

**И.А. Нуждин, А.В. Хомяков, Е.Ю. Беляева,
Е.Г. Парфенова, Н.И. Репета**

ЗАО «Сибур-Химпром»

Л.Г. Тархов

Пермский национальный исследовательский
политехнический университет

ПОДБОР КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ПРОЦЕССА ПЕРЕРАБОТКИ БУТАНОЛЬНО-БУТИЛФОРМИАТНОЙ ФРАКЦИИ ПРОЦЕССА ГИДРОФОРМИЛИРОВАНИЯ ПРОПИЛЕНА

Исследован процесс переработки бутанольно-бутилформиатной фракции на различных образцах катализаторов, проведено сравнение их активности. Подобран и рекомендован для промышленного применения катализатор для процесса расщепления.

На предприятии ЗАО «Сибур-Химпром» реализована схема гидроформилирования пропилена синтез-газом в присутствии катализатора – солей кобальта. Целевыми продуктами этого процесса являются масляные альдегиды, кроме того, в результате реакции образуется широкий спектр кислородсодержащих соединений, таких как: бутиловые спирты, простые и сложные эфиры C_5-C_8 , альдегиды C_8 и другие высококипящие компоненты.

При ректификации продуктов оксосинтеза кроме целевых масляных альдегидов выделяется побочный продукт – бутанольно-бутилформиатная фракция (ББФФ). Основным компонентом этого побочного продукта являются сложные эфиры – бутилформиаты (БФТ). В состав фракции входит 35–60 мас. % бутилформиатов, 35–50 мас. % бутиловых спиртов.

Выделим несколько вариантов реализации этой фракции:

1. Реализация без предварительной переработки как отход производства. Недостатком этого варианта являлась низкая стоимость товарного продукта.

2. Реализация после предварительной переработки. Одним из способов переработки ББФФ является ее гидрирование.

Для гидрирования ББФФ использовались медьсодержащие катализаторы, такие как НТК-Щ (д), К-140, КГК-81. При этом продукт гидрирования реализовывался как «гидрогенизат бутанольно-бутилформиатной фракции». Также продукт гидрирования направлялся на ректификацию с целью получения дополнительного количества бутиловых спиртов. При этом вариантом недостатком являлось высокое содержание (до 20 мас. %) метанола в гидрогенизате, который трудно отделим в условиях ректификации от изобутилового спирта.

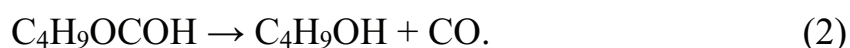
Цель проведенных исследований заключалась в подборе катализатора, позволяющего проводить переработку ББФФ с высокой степенью конверсии и селективности, при этом полученный продукт должен с минимальными потерями перерабатываться на узле ректификации с выделением товарных бутиловых спиртов.

Известно, что основными реакциями образования бутанолов из бутилформиатов являются:

1) гидрирование бутилформиатов в бутанолы с образованием бутилового спирта и метанола:



2) расщепление бутилформиатов с образованием бутилового спирта и оксида углерода:



Для выполнения поставленной задачи был исследован ряд катализаторов.

При их подборе за основу были взяты полученные ранее результаты исследований процесса гидрирования бутилформиатов [1].

Известно, что в процессах гидрирования хорошо себя зарекомендовали медно-цинкхромовые катализаторы. Кроме того, имелись данные, полученные при работе промышленных реакторов, показывающие, что в конце срока эксплуатации данных катализаторов с подъемом температуры (для поддержания заданной конверсии) происходило изменение составов катализата в сторону уменьшения содержания метилового спирта, таким образом, преобладающими становились реакции расщепления (2). Необходимо было, чтобы новый катализатор сразу от момента загрузки не проявлял своих гидрирующих свойств, но вместе с тем позволял перерабатывать бутилформиаты с достаточно высокой конверсией (не менее 99 %).

Для исследований был выбран отработанный медно-цинкхромовый катализатор К-140, выгруженный из промышленного реактора Р-401, где эксплуатировался в течение 1 года в процессе гидрирования изомаляльного альдегида. Перед выгрузкой катализатор был пассивирован и перед испытаниями в лабораторных условиях повторно восстановлен.

Второй образец – цинкхромовый катализатор был предоставлен ГИПХ (г. С.-Петербург), таким образом, был исключен из состава один гидрирующий элемент – медь.

Третий образец – катализатор КРБФ-05 был предоставлен ООО НПФ «ОЛКАТ» (г. С.-Петербург), он на 98 % состоял из окиси цинка.

