

Н. А. Каюмов, А. А. Назаров, С. И. Поникаров,
П. В. Вилохина

СОВРЕМЕННЫЕ ПРОМЫШЛЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ДЕГИДРИРОВАНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ И ИХ АППАРАТУРНОЕ ОФОРМЛЕНИЕ

Ключевые слова: углеводород, дегидрирование, катализатор, парафин, олефин, полипропилен, диен, вакуум, закоксовывание, бутилен, фирма Гудри.

Дегидрированием углеводородов называют реакцию отщепления водорода от соединений в присутствии катализаторов. Каталитическое дегидрирование, как и обратная реакция - гидрирования связаны подвижным термодинамическим равновесием. Протеканию реакции дегидрирования способствует повышение температуры и понижение давления. Наибольшее практическое значение имеют процессы дегидрирования парафинов C_3-C_5 (легких парафинов) с получением соответствующих олефинов, дегидрирование высших парафинов, дегидрирование олефинов и алкилароматических углеводородов. Существует несколько вариантов технологии дегидрирования легких парафинов, отличающиеся реакторным блоком (Процесс «Ярсинтез», Процесс «Катофин», Процесс «Олефлекс»). Олефины являются сырьем для ряда важнейших полимеров и продуктов органического синтеза (полипропилена, МТБЭ, мономеров СК и др.). На практике процесс получения диенов реализован в двух вариантах: это дегидрирование олефинов при атмосферном давлении в присутствии водяного пара и вакуумное дегидрирование в присутствии алюмохромовых катализаторов.

Keywords: hydrocarbon, dehydrogenation, catalyst, paraffin, olefin, polypropylene, diene, vacuum, carburization, butylene, firma Gudri.

Dehydrogenation of hydrocarbons - the hydrogen abstraction reaction from compounds catalysts. Catalytic dehydrogenation as a backlash - hydrogenation connected mobile thermodynamic equilibrium. Promotes dehydrogenation of the reaction temperature and increasing pressure drop. The greatest practical importance are the processes raw $\rightarrow$ dehydrogenation of paraffin's C_3-C_5 (light paraffin) to give the corresponding olefins with, dehydrogenation of higher paraffin's, olefins and dehydrogenation of alkyl aromatic hydrocarbons. There are several options for the dehydrogenation of light paraffin's technology characterized reactor unit (Process "Yarsintez" process "Katofin" process "Oleflex"). Olefins are the raw material for a number of important $\rightarrow$ Shih polymers and organic synthesis products (polypropylene, MTBE, SC monomers, etc.). In practice, the process of getting diene implemented in two versions: the dehydrogenation of olefins at atmospheric pressure in the presence of water vapor and $\rightarrow$ vacuum dehydration alyumohromovyh in the presence of catalysts.

Введение

При нагревании углеводородов до определенной температуры происходит разрыв углерод - углеродной связи (расщепление или крекинг) или углерод - водородной связи, которую называют процессом дегидрирования. Направление процесса зависит от температуры, давления, наличия катализатора, продолжительности пребывания реагентов в зоне высоких температур. Обычно процесс осуществляют при температуре более 300°C, но не более 700°C во избежание заметного пиролиза исходного сырья и продуктов реакции. Влияние давления на положение равновесия подчиняется следующему правилу: при понижении давления равновесие сдвигается в направлении образования веществ с большим объемом. Таким образом, в реакции дегидрирования, при переходе от исходных веществ к продуктам, объем газов увеличился вдвое, следовательно, уменьшение давления будет способствовать выходу целевых продуктов. Приоритетным направлением промышленности Российской Федерации в целом и Республики Татарстан в частности является увеличение промышленных мощностей переработки нефти и газа, и уменьшение затрат на единицу выпускаемой продукции. Внедрение в производство вакуумного дегидрирования способствует данному направлению развития и соответствует современному уровню развития науки и техники.

Дегидрирование легких парафинов

Наибольшее практическое значение имеют процессы дегидрирования парафинов C_3-C_5 с получением соответствующих олефинов — сырья для ряда важнейших полимеров и продуктов органического синтеза (полипропилена, МТБЭ, мономеров СК и др.).

Установка получения легких олефинов включает реакторный блок и блок разделения продуктов реакции. Система разделения продуктов включает в себя криогенное концентрирование углеводородов в жидкой фазе и отделение газа, обогащенного водородом, фракционирование жидкой фазы для выделения продуктов крекинга (стабилизация продукта) и выделение концентрата олефинов методом экстрактивной ректификации.

