

УДК 661.217

РАЗРАБОТКА И ВНЕДРЕНИЕ В ПРОИЗВОДСТВО КАТАЛИЗАТОРОВ СЕРИИ РК-200 ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОГО ГИДРИРОВАНИЯ ПРИМЕСЕЙ АЦЕТИЛЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ ПРИ ОЧИСТКЕ БУТИЛЕН-БУТАДИЕНОВОЙ ФРАКЦИИ В ПРОЦЕССЕ ПОЛУЧЕНИЯ 1,3-БУТАДИЕНА

© 2009 г. А.Г. Тарарыкин*,
Л.Н. Невьянцева*,
Ю.П. Баженов**, Ф.А. Галиева**,
Л.З. Касьянова**

* ЗАО «Редкинский катализаторный завод», Редкино

** ОАО «Синтез-Каучук», Стерлитамак

Введение

В соответствии с действующей технологией в ОАО «Синтез-Каучук» 1,3-бутадиен получают на узле разделения бутилен-бутадиеновой фракции (ББФ) с использованием медно-аммиачного раствора. Медь с α -ацетиленовыми углеводородами образует взрывоопасные ацетилениды меди, и суммарная массовая доля α -ацетиленовых углеводородов в ББФ не должна превышать 0,02 мас. %.

С этой целью ББФ, предварительно очищенная ректификацией от тяжелых углеводородов и осушенная в колонне азеотропной осушки, подвергается очистке от примесей ацетиленовых углеводородов методом селективного каталитического гидрирования.

Технологическая схема блока гидрирования представлена на рис. 1.

Бутилен-бутадиеновая фракция, поступающая в

блок гидрирования ацетиленовых углеводородов, охлаждается в холодильнике (теплообменнике Т₁) и направляется в последовательно установленные реакторы каталитического гидрирования (поз. P₁, P₂, P₃).

В каждый реактор загружено 1,5–1,6 т Pd-катализатора. Компонентный состав сырья, поступающего на узел гидрирования, мас. %:

| | |
|-------------------------------|---------------|
| Σ фр. C ₃ | Следы (<0,02) |
| Изобутан | 3,8–4,7 |
| n-Бутан | 6,8–8,1 |
| (α +i)-Бутилены | 37,8–30,9 |
| Σ β -Бутилены | 3,7–4,3 |
| 1,3-Бутадиен | 38,5–46,2 |
| Метилаллен | Следы (<0,01) |
| Этилацетилен | 0,06–0,11 |
| Винилацетилен | 0,9–1,8 |

В качестве гидрирующего агента используется электролитический водород после очистки и осушки на цеолитах с чистотой $\geq 99,95\%$.

ББФ, содержащую примеси этил-, винилацетилена, и водород подают в нижнюю часть реакторов. На катализаторе в три ступени идет гидрирование ацетиленовых углеводородов до 1,3-бутадиена и частично — до бутилена:

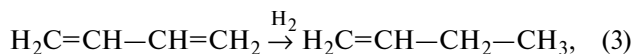
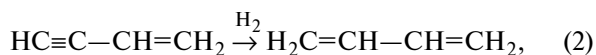
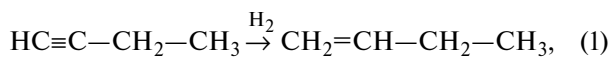
Тарарыкин А.Г. – ген. директор ЗАО «Редкинский катализаторный завод». E-mail: redk_catalys@bk.ru. Тел.: (495) 411-94-25.

Невьянцева Л.Н. – гл. технолог ЗАО «Редкинский катализаторный завод». E-mail: redk_catalys@bk.ru. Тел.: (48242) 58203.

Баженов Ю.П. – нач. отд. развития ОАО «Синтез Каучук». Тел.: (3473) 29-44-62.

Галиева Ф.А. – нач. лаб. мономеров ОАО «Синтез Каучук». Тел.: (3473) 29-45-78.

