

но добавить к нему всего 0,1 % НРП Ni. Введение никеля в цеолит позволяет снизить температуру получения высокооктанового бензина на 20–40 °С. Полученные экспериментальные данные показывают возможность реализации имеющего важное практическое значение процесса получения высококачественных автомобильных бензинов из низкооктановых бензиновых фракций нефти. Для окончательного заключения о перспективности использования полученного катализатора необходимы дополнительные данные, в первую очередь о стабильности работы рассматриваемых каталитических систем во времени. На их получение будут направлены последующие исследования.

Литература

1. Гусев А.И. Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства. Екатеринбург: УрО РАН, 1998.
2. Восмерикова Л.Н., Величкина Л.М., Коробицына Л.Л. и др. // Журнал прикладной химии. 2000. Т. 73, № 9. С. 1477.
3. Бухтияров В.И., Слинько М.Г. // Успехи химии. 2001. Т. 70, № 2. С. 167.
4. Восмериков А.В., Ермаков А.Е., Восмерикова Л.Н. и др. // Кинетика и катализ. 2004. Т. 45, № 2. С. 232.
5. Величкина Л.М., Пестряков А.Н., Восмериков А.В. и др. // Нефтехимия. 2008. Т. 48, № 3. С. 201.
6. Восмериков А.В. // Нанотехника. 2008. № 1(13). С. 27.
7. Степанов В.Г., Ионе К.Г. // Химическая промышленность. 1996. № 3. С. 59.
8. Пат. 2024585 (РФ). Способ получения высокооктанового бензина / В.Г. Степанов, В.И. Небыков, К.Г. Ионе. 1994.
9. Ечевский Г.В., Климов О.В., Кихтянин О.В. и др. // Катализ в промышленности. 2003. № 2. С. 60.
10. Фалькевич Г.С., Ростанин Н.Н., Виленский Л.М. и др. // Катализ в промышленности. 2002. № 3. С. 12.
11. Ясьян Ю.П., Колесников А.Г., Крахмалева И.С. и др. // Химия и технология топлив и масел. 2001. № 5. С. 37.
12. Pat. 1471440 (GB). A method of preparing a crystalline aluminosilicate zeolite / Mobil oil corporation. 1979.
13. Pat. 1588614 (GB). Synthesis of a new ZSM-5 type zeolite / Mobil oil corporation. 1981.

УДК 66.096.5-932.2

ВЛИЯНИЕ ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКОГО СОСТАВА МИКРОСФЕРИЧЕСКОГО КАТАЛИЗАТОРА НА ВЫХОД ПРОДУКТОВ ПРОЦЕССА ДЕГИДРИРОВАНИЯ ИЗОБУТАНА

© 2011 г. С.Р. Егорова¹,
А.А., Ламберов¹, Г.Э. Бекму-
хамедов¹, А.Н. Катаев¹,
Х.Х. Гильманов², Р.Р. Гиль-
муллин², О.Н. Нестеров²

¹ Казанский государственный университет, Казань

² ОАО «Нижнекамскнефтехим», Нижнекамск

Введение

Дегидрирование изобутана в кипящем слое алюмохромового катализатора — один из важнейших процессов получения изобутилена [1]. На ОАО «Нижнекамскнефтехим» эксплуатируют две установки дегидрирования изобутана. Процесс технологически оформлен как непрерывный с кипящим слоем катализатора и его циркуляцией между реактором

и регенератором [2]. Для улучшения аэродинамического режима и получения устойчивого кипящего слоя реактор и регенератор секционированы угловыми решетками провального типа. Процесс был спроектирован для эксплуатации алюмохромового катализатора ИМ-2201, который дешев, но обладает низкой механической прочностью гранул, что обус-

ловливает высокий расход — до 20–25 кг на тонну получаемого олефина и нестабильную активность и селективность. С момента реализации процесса дегидрирования изобутана на ОАО «Нижнекамскнефтехим» идет его модернизация, в результате которой удалось повысить годовую производительность по изобутилену с 70 до 90 тыс. т.

Дальнейшее наращивание мощности производства изобутилена невозможно без обновления катализаторной базы. Поэтому в последнее время особое внимание уделяется замене катализатора ИМ-2201 на более эффективные каталитические системы, получаемые по технологии пропитки готовых алюмооксидных носителей растворами активных компонентов [3, 4]. Полная замена катализаторами с неоптимизированным гранулометрическим составом сопряжена с технологическими рисками, например, срывом плановой выработки изобутилена, аварийными остановами блоков вследствие возможного затруднения циркуляции катализатора по контуру реактор-регенератор, увеличения времени пребывания катализатора в реакторе и его быстрой дезактивации углеродистыми отложениями. Следовательно, без детального изучения влияния физико-механических свойств, гранулометрического состава катализатора и их изменений на характеристики кипящего слоя в процессе эксплуатации в промышленном реакторе она неосуществима.

В эксплуатируемых в России блоках дегидрирования изобутана или изопентана используют преимущественно смеси катализаторов ИМ-2201 и так называемого «пропиточного» в разных соотношениях [5]. На ОАО «Нижнекамскнефтехим» с 2006 г. в смеси с ИМ-2201 применяется новый катализа-

тор — КДИ, использование которого позволило существенно повысить выработку изобутилена в процессе дегидрирования изобутана [6]. После ряда успешно проведенных испытаний актуальным стал вопрос о его эксплуатации самостоятельно без смешения с ИМ-2201, что и было осуществлено после оптимизации его гранулометрического состава в ходе опытно-промышленных испытаний на установке дегидрирования изобутана БК-2 на ОАО «Нижнекамскнефтехим» с августа по ноябрь 2010 г.

Целью работы являлось изучение влияния гранулометрического состава микросферического катализатора на изменение распределения плотности кипящего слоя по высоте реактора, а также на выход продуктов реакции в процессе дегидрирования изобутана в промышленных условиях.

