.А., Писаренко В.Н. Способ получения синтез-газа. Пат. 2158711 РФ. 2000.
95. Писаренко Е.В., Писаренко В.Н., Абаскулиев Д.А. Способ получения метанола. Пат. 2472765 РФ. 2013.
96. Писаренко В.Н., Бан А.Г., Абаскулиев Д.А. Способ получения метанола. Пат. 2203214 РФ. 2001.
97. Сафин Д.Х., Минигулов Ф.Г., Сафаров Р.А., Зарипов Р.Т. и др. Сравнительная характеристика технологий получения этилена пиролизом этана и конверсией метанола МТО // Химическая промышленность сегодня. 2020. № 2. С. 18.
98. В Китае запущен завод по переработке угля в олефины от 28.08.2010 // Сайт Химический портал № 1 в России, дата обращения: 30.05.2021. Режим доступа: chem.ru/news/5724-v-kitae-zapuschen-zavod-po-pererabotke-uglya-v-olefiny.html
99. Sutton M. (DavyProcessTechnology), Roberts P. (JohnsonMatthey) Пропилен и этилен из угля // Нефтегазовые технологии. 2007. № 11. С. 110.
100. Ye M., Tian P., Liu Z. DMTO: A Sustainable Methanol-to-Olefins Technology // Engineering. 2021. V. 7. P. 17–21.
101. На Uzbekistan GTL впервые начали производить синтетическую нефть [электронный ресурс] // сайт Spot.uz, дата обращения: 20.06.22. Режим доступа: <https://www.spot.uz/ru/2022/06/20/synthetic-fuel/>
102. Lee Y.-J., Park J.-Y., Jun K.-W., Bae J. W., Viswanadham N. Enhanced production of C2-C4 Olefins directly from synthesis gas // Catalysis Letters. 2008. I. 1-2. P. 149–154.
103. Дедов А.Г., Махлин В.А., Подлесная М.В., Зыскин А.Г. и др. Кинетика, математическое моделирование и оптимизация процесса окислительной конденсации метана на катализаторе LiMnW/SiO₂ // Теорет. осн. хим. технологии. 2010. Т. 44. № 1. С. 3.
104. Меньщиков В.А., Синев М.Ю. Производство этилена из природного газа методом окислительной конденсации метана // Катализ в промышленности. 2005. № 1. С. 25.
105. Дедов А.Г., Локтев А.С., Нипан Г.Д., Дорохов С.Н. и др. Окислительная конденсация метана в этилен: влияние способа приготовления на фазовый состав и каталитические свойства композитных материалов Li–W–Mn–O–SiO₂ // Нефтехимия. 2015. Т. 55. № 2. С. 171.
106. Миначев Х.М., Усачев Н.Я., Удут В.Н., Ходаков Ю.С. Окислительная конденсация метана – новый путь синтеза этана, этилена и других углеводородов // Успехи химии. 1988. Т. 8. С. 385.
107. Бабак В.Н., Бабак Т.Б., Закиев С.Е., Холпанов Л.П. Теоретическое исследование дегидрирования углеводородов при высоких температурах // Теорет. осн. хим. технологии. 2009. Т. 43. № 1. С. 78.
108. Редькина А.В., Коновалова Н.Д., Хоменко К.Н. Дегидрирование пропана на V_xO_y/H–Ti–МСМ-41 // Химия, физика и технология поверхности. 2014. Т. 5. № 2. С. 174.
109. Varzaneh A.Z., Moghaddam M.S., Darian J.T. Окислительное дегидрирование пропана на ванадие-

- вом катализаторе на основе нано-HZSM-5 // Нефтехимия. 2018. Т. 58. № 1. С. 17.
110. Туракулова А.О., Харланов А.Н., Леванов А.В., Лукин В.В. Окислительное дегидрирование пропана на сложном нанесенном катализаторе $\text{VO}_x/\text{CeZrO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ // Журн. физической химии. 2017. Т. 91. № 5. С. 769.
 111. Сафронова С.С., Коваль Л.М., Ерофеев В.И. Каталитическая активность Ga-содержащих цеолитных катализаторов в процессе совместной конверсии метанола и алканов $\text{C}_3\text{--C}_4$ // Теоретические основы химической технологии. 2008. Т. 42. № 5. С. 564.
 112. Байрамгулова Р.И., Трапезникова Е.Ф. Катализаторы дегидрирования легких алканов // Нефтегазовое дело. 2019. № 4. С. 173.
