

УДК 66.094.258.097

СОВРЕМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ДЕГИДРИРОВАНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ

Байрамгулова Р.И.

ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет»

Процесс дегидрирования имеет большой практический интерес, поскольку в результате него получают ценные олефиновые углеводороды, используемые в химической промышленности. В данной статье рассмотрены известные промышленные технологии дегидрирования легких углеводородов, такие как «Ярсиннтез», «Catadiene», «Catofin», «Oleflex», «STAR», «Linde-BASF». Для каждого процесса приведена соответствующая принципиальная технологическая схема, режимные параметры, сырье, катализатор и его состояние в реакторе, а также достоинства и недостатки. В результате проведенного анализа будет сделан вывод о более перспективных процессах дегидрирования, которые дают более высокие показатели по выходу и селективности процесса.

Ключевые слова: дегидрирование, катализатор, реактор, температура, конверсия, селективность.

MODERN TECHNOLOGIES OF DEHYDROGENATION OF HYDROCARBONS

Bayramgulova R.I.

The dehydrogenation process is of great practical interest, since it results in valuable olefinic hydrocarbons used in the chemical industry. This article discusses the well-known industrial technologies for the dehydrogenation of light hydrocarbons, such as Yarsinnthez, Catadiene, Catofin, Oleflex, STAR, Linde-BASF. For each process, an appropriate flow chart, operating conditions, feedstock, catalyst and its state in the reactor, as well as advantages and disadvantages are given. As a result of the analysis, it will be concluded that the more promising dehydrogenation processes, which give higher rates of yield and selectivity of the process.

Keywords: dehydrogenation, catalyst, reactor, temperature, conversion, selectivity.

Процессы дегидрирования занимают важное место в химической промышленности. Дегидрированием получают ненасыщенные соединения, представляющие большую ценность в качестве мономеров для производства синтетического каучука и пластмасс, синтеза высокооктановых компонентов бензина и других ценных химических продуктов.

Оптимальная температура для проведения процесса дегидрирования находится в интервале 550–650 °С, поскольку при температуре выше 700 °С начинается пиролиз исходного углеводородного сырья и продуктов реакции. Процесс дегидрирования ведут при давлении,

близком к атмосферному, так как уменьшение давления в системе смещает равновесие в сторону образования целевых продуктов.

Установки получения олефинов представлена как совокупность двух основных блоков: реакторный блок и блок разделения продуктов. В промышленности существует несколько технологий дегидрирования, отличающихся друг от друга реакторным блоком, позволяющие преодолеть такие трудности, как снижение активности катализатора вследствие коксообразования и необходимость подвода большого количества тепла для компенсации эндотермичности реакции.

Процесс «Ярсинтез» с кипящим слоем катализатора был разработан вначале 1960-х годов (рисунок 1). В реакторах данного процесса используют микросферический катализатор, размер частиц которых составляет от 0,01 до 1,0 мм. Катализатор циркулирует между реактором и регенератором, тепло выжигания кокса используется для проведения эндотермической реакции дегидрирования. Преимуществами данного метода являются: интенсификация процессов тепло- и массообмена, поддержание изотермического режима вследствие интенсивного перемешивания и простота в эксплуатации. Недостатками данной технологии являются низкая активность и высокая истираемость частиц катализатора [1-4].

