

А. А. Назаров, Д. Ф. Юлбарисов, С. И. Поникаров

ПОЛУЧЕНИЕ БУТАДИЕНА ДЕГИДРИРОВАНИЕМ БУТАНОВ И БУТИЛЕНОВ*Ключевые слова: бутадиен, дегидрирования, бутан, бутилен, метод Гудри.*

Бутадиен - типичный диеновый углеводород с сопряженными двойными связями, легко полимеризуется и сополимеризуется со стиролом, нитрилами или эфирами акриловой или метакриловой кислот, винил- и метилвинилпиридинами, винил- и винилиденхлоридами, изобутиленом, изопреном и др. Бутадиен является основным мономером, применяемым в современном промышленном производстве синтетических каучуков. Одним из решающих факторов при определении перспективности того или иного метода синтеза бутадиена является наличие ресурсов и стоимость используемого сырья. Метод двухстадийного дегидрирования бутадиена, несмотря на простоту основания химических превращений, требует создания весьма сложной и энергоемкой технологии. Это побудило многих исследователей к поиску условий реакции дегидрирования бутадиена, при которых выход бутадиена был бы максимальным. Процесс вакуумного дегидрирования бутадиена разработан в США фирмой Гудри.

Keywords: dehydrogenation, butadiene, butane, butylene, Gudri method.

Butadiene - typical dieny hydrocarbon with the interfaced double communications, will easily be polymerized and copolymerizing with styrene, nitriles or air of acrylic or metakrilovy acids, blamed - and methylvinylpyridine, blamed - and vinylidene chloride, isobutylene, an isoprene, etc. Butadiene is the main monomer applied in modern industrial production of synthetic rubbers. One of decisive factors at determination of prospects of this or that method of synthesis of butadiene is existence of resources and cost of used raw materials. The method of two-phasic dehydrogenation of butadiene, despite simplicity of the basis of chemical transformations, demands creation of very difficult and power-intensive technology. It induced many researchers to search of conditions of reaction of dehydrogenation of butadiene under which the exit of butadiene would be maximum. Process of vacuum dehydrogenation of butadiene is developed in the USA by Gudri's firm.

Введение

Бутадиен - 1,3 (дивинил)
 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ - бесцветный газ с характерным неприятным запахом с температурой кипение 268,59 К.

Бутадиен является основным мономером, применяемым в современном промышленном производстве синтетических каучуков. На бутадиене базируется производство подавляющего большинства синтетических каучуков общего назначения: стереорегулярные 1,4-цис-бутадиеновые, бутадиен-стирольные, бутадиен-метилстирольные, ряд синтетических каучуков специального назначения - бутадиен-нитрильные, бутадиен- метилвинилпиридиновые и др.

Помимо производства синтетических каучуков, бутадиен применяется в промышленном масштабе для производства синтетических смол, адиподинитрила (в производстве полиамидов) и себадиновой кислоты.

Впервые процесс получения бутадиена из этилового спирта был разработан С.В. Лебедевым (СССР). Впоследствии он получил развитие в США.

Процесс производства бутадиена по реакции ацетилена с формальдегидом (способ Реппе) впервые был реализован в Германии. Затем были разработаны процессы получения бутадиена через альдольную конденсацию ацетальдегида (Германия) и дегидратацией и дегидрированием этанола (Советский Союз, США). В настоящее время бутадиен получают из нефтяного сырья выделением из фракции C_4 парового крекинга и дегидрированием бутана и частично бутена, также содержащихся во фракции C_4 парового крекинга.

Промышленные способы получения бутадиена из бутана или бутена-1

Производство бутадиена из углеводородов C_4 (*n*-бутан и *n*-бутены) методами каталитического дегидрирования является основным направлением в современной технологии получения бутадиена. В промышленности используют различные технологические варианты получения бутадиена дегидрированием углеводородов C_4 . Применяемые процессы можно условно разделить на следующие группы: дегидрирование бутана в бутены, дегидрирование бутенов; одностадийное и двухстадийное дегидрирование бутана в бутадиен.

Характерной особенностью реакций дегидрирования с образованием олефинов является ограничение степени превращения условиями равновесия.

