

УДК 66.093.47; 661.725.46

РАЗВИТИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОКОНЦЕНТРИРОВАННОГО ИЗОБУТИЛЕНА

© 2013 г. **В.З. Кузьмин**¹,
И.А. Каюмов², **И.И. Сафарова**¹,
Д.Х. Сафин³, **В.А. Шепелин**¹

¹ ОАО «Нижнекамскнефтехим», г. Нижнекамск

² ООО «НПФ ЭИТЭК», г. Нижнекамск

³ Нижнекамский химико-технологический институт ФГБОУ ВПО «КНИТУ»

Введение

Среди каучуков специального назначения наиболее многотоннажными являются бутиловые каучуки, и производство как бутилкаучука, так и гало-бутилкаучуков с каждым годом увеличивается, что обуславливает необходимость постоянного наращивания производства мономера — высокочистого изобутилена с концентрацией не ниже 99,95 мас. %.

Традиционные способы получения изобутилен-содержащих фракций — это процессы пиролиза углеводородного сырья, каталитического крекинга, дегидрирования. Содержание изобутилена в C₄-углеводородных фракциях может колебаться в среднем от 15—16 мас. % во фракциях каталитического крекинга до 42—46 мас. % при дегидрировании изобутана [1].

Из-за близких значений температур кипения компонентов C₄ углеводородных фракций существующие промышленные способы извлечения изобутилена основаны на его предварительном химическом взаимодействии с различными реагентами.

Основными промышленно освоенными способами извлечения изобутилена в мире являются методы, основанные на синтезе, выделении и последующем разложении *трет*-бутанола на сульфокатионитных

катализаторах [1, 2], а также алкил-*трет*-бутиловых эфиров, прежде всего метил-*трет*-бутилового эфира (МТБЭ), получение которого к настоящему времени освоено на многих нефтехимических предприятиях.

Однозначного ответа на вопрос о предпочтительности того или другого метода нет, каждый из названных способов имеет свои преимущества и недостатки.

Процесс гидратации изобутилена на сульфокатионитных катализаторах характеризуется относительно низкой скоростью реакции, наличием раздела фаз из-за взаимной нерастворимости воды и углеводородов и высокой энергоемкостью процесса, обусловленной необходимостью концентрирования разбавленных спиртсодержащих растворов. Однако неоспоримыми преимуществами этого способа являются высокая степень извлечения (98—99 %) изобутилена из углеводородной фракции и высокая чистота получаемого мономера — 99,99 мас. % основного вещества.

Процесс выделения изобутилена из углеводородных фракций через синтез — выделение — разложение МТБЭ характеризуется меньшим энергопотреблением, но данный метод тоже несовершенен. Его недостатки связаны с использованием более высоких температур, необходимостью пароразбавления на стадии разложения МТБЭ [3], наличием азеотропной смеси метанола с изобутиленом, образованием на стадии разложения МТБЭ диметилового эфира (ДМЭ), что существенно усложняет задачу очистки изобутилена.

Вопрос выбора технологии извлечения изобутилена из соответствующих C₄-фракций возникает тогда, когда речь идет о строительстве новой установки. Но часто ставится задача модернизации и наращивания мощностей уже существующих про-

Кузьмин В.З. — канд. техн. наук, доцент, начальник исследовательской лаборатории Научно-технологического центра ОАО «Нижнекамскнефтехим». Тел.: (8555) 37-51-71. Факс: (8555) 37-53-77. E-mail: kvzsk@mail.ru

Сафарова И.И. — канд. техн. наук, ведущий инженер-технолог исследовательской лаборатории того же Центра. Тел.: (8555) 37-68-60. E-mail: tretre@rambler.ru

Шепелин В.А. — канд. хим. наук, начальник опытного цеха того же Центра. Тел.: (8555) 37-50-57. E-mail: ShepelinVA@nknh.ru

Каюмов И.А. — ведущий инженер-технолог ООО «НПФ ЭИТЭК». Тел.: (8555) 42-45-94. E-mail: kaumov_irek@mail.ru

Сафин Д.Х. — д-р техн. наук, проф. кафедры химической технологии органических веществ Нижнекамского химико-технологического института ФГБОУ ВПО «КНИТУ». E-mail: Safin_D@cos.ru

изводств. Единственной промышленно освоенной технологией получения изобутилена полимеризационной чистоты на предприятиях Российской Федерации является технология, разработанная НИИМСК (г. Ярославль) [1], основанная на гидратации изобутилена в присутствии формованного сульфокатионитного катализатора в реакторе реакционно-экстракционного типа при большом (10–15-кратном) массовом избытке воды по отношению к углеводородам.