Экспериментальная часть

Объектами исследования являлись образцы промышленного микросферического КДИ разных гранулометрических составов, полученного по технологии последовательной термической и гидро-термальной обработок технического тригидроксида алюминия [6, 7]. Производитель — ОАО «Химический завод им. Л.Я. Карпова», г. Менделеевск.

Опытно-промышленные испытания проводили в реакторе дегидрирования установки БК-2 ОАО «Нижнекамскнефтехим», представляющем вертикальный цилиндрический аппарат с внутренним диаметром 5600 мм, имеющем патрубки ввода сырья и вывода контактного газа, ввода и вывода катализатора [8].

Для обеспечения однородности кипящего слоя и интенсификации теплообмена между катализатором и газовым потоком реактор и регенератор секционированы решетками провального типа со свободным сечением 30 %. В реакторе расположены десять решеток на расстоянии 400 мм, в регенераторе — шесть решеток на расстоянии 1200 мм одна от другой. В верхних частях реактора и регенератора для улавливания частиц катализатора установлены по шесть параллельно работающих групп циклонов (по два в группе). Для грубой очистки от частиц катализатора первым в группе установлен циклон ЦН-25, а для более тонкой очистки — ЦН-15. Группы циклонов оборудованы пылеспускными стояками для возврата в кипящий слой уловленных частиц катализатора размером преимущественно более 40 мкм.

Егорова С.Р. — канд. хим. наук, доцент Казанского (Приволжского) федерального университета (420111, Казань, ул. Кремлевская, 29).

Тел./факс: (843) 231-53-46. E-mail: Segorova@rambler.ru.

Ламберов А.А. — докт. техн. наук, профессор того же университета.

Тел./факс тот же. E-mail: Alexander.Lambergov@ksu.ru.

Бекмухамедов Г.Э. — аспирант того же университета. Тел./факс тот же. E-mail: Gijjaz413@rambler.ru.

Катаев А.Н. — инженер того же университета. Тел./факс тот же.

E-mail: alexx089@mail.ru

Гильманов Х.Х. — докт. техн. наук, первый зам. ген. директора ОАО «Нижнекамскнефтехим», гл. инженер (423574, Нижнекамск, ОАО «Нижнекамскнефтехим»). Тел.: (855) 537-58-77.

Гильмуллин Р.Р. — канд. техн. наук, начальник лаборатории дегидрирования углеводородов НТЦ ОАО «Нижнекамскнефтехим».

Тел.: (855) 537-51-76.

Нестеров О.Н. — директор завода БК ОАО «Нижнекамскнефтехим».

Тел.: (855) 537-70-42.

Частицы катализатора меньших размеров, в которых доля захваченных гранул диаметром от 40 до 125 мкм не превышает 10 мас.%, газовыми потоками уносятся из реактора и регенератора [9]. Частицы, унесенные из реактора, отделяются от контактного газа в скруббере мокрой очистки, из регенератора — улавливаются на электрофилтре, который состоит из четырех камер, так называемых «полей» с осадительным и коронирующим электродами. За счет создания коронного разряда между электродами частицы ионизируются и притягиваются к осадительному электроду. Увеличивающаяся напряженность электрического поля между электродами разных полей обеспечивает разделение частиц катализатора по размерам. На первом и втором «полях» осаждаются более крупные, на третьем и четвертом — более мелкие частицы катализатора.

Плотность катализаторного слоя оценивали на лабораторной установке [5] (рис. 1) при добавлении катализатора с заданным гранулометрическим составом в вертикальную трубку с внутренним диаметром 32 мм и шестью решетками внутри со свободным сечением 30 % от площади поперечного сечения трубки, расположенными на расстоянии 16 мм одна от другой. Трубка выполнена из оптически прозрачного стекла, на внешней поверхности которой крепили подвижный оптический датчик с источником

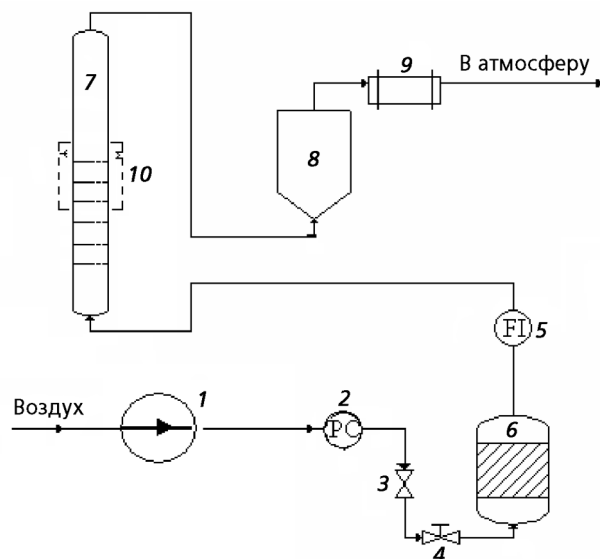


Рис. 1. Схема лабораторной установки:
1 – компрессор, 2 – редуктор, 3 – запорный вентиль,
4 – вентиль тонкой регулировки, 5 – расходомер,
6 – осушитель, 7 – стеклянная трубка, с нанесенной шкалой, 8 – расширительный бункер, 9 – фильтр, 10 – оптический датчик

света на противоположной стороне. Интенсивность света, достигающего датчик, и, следовательно, величина вырабатываемой ЭДС, зависит от плотности кипящего слоя, которую фиксировали микровольтметром. Процент снижения ЭДС относительно исходной величины до начала испытания принимают за относительную оптическую плотность.