Существуют 2 основные проблемы при разработке технологии дегидрирования легких парафинов:

1) при осуществлении процесса в экстремально жестких условиях вследствие неблагоприятной термодинамики реакции происходит быстрая дезактивация катализатора в результате закоксовывания, вследствие чего продолжительность рабочего цикла составляет от нескольких минут (оксидно-хромовые катализаторы) до нескольких суток (алюмоплатиновые катализаторы);

2) необходимость интенсивного подвода тепла в зону реакции для компенсации ее эндотермиче-

ского эффекта (адиабатическое снижение температуры при дегидрировании изобутана с конверсией 100 % может достигать 500-550 °С).

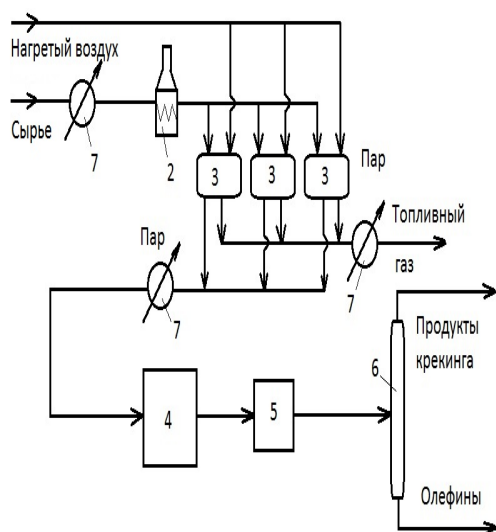


Рис. 1 - Принципиальная технологическая схема процесса «Катофин»: 1, 7 — теплообменники; 2 — печь; 3 — реакторы; 4 — система компримирования; 5 — блок разделения; 6 — колонна стабилизации

Для решения этих задач предложены несколько вариантов технологии дегидрирования легких парафинов, отличающиеся реакторным блоком. Рассмотрим их по порядку.

Процесс «Ярсинтез». Дегидрирование парафинов происходит в кипящем слое мелкозернистого алюмохромового катализатора, непрерывно циркулирующего между реактором и регенератором. При этом до 40 % тепла вносится в зону реакции с катализатором, перегретым на стадии регенерации, остальное тепло поступает с сырьем, нагретым в теплообменнике и печи перед реактором. Очищенный газ компримируется и конденсируется.

Несконденсированные углеводороды C_4 - C_5 поступают в ректификационные колонны для отделения низко- и высококипящих примесей. Выделение *н*-бутиленов или изопентиленов из парафиноолефиновой смеси осуществляется на блоке экстрактивной ректификации. Дымовые газы из регенератора пройдя ряд стадий очистки сбрасываются в атмосферу. Важнейшими недостатками процесса в кипящем слое являются загрязнение окружающей среды токсичными соединениями хрома и значительный расход катализатора за счет уноса катализаторной пыли, к примеру ежесуточный расход катализатора составляет 0,8-1 % от массы сырья, также достаточно низкая селективность процесса.

Таким образом мы имеем низкую селективность процесса, т.е. низкий выход целевого продукта, значительный расход катализатора, т.е. процесс нельзя назвать экономичным, а также загрязнение окружающей среды, что ведет к ухудшению экологии.

Процесс «Катофин» (рис. 1) осуществляют при пониженном давлении в стационарном слое

алюмохромового катализатора с частым переключением реактора по стадиям реакция—регенерация. При этом тепло, аккумулированное катализатором на стадии регенерации, используется затем на стадии дегидрирования.

Для повышения теплоемкости слоя катализатора применяют инертный разбавитель, позволяющий накапливать дополнительное количество тепла. Параллельная работа трех реакторов обеспечивает непрерывность процесса. Сырье — парафины C_3 - C_4 — нагревают в теплообменнике 7, печи 2 и поступает в один из реакторов 3.

После охлаждения и компримирования контактный газ поступает на блок разделения и далее в колонну стабилизации 6. Процесс предложен фирмой «Гудри» для получения бутиленов или бутадиена.

Процесс «Олефлекс». Дегидрирование происходит в медленно движущемся слое сферического катализатора с подводом тепла исключительно за счет нагрева парогазового потока. В этом случае слой катализатора разделяется на несколько секций (реакторов).

Установка «Олефлекс» включает реакторный блок (2-4 реактора радиального типа, сырьевой и межступенчатые нагреватели), блоки разделения и фракционирования продуктов реакции и блок регенерации катализатора.