Одним из вариантов модернизации существующей технологии извлечения изобутилена гидратацией на сульфокатионитных катализаторах, направленной на снижение энергопотребления, может быть осуществление процесса в проточных реакторах при соотношениях изобутилен : вода, близких к стехиометрическим, что позволит получать более концентрированные водные растворы *трет*-бутилового спирта (ТБС).

Авторами [4, 5] было показано, что при проведении гидратации изобутилена на макропористом сульфокатионите с введением в реакционную систему некоторого количества *трет*-бутанола для повышения взаимной растворимости воды и углеводородов и осуществлении процесса в три последовательные стадии может быть получен раствор ТБС с концентрацией до 86,6 мас.%. Приведены разные варианты технологического процесса, основанного на таком подходе. Наиболее перспективными, на наш взгляд, являются варианты осуществления процесса, где реакционный узел представлен в виде двух последовательно расположенных реакторов, и процесс осуществляется без дополнительной подачи в реакторы ТБС [6], или в виде одного реактора с несколькими реакционными зонами и предварительной подачей *трет*-бутанола на вход первой реакционной зоны [7, 8]. Основными видами углеводородного сырья для производства изобутилена полимеризационной чистоты являются изобутан-изобутиленовые фракции, получаемые после дегидрирования изобутана, и бутиленсодержащие C₄-фракции пиролиза после извлечения из их состава бутадиена-1,3. Выбор сырья для каждого производителя определяется доступностью или наличием того или иного конкретного способа производства. В процессе получения высококонцентрированного изобутилена в ОАО «Нижнекамскнефтехим» используется исключительно бутилен-изобутиленовая фракция пиролиза после предварительного выделения из нее бутадиена-1,3 и концентрирова-

ния изобутилена. Процесс осуществляется в противоточном режиме в каскаде реакторов реакционно-экстракционного типа. Опыт эксплуатации промышленной установки показывает, что доля побочных реакций образования вторичных спиртов и олигомеризации олефинов больше при использовании в качестве исходного углеводородного сырья бутилен-изобутиленовой фракции (БИФ) по сравнению с ИИФ. Такая закономерность имеет место, несмотря на то, что используемый в процессе большой избыток воды подавляет побочную реакцию олигомеризации алкенов. Это обусловлено наличием в БИФ наряду с изобутиленом бутена-1, *транс*-, *цис*-бутенов-2 и бутадиена-1,3.

В процессе синтеза ТБС из бутилен-изобутиленовых фракций в условиях применения высокоактивных макропористых катионитов и незначительного (10–20 мол.%) избытка воды может возрасти доля побочных реакций образования димеров и вторичных бутиловых (ВБС) и бутениловых спиртов.

В данной работе изучена зависимость количества побочных продуктов, образующихся в процессе синтеза ТБС, от вида исходного углеводородного сырья и параметров проведения процесса в проточном реакторе при небольших значениях мольного избытка воды по отношению к изобутилену. На основе полученных экспериментальных данных рассмотрена возможная схема организации технологического процесса синтеза ТБС при наращивании мощностей существующего производства.

Экспериментальная часть

Эксперименты по гидратации изобутилена проводили на лабораторной установке с проточным реактором объемом 500 см³, загруженным сульфокатионитным катализатором в количестве 110 г. В качестве катализаторов использовали макропористый катионит марки Lewatit K 2620 фирмы «Lanxess» («Bayer») и формованный катализатор КУ-2ФПП (ТУ 2174-011-05766801–2003) производства ОАО «Нижнекамскнефтехим», представляющий собой композицию полипропилена и сульфированного сополимера стирола и дивинилбензола; полная статическая обменная емкость катализаторов равна 5,2 и 3,8 ммоль/г соответственно. Заданное значение температуры обеспечивалось подачей по гибким шлангам теплоносителя из термостата в рубашку реактора. Подача исходных реагентов осуществлялась дозировочными насосами. Отдельными пото-

ками подавали смесь воды с ТБС и C_4 -фракцию, которую перекачивали водой из промежуточной емкости.

В качестве исходных углеводородных фракций использовали ИИФ и БИФ, усредненные составы которых представлены в табл. 1.