Касьянова Л.З. – нач. лаб. контактно-каталитической очистки ОАО «Синтез Каучук». Тел.: (3473) 29-40-26.



Первая и вторая реакции целевые, третья — побочная, нежелательная, ведет к потере 1,3-бутадиена.

После третьего реактора «прогидрированная» ББФ направляется в сепаратор, откуда газовую фазу возвращают в процесс, а жидкую, очищенную от ацетиленовых углеводородов — собирают в емкости.

Более 30 лет Стерлитамакский завод синтетического каучука (в настоящее время ОАО «Синтез-Каучук») очищал бутилен-бутадиеновую фракцию от ацетиленовых углеводородов методом селективного гидрирования с применением катализатора КПП (2 мас.% Pd на носителе экструдат — $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ со степенью очистки этиленовых не менее 95 %) производства Редкинского катализаторного завода.

Основные технологические показатели процесса селективного гидрирования с применением катализатора КПП:

| | |
|--|-----------|
| Расход ББФ на гидрирование, т/ч | 8—14 |
| Расход водорода, м ³ /ч | 120—540 |
| Температура, °С | 10—14 |
| Сумма ацетиленовых, мас.%, в ББФ: | |
| исходной | <1,9 |
| очищенной | <0,02 |
| Соотношение H ₂ /ацетиленовые, моль/моль | 8—12 |
| Загруженный катализатор в реакторе: | |
| масса, т | 1,5—1,6 |
| объем, м ³ | 1,2—1,3 |
| Объемная скорость подачи ББФ, ч ⁻¹ | 2,38-4,16 |

С развитием технологии производства алюмооксидных носителей и появлением новых каталитических систем (преимущественно импортных — фирм «SudChemie», «Catadiene» и др.), катализатор КПП перестал удовлетворять требованиям производства ввиду:

— невысокой селективности, которая ведет к потерям целевого продукта — 1,3-бутадиена, подвер-

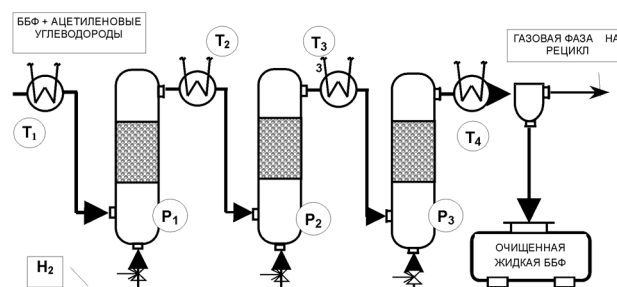


Рис. 1. Схема блока селективного гидрирования ацетиленовых углеводородов в ББФ:

P₁, P₂, P₃ — реакторы 1-й, 2-й и 3-й ступеней гидрирования; T₁, T₂, T₃, T₄ — рассольные теплообменники

гаемого гидрированию (до 3,5 мас.% на новом катализаторе, и до 5 % и более в конце пробега;

— недостаточной (менее 6000 ч) длительности «пробега» катализатора и быстрого снижения конверсии по ацетиленовым (с первоначальной 97 % до 50 %);

— высокой чувствительности к колебаниям соотношения водорода с ацетиленовыми углеводородами в ББФ (что негативно сказывалось при нестабильном составе сырья); требуемое мольное соотношение ацетиленовых и водорода колебалось в пределах (1:8—1:12);

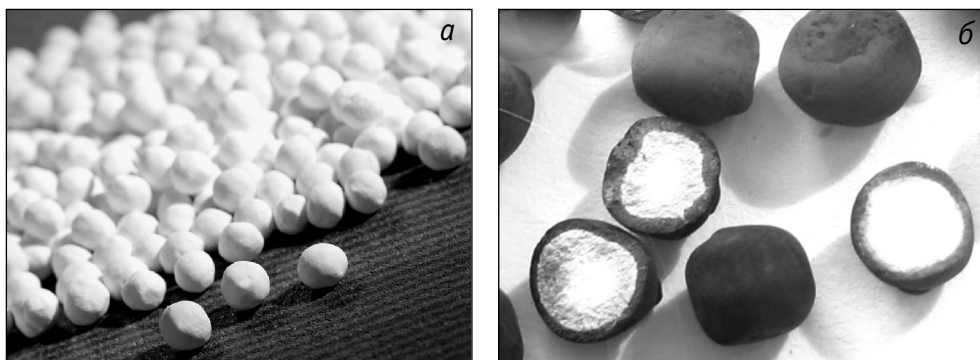
— высокого (2 мас.%) содержания Pd и, как следствие, высокой стоимости катализатора;