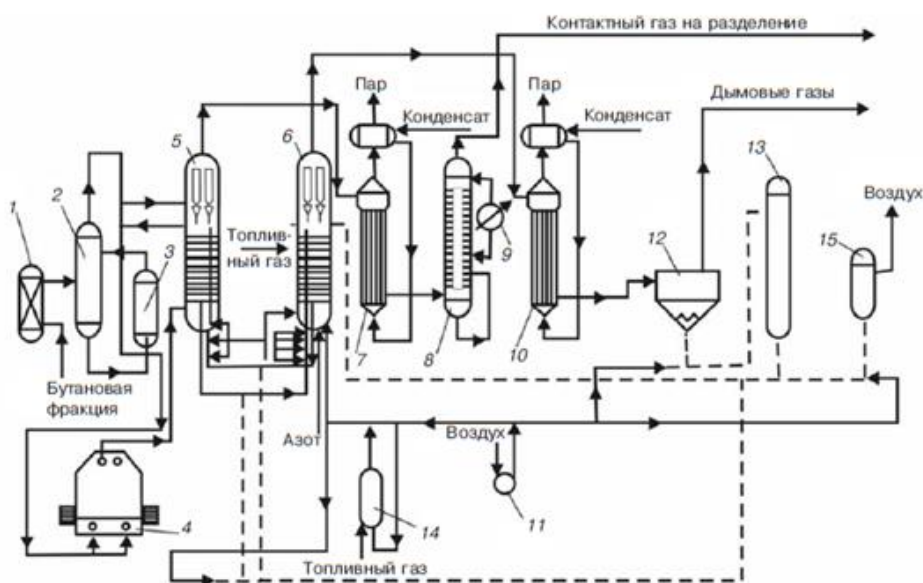


Рисунок 1 – Технологическая схема дегидрирования n-бутана в бутилены в кипящем слое катализатора:

1 – осушитель; 2 – испаритель; 3 – перегреватель; 4 – трубчатая печь; 5 – реактор; 6 – регенератор; 7, 10 – котлы-утилизаторы; 8 – скруббер; 9 – холодильник; 11 – воздухоподогреватель; 12 – электрофильтр; 13, 15 – бункеры для катализатора; 14 – топка под давлением

Существует аналогичный процесс «Yarsintez – Snamprogetetti», в котором применяется более усовершенствованный алюмохромовый катализатор с более высокой механической

прочностью и термической стабильностью. Данная технология нашла применение в процессе дегидрирования изобутана в городе [5].

Зарубежный процесс «Catadiene» (рисунок 2) проводят в адиабатических реакторах со стационарным слоем гранулированного алюмохромового катализатора под вакуумом и при температуре 565-620 °С. В таком процессе происходит чередование стадий: дегидрирование, продувка паром, регенерация воздухом, вакуумирование, восстановление, вакуумирование. Обычно реакционный узел состоит из 5-8 реакторов дегидрирования. Данный процесс обладает следующими достоинствами: низкие капитальные и эксплуатационные затраты, снижение расходного коэффициента по сырью, уменьшение энергозатрат. Недостатком процесса является короткое время контактирования сырья с катализатором, приводящий к снижению выхода олефинов.

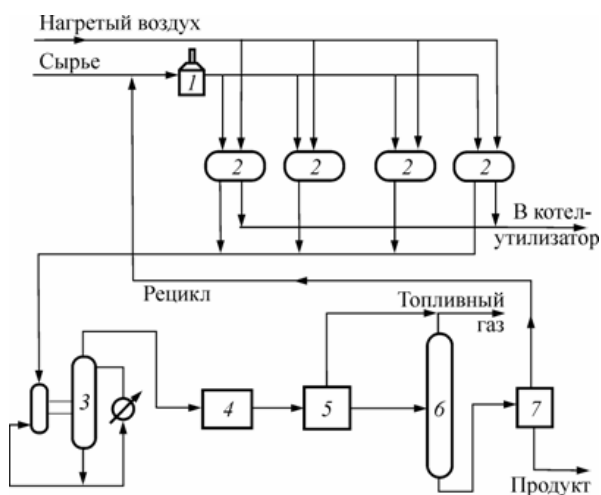


Рисунок 2 - Принципиальная технологическая схема процесса «CATADIENE»:

1 — печь; 2 — система параллельных реакторов; 3 — блок закаливания;

4 — система компримирования; 5 — низкотемпературная секция;

6 — колонна стабилизации; 7 — узел экстракции

Фирма «Air Products/Houdry division» разработала процесс «Catofin» (рисунок 3) для производства изопрена, в основу которого лег процесс «Catadiene». Первая установка была построена в с 1956 году в Техасе на заводе «Texas Petrochemical Co» [6].