 113. Вахмистров В.Е., Пономарев А.Б., Шостаковский М.В., Калинин В.Н. и др. Многостадийный кластерный синтез и окислительно-восстановительное модифицирование высококремнистых цеолитов хромом // Неорганические материалы. 2010. Т. 46. № 9. С. 1090.
 114. Тедеева М.А., Кустов А.Л., Прибытков П.В., Стрекалова А.А. и др. Дегидрирование пропана в присутствии CO_2 на нанесенных монометаллических MO_y/SiO_2 и биметаллических катализаторах $\text{CrO}_x\text{MO}_y/\text{SiO}_2$ (M = Fe, Co, Ni) // Журн. физической химии. 2021. Т. 95. № 1. С. 40.
 115. Агафонов Ю.А., Гайдай Н.А., Ланидус А.Л. Дегидрирование пропана в присутствии CO_2 на хром- и галлийоксидных катализаторах // Кинетика и катализ. 2018. Т. 59. № 6. С. 704.
 116. Котельникова А.Ю., Хлыбова Н.В., Котельников Д.А., Руднев Н.А. Моделирование процесса дегидрирования пропана в трубчатом реакторе с помощью метода вычислительной гидродинамики // Башкирский химический журнал. 2020. Т. 27. № 3. С. 91.
 117. Писаренко Е.В., Пономарев А.Б., Шостаковский М.В., Шевченко А.А. Процесс получения пропилена на высокоэффективных нанокатализаторах на основе модифицированных цеолитов типа MFI // Успехи в химии и химической технологии. 2020. Т. 34. № 3. С. 89.
 118. Нагиев А.Г., Мамедов Д.И. Синтез оптимальных пространственных псевдоструктур имитации порового строения зерна катализатора на основе концепции фракталов // Теорет. осн. хим. технологии. 2010. Т. 44. № 3. С. 324.
 119. Горовиц Б.И., Тойкка А.М., Писаренко Ю.А., Серафимов Л.А. Термодинамические закономерности гетерогенных систем с химическим взаимодействием // Теорет. осн. хим. технологии. 2006. Т. 40. № 3. С. 258.
 120. Волин Ю.М., Островский Г.М. Три этапа компьютерного моделирования химико-технологических систем // Теорет. осн. хим. технологии. 2006. Т. 40. № 3. С. 302.
 121. Слинко М.Г. История развития математического моделирования каталитических процессов и реакторов // Теорет. осн. хим. технологии. 2007. Т. 41. № 1. С. 16.
 122. Дворецкий Д.С., Дворецкий С.И., Островский Г.М. Интегрированное проектирование энерго- и ресурсосберегающих химико-технологических процессов и систем управления: стратегия, методы и применение // Теорет. осн. хим. технологии. 2008. Т. 42. № 1. С. 29.
 123. Кулов Н.Н., Гордеев Л.С. Математическое моделирование в химической технологии и биотехнологии // Теорет. осн. хим. технологии. 2014. Т. 48. № 3. С. 243.
 124. Catofin propane/butanede hydrogenation [электронный ресурс] // Сайт Lummus Technology, дата обращения: 02.06.2021. Режим доступа: <https://www.lummustech.com/Process-Technologies/Petrochemicals/Propylene-Production/Propane-Butane-Dehydrogenation>
 125. Каюмов Н.А., Назаров А.А., Поникаров С.И., Вилохина П.В. Современные промышленные технологические процессы дегидрирования углеводородов и их аппаратурное оформление // Вестник Казанского технологического университета. 2013. Т. 16. № 15. С. 303.
 126. Catalysts for on-purpose propylene production and the dehydrogenation of hydrocarbons [электронный ресурс] // Сайт Clariant, дата обращения: 02.06.2021. Режим доступа: https://www.clariant.com/en/Business-Units/Catalysts/Petrochemical-and-Refining-Catalysts/On_Purpose_Propylene
 127. Clariant to build new production site for CATOFIN™ catalysts in Jiaying // Сайт Digital Refining Processing, Operation & Maintenance от 18.09.2020. Режим доступа: www.digitalrefining.com/news/1006181/clariant-to-build-new-production-site-for-catofin-catalysts-in-jiaying
 128. Honeywell Successfully Commissions Second C_3 Oleflex™ Unit For Zhejiang Satellite [электронный ресурс] // Сайт Honeywell, дата обращения: 02.06.2021. Режим доступа: <https://www.honeywell.com/en-s/newsroom/pressreleases/2019/09/honeywell-successfully-commissions-second-c3-oleflex-unit-for-zhejiang-satellite>.
