

**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

**ПРОМЫШЛЕННЫЕ ИСПЫТАНИЯ
КАТАЛИЗАТОРА КРБФ-05 В ПРОЦЕССЕ ПЕРЕРАБОТКИ
БУТАНОЛЬНО-БУТИЛФОРМИАТНОЙ ФРАКЦИИ
НА ЗАО «СИБУР-ХИМПРОМ»**

Проведены промышленные испытания катализатора КРБФ-05 в процессе переработки бутанольно-бутилформиатной фракции на промышленном реакторе Р-401 производства бутиловых спиртов и 2-этилгексанола. Подобраны параметры технологического режима, позволяющие осуществлять процесс с высокой конверсией и селективностью.

На предприятии ЗАО «Сибур-Химпром» постоянно ведутся работы по усовершенствованию схем переработки побочных продуктов, в частности, бутанольно-бутилформиатной фракции (ББФФ), образующейся в результате гидроформилирования пропилена синтезгазом. Необходимость поиска оптимального варианта переработки обусловлена стремлением получать при этом такой продукт, который позволяет с минимальными затратами увеличить выпуск товарных бутиловых спиртов.

Ранее [1] с этой целью были выполнены исследования по подбору катализатора для процесса расщепления бутилформиатов (БФ) на лабораторной установке в исследовательском отделе службы контроля и качества продукции. Был испытан ряд катализаторов, содержащих медь, хром, цинк в виде оксидов, изучено влияние состава катализаторов на конверсию и селективность процесса расщепления бутилформиатов при различных температурах и давлениях.

Проведенные исследования позволили сделать выбор в пользу катализатора КРБФ-05, состоящего на 98 мас. % из оксида цинка. При испытаниях данного катализатора было достигнуто максимальное содержание бутиловых спиртов в продукте переработки при удовлетворительных концентрациях метанола и высококипящих продуктов. Для эффективной эксплуатации этого катализатора были подобраны оптимальные параметры, позволяющие достичь конверсии бутилформиатов до 99,8 % с содержанием порядка 95 мас. % целевых бутиловых спиртов. Рекомендованные параметры технологического режима были следующими: температура в середине слоя катализатора 230–240 °С, давление 2 кгс/см², мольное соотношение БФ:водород составляло 1:20.

В период капитального ремонта рекомендованный катализатор КРБФ-05 был загружен в промышленный реактор Р-401 производства бутиловых спиртов и 2-этилгексанола. Катализатор КРБФ-05 был произведен в соответствии с ТУ 2174-041-33160428–2008 на ЗАО «Катализатор» (г. Дорогобуж). Перед загрузкой промышленный образец из опытной партии прошел испытание на лабораторной установке в исследовательском отделе, где была подтверждена его активность в процессе переработки ББФФ.

Реактор Р-401 представляет собой вертикальный аппарат, в котором катализатор загружен слоями равномерно на 5 полок, а сырье и водород подается сверху. Процесс переработки осуществляется по схеме, изображенной на рисунке.