Реакции дегидрирования всегда являются эндотермическими и, следовательно, равновесие в сторону образования ненасыщенных углеводородов должно сдвигаться с повышением температуры. Степень превращения углеводородов возрастает с повышением температуры и понижением давления. На практике при температурах выше 773-823К даже в отсутствие катализаторов предельные углеводороды претерпевают реакции изомеризации, крекинга и др. Поэтому процесс дегидрирования бутана проводят при температурах до 923-973 К, т.е. при температурах более низких, чем термодинамические оптимальные. Применение катализаторов позволяет достигнуть высокой скорости процесса при относительно низкой температуре, когда еще не существен вклад побочных реакций. Ввиду обратимости реакций

дегидрирования – гидрирования и, следовательно, способности катализаторов ускорять обратимые реакции в обоих направлениях, эти реакции катализируются одними и теми же соединениями.

При дегидрировании вследствие отщепления водорода всегда происходит увеличение объема газа, и понижение давления благоприятствует повышению степени конверсии. По этой причине процессы дегидрирования проводят при давлении, близком к атмосферному, а в некоторых случаях процесс осуществляют в вакууме.

Иногда вместо применения вакуума предпочтительнее разбавлять реакционную массу газом, инертным в условиях реакции, или паром, что также приводит к снижению парциальных давлений реагентов и возрастанию равновесной степени конверсии. Снижение парциального давления позволяет также понизить температуру реакции и, следовательно, уменьшить образование побочных продуктов.

Важным параметром при проведении реакции дегидрирования является время контакта реакционной смеси с катализатором. Рис. 1 иллюстрирует влияние температуры и времени реакции на содержание бутенов.

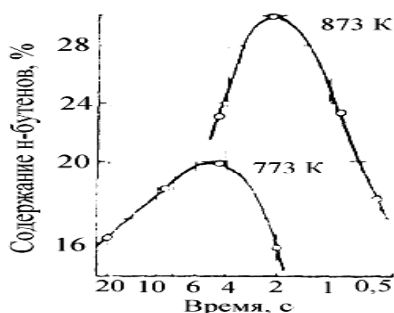


Рис. 1 - Зависимость содержания *n*-бутенов при каталитическом дегидрировании *n*-бутана от температуры и времени реакции

Максимальный выход олефинов не соответствует рассчитанной равновесной концентрации при соответствующей температуре: он всегда значительно ниже. С увеличением времени реакции выше оптимального выход олефинов уменьшается, так как увеличивается вклад побочных реакций.

Работы по каталитическому дегидрированию *n*-бутана по двухстадийному варианту: *n*-бутан → *n*-бутен → бутадиев были начаты в США в 1920-х годах.

В Советском Союзе фундаментальные исследования в этой области проводили С.В. Лебедев, Н.И. Шуйкин, А.А. Баландин, Б.А. Казанский и др.

Одностадийное дегидрирование бутана в бутадиев

Одностадийный процесс дегидрирования алканов:



имеет очевидные преимущества перед двухстадийным процессом ввиду отсутствия необходимости разделения газовых смесей после каждой стадии и более низких энерго и капитальных затрат. На рис. 2. представлена зависимость состава равновесной смеси при дегидрировании бутана в бутены и бутадиев от температуры и давления.

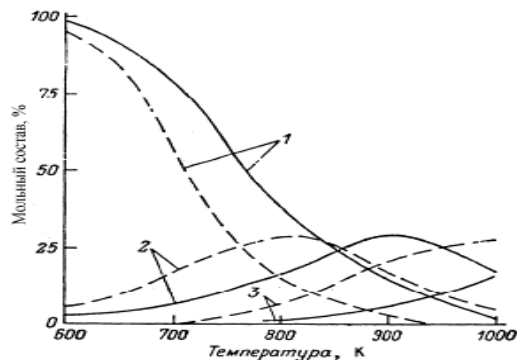


Рис. 2 - Зависимость состава равновесной смеси при дегидрировании бутана в бутены и бутадиев от температуры и давления. Сплошные линии - 0,1 МПа, штриховые-0,01 МПа. 1 – бутан; 2 – бутены; 3 – бутадиев

Термодинамические расчеты показывают, что равновесный выход диена существенно возрастает с повышением температуры и с уменьшением парциального давления алкана. Поскольку повышение температуры связано с потерей селективности реакции, одностадийное получение диенов из алканов было реализовано в условиях вакуумного дегидрирования. В одностадийном процессе дегидрирования используют алюмохромовые катализаторы, содержащие 18-30% оксида хрома.