 129. Maddah H.A. A Comparative Study between Propane Dehydrogenation (PDH) Technologies and Plants in Saudi Arabia // American Scientific Research Journal for Engineering, Technology, and Sciences. 2018. V. 4. № 1. P. 49.
 130. STAR process® – Most reliable dehydrogenation technology for propylene and isobutylene production [электронный ресурс] // Сайт thyssenkrupp AG, дата обращения: 02.06.2021. Режим доступа: <https://www.thyssenkrupp-industrial-solutions.com/en/products-and-services/chemical-plants-and-processes/dehydrogenation-plants>.
 131. The Uhde STAR process: Oxydehydrogenation of light paraffins to olefins, http://www.thyssenkrupp-thde.de/fileadmin/documents/brochures/uhde_brochures_pdf_en_12.pdf.
 132. Lopez J. BASF, Linde plan to jointly develop butadiene technology, дата обращения: 02.06.2021. Режим доступа: <http://www.icis.com/resources/news/2014/06/03/9786384/basf-linde-plan-to-jointly-develop-butadienetechnology/>
 133. Dow to Retrofit Louisiana Cracker With Fluidized Catalytic Dehydrogenation (FCDh) Technology to Produce On-Purpose Propylene hydrocarbons [электронный ресурс] // Сайт Dow от 20.08.19. Режим доступа: <https://investors.dow.com/en/news/news-details/2019/Dowto-Retrofit-Louisiana-Cracker-With-Fluidized-Catalytic-Dehydrogenation-FCDh-Technology-to-Produce-On-Purpose-Propylene/default.aspx>.

134. K-PRO™ – KBR Propane Dehydrogenation, <http://211.81.63.130/cache/9/03/www.refpet.com/e287efcbfeedd5379272-cb0e86272745/TS-VII-houvikSarkar.pdf>.
135. Иванушкин Г.Г., Смирнов А.В., Коц П.А., Иванова И.И. Модифицирование кислотных свойств подложки для катализаторов дегидрирования пропана Pt-Sn/BEA // Нефтехимия. 2019. Т. 59. № 4. С. 453.
136. Wang Y., Hu Z.-H., Lv X., Chen L., Yuan Z.-Y. Ultra small PtZn bimetallic nanoclusters encapsulated in silicalite-1 zeolite with superior performance for propane dehydrogenation // J. Catalysis. 2020. V. 385. P. 61.
137. Zhou W., Liu J., Wang J., Lin L. et al. Transformation of Propane over ZnSnPt Modified Defective HZSM-5 Zeolites: The Crucial Role of Hydroxyl Nests Concentration // Catalysts. 2019. V. 571. P. 1.
138. Li Y.-X., Li J., Yang X., Wang X. et al. Preparation of CeO₂-Modified Mg(Al)O-Supported Pt-Cu Alloy Catalysts Derived from Hydrotalcite-Like Precursors and Their Catalytic Behavior for Direct Dehydrogenation of Propane // Transactions of Tianjin University. 2019. V. 25. P. 169.
139. Sun G., Zhao Z.-J., Mu R., Zha S. et al. Breaking the scaling relationship via thermally stable Pt/Cu single atom alloys for catalytic dehydrogenation // Nature Communications. 2018. V. 9. P. 4454.
140. Naseri M., Zangeneh F.T., Taeb A. The effect of Ce, Zn and Co on Pt-based catalysts in propane dehydrogenation // Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis. 2019. V. 126. P. 477.
141. Rimaz S., Luwei C., Sibudjing K., Borgna A. Promoting effect of Ge on Pt-based catalysts for dehydrogenation of propane to propylene // Applied Catalysis A: General. 2019. V. 588. P. 117.
142. Бельская О.Б., Низовский А.И., Гуляева Т.И., Леонтьева Н.Н., Бухтияров В.И. Катализаторы Pt/(Ga)Al₂O₃, полученные с использованием металлического алюминия, активированного галлием // Журн. прикладной химии. 2020. Т. 93. № 1. С. 132.
143. Tolek W., Suriye K., Praserthdam P., Panpranot J. Enhanced Stability and Propene Yield in Propane Dehydrogenation on PtIn/Mg(Al)O Catalysts with Various In Loadings // Topics in Catalysis. 2018. V. 61. P. 1624.
144. Long L.-L., Xia K., Lang W.-Z., Shen L.-L. et al. The comparison and optimization of zirconia, alumina, and zirconia-alumina supported PtSnIn trimetallic catalysts for propane dehydrogenation reaction // J. Industrial and Engineering Chemistry. 2017. V. 51. P. 271.