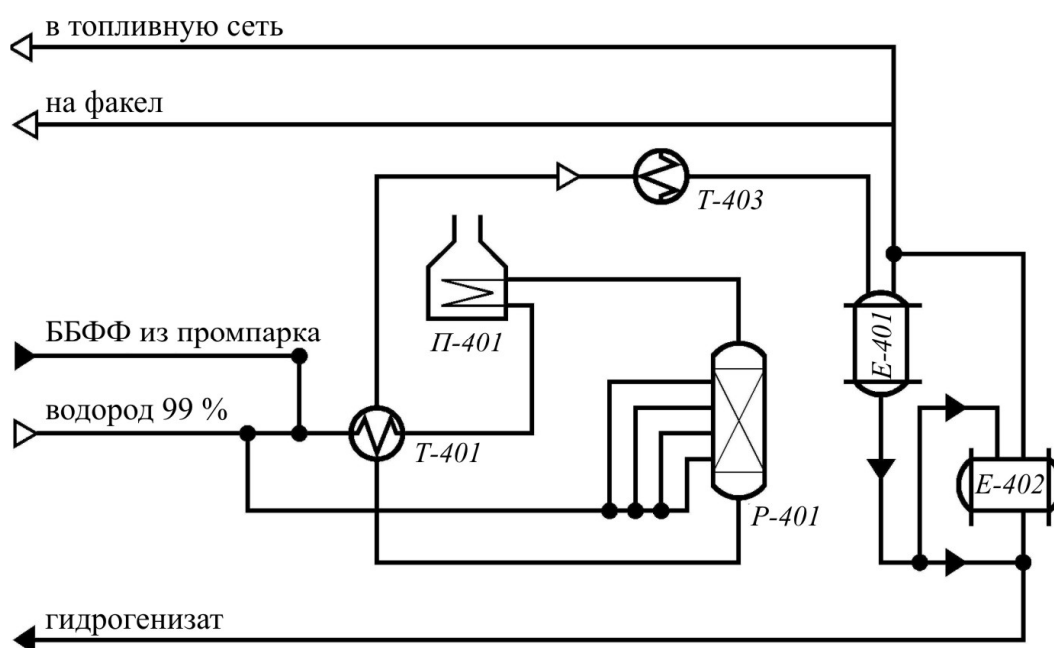


Рис. Схема переработки ББФФ на ректоре Р-401

Сырье – ББФФ из промпарка подается на смешение с водородом. Газосырьевая смесь поступает в межтрубное пространство теплообменника Т-401, где подогревается до температуры не менее 80 °С [2]. Дальнейший нагрев газосырьевой смеси происходит в змеевике печи П-401. Далее газосырьевая смесь поступает в верхнюю часть реактора Р-401, где при заданной температуре протекает процесс расщепления ББФФ. Газосырьевая смесь проходит через все полки сверху вниз. Смесь продуктов реакции и водородсодержащий газ после реактора направляется в трубное пространство теплообменника Т-401, где охлаждается, отдавая тепло сырьевой смеси. Дальнейшее охлаждение смеси оборотной водой происходит в холодильнике Т-403 до температуры не более 45 °С. В сепараторе Е-401 происходит отделение продуктов реакции от водородсодержащего газа. Сепаратор Е-402 служит для отделения жидкости от газа перед сбросом его в факельный коллектор. Жидкие продукты из сепараторов Е-401 и Е-402 выводятся в промпарк.

После загрузки катализатора и продувки реактора Р-401 азотом при температуре 120 °С и давлении 20 кгс/см² была проведена постепенная замена азота на водород. Далее давление было снижено и осуществлен нагрев до заданной температуры. В реактор было подано сырье – ББФФ, при этом была задана температура выхода с 1-й полки 240 °С, однако после получения первых результатов вышло выявлено, что заданная температура оказалась низкой, так как содержание остаточных бутилформиатов в продукте переработки составляло около 4 мас. %. Для получения удовлетворительной конверсии БФ осуществлялся постепенный подъем температуры на входе в реактор, при этом ориентировались на температуру выхода с 1-й полки.

Удовлетворительные результаты с остаточным содержанием бутилформиатов в реакционной смеси менее 1 мас. % были получены при температуре выхода с 1-й полки более 260 °С. Разница температур между входом и выходом с 1-й полки реактора Р-401 составляла около 40 °С. По 2-й полке перепад составлял не более 6 °С, по третьей – 2–4 °С, далее существенного изменения температуры не происходило. Следовательно, реакция расщепления бутилформиатов, имеющая эндотермический характер, в основном протекает на трех верхних полках. Это приводит к тому, что на конверсию существенно влияет объемная скорость подачи сырья и для увеличения его расхода потребуются повышение температуры по полкам.

После подбора удовлетворительного температурного режима технологические параметры работы реактора Р-401 в основном находились в следующих пределах:

- расход сырья 0,65–1,3 м³/ч,
- расход свежего водорода 1350–1840 м³/ч,
- давление 2,1–2,9 кгс/см²,
- температура входа на 1-ю полку 295–308 °С,
- температура выхода с 1-й полки 260–266 °С,
- температура входа на 3-ю полку 250–260 °С,
- температура выхода с 3-й полки 245–257 °С.

В табл. 1, 2 представлены типичные данные по параметрам технологического режима, составы сырья и продуктов переработки в период промышленных испытаний катализатора КРБФ-05, а также, для сравнения, приведены данные, полученные при использовании предыдущего катализатора – отработанного КГК-81, который эксплуатировался в реакторе Р-401 в течение двух лет.