Сырье — свежие и рецикловые парафины C_3 - C_4 — смешивают с циркулирующим водородсодержащим газом (ВСГ), нагревают в теплообменнике, печи и направляют в последовательную систему реакторов с промежуточным подогревом в печи. Выходящий из последнего реактора поток охлаждают и направляют в секцию разделения и стабилизации (компрессор, осушитель, теплообменник, турбоэспандер, сепаратор и колонна стабилизации). Часть ВСГ из секции разделения возвращают на стадию дегидрирования, избыток газа выводят в качестве ценного побочного продукта (содержание водорода в отходящем ВСГ — 85-93 мол. %). В случае дегидрирования пропана выход водорода составляет 3,6 масс. % на свежее сырье. Катализатор перемещаясь из реактора в реактор, проходит секцию регенерации и возвращается в первый по ходу сырья реактор.

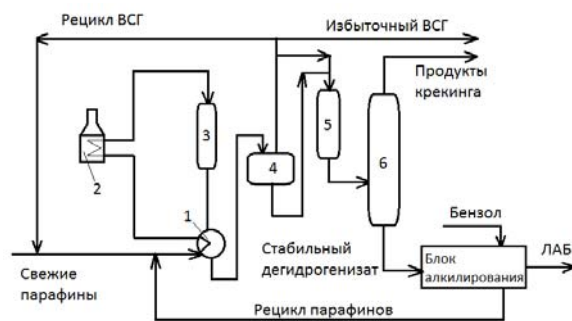


Рис. 2 - Принципиальная технологическая схема процесса «Пакол»: 1 — теплообменник; 2 — печь подогрева; 3 — реактор дегидрирования; 4 — сепаратор; 5 — реактор селективного гидрирования; 6 — колонна стабилизации

В процессе используют сферический полиметаллический алюмоплатиновый катализатор.

Проанализировав рассмотренные процессы получения легких олефинов выяснилось, что в настоящее время практический интерес представляют процессы вакуумного дегидрирования на алюмохромовых катализаторах («Катофин») и процесс в движущемся слое алюмоплатинового катализатора («Олефлекс»).

Последний процесс можно считать наиболее удачным и перспективным, учитывая его высокую селективность и производительность платиновых катализаторов, а также возможность одновременно получения высококачественного ВСГ.

Дегидрирование высших парафинов

Дегидрирование Н-парафинов $C_{10}-C_{13}$ является важнейшим источником соответствующих моноолефинов — сырья для производства биоразлагаемых поверхностно-активных веществ (в первую очередь ПАВ на основе линейных алкилбензолов — ЛАБ). В настоящее время 73 % ЛАБ в мире производится по технологии фирмы «UOP» (США) с использованием процесса «Пакол» (рис. 2).

Процесс дегидрирования высших парафинов «Пакол» осуществляют в адиабатических условиях на стационарном слое полиметаллического алюмоплатинового катализатора в среде водорода при следующих условиях: давление — 0,2 МПа; температура — 460–490 °С; объемная скорость подачи сырья — 18–29 ч⁻¹; мольное соотношение H_2 : RH — (6–7): 1.

Сырье — Н-парафины $C_{10}-C_{13}$ (свежие и рецикл со стадии алкилирования) — смешивают с циркулирующим водородсодержащим газом (ВСГ), нагревают в теплообменнике 1, печи 2 и направляют в реактор дегидрирования 3. Продукты реакции после охлаждения разделяют в сепараторе 4 на катализат и водородсодержащий газ. Катализат поступает далее в реактор селективного гидрирования 5 и в колонну стабилизации 6 для отделения продуктов крекинга. ВСГ возвращают на смешение с сырьем дегидрирования, небольшая часть газа поступает на блок селективного гидрирования, избыток газа выводят с установки в качестве ценного побочного продукта (содержание водорода в ВСГ более 90 об. %).

С целью достижения максимальной селективности (не менее 90 масс. % по моноолефинам) процесс осуществляют при высокой объемной скорости подачи сырья с ограниченной конверсией сырья за проход (около 13 %) и рециклом не превращенных парафинов.

Процесс обычно комбинируют с процессом адсорбционного выделения олефинов («Олекс») либо непосредственно с алкилированием бензола парафин-олефиновой смесью. С целью улучшения качества получаемых алкилбензолов в состав комплекса входят также процессы селективного гидрирования диенов (процесс «ДеФайн») и адсорбционного выделения ароматических углеводородов, образующихся в качестве побочных продуктов дегидрирования (процесс ПЕП).

Важным фактором повышения эффективности процесса «Пакол» является снижение перепада температур по реактору (в случае адиабатического реактора эта величина достигает 30 °С). С этой целью фирма «ЮОП» внедрил реактор с регулируемой температурой, позволяющий повышать конверсию сырья за проход приблизительно в 1,4 раза.