Для улучшения взаимной растворимости углеводородов и воды использовали фракцию азеотропа ТБС с содержанием воды 11–12 мас.%. Эксперименты проводили при температурах 70, 80, 90 °С и объемной скорости подачи сырья 0,96 и 1,4 ч⁻¹. Для поддержания компонентов смеси в жидкой фазе давление в системе в зависимости от температуры выдерживали в интервале 17–20 атм.

Для получения более достоверных результатов в каждом опыте отбирали на анализ по две пробы реакционной массы с интервалом 30 мин. В зависимости от объемной скорости подачи сырья первый отбор пробы производился не ранее чем через 1,5–2 ч после выхода установки на заданный режим работы. Пробы реакционной смеси в количестве 5–6 см³ отбирали в стеклянные ампулы, помещенные в специальные металлические контейнеры. Состав реакционных смесей определяли по трем различным методикам на хроматографе Кристалл-5000 Люкс с использованием капиллярных колонок с нанесенной фазой Al_2O_3/Na_2SO_4 и CP WAX 57 CB. Идентификацию компонентов реакционной смеси проводили на хромато-масс-спектрометре DSQ (Thermo Electron) с использованием капиллярной колонки с нанесенной фазой CP WAX 52 CB.

Обсуждение результатов

Экспериментальные данные для серии опытов по гидратации изобутилена с использованием сульфокатионита Lewatit K 2620 приведены в табл. 2. Эксперименты проводили при массовом соотношении исходных реагентов C_4 -фракция : азеотроп ТБС : вода, равном 1 : 0,8 : 0,1. Данное соотношение реагентов обеспечивало незначительный мольный избыток воды по отношению к изобутилену и гомофазность реакционной смеси.

Во всех случаях конверсия изобутилена во фракции БИФ ниже, чем в ИИФ, что может быть объяснено большей полярностью бутенов, чем изобутана и соответственно большей адсорбцией бутенов сульфокатионитным катализатором. Наличие бутенов наряду с водой и ТБС способствует большему снижению каталитической активности катализатора и

Таблица 1

Усредненные составы исходных C_4 -фракций

Компоненты	Содержание, мас.%	
	ИИФ	БИФ
Пропан	0,58	–
Пропен	0,08	–
Изобутан	57,97	3,57
<i>n</i> -Бутан	0,79	6,11
Бутен-1	–	29,18
Изобутен	40,21	54,18
Бутены-2- <i>цис</i> -, <i>транс</i> -	0,30	6,50
Бутадиен-1,3	–	0,35

Таблица 2

Значения конверсии изобутилена при вариации параметров процесса и исходных C_4 -фракций

Температура, °С	Объемная скорость, ч ⁻¹	Конверсия изобутилена, %, на исходных C_4 -фракциях	
		ИИФ	БИФ
70	0,96	59,8	51,9
80	0,96	53,0	47,1
90	0,96	46,2	42,9
70	1,4	50,9	49,7
80	1,4	47,2	44,5
90	1,4	42,9	40,9

соответственно уменьшению скорости гидратации изобутилена.

С увеличением температуры реакции для обоих видов сырья наблюдается закономерный рост количества образующихся побочных продуктов: димеров C_4 -алкенов (рис. 1) и *втор*-бутанола (рис. 2).

Димеризация алкенов характерна как для ИИФ, так и для БИФ, но при использовании бутилен-изобутиленовой фракции она более значительна: концентрация димеров в концентрате ТБС при использовании БИФ достигает 0,3–0,5 мас.%, что в 2–3 раза больше, чем в случае ИИФ.

Содержание вторичных спиртов в случае использования ИИФ при изменении условий процесса меняется незначительно и составляет 0,003–0,007 мас.%. Это можно объяснить очень малым содержанием бутенов в составе исходной углеводородной фракции. В случае БИФ наблюдается существенный рост концентрации вторичных спиртов, и наибольшее значение в изученном диапазоне усло-

вий составляет 0,11 мас.%, полученное при температуре 90 °С и объемной скорости 0,96 ч⁻¹.