— низкой механической прочности на раздавливание (2,5—6,4 кг/гранула) и устойчивостью к истиранию; потеря массы катализатора (унос) за «пробег» составляла в среднем 30 % от загруженного, а потеря палладия достигала 40 %.

За годы использования катализатора КПП технология его производства и применения совершенствовались. Удалось улучшить прочностные характеристики, оптимизировать пористую структуру катализатора, использовать его окислительно-восстановительную регенерацию, увеличив общую продолжительность службы. Однако возможности доработок рецептуры КПП и исходных физико-химических характеристик были исчерпаны. Резкое падение активности и селективности катализатора после регенерации свело практически к нулю итоговый результат по увеличению продолжительности пробега. От регенераций в производстве было решено отказаться.

В связи с этим была поставлена задача разработать новый катализатор селективного гидрирования ацетиленовых в ББФ, отвечающий современным

Рис. 2. Носитель РК-012 (а) и катализатор серии РК-200 (б)



требованиям и лишенный отмеченных недостатков. Не менее важной задачей была оптимизация формы носителя катализатора и, как следствие, его насыпной плотности, определяющих аэродинамическое сопротивление в целом, обеспечивающей его внедрение на действующем производстве с минимальным изменением технологии гидрирования, схемы и конструкции технологического оборудования.

Результаты экспериментов

Анализ публикаций [1–6] и состояния технического уровня разработок по существующей проблеме, показал, что наиболее перспективными катализаторами гидрогенизации углеводородных фракций, несмотря на относительно высокую стоимость, являются, Pt–Pd-системы на алюмооксидных носителях. Ni-катализаторы при таких низких (10 °С) температурах просто не работоспособны.

При создании нового катализатора приоритетными эксплуатационными показателями были приняты:

- активность, выраженная конверсией ацетиленовых углеводородов на единицу массы (объема) катализатора;
- селективность в реакции гидрирования ацетиленовых углеводородов (или потери 1,3-бутадиена);
- длительность пробега катализатора при сохранении стабильности достигнутых показателей процесса;
- снижение потерь катализатора (и драгметалла) за «пробег»;
- уменьшение концентрации Pd в исходном катализаторе.

В ходе разработки нового катализатора в лаборатории РКЗ были изготовлены и испытаны более 30 образцов катализаторов с разными физико-химическими и фазовыми характеристиками пред-

шественников, видами и массовыми долями активных компонентов.

С учетом сформулированных требований был выбран перспективный алюмооксидный носитель РК-012 (рис. 2, а), имеющий (по результатам физико-химических исследований) микроструктуру с порами оптимальных размеров (рис. 3), обеспечивающим высокую селективность процесса гидрирования этил- и винилацетилена в среде 1,3-бутадиена, а также содержащий гексаалюминатную фазу, сохраняющий фазовую стабильность в широком диапазоне параметров.

На основе носителя РК-012 был изготовлен ряд катализаторов серии РК-200. Высокая активность катализаторов на основе носителя РК-012 достигается технологией нанесения палладия в виде высокодисперсных частиц (3–5 нм) с последующим высокотемпературным восстановлением катализатора в водородных печах (рис. 4).

В результате испытаний была выбрана каталитическая система с оптимальным соотношением активности и селективности.

