

УДК 661.7

## ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ СЕЛЕКТИВНОГО ГИДРИРОВАНИЯ АЦЕТИЛЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ В БУТИЛЕН-БУТАДИЕНОВОЙ ФРАКЦИИ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ БУТАДИЕНА-1,3

© 2018 г. И. Ш. Насыров<sup>1</sup>, О. К. Шурупов<sup>1</sup>, В. П. Захаров<sup>2, \*</sup>,  
Ф. Б. Шевляков<sup>3</sup>, Н. Б. Бакытов<sup>3</sup>

<sup>1</sup>ООО “Управляющая Компания “ТАУ НефтеХим”, Стерлитамак, Республика Башкортостан, Россия

<sup>2</sup>Башкирский государственный университет, Уфа, Республика Башкортостан, Россия

<sup>3</sup>Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, Республика Башкортостан, Россия

\*E-mail: zaharovvp@mail.ru

Поступила в редакцию 23.12.2017 г.

Изучены закономерности очистки бутилен-бутадиеновой фракции (ББФ) от ацетиленовых углеводородов (УВ) методом каталитического гидрирования в промышленных реакторах. Показано, что использование газораспределительных насадок для подачи водорода, имеющих разброс величины пропускной способности не более 10%, позволяет снизить потери бутадиена до 1.2 мас. % и сократить мольное соотношение водород/(ацетиленовые углеводороды) с 6.8 до 3.8.

**Ключевые слова:** каталитическое гидрирование, бутилен-бутадиеновая фракция, бутадиен-1,3, газораспределительные насадки.

DOI: 10.1134/S0028242118050131

Одним из промышленных способов извлечения бутадиена-1,3 (бутадиена) из ББФ пиролиза УВ является хемосорбция водно-аммиачным раствором ацетата меди(I). В этом способе до подачи сырья на стадию хемосорбции производится очистка ББФ от ацетиленовых УВ путем каталитического гидрирования на палладиевом катализаторе [1–3]. Остаточное содержание ацетиленовых УВ (АУ) в ББФ, подаваемой на стадию хемосорбции, суммарно не должно превышать 0.02 мас. % [4].

ББФ состоит из следующих компонентов, мас. %:

– легкие УВ C <sub>3–</sub>		не более 0.7
– бутадиен		не менее 40.0
– α-бутилен	не регламентируется	6.28–11.71
– изобутилен	не регламентируется	22.11–43.15
– β-цис-бутилен	не регламентируется	1.37–7.86
– β-транс-бутилен	не регламентируется	2.87–10.04
– n-бутан	не регламентируется	3.89–25.53
– изобутан	не регламентируется	1.18–7.35
– тяжелые УВ C <sub>5+</sub>		не более 0.5

В виде примесей в ББФ присутствуют:

– метилаллен	не регламентируется	0.069–0.670
--------------	---------------------	-------------

– этилацетилен (ЭА)	не регламентируется	0.05–0.59
– винилацетилен (ВА)	не регламентируется	0.02–1.66
– винилциклогексен	не регламентируется	0.0004–0.0304

Для промышленного процесса гидрирования АУ успешно применяются палладиевые катализаторы, нанесенные на поверхность оксида алюминия, в которых содержание палладия составляет 1.5–2.0 мас. % [5]. Эти катализаторы имеют сферическую форму диаметром  $4 \pm 1$  мм, известные их торговые марки КПШ-1.5 и РКР-200. Принцип очистки ББФ от АУ гидрированием основан на различии в скоростях взаимодействия непредельных УВ различных классов с водородом. Скорость гидрирования возрастает в ряду: алкен < алкадиен < 1-алкин [4]. Процесс гидрирования непредельных УВ (НУ) в присутствии палладиевых катализаторов включает обратимое присоединение молекулы гидрируемого субстрата к активному центру (Pd<sub>m</sub>) и медленную стадию взаимодействия образовавшегося комплекса с H<sub>2</sub>, приводящую к образованию продукта реакции (H<sub>2</sub> · НУ) и регенерации Pd<sub>m</sub> [6]:

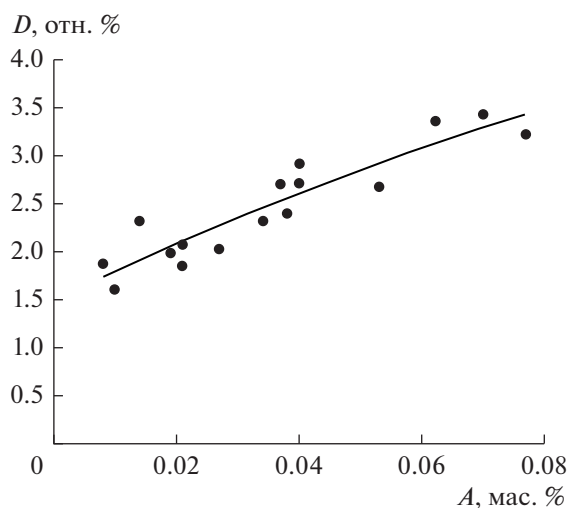
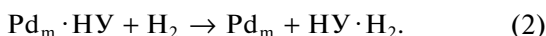
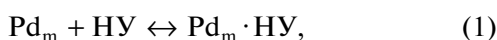


Рис. 1. Зависимость потерь бутадиена ( $D$ , отн. %) в процессе гидрирования от содержания этилацетилена в ББФ ( $A$ , мас. %).



АУ гидрируются до бутадиена, частично — до бутиленов и бутана [5], а селективность процесса оценивается по потерям бутадиена.

В настоящей работе изучено влияние гидродинамических параметров газораспределительных насадок, применяемых в реакторах, на эффективность селективного гидрирования ацетиленовых соединений в ББФ.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

На ОАО «Стерлитамакский нефтехимический завод» ББФ, поступающая на узел гидрирования АУ, охлаждается и направляется в три последовательно установленных реактора каталитического гидрирования. В каждый из реакторов загружается 1.5–1.6 т палладиевого катализатора. В качестве гидрирующего агента используется электролитический водород, чистота которого после очистки и осушки на цеолитах, составляет более 99.95%. ББФ, содержащую примеси АУ и водород, подают по отдельным потокам в нижнюю часть реакторов. В реакторе углеводородная фракция и водород движутся по восходящему потоку прямоотком через слой катализатора.

Водород в среде УВ распределяется через газораспределительные насадки, изготовленные из пористого металлокерамического листового материала. Диаметр одной насадки 49.2 мм, толщина 4.8 мм, число насадок в одном реакторе 48 шт. Характеристики металлокерамического листа следующие: пористость (30–45%); предел прочности

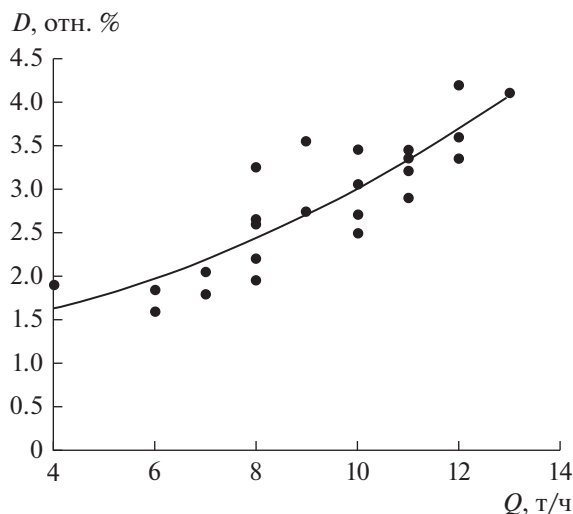
при растяжении (не менее 3 кг/мм<sup>2</sup>); удельная пропускная способность (12–20 см<sup>3</sup>/(с атм см<sup>2</sup>). Во время изготовления, установления по месту и эксплуатации газораспределительных насадок возможны деформации материала, как увеличивающие пропускную способность (образование трещин), так и уменьшающие ее (нарушение пористой структуры). Таким образом, возникают неоднородности в пропускной способности отдельных насадок, что приводит к неравномерному распределению водорода как по сечению реактора, так и по объему реакционной смеси.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В процессе гидрирования АУ в ББФ в условиях промышленного производства потери бутадиена достигают до 5.0 отн. %. Выявлена зависимость потерь бутадиена с увеличением содержания трудногидрируемого этилацетилена в исходном сырье (рис. 1), что обусловлено необходимостью повышения расхода водорода на гидрирование. Исходя из экономических соображений технологическая норма потери бутадиена регламентировано составляет не более 2.5 отн. %. Из рис. 1 видно, что потери бутадиена не превышают указанного предела в случае, когда содержание АУ в ББФ не более 0.03 мас. %.