145. Yang C., Wu Z., Zhang G., Sheng H. et al. Promotion of Pd nanoparticles by Fe and formation of a Pd₃Fe intermetallic alloy for propane dehydrogenation // Catalysis Today. 2019. V. 323. P. 123.
146. Fan D. et al. Mn-doping induced changes in Pt dispersion and Pt_xMn_y alloying extent on Pt/Mn-DMSN catalyst with enhanced propane dehydrogenation stability // Journal of Catalysis. 2020. V. 389. P. 450.
147. Nakaya Y., Hirayama J., Yamazoe S. et al. Single-atom Pt in intermetallics as an ultrastable and selective catalyst for propane dehydrogenation // Nature Communications. 2020. V. 11. № 1. P. 28.
148. Gorczyca A., Raybaud P., Moizan V., Joly Y., Chizallet C. Atomistic Models for Highly-Dispersed PtSn/γ-Al₂O₃ Catalysts: Ductility and Dilution Affect the Affinity for Hydrogen // ChemCatChem. 2019. V. 11. P. 3941.
149. Lee M.-H., Nagaraja B.M., Lee K.Y., Jung K.-D. Dehydrogenation of alkane to light olefin over PtSn/θ-Al₂O₃ catalyst: Effects of Sn loading // Catalysis Today. 2014. V. 232. P. 53.
150. Srisakwattana T., Suriye K., Praserthdam P., Panpranot J. Preparation of aluminum magnesium oxide by different methods for use as PtSn catalyst supports in propane dehydrogenation // Catalysis Today. 2020. V. 358. P. 90.
151. Shi Y., Li X., Rong X., Gu B. et al. Influence of support on the catalytic properties of Pt-Sn-K/θ-Al₂O₃ for propane dehydrogenation // RSC Advances. 2017. V. 32. № 7. P. 19841.
152. Xu Z., Yue Y., Bao X. et al. Propane Dehydrogenation over Pt Clusters Localized at the Sn Single-Site in Zeolite Framework // ACS Catalysis. 2020. V. 10. № 1. P. 818.
153. Wu X., Zhang Q., Chen L. et al. Enhanced catalytic performance of PtSn catalysts for propane dehydrogenation by a Zn-modified Mg(Al)O support // Fuel Processing Technology. 2020. V. 198. P. 106.
154. Wang Y., Zhou Y., Zhou S., He Q., Zhong Y. Effect of Morphological Structure of PtSnNa/ZSM-5 on Its Catalytic Performance in Propane Dehydrogenation // China Petroleum Processing and Petrochemical Technology. 2020. V. 22. № 1. P. 87.
155. Liu L., Lopez-Haro M., Lopes C.W., Meira D.M. et al. Atomic-level understanding on the evolution behavior of subnanometric Pt and Sn species during high-temperature treatments for generation of dense PtSn clusters in zeolites // J. Catalysis. 2020. V. 391. P. 11.
156. Shanlei H., Otroshchenko T., Dan Z., Lund H., Kondratenko E.V. The effect of ZrO₂ crystallinity in CrZrO_x/SiO₂ on non-oxidative propane dehydrogenation // Applied Catalysis A: General. 2020. V. 590. P. 117.
157. Hu Z.-P., Wang Z., Yuan Z.-Y. et al. Cr/Al₂O₃ catalysts with strong metal-support interactions for stable catalytic dehydrogenation of propane to propylene // Molecular Catalysis. 2020. V. 493. P. 111.
158. Węgrzyniak A., Rokicińska A., Hędrzak E., Michorczyk B. et al. High-performance Cr-Zr-O and Cr-Zr-K-O catalysts prepared by nanocasting for dehydrogenation of propane to propene // Catalysis Science & Technology. 2017. V. 7. № 24. P. 6059.
159. Gao X.-Y., Lu W.-D., Hu S.-Z., Li W.-C., Lu A.-H. Rod-shaped porous alumina-supported Cr₂O₃ catalyst with low acidity for propane dehydrogenation // Chinese J. Catalysis. 2019. V. 40. №2. P. 184.
160. Shanlei H., Otroshchenko T., Dan Z., Lund H., Kondratenko E. V. Catalytic non-oxidative propane dehydrogenation over promoted Cr-Zr-O_x: Effect of promoter on propene selectivity and stability // Catalysis Communications. 2020. V. 138. P. 105.