И последний образец – катализатор алюмокобальтмолибденовый (АКМ) был выбран как альтернативный вариант, так как из литературных источников было известно, что модифицированная окись алюминия может быть использована для расщепления бутилформиатов [2].

Опыты по изучению процесса переработки бутилформиатов проводили на лабораторной установке для испытаний катализаторов в исследовательском отделе службы контроля и качества продукции ЗАО «Сибур-Химпром».

Лабораторная установка позволяет изучать процессы гидрирования в проточном режиме, оснащена реактором с электроподогревом, сырье подается дозировочным насосом, водород подводится из баллона. Расход водорода в реактор регулируется вентилем точной регулировки и контролируется по показаниям газового счетчика. Объем катализатора в реакторе – 100 мл.

Перед загрузкой катализатор дробили на мелкие фракции, отбирали фракцию 2–3 мм. Перед началом испытаний катализатор восстанавливали в токе водорода.

За основу для подбора параметров для изучения возможности процесса переработки ББФФ были выбраны реальные условия промышленной установки. Для расчета объемной скорости использовались данные по объему загруженного катализатора в промышленный реактор Р-401. Расход водорода задавался также с учетом реальных возможностей установки и соответствовал мольному соотношению бутилформиаты : H_2 , равному 1:20. Большой избыток водорода использовался для подавления реакций уплотнения, образования высококипящих компонентов (ВКП). Для проведения опытов было выбрано небольшое избыточное давление 2–3 кгс/см². Таким образом, в процессе работы изучалось влияние температуры на конверсию бутилформиатов в интервале от 220 до 300 °С и подбирался оптимальный режим.

После проведенных испытаний каждого из указанных выше образцов катализаторов были получены данные, позволяющие сравнить их активность при близких условиях.

В табл. 1 представлены данные с содержанием ключевых компонентов продуктов переработки ББФФ при близких условиях: температура 240 °С, давление 2–3 кгс/см², объемная скорость по сырью 0,2 ч⁻¹, мольное соотношение бутилформиаты : водород в пределах 1:20.

Таблица 1

Содержание ключевых компонентов (мас. %) продуктов переработки ББФФ на различных катализаторах

Компонент	Марка катализатора и условия переработки			
	АКМ; T=240 °С, P=3,0 кгс/см ² , мол. соотн. БФТ:H ₂ = 1:40	К-140; T=240 °С, P=3,0 кгс/см ² , мол. соотн. БФТ:H ₂ = 1:40	цинк-хромовый; T=240 °С, P=2,0 кгс/см ² , мол. соотн. БФТ:H ₂ = 1:20	КРБФ-05; T=240 °С, P=2,0 кгс/см ² , мол. соотн. БФТ:H ₂ = 1:20
Метанол	0,07	8,54	4,03	1,35
Сумма простых эфиров	14,12	3,52	0,48	0,20
Сумма масляных альдегидов	2,15	0,44	0,39	0,86
Сумма БФТ	0,49	0,18	0,01	0,03
Сумма бутиловых спиртов	66,94	75,38	86,87	94,53
Сумма кетонов C ₇	0,33	0,65	0,39	0,22
ВКП	2,98	5,31	5,92	1,55
Конверсия БФТ, %	99,1	99,7	99,9	99,9

Из полученных результатов (см. табл. 1) видно, что при испытании всех 4 образцов катализаторов получены высокие значения конверсии процесса переработки бутилформиатов – 99,1 % и более. Однако содержание целевых продуктов – бутиловых спиртов в продуктах переработки значительно отличается. Минимальная селективность процесса наблюдается при использовании катализатора АКМ, где суммарное содержание бутиловых спиртов на уровне 66,94 мас. %, максимальное их содержание получено при испытаниях катализатора КРБФ-05 – 94,53 мас. %. В продуктах переработки при использовании катализатора К-140 и цинк-хромового содержится метиловый спирт в количестве 8,54 и 4,03 мас. % соответственно, который, как указывалось выше, является нежелательной примесью. При использовании катализаторов К-140 и АКМ проис-

ходит повышенное эфиобразование, содержание суммарных простых эфиров C_8 на уровне от 3,52 до 14,12 мас. % соответственно. Кроме того, в присутствии медь- и хромсодержащих катализаторов К-140 и цинк-хромового наблюдается заметный прирост высококипящих соединений по сравнению с КРБФ-05.

Проведенные исследования позволили сделать выбор катализатора для процесса переработки ББФФ, отвечающий заданным требованиям. В результате испытания катализатора КРБФ-05 получены максимальные значения по содержанию бутиловых спиртов в продуктах переработки, удовлетворительные значения по содержанию остаточных бутилформиатов, метанола и высококипящих соединений. Наличие незначительного количества метанола в продуктах переработки позволяет сделать вывод о том, что бутилформиаты превращаются в бутиловые спирты по реакции расщепления.