Истираемость гранул определяли по массовой доле потерь при истирании катализатора в струе воздуха за 1–7 ч по методике ТУ 2173-75-00206457-20 при подаче воздуха со скоростью 320 л/ч. Метод основан на разрушении частиц катализатора в кипящем слое. Стойкость гранул к истиранию оценивали по измерению массы частиц целевой фракции, оставшейся после истирания, по формуле

$$\text{ПИ} = 100 - \omega_{40},$$

где ПИ — стойкость к истиранию, ω_{40} — массовая доля гранул размером менее 40 мкм после тестирования.

Распределение частиц по размерам определяли на сканирующем фотоседиментографе «Analysette 20» фирмы «Fritsch» с диапазоном измерения размеров частиц от 0,5 мкм до 1 мм.

Содержание углерода в образцах определяли на приборе «Horiba» (EMIA-510) с детектором теплопроводности по методике ASTM [10] сжиганием пробы катализатора в токе кислорода массой ~ 1 г при 1450 °С в течение минуты.

Катализаторы испытывали в реакции дегидрирования изобутана в лабораторной установке проточного типа с кварцевым трубчатым реактором в псевдоожиженном слое с объемом загруженного катализатора 100 см³ по методике ТУ 2173-75-00206457-2007. Использовали промышленную изобутановую фракцию состава, мас. %: изобутан — 99,55, изобутилен — 0,25, н-бутан — 0,20. Состав изобутановой фракции и контактного газа контролировали методом газовой хроматографии на приборе «Hitachi G-3000» (Япония) с плазменноионизационным детектором и капиллярной колонкой «HP-Plot 19091-K-15». Идентифицировали компоненты калибровкой хроматографа по эталонным веществам. Относительная ошибка определения концентраций компонентов составляла не более 10 %. Содержание H₂, CH₄, CO определяли на хроматографе «Цвет-500» с детектором теплопроводности, используя колонку с NaX. Относительная ошибка определения концентраций компонентов составляла не более 10 %. По результатам хроматографического анализа рас-

считывали выход изобутилена на пропущенный и разложенный изобутан — активность и селективность катализатора соответственно.

Обсуждение результатов

Как известно [11], в условиях кипящего слоя гранулы микросферических алюмохромовых катализаторов постепенно истираются с образованием частиц меньшего размера. Наиболее мелкие уносятся из системы реактор—регенератор, в которой со временем формируется так называемая равновесная форма катализатора, которая непосредственно циркулирует в реакторном блоке, образуется, как правило, через две—три недели после начала эксплуатации, отличается от свежего катализатора более устойчивым, чем у исходного, гранулометрическим составом в заданных условиях реакции. Применительно к установке дегидрирования БК-2 на ОАО «Нижнекамскнефтехим» для эффективной работы блока требуется поддерживать оптимальный уровень кипящего слоя, который по регламенту должен составлять не менее 45 и 40 % от общей высоты реактора и регенератора соответственно. Верхняя граница кипящего слоя при этом выше уровня верхних решеток: десятой в реакторе, шестой в регенераторе. Было установлено [5], что оптимальный уровень кипящего слоя в диапазоне скоростей подаваемой в реактор изобутановой фракции от 24 до 36 т/ч обеспечивается наличием в составе равновесного КДИ до 30 мас.% фракции частиц размером менее 40 мкм.

Реакция дегидрирования в кипящем слое эндотермическая и в промышленности оформлена в виде непрерывного процесса с реактором и регенератором (рис. 2), между которыми циркулирует катализатор. Необходимое для реакции тепло подводится горячим регенерированным катализатором, который вводится в реактор над верхней секционирующей решеткой. Закоксованный катализатор выводится из реактора снизу и по перетоку направляется на верхнюю решетку регенератора. В регенераторе за счет сгорания топливного газа и окислительной регенерации подаваемым воздухом поддерживается температура до 650 °С. Регенерированный, нагретый катализатор выводится из регенератора снизу и транспортируется в реактор. Сырье подается в нижнюю часть реактора через распределительное устройство. По мере продвижения по кипящему слою часть изобутана превращается в изобутилен, а катализатор охлаждается. При этом для эффективности процесса важно обеспечение перемешивания катализатора в целях выравнивания температуры по высоте, что достигается при числе псевдоожижения (отношения подаваемого сырья к циркулирующему катализатору в час) близкому к шести. Однако на температурный профиль по высоте реактора, в том числе на температуру в его верхней части, значительное влияние оказывает уровень кипящего слоя. Как видно из рис. 3, при уровне кипящего слоя в реакторе ~ 50 % температура реакционной массы (смесь катализатора с контактным газом) над 10-й решеткой не превышает 575 °С при поддержании средней (на уровне 4-й решетки) температуры в реакторе 560 °С.

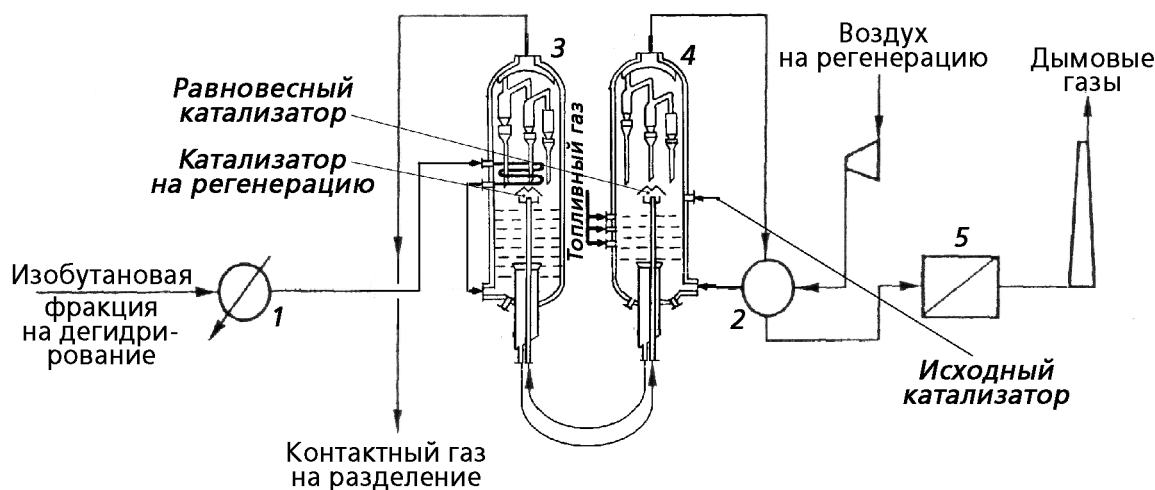


Рис. 2. Принципиальная схема дегидрирования изобутана в кипящем слое алюмохромового катализатора: 1 – печь, 2 – теплообменник, 3 – реактор, 4 – регенератор, 5 – электрофильтр

