

ИССЛЕДОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА ПРОЦЕССОВ ДЕГИДРИРОВАНИЯ C₃-C₄ УГЛЕВОДОРОДОВ.

**А.А. Касимов, С.А. Джамалова, Н.А. Алиев, С.М. Гаджизаде,
Р.П. Джафаров, С.А. Зейналова**

Институт нефтехимических процессов им. Ю.Г. Мамедалиева НАН Азербайджана, г. Баку

В статье дано сравнение метода контактирования фаз в псевдооживленном слое и полусквозном потоке и показано преимущество крекинга в «полусквозном» потоке. Приведены результаты исследований по дегидрированию C₃-C₄ углеводородов, начатые академиком В.С. Алиевым и представлены материалы по результатам лабораторных исследований по дегидрированию пропана на Cr, Co, Ni, Bi, K/γ-Al₂O₃ катализаторе в режиме обычного и окислительного дегидрирования. Установлено влияние способа приготовления катализатора на его пористо-структурные характеристики и состав. Определены оптимальные условия ведения процесса в бескислородном режиме, при котором выход пропилена составил ~50%, при селективности 90%, а в присутствии кислорода воздуха выход пропилена составляет 60-63% при селективности 88-90%

Научная деятельность академика В.С.Алиева разнообразна и многогранна. Его труды в области создания научных основ разработки принципиально новых систем и процессов химической технологии и переработки нефти имеют исключительное научное и промышленное значение.

Академик В.С.Алиев известен как один из авторов и создателей впервые внедренных в промышленность отечественных процессов каталитического крекинга различных видов нефтяного сырья в кипящем слое катализатора и промышленной разработки химии и технологии микросферического алюмосиликатного катализатора, также внедренного в промышленность.

Обширные исследования акад. В.С.Алиева были посвящены комплексу проблем, связанных с исследованием и разработкой технологии процессов получения топлив и, в известной мере, сырья для нефтехимического синтеза каталитической переработкой нефтяного сырья.

Каталитический крекинг является одним из важных технологических решений по производству светлых нефтепродуктов, авторами которого являются академики НАН Азербайджана В.С.Алиев и М.И.Рустамов. С появлением техники псевдооживления во многих отраслях промышленности стал возможным перевод периодических малопроизводительных систем в непрерывные, гибкие и высокопроизводительные системы.

Переработка тяжелого нефтяного сырья осложнялась, в основном, за счет недостатка в нем водорода. Реакция перераспределения водорода является специфичной для алюмосиликатных катализаторов. Это одна из важнейших реакций каталитического крекинга, в исследовании которой особенно велики заслуги отечественных ученых. Изучение условий, благоприятствующих протеканию этой реакции, позволяет направить ее на получение в процессе каталитического крекинга целевых продуктов требуемого товарного качества.

Главным недостатком систем с псевдооживленным слоем, снижающим эффективность контактно-каталитических гетерогенных процессов, являются:

1. просок значительной части реагирующих веществ через толщу слоя в виде пузырьков;

2. интенсивное перемешивание мелкодисперсных частиц в слое, приводящее к выравниванию активности катализатора во всем объеме;
3. часть углеводородов проходят через тонкие каналы между частицами катализатора, что снижает скорость превращения углеводородов;
4. более низкая, по сравнению с неподвижным слоем, относительная скорость движения фаз и, как следствие, наличие внешнедиффузионного торможения скорости процесса.

Перечисленные недостатки не позволяют полностью использовать потенциальные возможности принципа контактирования мелкодисперсных частиц с газами.

Поэтому исследования, проведенные Алиевым В.С. и Рустамовым М.И. были направлены на поиски путей усовершенствования систем с псевдооживленным слоем с целью повышения эффективности осуществляемых процессов.

Ими был разработан метод контактирования фаз, позволяющий коренным образом исключить влияние вредных факторов (перемешивание, образование пузырей, низкая относительная скорость движения фаз) на псевдооживленный слой.

Для разработки новой системы с учетом недостатков, присущих каталитическому крекингу с псевдооживленным слоем катализатора, академики Алиев В.С. и Рустамов М.И. выбрали принципиально новое направление, основанное на методе контактирования фаз в «полусквозном» потоке.

В.С. Алиев и М.И. Рустамов являются авторами большого научного труда [1], в котором подробно изучены газодинамические, технологические и тепловые характеристики разработанных систем в «полусквозном» потоке и двухступенчатого каталитического крекинга.