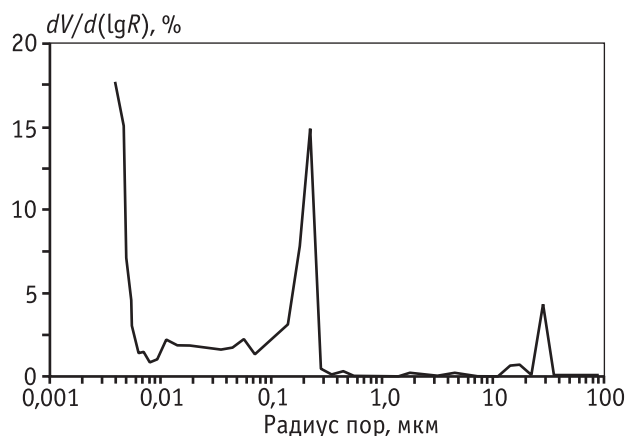


Рис. 3. Дифференциальная кривая распределения пор по размерам для носителя РК-012



Рис. 4. Дисперсность восстановленного палладия и его концентрирование в наружном слое гранулы катализатора

Характеристики новой серии катализаторов РК-200:

| | |
|-------------------------------------|-------------------------------------|
| Фазовый состав носителя..... | $(\theta-\gamma-\delta)-Al_2O_3$ |
| | в термостаб. форме + $\alpha-SiO_2$ |
| Удельная поверхность, m^2/g | 90—120 |
| Свободный объем пор, cm^3/g | 0,35—0,65 |
| Активные компоненты..... | Pd в восстан. форме |
| Доля палладия, мас.%..... | 0,3—2,0 |
| Форма, размеры гранул..... | сферич., $d = (4\pm 1) m$ |
| Механическая прочность: | |
| на истирание, %..... | 95—97 |
| на раздавливание, кг/гранула..... | 10—25 |

В лаборатории ОАО «Синтез-Каучук» для образцов катализаторов серии РК-200 в условиях, моделирующих реальный процесс селективного гидрирования винилацетилена в ББФ, были изучены влияния исходной концентрации этил- и винилацетилена, мольного соотношения водорода и суммы ацетиленовых углеводородов, скорости потока и температуры на характеристики процесса.

Определено, что при объемной скорости (нагрузке на катализатор) потока ББФ $6,0-7,2 \text{ ч}^{-1}$, при мольном соотношении водорода и суммы ацетиленовых углеводородов $1/3-1/5$, температуре сырья $6-10 \text{ }^\circ\text{C}$ катализаторы серии РК-200 обеспечивают конверсию ацетиленовых углеводородов с исходной суммарной концентрацией $0,8-1,9 \text{ мас.}\%$ на уровне $95-80 \text{ }\%$ с селективностью (потери дивинила) $0,6-1,2 \text{ мас.}\%$.

С учетом жестких ограничений по остаточному содержанию ацетиленовых углеводородов в ББФ и

высоких требований к качеству и надежности катализатора гидрирования специалистами ОАО «Синтез-Каучук» и ЗАО «РКЗ» было принято решение о постепенной (поэтапной) замене в реакторах катализатора КПП на РК-200. Порядок промышленного перевода стадии гидрирования на новый катализатор серии РК-200:

— на первом этапе при плановой замене катализатора в реактор загружался каталитический пакет состава, об. %: 75 — старый катализатор — КПП, 25 — новый — РК-200;

— по истечении срока пробега каталитического пакета (8600 ч) и его замене, реактор гидрирования комплектовали катализаторами КПП и РК-200 в соотношении 1 : 1;

— при последующей плановой замене в реактор был загружен только новый катализатор серии РК-200.

При промышленной эксплуатации «смешанных» каталитических пакетов характеристики каталитического гидрирования тщательно контролировались и обобщались специалистами ОАО «Синтез-Каучук» и ЗАО «РКЗ»; на основании полученных данных вносились коррективы при изготовлении очередной партии нового катализатора.