Дегидрирование в данном процессе осуществляется в параллельно работающих реакторах — теплообменниках, в которых находится алюмохромовый катализатор с меньшим коксообразованием. Несколько реакторов находятся в рабочем режиме для проведения процесса дегидрирования. В других с помощью системы автоматического управления проводятся нагрев катализатора и его регенерация. Продолжительность стадии дегидрирования зависит от теплосодержания слоя катализатора, который быстро уменьшается из-за эндотермического

характера реакции. Часть тепла, необходимая для реакции дегидрирования подводится путем предварительного нагрева реакционной смеси, а дополнительное тепло обеспечивается соседними реакторами, которые используются на стадии регенерации путем выжига кокса с закоксованных катализаторов. Со временем катализатор теряет свою активность, поэтому необходимо обеспечивать постепенное повышение температуры в течение срока эксплуатации катализатора [7].

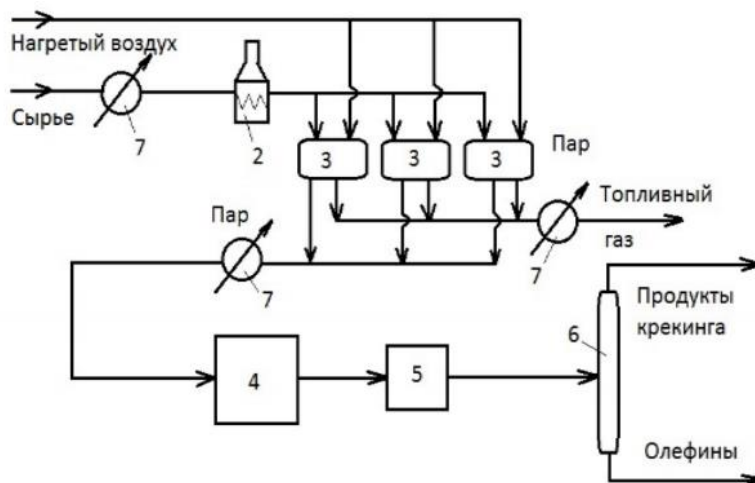


Рисунок 3 – Технологическая схема процесса CATOFIN:

1,7 – теплообменники; 2 – печь; 3 – реакторы; 4 – система компримирования; 5 – блок разделения; 6 – колонна стабилизации.

Для процесса «Catofin» был предложен многокомпонентный каталитический слой, имеющий следующий состав: активный компонент – катализатор дегидрирования; первый инертный материал, имеющий высокую теплоемкость и плотность и неспособный выделять тепло в ходе какой-либо стадии; вторичный компонент, содержащий тепловыделяющий инертный материал и носитель, пригодный для нанесения на него тепловыделяющего инертного материала, но при этом вторичный компонент должен быть каталитически неактивным в процессе дегидрирования. Результатом использования такого многокомпонентного слоя является снижение перепада температуры, что приводит к увеличению конверсии и производительности процесса [8, 9].

Процесс «Oleflex» был впервые внедрен и разработан фирмой «UOP» в Тайланде для дегидрирования пропана. Принципиальная технологическая схема представлена на рисунке 4. Она включает три основных узла: реакционный, непрерывной регенерации катализатора и разделения продуктов реакции. Процесс ведут при следующих параметрах: давление 1-3 бар и температура 525-705 ° С. Реакционный узел состоит из последовательно соединенных адиабатических реакторов с катализатором на основе Pt-Sn. Основным источником тепла являются промежуточные подогреватели сырья, находящиеся перед каждым реактором. К достоинствам

процесса «Oleflex» можно отнести высокую селективность, низкую скорость образования кокса на поверхности и более продолжительную эксплуатацию катализатора. Однако данный процесс характеризуется высокими капитальными затратами из-за сложного аппаратного оформления движущего слоя и большими расходами водорода. Кроме того, для катализатора на основе Pt-Sn требуется стадия оксихлорирования для диспергации частиц платины [10-12].