Об активности алюмосиликатных катализаторов при проведении процесса крекинга необходимо судить не только по глубине превращения сырья и выходу целевого продукта (бензина), но и по насыщенности его, что характеризует способность катализаторов разной закоксованности к реакции перераспределения водорода. Содержание непредельных углеводородов резко растет с увеличением закоксованности катализатора.

Реакция перераспределения водорода, ведущая к насыщению полученных продуктов, протекает в тонких порах катализатора, которые обладают значительным диффузионным сопротивлением. Диффузионное сопротивление этих пор значительно увеличивается при закоксованности катализатора. Проведение процесса в «полусквозном» потоке обеспечивает значительную интенсификацию реакции перераспределения водорода. Таким образом, система с «полусквозным» потоком позволяет в 6-8 раз интенсифицировать не отдельно взятую реакцию, а процесс каталитического крекинга в целом, объединяющий совокупность различных реакций. Газодинамическая характеристика системы, а также циркуляционно-тепловые свойства потоков позволяют выделить следующие особенности разработанной системы, предопределяющие интенсификацию явлений, протекающих в аппаратах с «полусквозным» потоком:

1. реагирующие компоненты при поступлении в реактор встречаются со свежерегенерированным катализатором;
2. частицы катализатора со всех сторон равномерно омываются молекулами реагирующих компонентов с более высокими скоростями, чем в псевдооживленном слое, что увеличивает эффективность контакта фаз;
3. отсутствует перемешивание газовой фазы в реакционном объеме, что исключает протекание вторичных реакций;
4. процесс крекинга протекает при высокой кратности циркуляции катализатора, благодаря чему наблюдается меньшая степень его закоксованности.

В системе с «полусквозным» потоком сильно закоксованный катализатор встречается с газом, менее обогащенным кислородом. По мере углубления процесса, т.е. уменьшения концентрации кокса, увеличивается концентрация кислорода в газе. Это обстоятельство позволяет выравнивать скорость выжига кокса в течение всего процесса по высоте слоя катализатора.

Плотность потока в реакторе составляет $100-250 \text{ кг/м}^3$, при скорости потока 1.2-3.0 м/с. В «полусквозном» потоке отсутствует проскок реагирующих компонентов через слой в виде пузырьков при интенсивном перемешивании газо-катализаторного потока в объеме катализатора.

В ИНХП им. Ю.Г.Мамедалиева с 1950-х годов проводились исследования по дегидрированию парафиновых и олефиновых углеводородов на гетерогенных катализаторах. Руководителем этих работ являлся крупный ученый, академик НАН Азербайджана, д.т.н., профессор Алиев В.С. Многие проводимые им разработки получили путевку в жизнь. Одной из первых работ академика Алиева В.С. является контактно-каталитическое превращение этилового спирта в дивинил в псевдооживленном слое пылевидного катализатора, при котором выход дивинила составил 20-22% мас. при селективности 30-40% мас. ($t=370-380^\circ\text{C}$, $\tau_k=9-10\text{с.}$, при кратности циркуляции катализатора 4-5 на вес сырья) [2].

Внедрение процесса дегидрирования бутиленов на катализаторе К-5 в промышленность позволило резко сократить производство дивинила из спирта и тем самым значительно снизить себестоимость тонны вырабатываемого дивинила. Указанный процесс был широко внедрен в промышленность на заводах СК бывшего Советского Союза - Сумгаитском, Стерлитамакском, Куйбышевском, Омском, а также в Румынии. Выход дивинила составил ~ 30-35% при селективности ~ 80-82% вес.

Под руководством акад. В.С.Алиева разработаны новые оригинальные процессы окислительного дегидрирования моноолефинов $\text{C}_4\text{-C}_5$ в соответствующие диеновые углеводороды.

Разработанные процессы окислительного дегидрирования способствуют увеличению мощностей производства и значительно снижают себестоимость целевых продуктов.

Под руководством акад. В.С.Алиева были проведены оригинальные исследования в части создания процесса одностадийного окислительного дегидрирования углеводородов $\text{C}_4\text{-C}_5$ в соответствующие углеводороды на промышленных катализаторах. Алиев В.С. проводил исследования по дегидрированию н-бутана (87.8%) в смеси с н-бутиленами (4.3%) в реакторе с псевдооживленным слоем катализатора на установке непрерывного действия.

