

УДК 66.094.258.097

ДЕЗАКТИВИРУЮЩЕЕ ДЕЙСТВИЕ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА НА ЖЕЛЕЗООКСИДНЫЙ КАТАЛИЗАТОР В ПРОЦЕССЕ ДЕГИДРИРОВАНИЯ МЕТИЛБУТЕНОВ

© 2012 г. **Д.Х. Сафин,**
Р.Р. Гильмуллин, Х.Х. Гильманов

ОАО «Нижнекамскнефтехим», г. Нижнекамск

Введение

Промышленное производство изопрена на предприятиях РФ осуществляется преимущественно по двум технологиям: «диоксановой», использующей в качестве сырья изобутилен и формальдегид (35–40 % от общей мощности), и дегидрированием изопентана по 2-стадийной схеме (60 % от общей мощности). Продолжение эксплуатации существующих установок получения изопрена из изопентана связано с наличием больших запасов легких углеводородов на территории РФ. Несмотря на высокое энергопотребление и сложность аппаратного оформления, эта технология остается востребованной, что связано в основном с широким развитием автомобильной техники и большим спросом на полиизопреновый каучук. Однако постоянный рост разницы в себестоимости изопрена, получаемого по «диоксановой» технологии и технологии 2-стадийного дегидрирования изопентана, требует принятия срочных мер по улучшению технико-экономических показателей последней [1, 2].

Так, за годы эксплуатации процессов производства изопрена наибольшую модернизацию претерпела именно «диоксановая» технология. Реконструкция действующей по этой технологии установки в ОАО «Нижнекамскнефтехим» позволила существенно улучшить технико-экономические показатели процесса и повысить его конкурентоспособность. В то же время на установке двухстадийного дегидри-

рования изопентана за все эти годы была проведена лишь одна модернизация, заключающаяся в замене фосфатных катализаторов на саморегенерирующийся железоксидный катализатор. Это, в конечном итоге, позволило с циклического режима перейти на непрерывный режим эксплуатации реакторов и несколько улучшить технико-экономические показатели процесса, но в целом себестоимость изопрена осталась высокой по сравнению с его себестоимостью по «диоксановой» технологии [3, 4].

В технологии 2-стадийного дегидрирования изопентана основные энергозатраты приходятся на вторую стадию дегидрирования метилбутенов. В связи с этим работы, направленные на изучение особенностей этой стадии процесса и поиск путей ее оптимизации, до настоящего времени не теряют своей актуальности.

В данной работе изучено влияние диоксида углерода, образующегося в виде побочного продукта при дегидрировании метилбутенов, на каталитические характеристики железоксидного катализатора с целью определения условий ведения процесса, позволяющих повысить конверсию метилбутенов до 35–40 % и тем самым снизить себестоимость изопрена, получаемого по двухстадийной технологии.

Экспериментальная часть

Эксперименты по дегидрированию метилбутенов в изопрен проводили на железоксидном катализаторе КДО в лабораторном реакторе проточного типа в изотермическом режиме при температуре реакции 600 °С, атмосферном давлении, объемной скорости подачи метилбутенов $V_{\text{мб}} = 1 \text{ ч}^{-1}$, при разбавлении сырья паром, исходя из мольного соот-

Сафин Д.Х. – д-р техн. наук, зам. директора НТЦ ОАО «Нижнекамскнефтехим» (423574, г. Нижнекамск, ОАО «Нижнекамскнефтехим»).
Тел.: (8555) 37-58-62. E-mail: SafinDH@nknkh.ru

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

Гильманов Х.Х. – д-р техн. наук, первый зам. ген. директора ОАО «Нижнекамскнефтехим», гл. инженер той же организации. Тел.: (8555) 37-58-77

ношения $C_5H_{10} : H_2O = 1 : 20$; объем загрузки катализатора фракции 2×3 мм составлял 40 см^3 . Состав контактного газа и фракции метилбутонов определяли хроматографическим методом. Относительная квадратичная ошибка точности измерения состава указанных продуктов составляла $\pm 2 \%$.