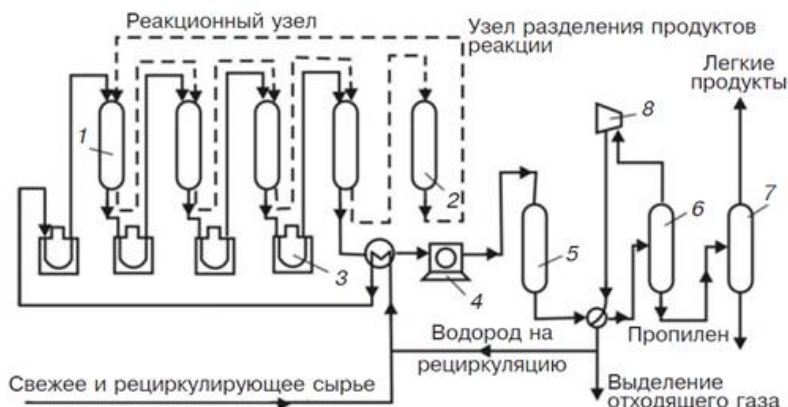


Рисунок 4 – Схема процесса Олефлекс производства пропилена:

1 – реактор; 2 – регенератор; 3 – промежуточные нагреватели; 4 – компрессор; 5 – осушитель; 6 – система криогенного разделения; 7 – ректификационная колонна; 8 – турбодетандер

Процесс «STAR» (рисунок 5) разработан фирмой «Phillips Petroleum Co.», в котором используют неподвижный слой платинового катализатора, нанесенного на цинко-алюминиевую шпинель. Реакционный узел состоит из двух отдельных последовательно расположенных реакторов. Параметрами процесса являются: давление 6-9 бар и температура 500-600 °С. Перед подачей в реактор в сырье добавляют пар для снижения парциального давления углеводородов. Полный цикл дегидрирования может длиться до 8 часов благодаря малому коксообразованию на поверхности платинового катализатора. Использование трубчатых реакторов приводит к сложному аппаратному оформлению, а использование повышенного давления в системе способствует к некоторому снижению выхода олефинов [13, 14].



Рисунок 5 – Принципиальная технологическая схема процесса «STAR»

Процесс дегидрирования изобутана Linde-BASF (рисунок 6) использует катализатор Pt-Sn, нанесенный на ZrO_2 . Данная технология имеет сходства с процессом STAR, однако тут отсутствует разбавление сырья водяным паром. В данной параллельной трехреакторной системе два реактора работают в режиме дегидрирования и один в режиме регенерации. Однако такая технология имеет недостаток – более низкая конверсия изобутана (45 %) по сравнению с другими технологиями дегидрирования [15, 16].