При температуре $575-580^\circ\text{C}$ выход суммы $\text{C}_4\text{H}_8 + \text{C}_4\text{H}_6$ составил 32-35% мас. ($\text{C}_4\text{H}_8 \sim 30\%$, $\text{C}_4\text{H}_6 \sim 3-5\%$) на пропущенную фракцию при селективности ~ 75%. Время пребывания в кипящем слое составляло ~ 4.8 с. Выход кокса ~ 2%, линейная скорость паров 0.15 м/с.

Проведены обширные исследования в области разработки научных основ процессов окислительного дегидрирования. В проточно-циркуляционных и интегральных реакторах изучены химизм и кинетика процессов для проведения оптимизации процессов.

В результате проводимых исследований установлено влияние основных параметров режима «кипящего» слоя алюмохромового катализатора на эффективность процесса дегидрирования углеводородов ($i\text{-C}_4\text{H}_{10}$, $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$, $n\text{-C}_4\text{H}_8$). Было изучено влияние кислорода на процесс и установлен механизм образования кислородсодержащих соединений.

Следует отметить, что при циркуляции катализатора в системе реактор-регенератор в регенераторе, наряду с выжигом коксовых отложений, происходит и насыщение катализатора кислородом, который в реакторе соединяется с водородом. Таким образом, реакция дегидрирования смещается в направлении образования целевых продуктов, что позволяет увеличить выход целевого продукта и селективность протекания процесса.

Широкие исследования Алиевым В.С. с соавторами были проведены по дегидрированию изобутана в «кипящем» слое катализатора. Особое внимание уделялось времени пребывания изобутилена в зоне над катализатором. При температуре 580⁰С и времени контакта ~ 6-10 с. содержание изобутилена в контактном газе составляло ~ 30%. Объемная скорость составляла ~ 200-300ч⁻¹. Температура в зоне над катализатором составляла 200-300⁰С.

В.С.Алиевым совместно с соавторами был разработан процесс дегидрирования бутиленов в дивинил в восходящем потоке катализатора К-16. Значительное количество работ посвящено процессу окислительного дегидрирования бутиленов в дивинил.

Пропилен является одним из важнейших видов промышленного химического сырья. Его используют для получения глицерина, акролеина, изопропилового спирта, ацетона, полипропилена, оксида пропилена, сульфанола и т.д.

Следует отметить, что уже с 1959 года наблюдается рост в потребности пропилена, в связи с чем Алиевым В.С. были начаты работы по дегидрированию пропана на алюмохромовом катализаторе К-5 в реакторе с восходящим потоком катализатора. Выход пропилена составлял 20-30% мас., при селективности ~80% мас. [3]. Температура 560-580⁰С, объемная скорость подачи пропана составляет 200-500ч⁻¹, выход кокса 0.8-2.4% мас. При циркуляции пылевидного катализатора выход пропилена составляет ~ 20-24%, при селективности 40-44%., при температуре верха реактора 570-590⁰С. При температуре же верха реактора в пределах 500⁰С выход пропилена составлял ~ 30% при селективности ~ 80%. Потери катализатора составляли 0.5% на сырье.

Результатом широкого использования пропилена в промышленности является пристальное внимание исследователей к разработке катализаторов и процессов получения пропилена [4-7].

В промышленности в крупном масштабе пропилен получают пиролизом нефтяных фракций. Следует отметить, что получение пропилена достаточно тесно связано с производством основного продукта – этилена, где выход пропилена недостаточно высок и даже, в так называемом, «пропиленовом» режиме составляет около 20%. Объем производимой продукции не обеспечивает потребностей промышленности в пропилене. Спрос на пропилен стал намного опережать потребность в пропилене. Суммарная мировая потребность в пропилене в 2020 г достигнет 140 млн. тонн в год. В свою очередь пропан, который находится в газах нефтедобычи, нефтепереработки и нефтехимии не находит применения и сжигается в печах и, как следствие, пропан может служить источником сырья для производства пропилена каталитическим дегидрированием пропана.

Сохраняя и развивая направление исследовательских работ, заложенных акад. Алиевым В.С. и учитывая рост потребности в пропилене, в лаборатории «Технологии нефтехимических процессов», ранее руководимой им, были начаты работы по дегидрированию пропана в пропилен на вновь синтезированном катализаторе, содержащем Cr, Co, Ni, Bi, K, нанесенных на γ -Al₂O₃. Каталитическое дегидрирование пропана обеспечивает более селективное превращение последнего в пропилен. Для получения максимально возможной селективности катализатора его подвергают термовакуумной обработке [8].