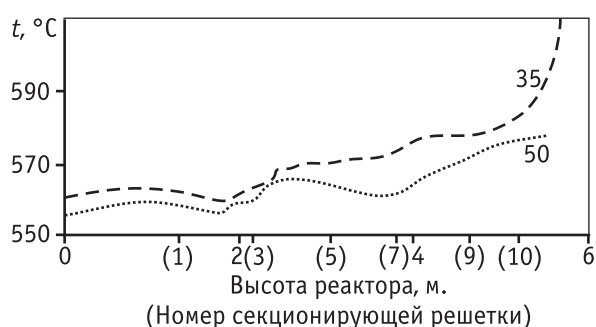


Рис. 3. Профиль температуры по высоте промышленного реактора и на решетках (номера в скобках) при скорости подачи изобутановой фракции 35 т/ч для уровня кипящего слоя, % (у кривых)

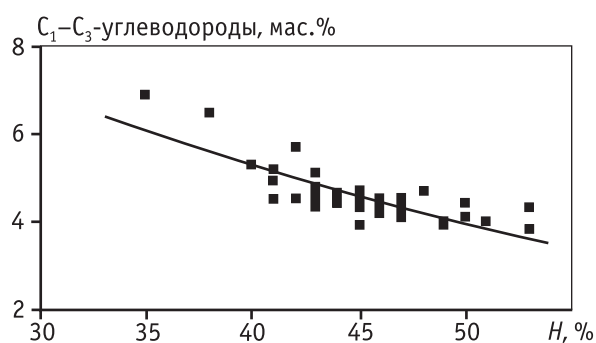


Рис. 4. Зависимость содержания углеводородов C_1-C_3 в контактном газе от уровня кипящего слоя в промышленном в реакторе

В тех же условиях, но при уровне кипящего слоя ~ 35 % температура над 10-й решеткой возрастает до ~ 600–610 °С, поскольку при низком уровне кипящего слоя в верхней зоне реактора снижается эффективность теплообмена между горячим (~ 640 °С) катализатором, поступающим из регенератора, и основной массой кипящего слоя с более низкой (~ 550 °С) температурой, что обуславливает ускорение реакций крекинга, о чем свидетельствует возрастание доли C_1-C_3 углеводородов в составе продуктов дегидрирования с 4,0 до 6,5 мас.% (рис. 4).

Столь значительное понижение уровня кипящего слоя является следствием уноса частиц катализатора размером менее 20 мкм из системы. В промышленной практике унос компенсируют подзагрузкой в систему исходного катализатора. При подзагрузке высокопрочных катализаторов «пропиточного» типа и, в частности, разработанного КДИ отмечалось нежелательное снижение уровня кипящего слоя, что потребовало оптимизировать его гранулометрический состав. Как показал анализ гранулометрического состава (табл. 1) катализаторов с электрофилтра,

Таблица 1
Гранулометрический состав образцов катализатора, мас.%

Показатель	Свежий	Равно- весный	Из электрофилтра по «полям»			
			1	2	3	4
Фракционный состав, мкм:						
более 125	6,0	6,0	0,8	0,6	–	–
125–40	86,0	74,6	65,6	65,2	37,6	13,3
40–20	6,9	14,0	30,3	20,0	27,1	16,6
менее 20 мкм	1,1	5,4	3,3	14,2	35,3	70,1
Средний диаметр гранул, мкм	87	77	57	57	36	21
Активность, мас.%	48	45	47	48	–	–
Селективность, мас.%	88	86	88	87	–	–

накопленные на его первом и втором «полях» образцы очень близки к равновесному. В первом случае доля частиц целевой фракции размером 20–125 мкм составляет 85–96 мас.%, а во втором ~ 89 мас.%. На электродах третьего и четвертого «полей» осаждаются преимущественно частицы размером менее 40 мкм в количестве до 62–87 мас.%. Поэтому для стабилизации уровня кипящего слоя и снижения расхода катализатора при подзагрузке в систему в качестве альтернативы исходному КДИ целесообразно использовать катализаторы, накапливаемые на «полях» электрофилтра.

Для установления степени влияния гранулометрического состава подзагружаемого с «полей» электрофилтра катализатора на высоту кипящего слоя оценено изменение его оптической плотности в лабораторных условиях при линейной скорости газового потока эквивалентной, согласно теории подобия [12], средней скорости подачи изобутановой фракции ~ 32 т/ч. Катализаторы с первого и второго «полей» электрофилтра (средний диаметр гранул 57 мкм), а также с третьего и четвертого «полей» электрофилтра (средний диаметр гранул 28 мкм) смешивали в соотношении (по массе) 50 : 50 и в количестве 10 мас.% добавляли в кипящий слой равновесного катализатора, для которого затем определяли относительную оптическую плотность по общей высоте трубки или посекционно на уровне решеток. Испытания проводили в сравнении с исходным КДИ (средний диаметр гранул 87 мкм), при

добавлении которого к равновесному катализатору оптическая плотность кипящего слоя уменьшается почти до нуля уже на уровне четвертой решетки, а наиболее интенсивное кипение отмечается только в нижней части трубки (рис. 5, кр. 1). При введении в кипящий слой смесей катализаторов оптическая плотность, напротив, возрастает на уровне всех секционирующих решеток. Причем в наибольшей степени (в ~ 3 раза над верхней решеткой) для смеси с третьего и четвертого «полей» электрофилтра (рис. 5, кр. 3). Однако данный рост кратковременный, так как сопровождается интенсивным уносом частиц катализатора преимущественно мельче 20 мкм, количество которых в смеси составляет ~ 50 мас.% (см. табл. 1).