Для катализатора КРБФ-05 в процессе исследований были получены зависимости конверсии и селективности от температуры, давления, а также выбраны оптимальные параметры процесса расщепления бутилформиатов.

В табл. 2 приведены средние данные по содержанию компонентов в продуктах переработки ББФФ при температурах в интервале от 220 до 300 °С, а также состав сырьевого потока.

Таблица 2

Влияние температуры на процесс переработки ББФФ

Компонент	Сырье	Содержание компонента, мас. %, при температуре, °С					
		220	230	240	260	280	300
Вода	0,19	0,06	0,06	0,09	0,17	0,27	0,45
Метанол	0,03	0,71	1,26	1,35	1,20	0,99	0,70
Изомасляный альдегид	0,24	0,14	0,19	0,25	0,44	0,77	1,16
<i>n</i> -Масляный альдегид	0,79	0,14	0,19	0,25	0,42	0,65	0,87
Сумма простых эфиров C_8	0,14	0,21	0,18	0,20	0,23	0,30	0,36
Изобутилформиат	32,12	0,69	0,07	0,02	0,02	0	0
<i>n</i> -Бутилформиат	24,72	0,55	0,04	0,01	0,01	0	0
Изобутанол	27,26	59,01	59,18	59,17	59,26	57,83	57,17
<i>n</i> -Бутанол	12,33	35,60	35,83	35,35	33,47	30,24	26,16
Сумма кетонов C_7	0,19	0,25	0,21	0,22	0,24	0,33	0,41
Сумма неидентиф. компонентов	1,45	1,17	1,39	1,54	1,34	1,74	1,55
Сумма ВКП, в т.ч.:	0,54	1,47	1,40	1,55	3,20	6,88	11,17
Бутилизутират	0,05	0,11	0,13	0,15	0,33	0,73	1,21
Изобутилбутират	0,01	0,10	0,13	0,19	0,73	2,05	3,89
Бутилбутират	0,11	0,26	0,27	0,34	1,02	2,35	3,18

Влияние температуры на процесс переработки ББФФ изучали при следующих постоянных параметрах: давление 2 кгс/см^2 , объемная скорость по сырью $0,2 \text{ ч}^{-1}$, мольное соотношение БФТ : H_2 в пределах 1:20.

На рис. 1 показаны зависимости конверсии бутилформиатов и содержания бутиловых спиртов в продукте переработки от температуры процесса.

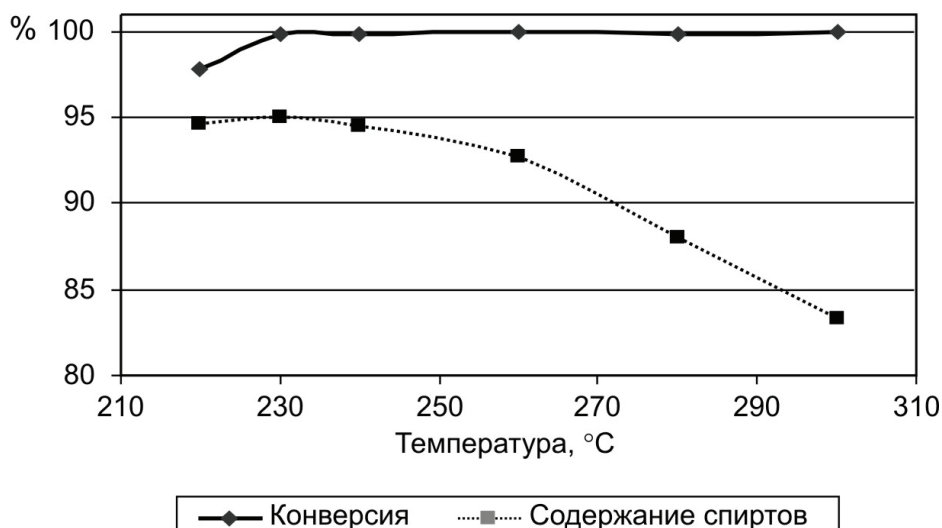


Рис. 1. Зависимость показателей процесса от температуры

При повышении температуры (см. рис. 1) происходит увеличение конверсии от 97,8 до 100 %. Удовлетворительная конверсия бутилформиатов наблюдается уже при температуре $230 \text{ }^\circ\text{C}$ и составляет 99,8 %. Селективность процесса, которая характеризуется содержанием целевых продуктов – бутиловых спиртов, сначала возрастает, а затем снижается за счет образования побочных продуктов, в частности происходит значительный рост содержания высококипящих соединений от 1,47 мас. % при $T = 220 \text{ }^\circ\text{C}$ до 11,17 мас. % при $T = 300 \text{ }^\circ\text{C}$ (см. табл. 2).