Дегидрирование олефинов

По условиям равновесия оптимальные температуры реакции получения диенов составляют 600–700 °С. С учетом высокой реакционной способности продуктов реакции достичь достаточной селективности возможно только если снизить парциальное давление углеводородов и минимальном времени контакта. На практике процесс получения диенов реализован в двух вариантах:

- дегидрирование олефинов при атмосферном давлении в присутствии водяного пара, играющего роль разбавителя. Процесс осуществляется на фосфатных (процесс НПП «Ярсинтез») или железистых катализаторах (процесс «Philips»). Использование водяного пара кроме снижения парциального давления углеводородов позволяет поддерживать необходимую температуру реакции и снизить скорость образования кокса;

- вакуумное дегидрирование в присутствии алюмохромовых катализаторов. В этом случае превращение *парафин* → *диен* может протекать в одну технологическую стадию.

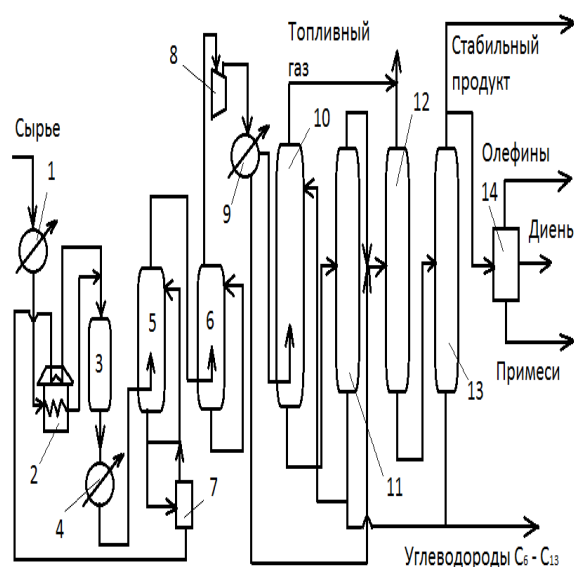


Рис. 3 — Принципиальная технологическая схема дегидрирования бутенов и изоамиленов на катализаторе КНФ: 1 — теплообменник; 2 — печь подогрева; 3 — реактор; 4 — котел-утилизатор; 5, 6 — скрубберы; 7 — отстойник; 8 — блок разделения; 9 — конденсатор; 10 — адсорбер; 11 — десорбер; 12, 13 — колонны отделения примесей; 14 — блок экстрактивной ректификации

Дегидрирование бутиленов и изопентиленов в присутствии фосфатных катализаторов осуществляют на стационарном слое таблетированного катализатора с чередованием циклов реакции и окислитель-

ной регенерации. Непрерывность процесса обеспечивают попеременной работой двух реакторов.

Сырье подогревают в теплообменнике 1 и печи 2, смешивают с перегретым водяным паром и направляют в один из реакторов 3 (рис. 3). Продолжительность рабочего цикла составляет 15 мин. Выходящий из реактора контактный газ проходит котел-утилизатор 4 и направляется на очистку в скрубберы 5, 6, орошаемые дизельным топливом и водой соответственно. Здесь происходит полная конденсация водяного пара, который после отделения от органической фазы в отстойнике 7 возвращается в цикл реакции.

Охлажденный и очищенный контактный газ далее перерабатывают по схеме, принятой в процессе дегидрирования парафинов по технологии «Ярсинтез». Несконденсировавшиеся при сжатии углеводороды извлекают в системе адсорбер—десорбер 10, 11. Суммарный сжиженный поток из конденсатора 9 и десорбера 11 направляют на колонны 12 и 13 для отделения низко- и высококипящих примесей и далее на блок экстрактивной ректификации 14, где отделяют целевой диен от непревращенного олефина и других примесей.

Процесс «CATADIENE» — получение бутадиена из бутана или бутан-бутиленовой смеси и изопрена из изопентана или изопентан-изопентиленовой смеси. Технологическая схема процесса аналогична процессу «Катофин».

Сырье подогревают в печи и направляют через один из параллельных реакторов со стационарным слоем катализатора, (время контакта — 0,2 с). Горячие продукты реакции закачивают в блоке закаливания, компримируют в системе компримирования, охлаждают и разделяют на жидкую и газовую фазы в низкотемпературной секции. Жидкие продукты стабилизируют в колонне. Выделение диенов высокой чистоты осуществляется в узле экстракции. Катализатор регенерируется воздухом, вакуумируется и восстанавливается. Процесс дегидрирования осуществляют в присутствии алюмохромового катализатора при следующих условиях: температура — 540-650°C, остаточное давление — 13,5-34 КПа. Выход диенов — 60-65 масс. %.