Устойчивый кипящий слой на уровне всех решеток наблюдается при добавлении смеси катализаторов с первого и второго «полей» электрофилтра, что обусловлено минимальным уносом катализатора вследствие более низкого (~ 9 мас. %) содержания частиц размером менее 20 мкм в ее составе. Оптическая плотность кипящего слоя над верхней решеткой при этом увеличивается в ~ 2 раза (рис. 5, кр. 3), но отмечается некоторое его расслоение по высоте трубки. Отбор пробы катализатора над верхней решеткой показал, что основной вклад в формирование кипящего слоя на этом уровне вносят преимущественно частицы размером 20–40 мкм, доля которых составляет ~ 62 мас.%. Более крупные гранулы (40–125 мкм) катализатора концентрируются во взвешенном слое в нижней части трубки. Полученные данные с учетом результатов измерений каталитических показателей отобранных с пер-

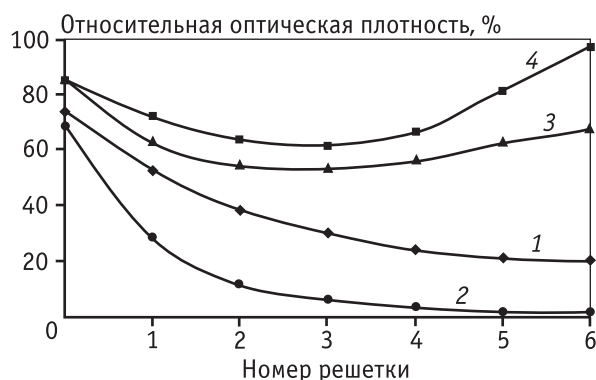


Рис. 5. Изменение относительной плотности кипящего слоя по высоте трубки при добавлении к равновесному катализатору (1) порций свежего (2), смесей первого-второго (3) и третьего-четвертого «полей» (4) электрофилтра

вого и второй «полей» электрофилтра образцов катализаторов, активность и селективность которых почти не отличается от исходного КДИ (см. табл. 1), позволили рекомендовать их для подзагрузки к равновесному в промышленную систему реактор-регенератор.

Из анализа кривых изменения оптической плотности кипящего слоя над верхней секционирующей решеткой (рис. 6), полученных при эксперименте в лабораторной трубке для разных количеств смеси катализаторов с первого и второго «полей» электрофилтра, добавляемых к равновесному КДИ в интервале линейных скоростей газового потока от 50 мм/с до 175 мм/с (эквивалентно скорости изобутановой фракции в промышленных условиях от 20 до 45 т/ч), следует, что количество подзагружаемого в промышленную систему катализатора не должно превышать 10–20 мас.% при скоростях подачи изобутановой фракции ~ 30 –35 т/ч. Так, при добавлении катализаторной смеси в количестве от 10–30 мас.% оптическая плотность кипящего слоя возрастает в $\sim 1,5$ –2 раза (см. рис. 6, кр. 3–5). Но при установлении относительной плотности над верхней решеткой более 60 % отмечается интенсивный унос частиц преимущественно размером менее 20 мкм (до ~ 70 мас.%) и 20–40 мкм (до ~ 20 мас.%), а линейная скорость, соответствующая началу уноса этой фракции, уменьшается с 0,14 до 0,11 м/с (эквивалентно скорости изобутановой фракции от 37 до 32 т/ч) с увеличением количества вносимого в кипящий слой смеси катализатора с 10 до 30 мас.%.

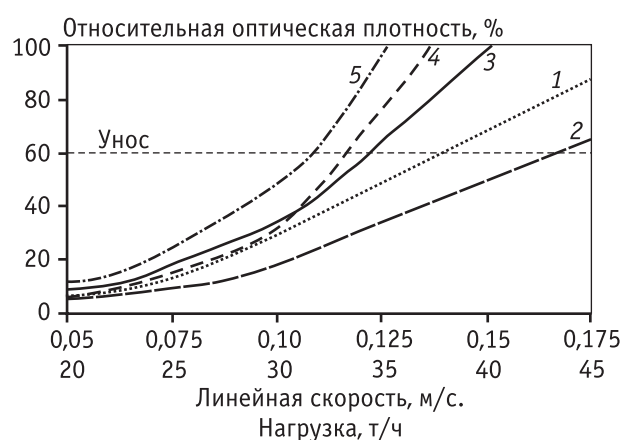


Рис. 6. Зависимость относительной плотности кипящего слоя от линейной скорости газового потока при добавлении к равновесному катализатору (1) свежего КДИ в количестве 20 мас. % (2) и смесей первого-второго «полей» электрофилтра в количестве 10 мас.% (3), 20 мас.% (4) и 30 мас.% (5)

При добавлении 20 мас. % исходного КДИ плотность катализаторного слоя над верхней секционированной решеткой снижается, а унос частиц катализатора, в том числе размером более 20 мкм, начинается только при линейной скорости 0,16 м/с (см. рис. 6, кр. 2). Поэтому при эксплуатации промышленного реактора с нагрузкой по изобутановой фракции более 35 т/ч для поддержания уровня кипящего слоя не ниже 45 % и обеспечения минимального уноса из системы рекомендовано подзагружать исходный катализатор в количестве не более 20 мас. %.