Для исключения конденсации C_5 углеводородов контактный газ для анализа отбирали в аспиратор с рассолом плотностью 1,2, предварительно заполненный аргоном так, чтобы отношение пробы к аргону составляло 1 : 4. Состав контактного газа рассчитывали с учетом коэффициента разбавления.

Состав легких газов (H_2, O_2, N_2, CH_4 и CO) определяли на колонке, заполненной молекулярными ситами NaX , а состав углеводородной смеси и CO_2 — на колонке с сорбентом 30 % ТЭГНМ на диатомите фракции 0,16—0,25 мм.

Каталитические характеристики оценивали по выходу изопрена на пропущенные метилбутены (ВП) и выходу изопрена на разложенные метилбутены (S — селективность), рассчитанным по следующим формулам [5]:

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

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

Рассчитанное количество диоксида углерода вводили непосредственно в реакционную зону и

оценивали его влияние на каталитические показатели процесса.

В ходе опытов использовали промышленную фракцию метилбутонов с содержанием основного вещества не менее 85 мас. %.

Обсуждение результатов

Принципиальная технологическая схема промышленной установки дегидрирования метилбутонов представлена на рис. 1. Установка обычно состоит из нескольких параллельно работающих систем, каждая из которых включает в себя два параллельно работающих адиабатических реактора со стационарным слоем железоксидного катализатора. Реакция дегидрирования протекает при температуре $580\text{—}630 \text{ }^\circ\text{C}$ и мольном разбавлении сырья водяным паром 1 : 20. При этом выход изопрена не превышает 30 мас. % при селективности 85—88 %. Потребление пара на тонну изопрена составляет 18—20 Гкал.

Несмотря на высокую степень разбавления метилбутонов водяным паром, процесс характеризуется низкой конверсией. Снижение энергозатрат на производство изопрена может быть достигнуто главным образом за счет повышения выхода целевого продукта. Теоретически эта задача решается. На практическую возможность получения высокого выхода изопрена указывают результаты дегидрирования в изотермическом режиме, которые практически идеально ($600 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$) реализуются в лабораторных условиях. Содержание изопрена в контактном

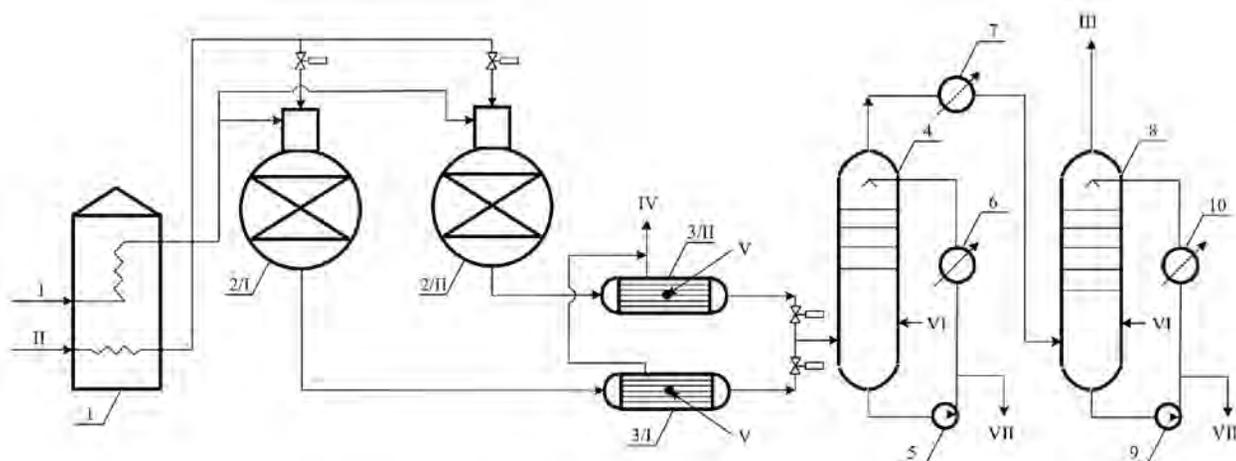


Рис. 1. Принципиальная технологическая схема установки дегидрирования метилбутонов