Дегидрирование алкилароматических углеводородов

Каталитическое дегидрирование этилбензола является основным способом получения стирола (рис. 4), обеспечивающим в настоящее время до 90 % его мирового производства. Процесс осуществляют в трубчатых изотермических или адиабатических реакторах со стационарным слоем катализатора. В первом случае тепло подводят путем непрямого теплообмена реакционной массы с теплоносителем — дымовыми газами или расплавами солей.

Процесс может осуществляться по двум вариантам: классическому и с частичным окислением образующегося водорода (процесс «SMART»).

В классическом варианте свежий и рециркулирующий этилбензол смешивают с перегретым в печи 1 водяным паром и направляют в многоступенчатый реактор 2

с промежуточным подогревом реакционной смеси между ступенями. В процессе «SMART» дополнительное тепло подводится за счет частичного окисления водорода кислородом или воздухом на соответствующем катализаторе. Окисление водорода обеспечивает сдвиг равновесия в сторону образования стирола. При этом достигается 80% степень превращения этилбензола за проход. Выходящая из реактора 2 парогазовую смесь охлаждают в котле-утилизаторе 3 и направляют в систему конденсации 4, где разделяют на газовую и жидкую фазы. Не сконденсировавшиеся газы сжимают и используют как топливо.

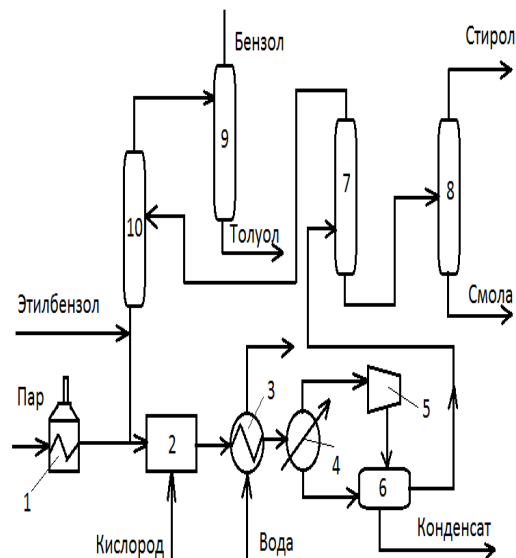


Рис. 4 - Принципиальная технологическая схема производства стирола: 1 — печь; 2 — многоступенчатый реактор; 3 — котел-утилизатор; 4 — система конденсации; 5 — система сжатия; 6 — сепаратор; 7, 8 — ректификационные колонны; 9, 10 — колонны разделения

Товарный стирол-мономер с чистотой 99,8-99,95 % выделяется в системе ректификационных колонн 7, 8. Не превращенный этилбензол выделяется в колонне 10 и возвращается в процесс дегидрирования. Оставшаяся часть бензола и толуола разделяют в колонне 9, причем бензол возвращают в процесс алкилирования с получением этилбензола.

Литература

- Бурсиан Н.Р., Коган С.Б. Каталитические превращения парафиновых углеводородов в изопарафины и олефины // Успехи химии. 1998. Вып. 3. С. 451- 474.
- Журавлева К.А. Получение стирола дегидрированием этилбензола / К.А. Журавлева, А.А. Назаров // Вестник Казанского Технологического Университета. — 2012. — Т. 15 № 11. — С. 149-152.
- Кирпичников П.А., Ликумович А.Г., Победимский Д.Г. и др. Химия и технология мономеров для синтетических каучуков. Л.: Химия, 1981. 263 с.
- Назаров А.А. Вакуумное дегидрирование / А.А. Назаров // Химическое и нефтегазовое машиностроение. — 2012. - № 2. — С. 25.

5. НСХТ. Сырье и продукты промышленности органических и неорганических веществ. Ч. II.-СПБ.: АНО НПО «Профессионал», 2005, 2007.-1142 с.
6. Подклетнова Н.М., Шпиро Е.С., Коган С.Б. и др. Составление и взаимодействие компонентов в биметаллических алюмоплатиновых катализаторах дегидрирования // Кинетика и катализ. 1987. № 3. С. 712-716.
7. Процесс селективного получения олефинов из сжиженных газов. Сер. переработка нефти и нефтехимия. М.: Экспресс-информ, 1984. № 31. С. 30-32.
8. 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.

© **Н. А. Каюмов** – студ. КНИТУ; **А. А. Назаров** – к.т.н., доц. каф. машин и аппаратов химических производств КНИТУ, mahp-kstu@mail.ru; **С. И. Поникаров** – д.т.н., профессор, зав. каф. машин и аппаратов химических производств КНИТУ; **П. В. Вилохина** – студ. КНИТУ.