161. Xie Z., Ren Y., Li J., Zhao Z. et al. Facile in situ synthesis of highly dispersed chromium oxide incorporated into mesoporous ZrO₂ for the dehydrogenation of propane with CO₂ // J. Catalysis. 2019. V. 372. P. 206.
162. Oliveira J., Volanti D.P., Bueno J., Ferreira A.P. Effect of CO₂ in the oxidative dehydrogenation reaction of propane over Cr/ZrO₂ catalysts // Applied Catalysis A: General. 2018. V. 558. P. 55.
163. Michorczyk P., Zenczak-Tomera K., Michorczyk B. et al. Effect of dealumination on the catalytic performance of Cr-containing Beta zeolite in carbon dioxide assisted propane dehydrogenation // J. CO₂ Utilization. 2020. V. 36. P. 54.
164. Hu Z.-P., Wang Y., Yang D., Yuan Z.-Y. CrO_x supported on high-silica HZSM-5 for propane dehydrogenation // J. Energy Chemistry. 2020. V. 47. P. 225.

165. Wang H.-M., Chen Y., Yan X., Lang W.-Z., Guo Y.-J. Cr doped mesoporous silica spheres for propane dehydrogenation in the presence of CO₂: Effect of Cr adding time in sol-gel process // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2019. V. 284. P. 69.
166. Jeon N., Seo O. et al. Non-oxidative propane dehydrogenation over alumina-supported Co–V oxide catalysts // *Applied Catalysis A, General*. 2021. V. 614. P. 118.
167. Shan Y.-L., Zhao W.-T., Zhao S.-L. et al. Effects of alumina phases on the structure and performance of VO_x/Al₂O₃ catalysts in non-oxidative propane dehydrogenation // *Molecular Catalysis*. 2021. V. 504. P. 111.
168. Gu Y., Liu H., Yang M. et al. Highly stable phosphine modified VO_x/Al₂O₃ catalyst in propane dehydrogenation // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2020. V. 274. P. 119.
169. Hu P., Chen Y., Yan X., Lang W.-Z., Guo Y.-J. Correlation of vanadium precursor and structure-performance of porous VO_x–SiO₂ solids for catalytic dehydrogenation of propane // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2019. V. 58. № 10. P. 4065.
170. Liu Q., Yang Z. et al. Vanadium-containing dendritic mesoporous silica nanoparticles: Multifunctional catalysts for the oxidative and non-oxidative dehydrogenation of propane to propylene // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2019. V. 282. P. 133.
171. Chen C., Sun M., Hu Z. et al. Nature of active phase of VO_x catalysts supported on SiBeta for direct dehydrogenation of propane to propylene // *Chinese Journal of Catalysis*. 2020. V. 41. № 2. P. 276.
172. Farsad A., Lawson S., Rezaei F., Rownaghi A.A. Oxidative Dehydrogenation of Propane over 3D Printed Mixed Metal Oxides/H-ZSM-5 Monolithic Catalysts Using CO₂ as an Oxidant // *Catalysis Today*. 2021. V. 374. P. 173.
173. Djinović P., Zavašnik J., Teržan J., Jerman I. Role of CO₂ During Oxidative Dehydrogenation of Propane Over Bulk and Activated-Carbon Supported Cerium and Vanadium Based Catalysts // *Catalysis Letters*. 2021. V. 151. P. 2816.
174. Miranda G. P., Martins V. J., Neto F. et al. Oxidative dehydrogenation of propane: Developing catalysts containing VO_x, V–P–O and V–Mg–O species supported on MCM-41 and activated carbon // *Catalysis Today*. 2020. V. 348. P. 148.
175. Han Z.-F., Xue X.-L., Wu J.-M. et al. Preparation and catalytic properties of mesoporous nV-MCM-41 for propane oxidative dehydrogenation in the presence of CO₂ // *Chinese Journal of Catalysis*. 2018. V. 39. № 6. P. 1099.
176. Dai. Y., Gu. J., Tian. S., Wu. Y. et al. γ -Al₂O₃ sheet-stabilized isolate Co²⁺ for catalytic propane dehydrogenation // *J. Catalysis*. 2020. V. 381. P. 482.
177. Li X., Wang P., Wang H., Li C. Effects of the state of Co species in Co/Al₂O₃ catalysts on the catalytic performance of propane dehydrogenation // *Applied Surface Science*. 2018. V. 441. P. 688.