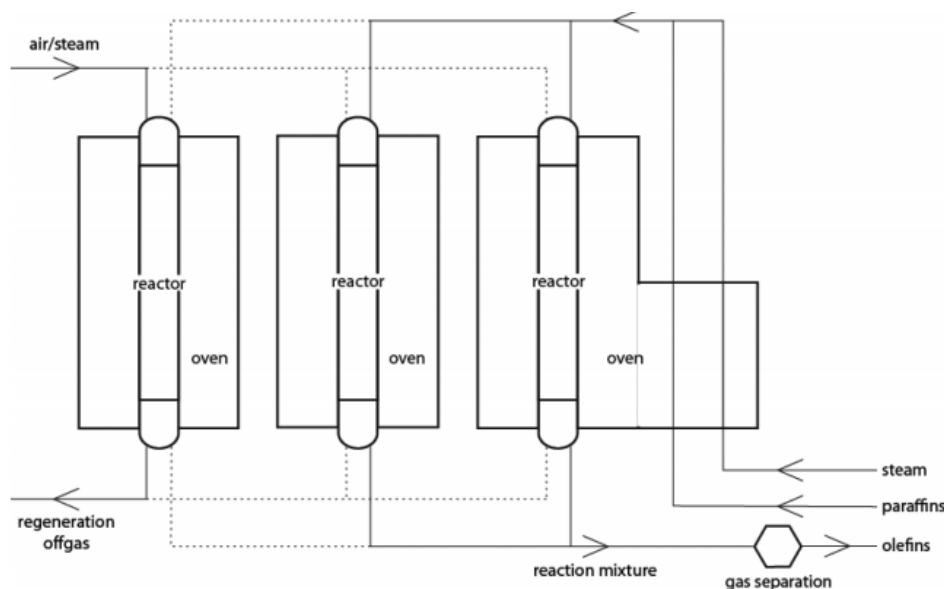


Рисунок 6 – Схема процесса Linde-BASF дегидрирования изобутана

В данной статье были рассмотрены различные варианты процессов дегидрирования легких углеводородов, имеющие свои достоинства и недостатки. Проанализировав их можно прийти к выводу, что в настоящее время практический интерес представляет процесс с движущимся слоем катализатора «Oleflex», дающий более высокую селективность по олефинам и позволяющий получить также водородсодержащий газ хорошего качества. На втором месте находится процесс «Catofin» со стационарным слоем алюмохромового катализатора, который также дает возможность получить высокие показатели по выходу и селективности, однако он требует большого количества тепла, подаваемого извне.

Список литературы

1. Носков А.С. Современное состояние и перспективы развития процесса дегидрирования / А.С. Носков. – М.:Калвис, 2006. – 128 с.
2. Пахомов Н.А. , Парахин О.А. Разработка и опыт промышленной эксплуатации микросферического алюмохромового катализатора кдм дегидрирования изобутана в кипящем слое// Катализ в промышленности, 2012. - №3. – 65-75 с.

3. Пахомов Н. А. Современное состояние и перспективы развития процессов дегидрирования / Пахомов Н.А. // Промышленный катализ в лекциях. - 2006. - Вып.6. – 53-98 с.
 4. Николаев В.В., Бусыгина Н.В., Бусыгин И.Г. Основные процессы химической переработки газа. - М.: Недра, 1998. — 184 с.
 5. Kotelnikov G.R. // React. Kinet. Catal. Lett., 1995. Vol. 5.5. P. 537.
 6. Chang E., Bolan R. Alkane Dehydrogenation and Aromatization./ Report by the Process Economics Program (PEP report 203)/ SRI International. Melno Park, California, 1992. — 300 p.
 7. Catofin Isobutane Dehydrogenation. Sud-Chemie // www.unitedcatalysts.com/houdry_isobutane.shtml
 8. Пат. 2428250 Российская Федерация, МПК В01J 21/04, В01J 23/26; Каталитически неактивный тепловой генератор и усовершенствованный процесс дегидрирования/ Фридман В.Н., Мерриам Д.С.; заявитель и патентообладатель ЗЮД-КЕМИ ИНК. - [2008112677/04](http://www.patent.gov.ru/infocenter/patent_info.do?patent_id=2428250); заявл. 21.08.2006; опубл. 10.09.2011, Бюл. №25.
 9. Fridman V. Catalyst for dehydrogenation of hydrocarbons. Patent USA, no. US 2015/0259265 A1, 2012
 10. Вилохина П. В. Поникаров С. И. Назаров А. А. Каюмов Н. А. Современные промышленные технологические процессы дегидрирования углеводородов и их аппаратурное оформление// Вестник Казанского технологического университета. – 2013. - №15
 11. Котрелл П.Р.// UOP Technology Conference. – Москва. – 1992
 12. UOP Oleflex process for light olefin production, <http://pet-oil.blogspot.nl/2012/10/uop-oleflex-process-for-light-olefin.html> (accessed Oct 23, 2013)
 13. The Uhde STAR process: Oxydehydrogenation of light paraffinsto olefins, http://www.thyssenkrupp-uhde.de/fileadmin/documents/brochures/uhde_brochures_pdf_en_12.pdf (accessed Oct 23, 2013)
 14. Гильмутдинов, Н.Р./Н.Р. Гильмутдинов, А.В. Хафизов, А.И.Коршунов // Нефтепереработка и нефтехимия. — 1996. - № 9. – 29 с.
 15. Caspary, K. J.; Gehrke, H.; Heinritz-Adrian, M.; Schwefer, M. InHandbook of Heterogeneous Catalysis; Ertl, G., Knozinger, H., Weitkamp, J., Eds.; Wiley-VHC Verlag GmbH: Weinheim, Germany, 2008; pp 3206-3229
 16. .Butadiene/Butylenes 97/98-2. // Chem. Systems Inc. New York, 1998.
-