Повышенная прочность гранул «пропиточных» катализаторов обуславливает длительный период формирования их равновесной формы при добавлении в систему реактор-регенератор, когда скорость уноса мелкой фракции превышает скорость ее образования при истирании гранул. Согласно ранее проведенным испытаниям, для КДИ (ПИ > 90 мас. %) период формирования равновесной формы катализатора составляет 40–48 ч, о чем свидетельствовал прирост уровня кипящего слоя в промышленном реакторе дегидрирования за данный промежуток времени на ~ 3 % при добавлении одной партии исходного катализатора, стабильного в течение ~ 72 ч.

По результатам анализа изменения гранулометрического состава КДИ после 1–7 ч истирания (с целью интенсификации разрушения гранул процесс вели в более жестких условиях, чем в промышленной системе, при большей в ~ 5 раз линейной скорости газового потока) наиболее устойчивыми являются гранулы размером ~ 70–100 мкм, а разрушению подвергаются преимущественно крупные гранулы (> 100-мкм), которые раскалываются главным образом с образованием двух частиц близких размеров.

Кривые распределения частиц по размерам исходного и подвергнутого истиранию КДИ отражают суперпозицию нескольких максимумов распределения при диаметрах 52–55, 87 и 118 мкм разной интенсивности (рис. 7). На кривой исходного КДИ наиболее интенсивен максимум при 87 мкм. Уширенный в области ~ 70–100 мкм, он почти не меняет формы и интенсивности на кривых образцов, полученных даже после 7-ч истирания. На кривых истертых образцов по сравнению с исходным КДИ отмечается значительное (с 6,8 до 1,8 мас. %) уменьшение интенсивности максимума при диаметре 118 мкм и увеличение (с 5,3 до 12,4 мас. %) интенсивности максимума при 52–55 мкм. Некоторое смещение

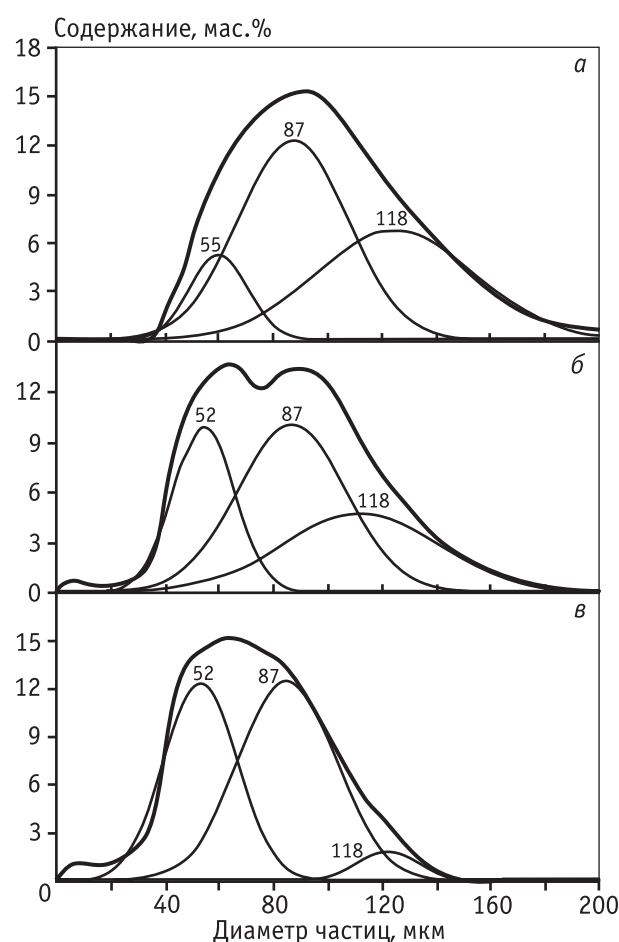


Рис. 7. Распределение частиц по размерам их диаметром КДИ исходного (а), после 3-ч (б), и 7-ч (в) тестов на истирание

последнего влево и появление характерного плеча низкой интенсивности в области диаметров менее 40 мкм свидетельствует о постепенном формировании и более мелких частиц катализатора. В мелкой фракции подвергнутого истиранию катализатора суммарная доля частиц диаметром менее 40 мкм составляет 2,5 мас. % через час тестирования, которая возрастает до 6,5 мас. % через 7 ч (рис. 8, кр. 1).

Доля частиц диаметром менее 20 мкм при этом не превышает 1,0–1,5 мас. % (рис. 8, кр. 2), поэтому в мелкой фракции накапливаются преимущественно частицы диаметром 20–40 мкм, вносящие, как было показано, основной вклад в формирование устойчивого кипящего слоя в верхней части реактора. Такой характер изменения фракционного состава позволяет в промышленных условиях снизить нагрузку на пылеулавливающее оборудование и уменьшить унос катализатора из системы с одновременным формированием кипящего слоя высокой плотности

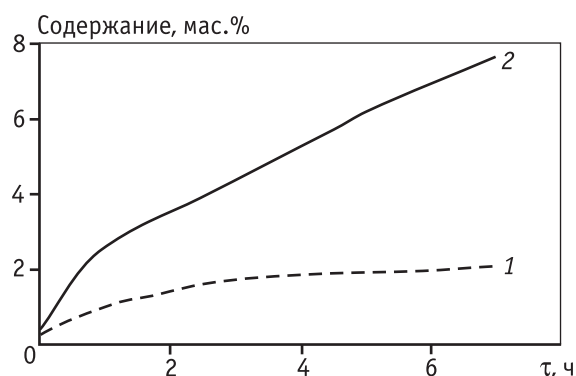


Рис. 8. Зависимость содержания частиц диаметром менее 40 мкм (1) и менее 20 мкм (2) от времени истирания

над верхней распределительной решеткой в реакторе дегидрирования. Так как формирование мелкой фракции при истирании КДИ — процесс медленный, для поддержания требуемого уровня кипящего слоя рекомендовано чередовать подзагрузку исходного КДИ с катализатором, выгруженным из первого и второго «полей» электрофилтра, даже при высоких (> 35 т/ч) скоростях подачи изобутановой фракции.