1 — печь; 2/I, 2/II — реакторы; 3/I, 3/II — котлы-утилизаторы; 4, 8 — скрубберы; 5, 9 — насосы; 6, 7, 10 — теплообменники
 Поток: I — водяной пар; II — изоамилены; III — контактный газ на компримирование и газоразделение; IV — вторичный пар;
 V — паровой конденсат на питание котлов с ТЭЦ; VI — вода на отмывку; VII, VIII — вывод углеводородной воды из системы в ХЗК

Типичный состав контактного газа при дегидрировании метилбутонов в изотермическом (лабораторная установка) и адиабатическом (промышленная установка) режимах

Показатель	Изотермический режим	Адиабатический режим
	мас. %	
Состав контактного газа:		
водород	2,2	1,1
метан	0,3	0,5
диоксид углерода	2,9	3,3
сумма C ₃	0,3	0,3
сумма C ₄	1,8	1,6
изопентан	0,3	0,3
<i>n</i> -пентан	3,8	5,0
сумма <i>изо</i> -метилбутонов	39,5	60,0
сумма <i>n</i> -метилбутонов	2,5	3,8
изопрен	43,9	22,6
сумма пипериленов	2,3	1,4
циклопентадиен	0,2	0,1
Выход изопрена на пропущенные метилбутены (ВП), %	49,0	25,8
Выход изопрена на разложенные метилбутены (S), %	87,6	82,0
Примечание. Условия: 600 °С; СН : Н ₂ О = 1 : 20; скорость по сырью: для изотермических условий – 1,0 ч ⁻¹ , для адиабатических условий – 0,25 ч ⁻¹ .		

газе в условиях изотермы достигает 45—47 мас.% при селективности его образования не ниже 90 % (см. таблицу). Это указывает на высокий потенциал железоксидных каталитических систем, не реализованный в полной мере в промышленных (адиабатических) реакторах [6, 7].

Основная проблема низкой конверсии метилбутонов в промышленных реакторах дегидрирования заключается в невозможности четкого регулирования температуры реакционного газа по высоте слоя катализатора. Градиент температуры достигает 30—40 °С, что является основным тормозящим фактором в достижении приемлемой конверсии (рис. 2).

Температурный режим в адиабатических реакторах регулируют температурой поступающей шихты. Для обеспечения требуемой глубины конверсии температуру шихты повышают до 620—630 °С, кото-

рая, однако, за счет протекания реакции дегидрирования метилбутонов резко снижается по высоте катализаторного слоя.

Для увеличения количества образующегося изопрена наиболее целесообразным направлением модернизации установки является создание схемы 2-ступенчатого дегидрирования, предусматривающей межступенчатый нагрев контактного газа. При реализации этой схемы, в условиях сравнительно «мягкого» температурного режима дегидрирования в реакторах, может быть повышена глубина конверсии метилбутонов, что, в свою очередь, сократит удельный расход пара на производство изопрена.

Подобная схема двухступенчатого дегидрирования в промышленном масштабе реализована на установке дегидрирования этилбензола в стирол (см. рис. 3), на которой процесс проводят на аналогичных железоксидных катализаторах при условиях и режимах, близких к таковым при дегидрировании метилбутонов. Отличительной особенностью установки дегидрирования этилбензола в стирол от установки дегидрирования метилбутонов, кроме последовательного соединения реакторов, является наличие двух печей. Это позволяет вырабатываемый в котлах-утилизаторах вторичный пар направлять в трубное пространство межступенчатого перегревателя для нагрева контактного газа перед подачей на вторую ступень дегидрирования. Далее, после межступенчатого перегревателя, пар поступает во вторую печь, после которой, смешиваясь с сырьем, подается в первый реактор. Такая компоновка обеспечивает более глубокую конверсию сырья со сравнительно низким удельным расходом пара.