В результате термовакуумной обработки в катализаторе увеличивается объем пор на 15-20%, от 0.16 см³/г до 0.18 см³/г. Причем наблюдается узкое распределение пор по радиусам. Так, 70-80% пор составляют поры с радиусом от 6 до 12 нм. Такое распределение пор по радиусам позволяет вести процесс с большей селективностью (~92%), так как в этом случае отсутствует диффузионное торможение продуктами реакции. Кроме этого, в глубоких порах катализатора происходит расщепление углеводородов сырья и продуктов сырья до низкомолекулярных углеводородов (C₁-C₂). В порах с большим радиусом уменьшается закоксовывание катализатора ввиду снижения времени пребывания углеводородов в них. Все

вышеперечисленное снижает селективность процесса, а закоксовывание катализатора приводит к снижению активной поверхности катализатора, что снижает выход пропилена на пропущенный пропан.

Следует отметить, что при приготовлении катализатора в условиях пониженного давления образуются комплексные соединения типа NiAl_2O_4 , CoAl_2O_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, установленные методом РФА, которые практически отсутствуют при приготовлении катализатора в обычных условиях. Методом ЭСДО установлено наличие окисленных и восстановленных форм нанесенных элементов.

Установлен оптимальный состав катализатора путем изучения активности катализаторов, составленных из двух, трех и четырех компонентов путем их взаимозаменяемости и в зависимости от их процентного содержания. Катализатор, приготовленный в условиях пониженного давления обладает поверхностью в $120.5 \text{ м}^3/\text{г}$ против поверхности катализатора в $60 \text{ м}^3/\text{г}$, приготовленного в атмосферных условиях.

Таким образом, на оптимальном составе катализатора ($\text{Cr, Co, Ni, Bi, K}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 - 12/3/4/3/1\%$, соответственно, остальное $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) выход пропилена в режиме обычного дегидрирования находится на уровне 50% при селективности 90-92% мол. Зная преимущества дегидрирования углеводородов в присутствии кислорода, нами проведены исследования по изучению дегидрирования пропана в присутствии кислорода воздуха на вышеуказанном катализаторе [9].

Установлены оптимальные условия ведения процесса дегидрирования на вышеуказанном катализаторе ($t=620^\circ\text{C}$, $V=50\text{-}60\text{ч}^{-1}$, молярное соотношение $\text{O}_2:\text{C}_3\text{H}_8:\text{N}_2 = 0.1:1:15$) при которых выход пропилена находится на уровне 60-63% при селективности 90-92% мол.

Для изучения влияния пропана, кислорода и азота нами были проведены исследования по изучению их концентраций на выход пропилена и селективность процесса. Было установлено, что чем ниже концентрация кислорода в объеме катализатора, тем выше глубина его распространения и, как результат, тем выше выход пропилена и селективность процесса. При низких значениях концентрации кислорода, скорость глубокого окисления углеводородов до CO_2 относительно невысокая, что обеспечивает высокую селективность процесса (90-92% мол.) и непрерывное протекание процесса.

Чем ниже концентрация пропана в реакционном объеме, тем выше скорость его превращения в пропилен.

Разработана полная математическая модель процесса дегидрирования пропана с учетом тепловых и гидродинамических характеристик катализатора. Разработанная модель позволила охарактеризовать изменение температур, как по высоте слоя катализатора, так и по сечению реактора. Процесс имеет важное значение и может быть рекомендован к промышленному внедрению.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алиев В.С., Рустамов М.И., Пряников Е.И. Современное состояние и пути интенсификации процесса каталитического крекинга. Баку: Азер - нешр. 1966. С.244
2. Алиев В.С., Азизов А.Ф., Касимова А.П. и др. /АХЖ. 1959. №3. С. 14
3. Алиев В.С., Касимова А.П., Кязимов Ш.К. и др. /АХЖ. 1959. №2. С. 49
4. Пат. №2256499 РФ. 2005.
5. Pat. №6555724. USA. 2003.
6. Michorczyk P., Ogonovski J. / Applied Catalysis A: General. 2003. V.251. P.425
7. Aliyev N.A., Jamalova, S.A., Akhverdiyev R.B. et al. / Fizika. 2005. №3. P.65
8. Пат. Р 990075 № Азерб. Б.И. 1999. №2
9. Пат. 20060155 Азерб. Б.И. 2007. №4