Глубина очистки от АУ возрастает с увеличением температуры, количества водорода, времени контакта. Однако эти факторы так же приводят к увеличению конверсии бутадиена в бутилен и бутан. На рис. 2 представлена зависимость неселективного гидрирования бутадиена от скорости подачи ББФ на каскад реакторов. Видно, что в условиях соблюдения значения по содержанию АУ в ББФ не более 0.02 мас. %, с увеличением нагрузки имеет место увеличение потерь бутадиена. Такую зависимость можно связать со снижением времени, необходимого для адсорбции этилацетилена с катализатором, которое компенсируется избыточной подачей водорода, приводящее к росту конверсии бутадиена. Из рис. 2 следует, что потери бутадиена не превышают 2.5 отн. % при нагрузке по сырью не более 8 т/ч. Очевидно, что увеличение нагрузки по сырью возможно при увеличении количества загружаемого катализатора и снижении содержания АУ в сырье на гидрирование.

В условиях производства при вскрытии верхней крышки реактора отмечается снижение уровня слоя катализатора, смещение решеток-уплотнителей, вынос части катализатора над сеткой-уловителем. Это свидетельствует о движении катализатора под действием потока газожидкостной смеси, в результате чего имеет место механическое разрушение катализатора.



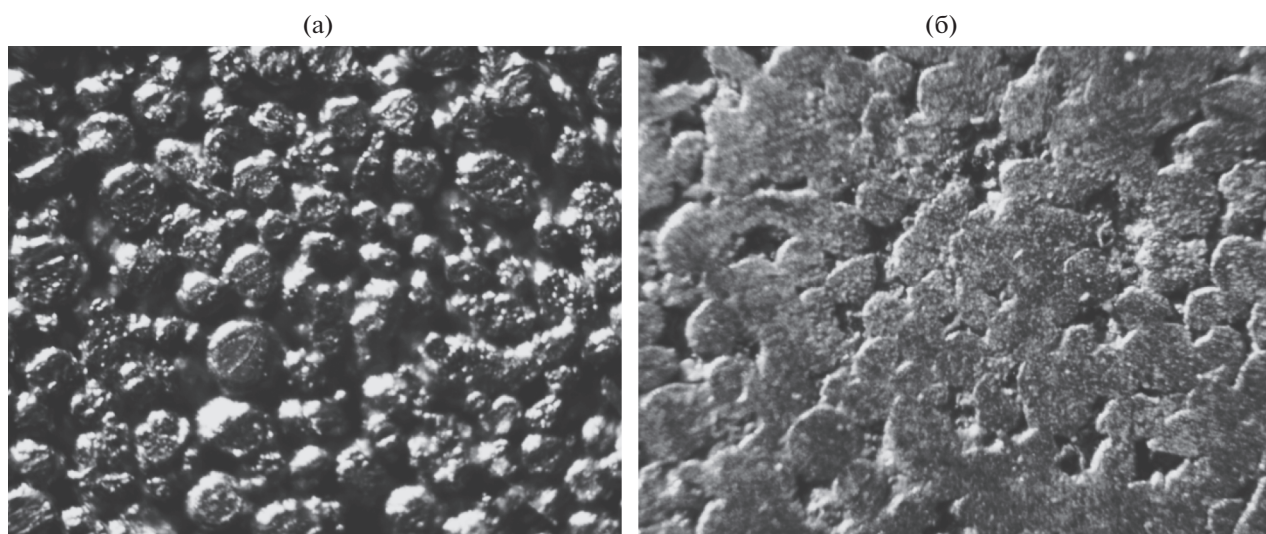
**Рис. 2.** Зависимость потерь бутадина ( $D$ , отн. %) в процессе гидрирования от скорости подачи ББФ на каскад реакторов гидрирования ( $Q$ , т/ч) при относительно постоянном содержании этилацетилен не более 0.02 мас. %.