Необходимо отметить, что процесс дегидрирования этилбензола обычно осуществляют при мень-

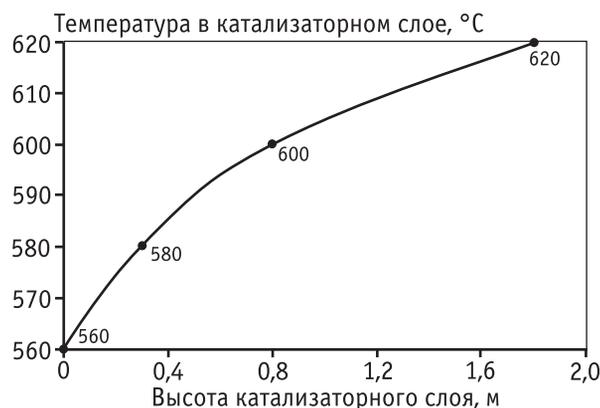


Рис. 2. Изменение температуры по высоте катализаторного слоя в адиабатическом реакторе дегидрирования метилбутонов

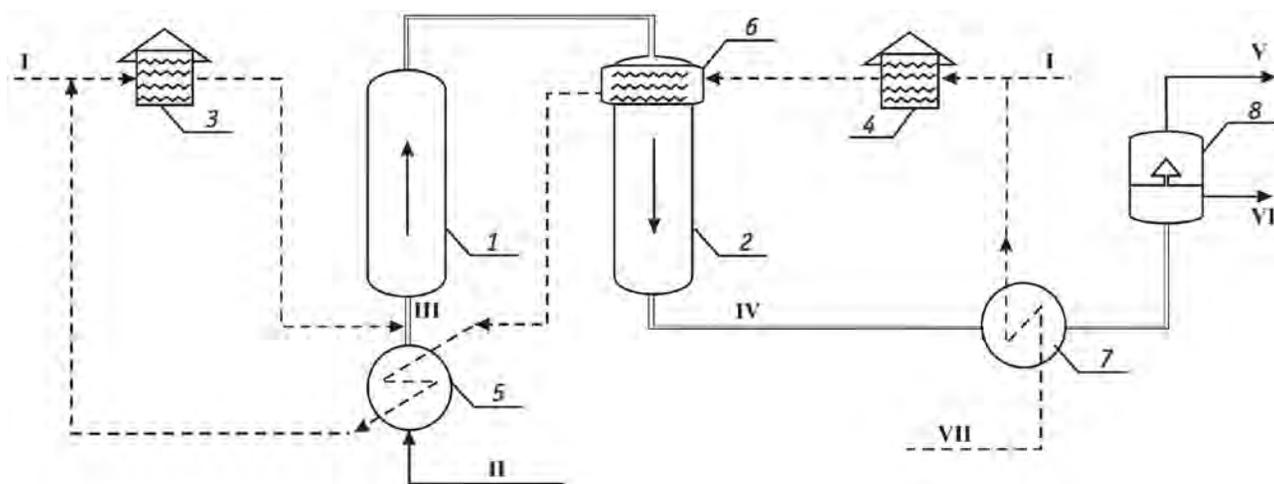
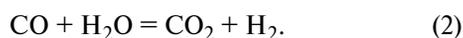
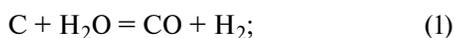


Рис. 3. Принципиальная технологическая схема установки получения стирола дегидрированием этилбензола
 1, 2 – реактор дегидрирования; 3, 4 – печь; 5, 6, 7 – теплообменник; 8 – пенный аппарат
 I – пар из сети; II – сырье; III – шихта; IV – реакционная масса; V – контактный газ; VI – отработанный H₂O конденсат

шем, чем в процессе дегидрирования метилбутиенов, избытке водяного пара. Для обеспечения высокой конверсии (на уровне 55 %) в режиме 2-ступенчатого дегидрирования используемый железооксидный катализатор должен быть малочувствителен к влиянию таких побочных продуктов, как CO и CO₂. Так, согласно [8, 9], CO₂ оказывает ингибирующее действие на превращение этилбензола в реакции его дегидрирования.