На основании полученных данных для опытно-промышленных испытаний был наработан КДИ с оптимизированным фракционным составом, в котором содержание гранул размером менее 20 мкм составляло не более 2 мас.%, а фракции от 20 до 40 мкм — до 20 мас.%. Ввиду того, что за весь период опытно-промышленных испытаний скорость подачи изобутановой фракции составила ~ 30 т/ч, для поддержания требуемого уровня кипящего слоя

подзагружали систему катализатором, выгружаемым с «полей» электрофилтра (табл. 2). При подзагрузке смеси катализаторов со всех четырех «полей» электрофилтра уровень кипящего слоя в реакторе возрастает на 5 %, но из-за высокого (до 31 мас.%) содержания частиц размером менее 20 мкм, безвозвратно уносимых (третье и четвертое «поля» электрофилтра, шламовая вода) из системы в количестве до 7 т/сут, понижение уровня за сутки достигает 3,7 %, вследствие чего температура на 10-й решетке относительно равновесного катализатора снижается только на 16 °С (с 596 до 580 °С), а выход продуктов крекинга изменяется незначительно с 5,4 до 4,7 %.

При подзагрузке катализатора, выгруженного только с первого и второго «полей» электрофилтра с содержанием ~ 9 мас.% частиц менее 20 мкм, количество безвозвратно уносимых частиц уменьшается до 2 т/сут, что соответствует снижению уровня кипящего слоя на 1,5 %, позволяя поддерживать уровень кипящего слоя в реакторе ~ 52 % и температуру на 10-й решетке не более 568 °С, это обуславливает снижение выхода продуктов крекинга до 4,0 мас.%.

Для восполнения безвозвратно уносимого катализатора в систему загружали исходный КДИ оптимизированного гранулометрического состава. Получены близкие предыдущим результаты, но с меньшим уносом мелких частиц катализатора из системы, — снижение уровня кипящего слоя не более 1,1 %. Поэтому дальнейшая подзагрузка осуществлялась чередованием катализаторов с первого и второго «полей» электрофилтра с исходным

Таблица 2

Результаты опытно-промышленных испытаний

Катализатор		$t_{10-й}$ °С	Скорость изобутановой фракции, т/ч	Выход изобутилена, мас. %	Выход C_1-C_3 , мас. %	Селективность по изобути- лену, мас. %	Уровень кипящего слоя, %	
В системе	Подзагружаемый						в реакторе	снижение за сутки
Равновесный	—	596	30	28,1	5,4	80,0	44	3,0
	1-й–4-й «поля» электрофилтра	580	30	29,5	4,7	82,8	49	3,7
	1-й–2-й «поля» электрофилтра	568	30	31,4	4,0	83,9	52	1,5
	Исходный КДИ с оптимизированным гранулометрическим составом	570	30	32,2	4,2	84,3	50	1,1

КДИ в соотношении 4:1, при которой обеспечивается необходимое (до 20—25 мас.%) для формирования устойчивого кипящего слоя (не ниже 45 %) количество 20—40-мкм частиц в составе циркулирующего катализатора. В ходе опытно-промышленных испытаний предлагаемая схема подзагрузки и применение КДИ с оптимизированным гранулометрическим составом обеспечили формирование устойчивого кипящего слоя, что привело к снижению расхода изобутана на 7 %, а среднесуточная выработка изобутилена увеличилась на 3 % (с 198 до 206 т/сут.) по сравнению с применением КДИ с неоптимизированным фракционным составом при прочих близких условиях (подача сырья 25 т/ч, температура 555 °С). Расход КДИ составил 4,5—5,0 кг на тонну производимого изобутилена.

Заключение

Исследовано влияние гранулометрического состава разработанного микросферического алюмохромового катализатора — КДИ на изменение высоты и плотности кипящего слоя в лабораторных и промышленных условиях на установке дегидрирования изобутана ОАО «Нижнекамскнефтехим». Показано, что ускорению реакций крекинга в промышленном процессе дегидрирования изобутана в кипящем слое катализатора способствует повышение температуры до 600—610 °С в верхней части реактора на уровне 10-й решетки вследствие снижения верхней границы кипящего слоя ниже оптимальной высоты в результате уноса из системы частиц катализатора размером менее 20 мкм.

В формирование устойчивого кипящего слоя над верхней решеткой реактора наиболее значительный вклад вносит фракция частиц катализатора размером от 20 до 40 мкм, которая медленно накапливается в системе ввиду высокой прочности гранул исходного КДИ. Для стабилизации оптимального уровня кипящего слоя и минимизации безвозвратного уноса катализатора из системы рекомендована подзагрузка исходного КДИ, в котором доля частиц размером 20—40 мкм должна составлять не менее 20 мас.%. Подзагрузка в промышленную систему дегидрирования изобутана исходного КДИ с оптимизированным гранулометрическим составом способствует повышению высоты кипящего слоя с 44 до 50 % от общей высоты реактора, снижению температуры на 10-й решетке реактора с 596 до 570 °С, уменьшению выхода продуктов крекинга с

5,4 до 4,2 мас.%, повышению выхода изобутилена с 28 до 32 мас.%.

Установлено, что смесь катализаторов, накапливаемых на первом и втором «полях» электрофилтра включает до 20—30 мас.% частиц размером 20—40 мкм и по каталитическим показателям не уступает исходному КДИ; она в целях компенсации уноса катализатора и снижения его общего расхода может быть использована для подзагрузки в систему. В промышленных условиях эксплуатации добавление в кипящий слой равновесного катализатора смеси катализаторов с первого и второго «полей» электрофилтра обеспечивает повышение высоты кипящего слоя на 8 % и его стабилизацию на уровне 52 %, что позволяет снизить температуру на 10-й решетке реактора до 568 °С, уменьшить выход продуктов крекинга до 4,0 мас.%, снизить расход изобутана на получение 1 т изобутилена на 7 %, повысить выработку изобутилена на 3 %.