При осмотре после выгрузки катализатора из реакторов после длительной эксплуатации, в одном из реакторов каскада на поверхности 33 шт. насадок из 48, отмечено наличие металлического слоя (рис. 3). Атомно-эмиссионным анализом в поверхностном слое газораспределительной насадки определены элементы: Fe, Cr, Si, Pd (в порядке убывания). Присутствие палладия свидетельствует о механическом разрушении катализатора в процессе эксплуатации и образовании катализаторной пыли, которая уменьшает про-

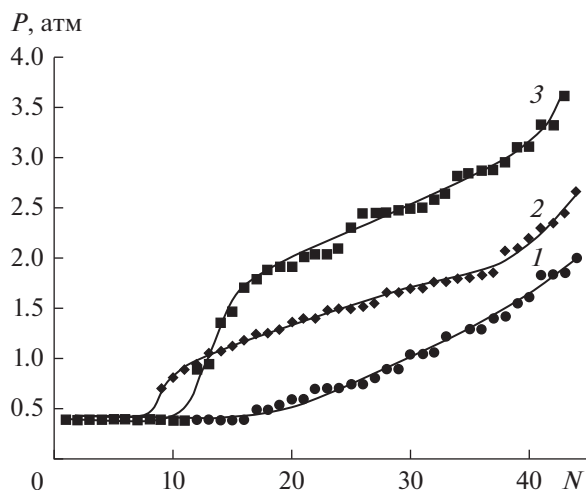
пускную способность газораспределительных насадок. Осмотр насадок с другого реактора показал наличие металлического слоя на 10 из 48 штук, в том числе, на трех насадках визуально просматривались трещины. Наличие трещин и забитость насадок приводит к нарушению равномерного распределения водорода по сечению и в объеме реактора, появлению зон, где движение водорода может приобретать струйный характер.

При гидрировании АУ, находящихся в ББФ, факторами, влияющими на скорость процесса, принято рассматривать температуру и количество подаваемого водорода [4], а на селективность — состав поступающего сырья и свойства палладиевого катализатора. Результаты осмотра газораспределительных насадок свидетельствуют о том, что параметром повышения эффективности гидрирования следует так же рассматривать пропускную способность насадок, обеспечивающих создание однородного мелкопузырькового режима распределения водорода в реакционной смеси. Мелкопузырьковый режим будет способствовать увеличению контакта водорода с комплексом  $Pd_m \cdot H_2$  (уравнение (2)) в паро-газо-жидкостной смеси, что отразится на увеличении целевого расхода водорода на исчерпывающее гидрирование АУ и снижении потерь бутадина [6].

Количественную оценку пропускной способности каждой насадки из реактора оценивали на стендовой установке по давлению при пропуске воздуха (расход  $10 \text{ м}^3/\text{ч}$  и начальное давление 5 атм). Результаты измерения пропускной способности комплекта газораспределительных насадок представляли в виде интегральной зависимости в координатах: перепад давления, создава-



**Рис. 3.** Фотография поверхности новой газораспределительной насадки (а) и насадки после длительного использования (б). Представлены снимки средней части поверхности насадки, выполненные в увеличенном масштабе.



**Рис. 4.** Зависимость перепада давления ( $P$ , атм) от порядкового номера газораспределительной насадки ( $N$ ). Номера на кривых соответствует порядковому номеру комплекта насадок в табл. 1.

емый одной насадкой, — порядковый номер газораспределительной насадки, соответствующий увеличению перепада давления.

Проведено измерение пропускной способности каждой насадки из комплектов, демонтированных в период останова реакторов гидрирования на регенерацию катализатора. С увеличением количества газораспределительных насадок, характеризующихся высоким перепадом давления, наблюдается тенденция к росту потерь бутадиена в процессе гидрирования ББФ (рис. 4). Обобщающая зависимость технологических характеристик газораспределительных насадок и работа катализатора представлена в табл. 1.

Из полученной зависимости следует, что наибольшие потери бутадиена происходят при широком распределении перепада давления комплекта насадок в одном реакторе, следовательно, в этом случае в поперечном сечении реактора течение газожидкостной смеси характеризуется неста-

бильным гидродинамическим режимом. Очевидно, что для создания оптимального гидродинамического режима движения реакционной смеси в реакторе гидрирования с формированием мелкопузырькового газожидкостного потока необходимо формировать комплект газораспределительных насадок, имеющих узкое распределение по величине создаваемого гидравлического сопротивления.