В связи с этим изучение возможности реализации двухступенчатого дегидрирования метилбутиенов требует предварительной оценки влияния основного побочного продукта — CO₂ — на протекание реакции дегидрирования метилбутиенов. Результаты этих исследований становятся важными для подбора оптимальных условий второй ступени дегидрирования.

В слое железооксидного катализатора, наряду с целевой реакцией дегидрирования, при высокой температуре (600—630 °C) протекают побочные реакции с образованием легких углеводородов C₁—C₄ и кокса. Способность железооксидного катализатора к саморегенерации приводит к постоянному присутствию в контактном газе оксидов углерода (преимущественно CO₂):



Результаты наших исследований, выполненные в изотермическом реакторе, показывают, что, как и в процессе дегидрирования этилбензола, присутствие CO₂ оказывает заметное влияние на процесс

дегидрирования метилбутиенов (рис. 4). Так, введение в реакционную шихту 1,5 мас.% CO₂ приводит к заметному (на 5,0—6,0 %) снижению конверсии метилбутиенов. Повышение содержания CO₂ до 3,0 мас.% приводит к дальнейшему понижению конверсии метилбутиенов с последующей ее стабилизацией на уровне, соответствующем установившейся концентрации CO₂ в реакционной среде. В то же время селективность образования изопрена существенных изменений не претерпевает.

Механизм влияния CO₂ на каталитическую активность железооксидных каталитических систем объясняется протеканием целого ряда химических процессов, приводящих к разрушению активных

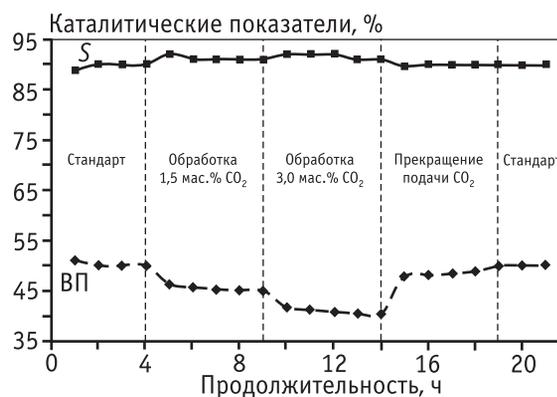
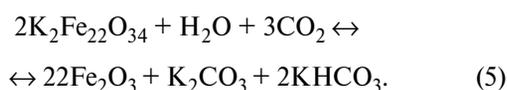
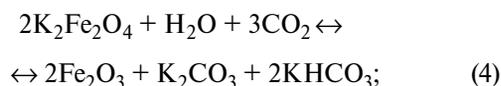


Рис. 4. Влияние содержания CO₂ в контактном газе на выход (ВП) и селективность по изопрену (S) в реакции дегидрирования метилбутиенов на железооксидном катализаторе

Условия: 600 °C; скорость по сырью (жид) $V_{\text{мб}} = 1 \text{ ч}^{-1}$; $CN : H_2O = 1 : 20$

центров — ферритов калия в присутствии диоксида углерода [9,10]:



Скорость этих реакций пропорциональна концентрации CO_2 . Вероятнее всего, постепенная стабилизация значения конверсии метилбуленов при поддержании определенной концентрации диоксида углерода объясняется достижением равновесия в системе феррит—карбонат. На это указывает восстановление активности катализатора при прекращении поступления CO_2 в реакционную зону: наблюдается быстрый подъем активности с последующим постепенным полным ее восстановлением. Продолжительность регенерации активности катализатора зависит от концентрации диоксида углерода и продолжительности его воздействия на катализатор (рис. 5): при повышении концентрации CO_2 и увеличении продолжительности ингибирования заметно возрастает время, необходимое для восстановления активности катализатора до первоначального уровня. Можно предположить, что это обусловлено более глубокой диффузией молекул CO_2 в поры катализатора и разрушением расположенных в этих зонах ферритов.