Отметим, что катализатор КГК-81 содержит в своем составе не менее 50 мас. % оксида меди и используется для гидрирования альдегидов и сложных эфиров. В нашем случае в реакторе Р-401 использовался отработанный и вновь восстановленный катализатор, причем в начале эксплуатации в процессе переработки ББФФ наблюдалась высокая (не менее 99,5 %) конверсия, однако селективность была низкой за счет образования метанола (около 5,0 мас. %), простых эфиров С₈ (до 2,5 мас. %) и особенно высококипящих продуктов (ВКП), содержание которых достигало 11,5 мас. %. К концу эксплуатации, вследствие снижения активности

Таблица 1

Результаты промышленной переработки ББФФ
на различных катализаторах

Параметр	КГК-81 отработанный	КРБФ-05
Расход ББФФ, м ³ /ч	1,03	1,2
Температура по полкам – вход/выход, °С:		
1 полка	299/293	300/261
2 полка	285/268	260/253
3 полка	280/269	253/250
4 полка	262/262	243/243
5 полка	259/260	242/242
Расход водорода, нм ³ /ч	1350	1750
Давление, кгс/см ²	3,1	3,0

Таблица 2

Содержание компонентов, мас. %, при испытании
на различных катализаторах

Компонент	КГК-81 отработанный		КРБФ-05	
	сырье	продукт переработки	сырье	продукт переработки
Вода	0,32	0,06	0,22	0,17
Метанол	–	4,04	0,01	1,42
Сумма легких примесей	0,85	0,28	0,96	0,09
Изомасляный альдегид	1,16	1,33	0,76	1,02
<i>n</i> -Масляный альдегид	0,68	1,28	0,42	0,72
Изобутилформиат	24,14	1,45	23,80	0,09
<i>n</i> -Бутилформиат	26,25	1,22	24,53	0,14
Изобутанол	28,03	47,75	22,40	44,21
<i>n</i> -Бутанол	15,20	29,80	23,63	46,16
Сумма простых эфиров C ₈	0,22	0,69	0,19	0,30
Сумма неидентифицированных соединений	1,76	2,84	1,89	2,80
Сумма кетонов C ₇	0,61	0,97	0,59	0,75
Сумма высококипящих продуктов	0,78	8,20	0,60	2,13

катализатора, содержание метанола, эфиров и ВКП уменьшилось (см. табл. 2), в то же время конверсия ухудшилась до 94,7 %. Подъем температуры по полкам не давал положительных результатов и приводил к усиленному образованию масляных альдегидов по реакции дегидрирования.

Применение катализатора КРБФ-05 позволяет значительно снизить образование нежелательных компонентов, что особенно заметно по сниженной концентрации ВКП. При этом конверсия составляет 99,5 %, а содержание целевых бутиловых спиртов достигает 90,4 мас. %.

Таким образом, проведенные промышленные испытания катализатора КРБФ-05 позволили подобрать оптимальные условия его промышленной эксплуатации. При подборе параметров технологического режима за основу были взяты данные, полученные в ходе лабораторных испытаний. При промышленных испытаниях температура на третьей полке реактора оказалась на 10–20 °С выше, чем температура в середине слоя при лабораторных испытаниях. Это можно объяснить отличающимся от лабораторных условий гидродинамическим режимом, так как модель всегда является упрощенным представлением реального устройства и протекающих в нем процессов.

Преимуществами предлагаемого катализатора перед используемым ранее КГК-81 являются:

1) сокращенное время подготовки катализатора к работе, поскольку не требуется длительная процедура восстановления;

2) сниженное содержание метанола и простых бутиловых эфиров в продуктах переработки, что приводит к снижению потерь изобутилового спирта с эфирной головкой;

3) уменьшенное образование высококипящих продуктов (в 2–3 раза), что позволяет повысить выход целевых бутиловых спиртов.

Список литературы

1. Подбор катализаторов для процесса переработки бутанольно-бутилформиатной фракции процесса гидроформилирования пропилена / И.А. Нуждин, А.В. Хомяков, Е.Ю. Беляева [и др.] / Вестник ПГТУ. Химическая технология и биотехнология. – Пермь, 2011. – № 12. – С. 73–79.

2. ТР-53505711-10–2008. Технологический регламент получения технических бутиловых спиртов / ЗАО «Сибур-Химпром».

Получено 20.06.2012