Обсуждение результатов

Замещение уже на 25 % катализатором РК-200 в составе «смешанного» с КПП каталитического пакета улучшило главные показатели процесса: степень гидрирования (по одной ступени) ацетиленовых углеводородов выросла от $45-50$ до $70-75 \text{ мас.}\%$ потери дивинила снизились до $0,6-1,2 \text{ мас.}\%$. Удалось резко (с $1:8-1:12$ до $1:3-1:5$) снизить мольное соотношение углеводородов с водородом.

Принятая смешанная загрузка (одна часть РК-200 и три части КПП) регенерировалась через 3,5 и 8,6 тыс. ч пробега, продолжая обеспечивать технологические параметры процесса (степень гидрирования, потери дивинила, соотношение водород : ацетилен) до 12900 ч эксплуатации.

При выгрузке из реакторов отработанных смешанных загрузок катализаторов отмечалось, что потери массы катализаторов при эксплуатации были меньше, чем в случае одного КПП. Усредненное содержание палладия в отработанных смесях катализаторов составило не менее 1,52 мас.% (в отработанном КПП массовая доля палладия колебалась в пределах 1,17—1,31 мас.%).

Полный перевод блока гидрирования ацетиленовых углеводородов на серию РК-200 при значительном снижении времени контакта сырья (в 1,5 раза) на катализаторе и повышении селективности (потери бутадиена-1,3 не превышали 2,0 мас.%) обеспечил конверсию не менее 99,0 мас.%, снижение оптимального мольного соотношения суммы ацетиленовых углеводородов и водорода до 1/2,8—1/4,4 и позволил исключить из эксплуатации третью каталитическую ступень (реактор) гидрирования.

С переходом на катализатор серии РК-200 в блоке гидрирования эксплуатируются два реактора вместо трех (с КПП). Степень гидрирования в первом (по ходу) реакторе 80—92 мас.%.

Высокая механическая прочность катализатора обеспечила стабильность технологических показателей процесса гидрирования в течение 13000 ч пробега при трех окислительно-восстановительных регенерациях, а содержание активного компонента (Pd) в отработанном катализаторе составляло 1,7 % при начальной 1,8 %.

В настоящее время оба используемых реактора блока селективного гидрирования загружены катализатором серии РК-200 по 1,65 т и работают в режиме согласно регламенту.

Заключение

Результаты эксплуатации катализатора серии РК-200 показали его качественное превосходство в сравнении с КПП. При переводе узла очистки (селективного гидрирования винилацетилена) бутулен-бутадиеновой фракции на катализатор РК-200 существенно улучшились технико-экономические параметры процесса:

| | | |
|--|---------|---------|
| Катализатор | КПП | РК-200 |
| Объемная скорость (нагрузка на катализатор) ББФ, ч ⁻¹ | 2,4—4,2 | 6,0—7,2 |
| Содержание ацетиленовых в ББФ, мас. %: | | |
| исходной | 1,9 | 1,9 |
| очищенной | ≤0,02 | ≤0,02 |
| Соотношение водород/ацетиленовые, моль/моль | 8—12 | 2,8—4,4 |
| Количество катализаторов в блоке гидрирования, т | 4,5 | 3,3 |
| Число реакторов гидрирования | 3 | 2 |
| Активность (конверсия ацетиленовых) на блоке, мас. % | 95—50 | 95—75 |
| Селективность (потери бутадиена-1,3) на блоке, мас. % | 4—7 | ≤2 |
| Общая продолжительность пробега катализатора, ч | 6000 | 13000 |
| Межрегенерационный пробег, ч | — | 3000 |
| Число регенераций за пробег | — | 3—4 |
| Потери массы катализатора, % | ≥30 | ≤10 |
| Исходное содержание палладия в катализаторе, мас. % | 2 | 2 |
| Остаточное содержание Pd в отработанном катализаторе, мас. % | ≤1,2 | 1,7 |