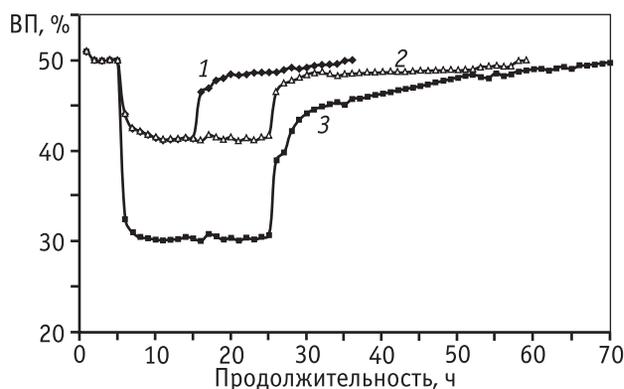


Рис. 5. Зависимость выхода изопрена (ВП) от концентрации и продолжительности воздействия CO_2

Условия: $600\text{ }^\circ\text{C}$; $V_{\text{мб}} = 1\text{ ч}^{-1}$; $\text{CН} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 20$

1 — ингибирование 3,0 мас.% CO_2 в течение 10 ч; 2 — ингибирование 3,0 мас.% CO_2 в течение 20 ч; 3 — ингибирование 6,0 мас.% CO_2 в течение 20 ч

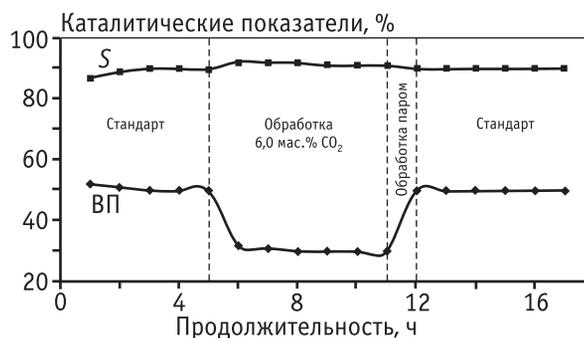


Рис. 6. Влияние обработки паром катализатора, дезактивированного диоксидом углерода, на выход (ВП) и селективность по изопрену (S)

Условия дегидрирования: $600\text{ }^\circ\text{C}$, $V_{\text{мб}} = 1\text{ ч}^{-1}$; $\text{CН} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 20$
Условия паровой обработки: $650\text{ }^\circ\text{C}$, $V_{\text{пара}}/V_{\text{кат}} = 3,5 : 1$, продолжительность 1 ч

Наиболее эффективным приемом ускорения процесса активации железоксидного катализатора после его дезактивации в присутствии CO_2 является кратковременная, в течение часа, обработка катализатора (без подачи сырья) паром при температуре $650\text{ }^\circ\text{C}$. Как видно из рис. 6, после выполнения такой процедуры выход изопрена на катализаторе восстанавливается до первоначального уровня. Следует отметить, что в промышленности таким способом регенерируют железоксидный катализатор, теряющий активность, как правило, через 700—1000 ч непрерывной работы. Однако процедура обработки катализатора потоком пара при высокой температуре приводит к постепенному необратимому изменению его фазового состава и, в конечном итоге, к резкому сокращению срока эксплуатации катализатора [11].

Заключение

Результаты проведенных исследований показали, что наличие CO_2 в реакционной шихте процесса дегидрирования метилбуленов оказывает существенное влияние на конверсию сырья. Так, при содержании 1,5 мас.% углекислого газа снижение конверсии метилбуленов составляет 5—6 %.