Учитывая, что существующая технология синтеза ТБС в реакционно-экстракционном режиме основана на использовании формованного катионита КУ-2 ФПП в качестве катализатора, нами были проведены также эксперименты с использованием данного катализатора. При гидратации с использованием ИИФ и формованного катионита КУ-2 ФПП, несмотря на меньшую каталитическую активность формованного катионита по сравнению с макропористыми смолами, отмечается повышенное образование димеров изобутилена по сравнению с процессом на макропористом сульфокатионите. Так, уже при 70 °С концентрация С₈-углеводородов на выходе из реактора достигает в зависимости от объемной скорости 5–6 мас.%. Меньшему образованию димеров способствует увеличение объемной скорости подачи сырья, но это отрицательно сказывается на степени превращения изобутилена. Так, при увеличении объемной скорости подачи сырья с 0,96 до 1,4 ч⁻¹ концентрация С₈-углеводородов уменьшается с 5,98 до 2,27 мас.%, конверсия изобутилена — с 51 до 39 %.

Повышенное образование димеров, очевидно, связано с принципиально иным распределением воды и углеводородов в гранулах формованного катализатора. Катализатор КУ-2 ФПП за счет наличия в своем составе полипропилена обладает повышенной гидрофобностью и соответственно меньшим сродством к воде и гораздо лучше адсорбирует углеводороды. Концентрация изобутилена в гранулах катализатора становится достаточно высокой, и реакция димеризации начинает конкурировать с гидратацией. Вследствие этого наряду с образованием ТБС идет интенсивное накопление димеров. Следует ожидать, что при повышении температуры и использовании БИФ, содержащей в своем составе кроме изобутилена бутены и 1,3-бутадиен, реакция олигомеризации усилится. Это приведет не только к значительному ухудшению селективности процесса, но и будет способствовать быстрой дезактивации катализатора вследствие его осмоления. Поэтому для осуществления синтеза ТБС в реакторах проточного типа при небольших значениях мольного избытка воды использование формованного катионита не целесообразно.

Полученные экспериментальные данные подтверждают наши предположения относительно повышения выхода побочных продуктов при исполь-

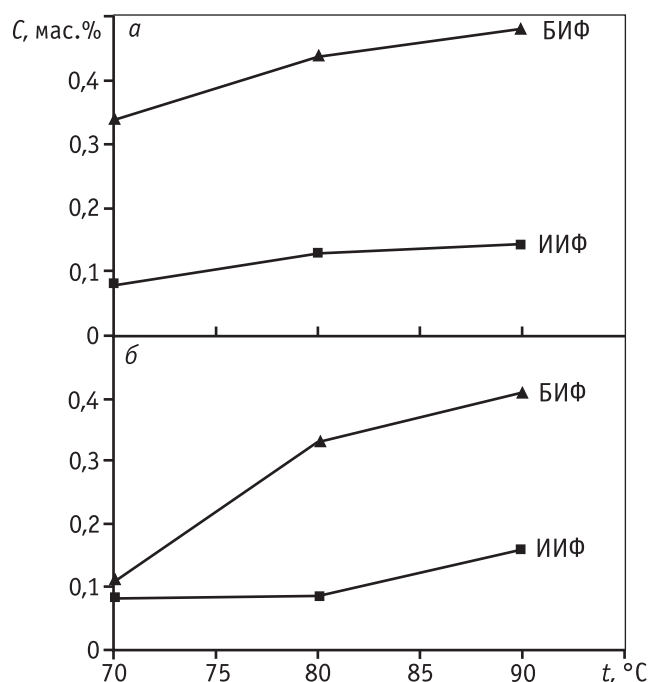


Рис. 1. Температурная зависимость концентрации димеров (мас.%) для сырья БИФ и ИИФ при объемной скорости подачи сырья: а – 0,96 ч⁻¹, б – 1,4 ч⁻¹

зовании в качестве изобутиленсодержащего сырья бутиленовых фракций. Вместе с тем, если сравнивать процесс гидратации в проточном реакторе с промышленным процессом, осуществляемым в реакционно-экстракционном противоточном режиме, при использовании БИФ в качестве сырья и макропористых сульфокатионитов в качестве катализатора суммарное количество побочных продуктов в них соизмеримо, и они представлены теми же соединениями.

Таким образом, при необходимости увеличения производительности существующих установок получения высококонцентрированного изобутилена оптимальным вариантом, на наш взгляд, является совместное использование реакторов реакционно-экстракционного и проточного типов. Принципиальная схема оформления реакторного узла такого совмещенного процесса представлена на рис. 3.