В процессе ступенчатой замены методом вытеснения старого катализатора КПП, новым РК-200, не происходило существенных изменений технологии. Переходный период прошел для цехового персонала без технологических и организационных затруднений. Результатом исследовательских и технологических работ, проведенных «РКЗ» и ОАО «Синтез-Каучук», стали разработка и внедрение в многотоннажное производство дивинилового каучука нового катализатора для гидрирования ацетиленовых примесей серии РК-200. Эксплуатация нового катализатора позволила в 2—2,5 раза снизить потери ценного сырья — дивинила, сократить в 3—3,5 раза расход водорода на гидрирование, использовать в процессе два каталитических реактора вместо трех. Высокие механические свойства и «правильная» сферическая форма катализатора увеличили срок его «пробега» более чем в два раза — с 6 до 13 тыс. ч, в два—три раза снизили унос катализатора от истирания и разрушения, сократив безвозвратные потери дра-

гоценного металла. Опыт двух лет эксплуатации подтверждает возможности совершенствования катализатора, в том числе уменьшения содержания палладия.

Литература

1. *Лебедев Н.Н.* Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. М.: Химия, 1971.
2. *Платэ Н.А., Сливинский Е.В.* Основы химии и технологии мономеров. М.: МАИК-Наука, 2002.
3. *Плаченов Т.Г., Колосенцев С.Д.* Порометрия. Л.: Химия, 1988.
4. *Ламберов А.А., Ильясов И.Р.* и др. // Катализ в промышленности. 2008. № 5.
5. *Ламберов А.А., Ильясов И.Р.* и др. // Катализ в промышленности. 2009. № 3.
6. *Крылов О.В.* Гетерогенный катализ: Учеб. пособ. для вузов. М.: Академкнига, 2004.

УДК 541.128:539.3/4

СРАВНЕНИЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ ПРОЧНОСТИ КАТАЛИЗАТОРОВ РИФОРМИНГА РАЗНОЙ ГЕОМЕТРИЧЕСКОЙ ФОРМЫ

© 2009 г. **Б.В. Красий,**
В.Б. Марышев, Т.С. Кустова

ООО «НПФ «ОЛКАТ»», Санкт-Петербург

Вопрос о механической прочности гетерогенных катализаторов был и остается одним из основных как для разработчиков катализаторов, так и для их пользователей. При этом обеспечение высокой прочности зачастую противоречит требованиям формирования оптимальной пористой структуры, а иногда приводит к снижению селективности.

На установках со стационарным слоем катализаторов риформинга или так называемых установках полурегенеративного типа используются экструдированные катализаторы.

В последние годы стремятся повысить прочностные характеристики катализаторов:

— уменьшить диаметр гранул с 3 мм (преобладают экструдаты диаметром 1,4–1,6 мм, а иногда и менее);

— исключить операции калибровки (резки) экструдатов по длине, что приводит к значительно

большему разбросу экструдатов по длине и появлению неровных изломанных торцов гранул;

— использовать в качестве исходного материала псевдобемиты алкоголятного происхождения, которые кроме более высокой химической чистоты обеспечивают получение более прочных экструдатов, чем при использовании переосажденного гидроксида алюминия.

В отличие от установок с непрерывной регенерацией катализатора (типа ССР), где применяются исключительно сферические катализаторы, для установок с неподвижным слоем известен лишь один шариковый катализатор, выпускавшийся в промышленном масштабе достаточно длительно. Это — катализатор R-62 компании «UOP». Судя по ряду свойств (узкий интервал в распределении по размерам, практически идеальная сферическая форма с малым эксцентриситетом, постоянство параметров пористой структуры от гранулы к грануле), носитель для этого катализатора изготавливался методом капельной формовки — так же, как и катализаторы для установок ССР. По видимому, основная причина более широкого применения экструдированных

Красий Б.В. — зам. директора по научно-исследовательской работе.
Тел.: (812) 325-37-87. E-mail: krasii@mail.ru.

Марышев В.Б. — гл. технолог. Тел.: (812) 747-21-39.

Кустова Т.С. — ст. инженер. Тел.: (812) 337-24-91.