Фирма «Гудри» (США) впервые реализовала процесс получения бутадиев из бутана в одну стадию (аналогично процессу получения изопрена из изопентана). В присутствии алюмохромового катализатора протекают побочные превращения бутана, бутенов и бутадиев. Применение алюмохромового катализатора исключает использование водяного пара в качестве разбавителя.

Принципиальная технологическая схема этого процесса, который проводят под вакуумом (0,015-0,020 МПа) в стационарном слое катализатора, приведена на рис. 3.

Сырье - смесь бутана и возвратной бутан-бутеновой фракции – испаряется в испарителе 1 и при 313К поступает в трубчатую печь 2. Перегретые пары сырья со скоростью 240 ч⁻¹ направляют в реактор 4, где при 863-898К и остаточном давлении 11,3-22,7 кПа происходит процесс дегидрирования. Реактор представляет собой горизонтальный цилиндрический аппарат диаметром 6 м и длиной 12м. Полный рабочий цикл продолжается 21 мин. 30с., дегидрирование - 8 мин. 15с. продувка паром, опорожнение реактора - 2 мин. 35с. Из реакторного блока контактный газ подают в орошаемый

охлаждающим маслом скруббер 6, в котором его охлаждают до 328K, и затем в блок выделения бутадиена. Конверсия бутана в одностадийном процессе составляет ~ 20%, а выход бутадиена 50-55% на превращенное сырье. Контактный газ содержит 37-39% бутана, 23-25% бутенов, 12-13% бутадиена. Основные параметры процессов дегидрирования алкенов C₄-C₅ приведены в табл. 1.

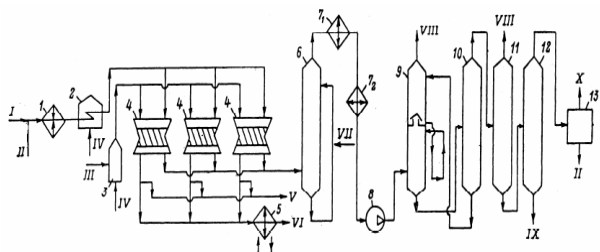


Рис 3. Принципиальная технологическая схема процесса одностадийного дегидрирования бутана 1 - испаритель; 2 - трубчатая печь; 3 - топка; 4 - реакторы; 5 – котел-утилизатор; 6 - скруббер; 7 - холодильник; 8 - турбокомпрессор; 9 - абсорбер; 10 – десорбер; 11, 12 - ректификационные колонны; 13 - узел экстрактивной ректификации. Поток: I - свежий бутан; II - возвратная бутан-бутиленовая фракция; III - воздух; IV - топливный газ; V - линия вакуума; VI - сброс в атмосферу; VII - отдувка в топливную сеть; VIII - углеводороды C₃ на сжигание; IX - фракция C₄-C₁₂; X - бутадиен

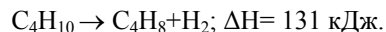
Таблица 1

Параметры	Фракция бутенов
Температура в реакторе, К	873-923
Объемная скорость подачи сырья, ч ⁻¹	130-180
Мольное отношение алкенов: водяной пар	1:20
Температура регенерации катализатора, К	873-923
Перепад давления по слою катализатора, МПа	0.05-0.09
Степень конверсии исходного сырья, %	40
Селективность образования диена, %	85
Выход диена в расчете на пропущенное сырье, %	33
Содержание в контактном газе, %	
Алкенов	59
Диенов	24

Двухстадийный процесс

Большинство промышленных установок получения дивинила из бутана работает по двухстадийной схеме. Первая стадия дегидрирования бутана заключается в превращении его в бутилен, а вторая - это процесс получения

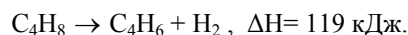
дивинила из бутилена дегидрирование бутана в бутилен на хромо-оксидном промотированном катализаторе, нанесенном на оксид алюминия, протекает по реакции:



В промышленных реакторах протекают и побочные реакции: обратная реакция гидрирования бутилена, крекинг бутана и бутилена, изомеризация бутана и бутилена, реакции углеобразования. На советских промышленных установках по дегидрированию бутана применяют системы с кипящим слоем мелкозернистого алюмохромового катализатора марки К-5.

В процессе дегидрирования бутана катализатор покрывается углеродистыми отложениями и изменяет свой химический состав. Активность катализатора при этом резко снижается. С целью реактивации катализатор непрерывно отводят из реактора и обжигают в токе воздуха в регенераторе с кипящим слоем. Углеродистые соединения при этом выгорают, а низшие оксиды хрома окисляются до Cr₂O₃.