При такой организации производства дополнительно к существующему технологическому оборудованию необходимо подключение еще одного реактора и ректификационной колонны. Тогда изобутиленсодержащая фракция полностью или частично вначале подается в проточный реактор (1), представляющий собой трубчатый реактор или колонный аппарат с одним или несколькими катализаторными слоями [6, 7], в котором большая часть

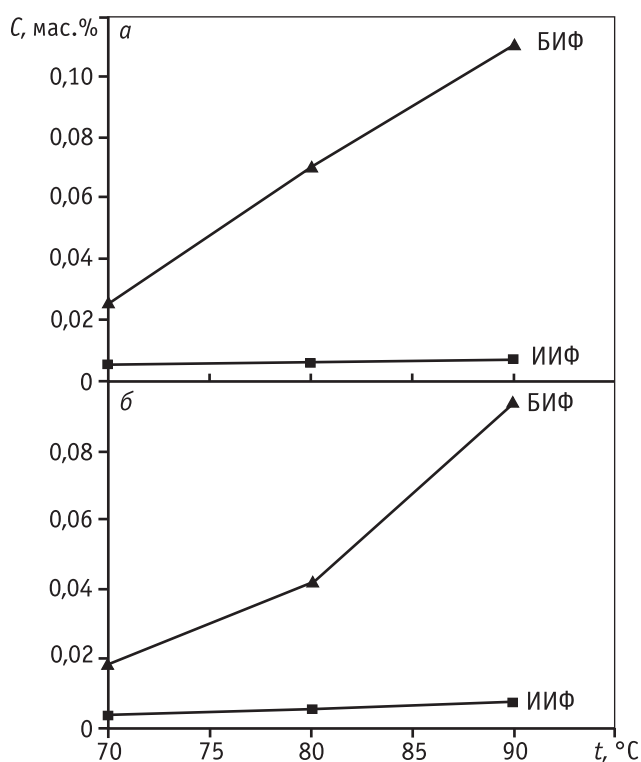


Рис. 2. Температурная зависимость концентрации втор-бутанола (мас.%) для сырья БИФ и ИИФ при объемной скорости подачи сырья: а – 0,96 ч⁻¹, б – 1,4 ч⁻¹

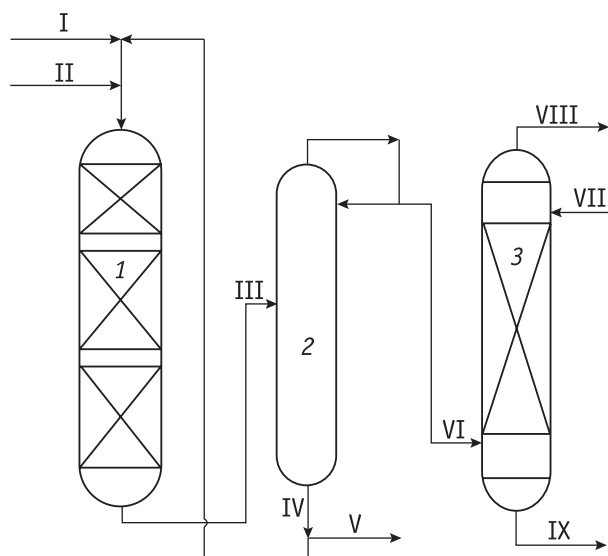


Рис. 3. Принципиальная схема реакторного узла совмещенного процесса синтеза ТБС с использованием реакторов проточного и реакционно-экстракционного типа:

1 – проточный реактор; 2 – ректификационная колонна; 3 – реактор реакционно-экстракционного типа. Потoki: I – БИФ; II и VII – вода; III – смесь углеводородов, ТБС и воды; IV, V и IX – водные растворы ТБС; VI и VIII – C₄-углеводороды

изобутилена вступает во взаимодействие с водой, образуя ТБС. Далее углеводородная фракция (VI) после отделения от водно-спиртового раствора в колонне (2) направляется в реакционно-экстракционный реактор (3), где происходит доизвлечение оставшегося изобутилена. Потoki отработанной углеводородной фракции (VIII) и водных растворов ТБС (V и IX) далее перерабатываются по технологической схеме уже существующего производства.

Реализация такой схемы позволит сохранить высокую степень извлечения изобутилена из состава исходной БИФ, уже на первой стадии на выходе из реактора получать концентрированный раствор *трет*-бутилового спирта, снизить количество воды, подаваемой в реакционно-экстракционный реактор второй стадии, и соответственно снизить энергопотребление на стадии концентрирования ТБС.

