

А. А. Назаров, С. И. Поникаров, А. С. Конаков

ПРИОРИТЕТНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ПРИМЕНЕНИЯ ВАКУУМА В ТЕХНОЛОГИЯХ ДЕГИДРИРОВАНИЯ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ

Ключевые слова: дегидрирование, вакуум, углеводороды, конверсия, энергозатраты, давление, промышленность.

Рассмотрены примеры применения вакуумного дегидрирования углеводородов в промышленности. Обоснованы преимущества применения вакуума в процессах дегидрирования. Приведены ключевые параметры, влияющие на результат процесса, такие как температура и конверсия, и влияние пониженного давления на них. Выведены основные перспективные направления использования вакуума в процессах дегидрирования.

Keywords: dehydrogenation vacuum hydrocarbon conversion, energy, pressure, Industry.

The examples of application of vacuum dehydrogenation of hydrocarbons in the industry. Substantiated advantages of applying a vacuum to the dehydrogenation processes. Are the key parameters that affect the outcome of a process such as temperature and conversion, and the effect of reduced pressure on them. We derive the main promising areas of use of the vacuum in the dehydrogenation processes.

Дегидрированием углеводородов называют реакцию отщепления водорода от молекулы органического соединения в присутствии катализаторов. Процесс каталитического дегидрирования – обратимый процесс. Протеканию реакции дегидрирования способствует повышение температуры и понижение давления. Как правило, процесс осуществляют в диапазоне температур 300-700°C во избежание заметного пиролиза исходного сырья и продуктов реакции.

Процесс дегидрирования относится к типу гемолитических превращений, в которых важную роль играет хемосорбция реагентов на активных центрах (за счет электронных переходов с участием катализатора ослабевают или полностью разрываются химические связи в адсорбированной молекуле). В равновесном процессе гидрирования-дегидрирования каждая элементарная стадия обратима.

Реакция дегидрирования – эндотермичная, поэтому высокая температура способствует её протеканию.

Применение катализаторов позволяет достигнуть высокой скорости процессов при сравнительно низкой температуре, когда ещё не получают значительного развития нежелательные побочные реакции. Ввиду обратимости реакций дегидрирования – и способности любых катализаторов одинаково ускорять как прямой, так и обратный процесс, обе эти реакции катализируются одними и теми же веществами. Их делят на три главные группы:

1) металлы VIII группы и побочной подгруппы I группы периодической системы, а также смеси этих металлов (сплавы);

2) оксиды металлов;

3) сложные оксидные и сульфидные катализаторы, состоящие из смеси оксидов или сульфидов.

Независимо от выбора катализатора и других условий, на селективность дегидрирования сильно влияет температура. Обычно чем ниже температура, тем селективнее можно провести процесс по более реакционноспособным группам или остановить его на определённой промежуточной стадии. Повышение температуры способствует глубоким

превращениям. Нежелательные побочные реакции гидрогенолиза, крекинга, дегидроконденсации и другие имеют более высокую энергию активации, чем дегидрирование [1].

Согласно принципу Ле-Шателье—Брауна, повышению конверсии способствует снижение исходного парциального давления этилбензола. Этого можно добиться, проводя процесс при пониженном общем давлении или разбавляя сырьё инертным веществом, например водяным паром, азотом или диоксидом углерода, при сохранении общего давления, близкого к атмосферному.

Процесс дегидрирования углеводородного сырья под вакуумом способен значительно увеличить выход продуктов реакции, а также снизить затраты на подогрев исходного сырья и водяного пара, что значительно позволит снизить экономические затраты в следующих технологических процессах:

1. Получение стирола дегидрированием этилбензола.

Свежий и рециркулирующий этилбензол вместе с небольшим количеством пара подают в реактор при температуре 600-650°C, атмосферном давлении и разбавлении перегретым водяным паром в пропорции 1 к 3-10. Затем, продукт, содержащий непревращённый этилбензол, стирол и побочные продукты (бензол, толуол), поступает на ректификацию, которую оформляют с учётом довольно значительной склонности стирола к термической полимеризации. Чтобы её предотвратить, используют ингибиторы (гидрохинон), снижают температуру перегонки за счёт применения вакуума, сокращают время пребывания стиролсодержащих жидкостей в колоннах путём применения насадок, специальных конструкций кубов и т.д. [2].

2. Получение бутадиена дегидрированием бутана и н-бтиленов.

Одностадийный процесс вакуумного дегидрирования бутана в бутадиен называется процессом Гудри. В процессе Гудри бутан или бутены, предварительно нагретые до 620°C, пропускают через неподвижный слой катализатора. Температура процесса 620-700°C, давление от 10 до 20 кПа, время контакта – 0,2 с. В установку входит несколько парал-

лельно работающих реакторов, действующих в адиабатическом режиме. Каждый реактор работает в течение 5-10 мин, по окончании цикла реакционную смесь подают в другой реактор. После прекращения подачи этой смеси отложения кокса выжигают током воздуха, что приводит к нагреванию катализатора. Далее катализатор вакуумируют и восстанавливают. Учитывая термическую нестабильность целевых углеводородов и протекание побочных реакций при высоких температурах, на практике расход пара поддерживают на более высоком уровне 1 к 20.

3. Получение изопрена дегидрированием изопентана и изоамиленов.