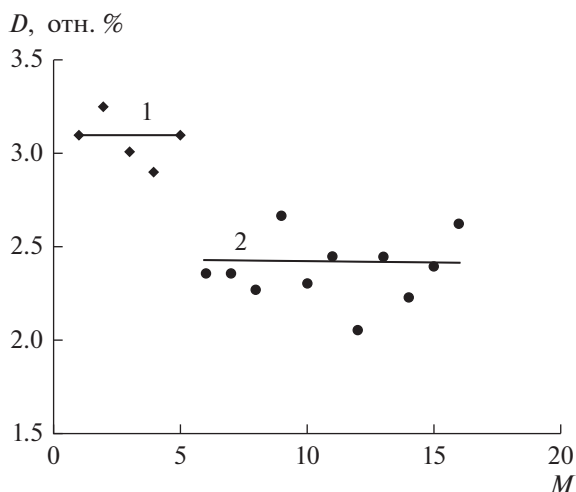
В соответствии с требованием равномерного распределения водорода в поперечном сечении реактора гидрирования были сформированы комплекты новых газораспределительных насадок с узким распределением по пропускной способности, измеренной по перепаду давления:

- № 1 — от 0.18 до 0.20 атм
- № 2 — от 0.20 до 0.21 атм
- № 3 — от 0.22 до 0.24 атм
- № 4 — от 0.24 до 0.29 атм
- № 5 — от 0.29 до 0.33 атм
- № 6 — от 0.33 до 0.40 атм.

Суммарные потери бутадиена по реакторам гидрирования газораспределительных насадок в период предшествующего формированию комплекта насадок с узким распределением составляли в среднем 3.1 отн. % (рис. 5). После установки в реакторе гидрирования газораспределительных насадок с узким распределением пропускной способности среднемесячные суммарные потери бутадиена по реакторам гидрирования составили 2.4 отн. %. Различия в перепадах давления внутри комплектов № 1–6 из 48 насадок не превысили 10% от среднего значения. Гидродинамическая структура потока газожидкостной смеси, измененная таким образом, позволила усреднить восходящий поток водорода в поперечном сечении реакторов гидрирования перед контактом со слоем катализатора. Создание оптимального режима работы реактора гидрирования привело к снижению расхода водорода, необходимого для гидрирования ацетиленовых углеводородов. Так, мольное соотношение водород/(АУ) снизилось с 6.8

**Таблица 1.** Взаимосвязь технического состояния насадок с работой катализатора

Комплект насадок (48 шт.)	Перепад давления в комплекте насадок, атм	Общее время пробега катализатора, ч	Количество регенераций катализатора	Потери бутадиена, отн. %
1	1.60	8330	2	1.1
2	2.26	12045	4	1.6
3	3.21	4847	1	3.2



**Рис. 5.** Динамика изменения потерь бутадиена ( $D$ , отн. %) до (1) и после (2) установки газораспределительных насадок с узким распределением пропускной способности по месяцам работы реакторов гидрирования ( $M$ ).

до 3.8 при сравнимых показателях нагрузки по сырью около 9.5 т/ч.

### ВЫВОДЫ

(1) Эффективность селективного каталитического гидрирования АУ в ББФ наряду с составом

сырья, температурой в реакторе и качеством палладиевого катализатора, определяется однородностью распределения водорода в реакционной среде, что в свою очередь, зависит от однородной пропускной способности распределительных насадок.

(2) Подбор насадок с узким распределением пропускной способности (не более 10%), определенный на стендовой установке по перепаду давления при пропуске воздуха, позволяет снизить потери бутадиена до 1.2 мас. % и сократить мольное соотношение водород/(АУ) с 6.8 до 3.8.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Платэ Н.А., Сливинский Е.В. Основы химии и технологии мономеров. М.: Наука, 2002. 696 с.
2. Касьянова Л.З., Каримов Э.Х., Каримов О.Х. // Приволжский научный вестник. 2012. Т. 6. № 10. С. 6.
3. Ламберов А.А., Ильясов И.Р., Егорова С.Р., Назаров М.В., Гильманов Х.Х., Шатилов В.М. // Катализ в промышленности. 2008. № 5. С. 49.
4. Павлов С. Ю. Выделение и очистка мономеров для синтетического каучука. Л.: Химия, 1987. 232 с.
5. Тарарыкин А.Г., Невьянцева Л.Н., Баженов Ю.П., Галиева Ф.А., Касьянова Л.З. // Катализ в промышленности. 2009. № 5. С. 51.
6. Серебряков Б.Р., Масагутов Р.М., Правдин В.Г. и др. Сб. "Новые процессы органического синтеза". Под ред. Черных С.П. М.: Химия, 1989. 400 с.