Заключение

Для процесса получения полимеризационного изобутилена путем синтеза и последующего разложения ТБС могут быть использованы C₄-фракции различного происхождения, не содержащие в своем составе диеновых углеводородов. При этом в зависимости от состава исходного углеводородного сырья меняются скорость взаимодействия изобутилена с водой и выход побочных продуктов. А именно, при использовании бутиленсодержащих фракций имеет место повышенное образование олигомеров и вторичных C₄-спиртов, а также снижение скорости реакции гидратации изобутилена. Из этого следует, что производительность реактора по сырью при использовании БИФ будет несколько ниже, чем при работе на ИИФ, а увеличение доли побочных продуктов будет негативно сказываться на стадиях очистки промежуточных технологических потоков и конечного продукта. Характер углеводородного сырья при этом не является определяющим для выбора структуры реакторного узла.

При модернизации и наращивании мощностей существующих производств выделения изобутилена полимеризационной чистоты оптимальным решением представляется включение в технологическую цепочку дополнительного реактора гидратации проточного типа. Совмещение двух типов реакторов позволит сохранить высокую степень извлечения изобутилена, характерную для реакционно-экстракционного процесса, снизить энергозатраты про-

цесса в целом за счет получения концентрированного раствора ТБС на выходе из проточного реактора и при этом получать изобутилен высокой чистоты — не менее 99,99 мас. %.

Литература

1. Павлов С.Ю. Выделение и очистка мономеров для синтетического каучука. Л.: Химия, 1983. С. 128—135.
2. Кирпичников П.А., Береснев В.А., Попова Л.М. / Альбом технологических схем основных производств промышленности синтетического каучука. Л.: Химия, 1976. С. 44.
3. Александрова И.В. Получение изобутилена каталитическим разложением метил-*трет*-бутилового эфира / Дис. ... канд. техн. наук. Тобольск, 2012. 138 с.
4. Корнев К.Д., Капустин П.П., Ухов Н.И., Заворотный В.А., Корольков Б.В. Применение макропористого сульфокатионита в качестве катализатора гидратации бутен-изобутеновой фракции // Нефтепереработка и нефтехимия. 1993. № 7. С. 27—29.
5. Корнев К.Д., Корольков Б.В., Заворотный В.А. Закономерности расходования изобутилена при гидратации содержащей его смеси углеводородов в присутствии *трет*-бутилового спирта и макропористого сульфокатионитного катализатора // Нефтепереработка и нефтехимия. 1993. № 12. С. 31—33.
6. Пат. 2255931 РФ. Способ получения спиртов жидкофазной дегидратацией алкенов / И.В. Легостаев, Ю.К. Телков, В.А. Горшков, опубл. 10.07.2005.
7. Пат. 2451662 РФ. МПК C07C 31/12. Способ получения третичного бутилового спирта / А.С. Дыкман и др., заявл. 31.01.11, опубл. 27.05.2012. Бюл. № 15.
8. Пат. 2453526 РФ. МПК C07C 31/12. Способ получения третичного бутилового спирта / А.С. Дыкман и др., заявл. 04.05.10, опубл. 20.06.2012. Бюл. № 17.

Издательство «Калвис» представляет:

Серия «XXI век сквозь призму экологии»

ЭКОЛОГИЧЕСКИЙ ИМПЕРАТИВ ВЫЖИВАНИЯ

В.Д. Кальнер, В.А. Полозов

М.: Калвис, 2012. — 324 с.



Настоящее издание — первая книга в задуманной серии «XXI век сквозь призму экологии» по проблемам взаимодействия общества и окружающей среды и практическим вопросам ее охраны.

Анализируются история возникновения термина «экология» и его трансформация в широкое социальное понятие; переход от единичных исследований естествоиспытателей прошлых веков к экологической парадигме цивилизации в XXI в. Рассмотрена возможность выживания человека как вида в условиях усиливающегося антропогенного давления на биосферу, роста числа локальных и глобальных рисков и катастроф. Обсуждаются некоторые подходы к возможному разрешению нарастающей вероятности конфликта цивилизации с окружающей средой.

Книга рассчитана на широкий круг читателей, обеспокоенных катастрофическим загрязнением и деградацией окружающей среды. Она будет полезна студентам и преподавателям различных уровней образования и специальностей, инженерам и технологам, представителям власти и бизнеса — всем, кто задумывается о качестве жизни своей, современников и потомков.