Кроме того, при высоких температурах становятся заметными реакции дегидрирования бутиловых спиртов, это видно по росту содержания суммарных масляных альдегидов в продуктах переработки ББФФ от 0,28 мас. % (при $T = 220 \text{ }^\circ\text{C}$) до 2,03 мас. % (при $T = 300 \text{ }^\circ\text{C}$). Так как максимальное содержание суммарных бутанолов наблюдается при температуре $230 \text{ }^\circ\text{C}$, а конверсия при этом принимает достаточно высокое значение, то данная температура выбрана как оптимальная.

Далее при оптимальной температуре $230 \text{ }^\circ\text{C}$ было изучено влияние давления на процесс переработки бутилформиатов в интервале от 0,2 до 8 кгс/см^2 , при объемной скорости по сырью $0,2 \text{ ч}^{-1}$, мольном соотношении БФТ: H_2 в пределах 1:20.

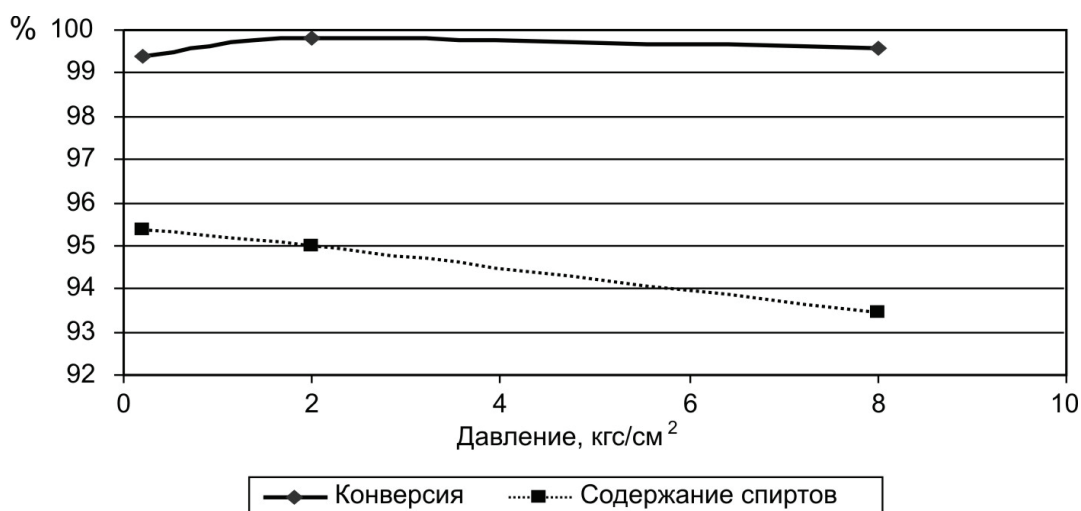


Рис. 2. Зависимость показателей процесса от давления

На рис. 2 представлено влияние давления на основные показатели процесса. Видно, что в качестве оптимального параметра для изучаемого процесса следует принять значение давления 2 кгс/см², при котором содержание бутиловых спиртов на уровне 95,0 мас. %, а значение конверсии максимальное.

Таким образом, в лабораторных условиях был исследован процесс переработки бутанольно-бутилформиатной фракции с использованием ряда катализаторов. На основании полученных результатов был выбран и рекомендован для промышленного применения катализатор КРБФ-05. Для эксплуатации данного катализатора были подобраны оптимальные параметры, позволяющие получать конверсию бутилформиатов 99,8 % с содержанием до 95,0 мас. % целевых бутиловых спиртов в продукте переработки.

Список литературы

1. Эффективный путь переработки и использования бутанольно-бутилформиатной фракции процесса гидроформилирования пропилена / А.Л. Елькин, М.И. Шперкин, И.А. Нуждин [и др.] // Проблемы и перспективы развития химической промышленности на Западном Урале: сб. науч. тр. / Перм. гос. техн. ун-т. – Пермь, 2005.
2. Расщепление бутилформиатов на гетерогенных катализаторах / Р. Шмук, Р. Дауте, Ф. Мюллер [и др.] // Получение масляных альдегидов и бутиловых спиртов: сб. науч. тр. / ВНИИНефтехим. – Л., 1977. – С. 86–99.

Получено 2.06.2011