Исходя из этого, при рассмотрении варианта реализации 2-ступенчатой технологии дегидрирования метилбуленов, основной целью которой является повышение конверсии метилбуленов до 35—40 %, особое значение приобретают мероприятия по постоянному контролю за содержанием CO_2 в контактном газе первой ступени дегидрирования

и по подбору оптимальных режимов работы железоксидного катализатора (температура, соотношение пар : сырье и т.д.) для снижения его коксуемости.

Литература

1. Павлов С.Ю., Суровцев А.А. Перспективы развития производства изопрена и полиизопренового каучука // Химическая промышленность. 1997. № 7. С. 12—19.
2. Огородников С.К., Идлис Г.С. Производство изопрена. Л.: Химия, 1973. 293 с.
3. Гильманов Х.Х., Ламберов А.А. Проблемы и перспективы развития инновационных технологий в ОАО «Нижнекамскнефтехим» // Катализ в промышленности. 2011. № 3. С. 84—87.
4. Гильмутдинов Н.Р., Хафизов А.В., Коршунов А.И., Зарипов И.М., Блинов А.А., Смагин В.М. // Нефтепереработка и нефтехимия. 1996. № 5. С. 29—32.
5. ТУ 2173—134—05766801—05. Катализатор дегидрирования КДО.
6. Бокин А.И., Баженов Ю.П., Касьянова Л.З. и др. Физико-химические и эксплуатационные свойства оксидных железокалиевых катализаторов процесса дегидрирования изоамиленов // Катализ в промышленности. 2003. № 4. С. 24—28.
7. Ламберов А.А., Дементьева Е.В., Гильманов Х.Х., Гильмуллин Р.Р., Качаева Н.В., Иванова А.В. Промышленные испытания отечественного и зарубежных катализаторов дегидрирования изоамиленов в изопрен // Катализ в промышленности. 2008. № 4. С. 29—35.
8. Hirano T. Active Phase of potassium-promoted iron oxide catalyst for dehydrogenation of ethylbenzene // Applied catalysis. 1986. V. 26. PP. 81—90.
9. Hirano T. Roles of potassium in promoted iron oxide catalysts for dehydrogenation of ethylbenzene // Applied catalysis. 1986. V. 26. PP. 65—79.
10. Гильманов Х.Х., Ламберов А.А., Гильмуллин Р.Р., Павлова Е.А. Влияние крекинга и коксообразования на селективность железоксидных катализаторов в процессе дегидрирования метилбутиленов в изопрен // Нефтехимия. 2011. Т. 51. № 3. С. 176—181.
11. Бокин А.И., Баженов Ю.П., Касьянова Л.З., Кутепов Б.И., Травкин Е.А., Балаев А.В. Дезактивация катализатора К-24И примесями хлор- и сероорганических соединений при дегидрировании изоамиленовой фракции // Катализ в промышленности. 2003. № 5. С. 34—36.

УДК 678.644 : 14

НЕКОТОРЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИЭФИРОВ, ПОЛУЧЕННЫХ С ПРИМЕНЕНИЕМ ДИМЕТАЛЛОЦИАНИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

© 2012 г. Р.Р. Шарифуллин,
Л.Р. Сафина, А.С. Биктимерова,
Н.С. Габдулхакова, Д.Х. Сафин

ОАО «Нижнекамскнефтехим», г. Нижнекамск

Введение

Применение простых полиэфиров (ПП) на основе оксидов пропилена и этилена в качестве активной основы деэмульгаторов нефтяных эмульсий известно давно. Используемые для этих целей ПП должны обеспечить одновременно высокую скорость разрушения эмульсии и низкое остаточ-

ное содержание влаги и солей в нефти. В условиях постоянного увеличения в объеме добываемой нефти доли «угленосных» нефтей, характеризующихся высокой устойчивостью эмульсии, достижение максимальной глубины обезвоживания нефтей приобретает особое значение. В последние годы для