Дегидрирование изопентана под вакуумом по методу фирмы Гудри Дегидрирование осуществляется в стационарном слое алюмохромового катализатора с периодической регенерацией последнего нагретым воздухом. Характерной особенностью метода является четко сбалансированный тепловой режим циклов контактирования и регенерации. Количество тепла, выделившееся при окислительной регенерации катализатора и затраченное на его нагрев, точно соответствует расходу тепла, требующегося для обеспечения протекания эндотермической реакции дегидрирования. Процесс, таким образом, является адиабатическим, причем катализатор одновременно служит теплоносителем.

Простой расчет показывает, что при конверсии изопентана около 30% селективность по изопрену составляет около 52 вес.%. Выход пиперилена равен примерно 17% на изопрен. Сообщается, что дегидрированию по методу Гудри могут подвергаться также смеси Н-бутана и изопентана. В этом случае селективность превращения изопентана в изопрен несколько возрастает за счет еще большего снижения парциального давления пара углеводородов C₅. Так, при дегидрировании смеси состава 75% Н-бутана и 25% изопентана выход изопрена на превращенный изопентан составляет уже 59,4 вес.%. Соответственно, проанализировав вышенаписанное, можно увидеть, что метод двухстадийного дегидрирования изопентана энергоемкий и требует сложной технологической схемы, включающий два крупных агрегата по обеим стадиям. Для промышленной реализации это невыгодно, т.к. потребуются значительные энерго- и материалозатраты. Поэтому появилась необходимость поиска альтернативного способа дегидрирования. Оказалось, что этот процесс может быть осуществлён и по одностадийной схеме, хотя термодинамика процесса устанавливает четкий предел выхода целевого продукта. Но при повышении температуры и понижении давления можно достичь хороших результатов и по этой схеме. В данной статье как вариант решения проблемы рассмотрен способ дегидрирования под вакуумом, изобретенным в США в фирме Гудри. Как оказалось, данный метод имеет ряд преимуществ и дает хороший выход продукта. Для увеличения выхода целевых продуктов, увеличения селективности и снижения материальных затрат, необходимо проведение дальнейших исследований влияния глубины вакуума на процессы дегидрирования изопентана и изоамиленов [3].

4. Наиболее актуальными и перспективными направлениями исследований процесса вакуумного дегидрирования, позволяющими увеличить выход целевых продуктов и снизить затраты на единицу выпускаемой продукции являются:

- Изучение влияния пониженного давления на конверсию и селективность реакции дегидрирования;
- Анализ влияния различных катализаторов и времени контакта с ними на конверсию и селективность реакции дегидрирования;
- Анализ равновесного состава контактного газа после реакции, для оценки преимуществ вакуумного одностадийного дегидрирования над двухстадийным дегидрированием при повышенном или атмосферном давлении;

Применения процесса одностадийного вакуумного дегидрирования в существующих производственных технологических цепочках позволит:

1. Значительно сократить расходы водяного пара в процессе дегидрирования;
2. Осуществлять регенерацию катализатора воздухом;
3. Исключить из технологической цепочки сложное теплообменное оборудование;
4. Исключить необходимость проведения второй стадии дегидрирования, как, например, в случае дегидрирования бутан-бутиленовой фракции [4].

Соответственно, проанализировав все вышесказанное, можно сделать вывод, что применение вакуумного дегидрирования в производстве позволит значительно увеличить рентабельность процессов дегидрирования углеводородов. Метод двухстадийного дегидрирования изопентана энергоемкий и требует сложной технологической схемы, включающий два крупных агрегата по обеим стадиям. Для промышленной реализации это невыгодно, т.к. потребуются значительные энерго- и материалозатраты. Этот процесс может быть осуществлён и по одностадийной схеме, хотя термодинамика процесса устанавливает четкий предел выхода целевого продукта. Но при повышении температуры и понижении давления можно достичь хороших результатов и по этой схеме. Дегидрирование под вакуумом снизит необходимую температуру, что приведет к снижению деструкции углеводородов и уменьшению энергозатрат. При соответствующих степенях разбавления водяным паром и температурах существует своя оптимальная фактическая степень конверсии. Таким образом, при надлежащем подборе катализатора и оптимальных условий проведения процесса можно проводить дегидрирование под вакуумом с селективностью приближенной к 90 %.

Литература

1. Тимофеев В.С. Принципы технологии основного органического и нефтехимического синтеза: Учеб. Пособие для вузов / В.С. Тимофеев, Л.А.Серафимов. – 2-е изд., перераб. – М.: Высш. шк., 2003. – 536 с.
2. Журавлева К.А. Получение стирола дегидрированием этилбензола / К.А. Журавлева, А.А. Назаров // Вестник

- Казанского Технологического Университета. – 2012. – Т. 15 № 12. – с. 149-152.
3. Хакимуллин Р.Р. Получение изопрена путем дегидрирования изопентана и изоамилена / Р.Р. Хакимуллин, А.А. Назаров, С.А. Вилохин // Вестник Казанского технологического Университета. – 2012. – Т. 15 № 16. – с. 154-156.
4. Назаров А.А. Вакуумное дегидрирование / А.А. Назаров // Химическое и нефтегазовое машиностроение. – 2012. - № 2. – С. 25.

© **А. А. Назаров** – канд. техн. наук, доц. каф. машин и аппаратов химических производств КНИТУ, mahp-kstu@mail.ru;
С. И. Поникаров – д-р техн. наук, проф., зав. каф. машин и аппаратов химических производств КНИТУ; **А. С. Конаков** – магистрант той же кафедры.