Дегидрирование бутилена до дивинила протекает на хром-кальций-фосфатном катализаторе по реакции:



Бутадиен при повышенных температурах разлагается, поэтому для сохранения достаточно высокой селективности по бутадиену на практике приходится прибегать к снижению парциального давления реакционных газов за счет применения перегретого водяного пара или вакуума. Оптимальная температура сырья на входе в реактор 860-910K.

Двухстадийный процесс позволяет создать на каждой стадии оптимальные условия ее протекания, обеспечивающие максимальный выход продуктов и селективность.

Для проведения первой стадии широко используются аппараты кипящего слоя. Такие аппараты отличаются целым рядом преимуществ в сравнении с аппаратами, в которых катализатор неподвижно располагается на нескольких тарелках: 1) изотермичность слоя, которая достигается благодаря активному перемешиванию; 2) текучесть слоя, в результате которой появляется возможность транспортировки закоксированного катализатора из реактора в регенератор и обратно; 3) высокая поверхность межфазного обмена, обусловленная малым размером частиц катализатора, в результате высокие скорость теплообмена и массопередачи; 4) низкое гидравлическое сопротивление слоя, обеспечивающее уменьшение энерго затрат и повышающее скорость процесса.

Таким образом, в конструкции реактора КС соблюдены все закономерности проведения гетерогенно-каталитических реакций. Процессы дегидрирования и регенерации осуществляются в

разных аппаратах одинаковой конструкции. В отличие от первой, вторая стадия протекает в адиабатических реакторах с неподвижным слоем катализатора. Необходимое для реакции тепло подводится с перегретым паром, смешиваемым с сырьем. Достоинство этих аппаратов простота конструкции, недостатки – неравномерность распределения температуры в слое, высокое гидравлическое сопротивление аппарата, ухудшение показателей эффективности работы реактора по мере закоксовывания катализатора, периодичность работы аппарата, попеременно работающего то в режиме дегидрирования, то в режиме регенерации.

Стадия осуществляется при более высокой температуре и пониженном парциальном давлении, которое достигается при разбавлении бутенов водяным паром. Температура для разных типов катализатора колеблется от 580 до 677°C, разбавление паром в соотношении 20:1. Охлаждение контактного газа (закалка) осуществляется впрыскиванием водяного конденсата, дальнейшее охлаждение газа происходит в котле-утилизаторе, затем газ направляется на промывку в скруббер и далее на разделение.

Выход бутадиена от массы исходного бутена составляет 20-35%. Селективность колеблется от 73 до 94 %.

Достоинствами одностадийного процесса дегидрирования *n*-бутана до бутадиена-1,3 являются: значительное сокращение расхода технологического пара; использование теплоты регенерации катализатора и проведение реакции дегидрирования в адиабатическом режиме и, как следствие, простота конструкции реактора и отсутствие сложного теплообменного оборудования; исключение второй стадии дегидрирования и операций разделения бутан-бутиленовой фракции.

За счет этого относительно невысокие выход бутадиена-1,3 (12-14%) и степень конверсии *n*-бутана (не превышающая 0,2) компенсируются меньшими капитальными затратами и энергоемкостью производства и, как следствие, более низкой, чем в двухстадийном методе, себестоимостью бутадиена-1,3.

Соответственно, проанализировав выше написанное, можно увидеть, что метод двухстадийного дегидрирования бутана

энергоемкий и требует сложной технологической схемы. Для промышленной реализации это невыгодно, так как потребуются значительные энергозатраты. Поэтому появилась необходимость поиска альтернативного способа дегидрирования. Оказалось, что этот процесс может быть осуществлен 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 бутанов и бутиленов.

Литература

1. Аверко-Антонович Л.А. Химия и технология синтетического каучука. - М.: Химия, Колос, 2008. - 357 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. Козиенко А.И. Основы нефтехимического синтеза: учеб. пособие / А. И. Козиенко, Т. А., Подгорбунская, Д. В.Гендин. - Иркутск: Изд-во ИрГТУ, 2007. - 60 с.
4. Осипов Э.В. Реконструкция вакуумсоздающих систем отделения переработки отходов производства фенола-ацетона / Э.В. Осипов, С.И. Поникаров, Э.Ш. Теляков, К.С. Садыков // Вестник Казанского технологического университета. №18. – 2011.- с. 47-52.
5. 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.
6. 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.