Для восполнения безвозвратного уноса катализатора из системы и формирования устойчивого кипящего слоя над верхней решеткой реактора рекомендована подзагрузка чередованием катализаторов с первого и второго «полей» электрофилтра и исходного КДИ в отношении 4 : 1, что обеспечивает в составе циркулирующего катализатора до 20—25 мас.% частиц размером 20—40 мкм и способствует установлению уровня кипящего слоя не ниже 50 %.

Литература

1. *Скарченко В.К.* Дегидрирование углеводородов. Киев: Наукова думка, 1981.
2. *Кирпичников П.А., Берсенов В.В., Попова Л.М.* Альбом технологических схем основных производств промышленности синтетического каучука. Л.: Химия, 1986.
3. *Котельников Г.Р., Качалов Д.В.* // Кинетика и катализ. 2001. Т. 42. № 5. С. 790.
4. *Гильманов Х.Х., Нестеров О.Н., Ламберов А.А. и др.* // Катализ в промышленности. 2010. № 1. С. 53.
5. *Гильманов Х.Х., Нестеров О.Н., Ламберов А.А. и др.* // Катализ в промышленности. 2010. № 2. С. 31.
6. *Егорова С.Р., Катаев А.Н., Бекмухамедов Г.Э. и др.* // Катализ в промышленности. 2009. № 6. С. 48.
7. *Егорова С.Р., Катаев А.Н., Бекмухамедов Г.Э. и др.* // Катализ в промышленности. 2009. № 5. С. 71.
8. Пат. 2301107 (РФ) Реактор для дегидрирования парафиновых углеводородов C_3-C_5 / Г.Р. Котельников, С.М. Комаров.

9. *Дытнерский Ю.И.* Процессы и аппараты химической технологии. В двух кн.: книга первая. Теоретические основы процессов химической технологии. Гидромеханические процессы и тепловые процессы и аппараты. М.: Химия, 1995.
10. Методика ASTM D 3663-99 «Стандартный метод определения углерода и серы в катализаторах и носителях катализаторов».
11. *Ильин В.М., Веклов В.А., Павлова И.Н.* и др. // Катализ в промышленности. 2004. № 4. С. 47.
12. *Батунер Л.М., Позин М.Е.* Математические методы в химической технике. Л.: Химия, 1968.

УДК 623.45.006.354 +
+ 547.231.543.064 +
+ 576.311.347.3 + 612.112.94

© 2011 г. **И.В. Жигачева**¹,
Л.С. Евсеенко¹, **Е.Б. Бур-**
лакова¹, **М.Г. Воронков**²,
Л.В. Кривошеева³

НОВЫЙ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИЙ АДСОРБЕНТ ДЛЯ ОЧИСТКИ ГАЗОВОЗДУШНЫХ СМЕСЕЙ

¹ Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, Москва

² Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН

³ Научно-исследовательский институт канцерогенеза ГУ РОНЦ
им. Н.Н. Блохина РАМН, Москва

Введение

Последствия длительного воздействия полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) и нитрозаминов (НА) на организм детально исследуют более 100—150 лет [1, 2]. Интерес исследователей к этим токсикантам связан с высокими канцерогенными свойствами ПАУ и НА. Продукты абиогенного происхождения — ПАУ возникают в результате термических превращений органических структур во время вулканической деятельности, природных пожаров — горении леса, торфа, травяного покрова [3]. Природный фон ПАУ также формируется при участии анаэробных бактерий и

водорослей, в частности хлореллы [4]. Однако основная масса ПАУ в окружающей среде имеет антропогенное происхождение. Главные источники ПАУ: бытовые, промышленные сбросы, смывы, транспорт, аварии. Антропогенный поток ПАУ в частности бенз(а)пирена (БП), составляет примерно 30 т/год [5]. Загрязнение ПАУ носит глобальный характер: их присутствие обнаружено во всех элементах природной среды (воздух, почва, вода, биота) от Арктики до Антарктиды.

Не менее токсичны НА. Они образуются в процессе вулканизации резины из вторичных аминов и продуктов термического распада ускорителей вулканизации класса сульфенамидов. Их содержание в летучих продуктах (с учетом влияния поверхности и вторичных реакций образования) может существенно превышать ПДК для нитрозаминов, составляющую в воздухе населенных мест 50 нг/м³ [6]. Большое количество НА выделяется с выхлопными газами, огромное их количество содержится в воздухе, отравляемом курильщиками. При длительном воздействии даже микродозы ПАУ и НА приводят к развитию ряда патологических состояний [7]. Одно из наиболее опасных последствий длительного воз-

Жигачева И.В. — канд. биол. наук, ст. науч. сотрудник Института биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН (ИБХФ РАН).
Тел.: (495) 939-74-09. E-mail: zhigacheva@mail.ru.

Евсеенко Л.С. — докт. мед. наук, вед. науч. сотрудник того же института. Тел.: (495) 433-92-28. E-mail: zhigacheva@mail.ru.

Бурлакова Е.Б. — докт. хим. наук, зам. директора того же института. Тел.: (495) 939-74-38. E-mail: seren@sky.chph.ras.ru.

Воронков М.Г. — докт. хим. наук, академик РАН, профессор, руководитель отдела Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского Сибирского отделения РАН. Тел.: (395) 246-24-00. E-mail: voronkov@isc.nw.ru.

Кривошеева Л.В. — канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник НИИ канцерогенеза ГУ РОНЦ им. Н.Н. Блохина РАМН. Тел.: (495) 324-14-70.
E-mail: lkrivosheeva@crc.utos.ru.