178. Sun Y., Wu Y., Shan H., Li C. Studies on the Nature of Active Cobalt Species for the Production of Methane and Propylene in Catalytic Dehydrogenation of Propane // *Catalysis Letters*. 2015. V. 145. P. 1413.
179. He Y., Song Y., Cullen D.A., Laursen S. Selective and Stable Non-Noble Metal Intermetallic Compound Catalyst for the Direct Dehydrogenation of Propane to Propylene // *J. American Chemical Society*. 2018. V. 140. № 43. P. 14010.
180. Zhang L., Wang Z.-Y., Song J. et al. Facile synthesis of SiO₂ supported GaN as an active catalyst for CO₂ enhanced dehydrogenation of propane // *J. CO₂ Utilization*. 2020. V. 38. P. 306.
181. Tan S., Gil L.B. et al. Catalytic propane dehydrogenation over In₂O₃–Ga₂O₃ mixed oxides // *Applied Catalysis A: General*. 2015. V. 498. P. 167.
182. Chen C., Zhang S., Wang Z., Yuan Z.-Y. Ultrasmall Co confined in the silanols of dealuminated beta zeolite: A highly active and selective catalyst for direct dehydrogenation of propane to propylene // *J. Catalysis*. 2020. V. 383. P. 77.
183. Wang L., Ao C., Zhai Y. et al. Highly active and stable Co₃O₄ catalyst for the Low-temperature oxidative dehydrogenation of propane // *Inorganic Chemistry Communications*. 2020. V. 112. P. 107.
184. Huang C., Han D., Guan L. et al. Bimetallic Ni-Zn site anchored in siliceous zeolite framework for synergistically boosting propane dehydrogenation // *Fuel*. 2022. V. 307. 121.
185. Choi S.-W., Kim W.-G., So J.-S. et al. Propane dehydrogenation catalyzed by gallosilicate MFI zeolites with perturbed acidity // *J. Catalysis*. 2017. V. 345. P. 113.
186. Cao L., Dai P., Zhu L. et al. Graphitic carbon nitride catalyzes selective oxidative dehydrogenation of propane // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2020. V. 262. P. 118.
187. Pan S.-F., Yin J.-L., Zhu X.-L. et al. P-modified microporous carbon nanospheres for direct propane dehydrogenation reactions // *Carbon*. 2019. V. 152. P. 855.
188. Hu Z.-P., Ren J.-T., Yang D. et al. Mesoporous carbons as metal-free catalysts for propane dehydrogenation: Effect of the pore structure and surface property // *Chinese J. Catalysis*. 2019. V. 40. № 9. P. 1385.
189. Węgrzyniak A., Jarczewski S., Kuśrowski P., Michorczyk P. Influence of carbon precursor on porosity, surface composition and catalytic behaviour of CMK-3 in oxidative dehydrogenation of propane to propene // *J. Porous Materials*. 2018. V. 25. P. 687.
190. Li Y., Zhang Q., Yu X. et al. Efficient Fe based catalyst with nitrogen doped carbon material modification for propane non-oxidative dehydrogenation n// *Carbon Resources Conversion*. 2020. V. 3. P. 140.
191. Hu Z.-P., Zhao H., Chen C., Yuan Z.-Y. Castaneamol-lissima shell-derived porous carbons as metal-free catalysts for highly efficient dehydrogenation of propane to propylene // *Catalysis Today*. 2018. V. 316. P. 214.
192. Hu Z.-P., Chen C., Ren J.-T., Yuan Z.-Y. Direct dehydrogenation of propane to propylene on surface-oxidized multiwall carbon nanotubes // *Applied Catalysis A: General*. 2018. V. 559. P. 85.
193. Патент РФ 2751701 Пономарев А.Б., Смирнов А.В., Шостаковский М.В., Писаренко Е.В. Катализатор дегидрирования пропана и способ получения пропилена с его использованием. Заявл. 2020138961 от 27.11.2020, Оpubл. 15.07.2021, бюл № 20.
194. Патент РФ 2751703 Пономарев А.Б., Смирнов А.В., Шостаковский М.В., Писаренко Е.В. Цеолитный катализатор дегидрирования пропана и способ получения пропилена с использованием этого катализатора Заявл. 2020137003 от 11.11.2020, Оpubл. 15.07.2021, бюл № 20
195. Ponomaryov A.B., Smirnov A.V., Pisarenko E.V., Shostakovskiy M.V. Enhanced Pt dispersion and catalytic properties of NaCl-promoted Pt/MFI zeolite catalysts for propane dehydrogenation // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2022. V. 339. P. 112010.