РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

ИНСТИТУТ НЕФТЕХИМИИ И КАТАЛИЗА

ЗАКРЫТОЕ АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО ≪КАУЧУК≫

На правах рукописи

**Ильин Владимир Михайлович**

**ДЕГИДРИРОВАНИЕ БУТЕНОВ В БУТАДИЕН**

**С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПРОМОТИРОВАННЫХ**

**ЖЕЛЕЗООКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ**

**02.00.15. - Катализ**

Научиый руководитель: доктор химических иаук, профессор

Кутепов Борис Иваиович

Уфа - 2006

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

ВВЕДЕНИЕ 4

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР 8

1.1. Способы получения бутадиена 8

1.2. Равновесие и кинетические закономерности реакций, 17

протекающих при дегидрировании 5тлеводородов С4

1.3. Катализаторы дегидрирования бутенов 23

ГЛАВА 2. ОКСИДНЫЕ ЖЕЛЕЗОКАЛИЕВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ 40

В ПРОЦЕССЕ ДЕГИДРРЕРОВАНИЯ БУТЕНОВ

ГЛАВА 3. ДЕГИДРИРОВАНИЕ БУТЕНОВ В РЕАКТОРАХ 69

С НЕПОДВИЖНЫМ СЛОЕМ КАТАЛИЗАТОРА

3.1. Кинетическая модель процесса дегидрирования 69

бутиленов на катализаторе КД-1

3.2. Анализ работы реактора с неподвижным слоем 76

катализатора на математической модели

3.3. Определение оптимальных режимов процесса 87

получения бутадиена

ГЛАВА 4. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ 95

4.1. Методика исследования каталитических свойств 95

катализаторов в процессе дегидрирования н-бутенов

4.2. Методики приготовления и анализа оксидных 102

железокалиевых катализаторов

ВЫВОДЫ 108

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ 110

ВВЕДЕНИЕ

Бутадиен является одним из основных мономеров для производства син-

тетических бутадиеновых, бутадиенстирольных и бутадиенметилстирольных,

а также бутадиенакриловых каучуков:

kat

n

**п.**

25-30"С, рН=7-8

**CN**

Кроме того, он входит в состав термоэластопластов и различных марок

синтетических латексов.

В промышленности бутадиен получали следующими способами [1]:

двухстадийное дегидрирование бутана в бутадиен

одностадийное дегидрирование бутана под вакуумом

Al-Cr, Т

окислительное дегидрирование бутенов

kat

в последнее время бутадиен выделяют, в основном, из фракции С4-

углеводородов, получаемой в процессе пиролиза легких бензинов:

\*^ (CH3COO)2Cu2(NH3)4 +С4Н6 ^(СНзСОО)2Си2(ННз)зС4Нб+ЫНз

ф Однако пиролиз не обеспечивает постоянно возрастающие потребности

промышленности в указанном мономере. Одним из вариантов решения воз-

никшей проблемы может стать возобновление эксплуатации ранее действо-

вавших на российских заводах СК производств бутадиена двухстадийным

дегидрированием н-бутана.

В дегидрировании бутенов равновесный выход бутадиена увеличивается

при повышении температуры реакции и снижении парциального давления

олефинов [1], поэтому в промышленных условиях этот процесс осупдествля-

^ ют в интервале температур 580-650°С и (12...25) - кратном мольном разбав-

лении углеводородного сырья водяным паром. Использование водяного пара

необходимо также для подвода тепла в зону реакции. Олефины и образую-

ш;иеся диены при температурах порядка 600°С обладают высокой реакцион-

4 ной способностью, поэтому кроме реакций дегидрирования и изомеризации,

неизбежно протекают побочные реакции, приводящие к образованию коксо-

вых отложений на активной поверхности катализатора и его дезактивации.

Для восстановления активности катализатор необходимо регенерировать, и, в

итоге, промышленный процесс дегидрирования углеводородов становится

*Ф* сменно-циклическим.

В промышленных реакторах дегидрирования бутенов применяли желе-

зохромцинковый катализатор К-16У, для которого характерны следующие

недостатки:

- необходимость воздушно-паровой регенерации при 620-640^С через каж-

дые 2-8 ч дегидрирования бутенов;

- продолжительность эксплуатации катализатора К-16У в блоках дегидри-

*%* рования бутенов ЗАО ≪Каучук≫ не превышала 2500-3000 ч. из-за необра-

тимой дезактивации катализатора;

- сложная технология его приготовления.

в современных условиях процесс дегидрирования бутенов в бутадиен

может стать экономически выгодным, если, при степени превращения буте-

нов не ниже 35,0 %мас. и избирательности по бутадиену порядка 80,0-

82,0%мас., продолжительность стадии дегидрирования бутенов без регенера-

ции катализаторов будет составлять несколько сотен часов.

Целью настоящей работы являлась разработка высокоактивного и ста-

бильного катализатора, обеспечивающего селективное дегидрирование буте-

нов в бутадиен, изучение основных закономерностей реакционных превра-

щений на этом катализаторе и определение оптимальных условий ведения

процесса в адиабатическом реакторе, обеспечивающих степень превращения

бутенов не ниже 35,0 %мас. при избирательности по бутадиену порядка

80,0%мас.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- изучение влияния химического и фазового состава оксидных соеди-

нений железа, а также природы промоторов, вводимых в железокалиевые ка-

тализаторы на их эксплутационные характеристики;изучение влияния усло-

вий реакции на выход и состав продуктов дегидрирования бутенов с приме-

нением оксидных железокалиевых катализаторов;

- разработка кинетической модели дегидрирования С4-углеводородов

на новом железокалиевом катализаторе;

- разработка математической модели процесса, проведение вычисли-

тельного эксперимента для оценки чувствительности процесса к вариациям

режимных параметров, а также сравнение основных показателей дегидриро-

вания бутенов в различных реакционных аппаратах;

- определение оптимальных технологических параметров производства

бутадиена в адиабатическом реакторе с неподвижным слоем катализатора.

В результате выполнения диссертационной работы детально исследован

процесс дегидрирования бутенов на железокалиевых катализаторах, рабо-

тающих в промышленных реакторах дегидрирования метилбутенов и алки-

лароматических углеводородов в течение 500...700 ч без потери каталитиче-

ской активности и избирательности по целевым продуктам. Обнаружено, что

изученные каталитические системы, несмотря на сложный химический и фа-

зовый составы, не обеспечивают в изотермических условиях конверсию бу-

тенов выше 30,0%мас. при селективности по бутадиену не ниже 80,0% мае.

из-за меньшей реакционной способности Сд-олефинов.

Создан высокостабильный катализатор и наработана его опытно-

промышленная партия. Предложенный катализатор обеспечивает в лабора-

торном изотермическом реакторе при 620°С, скорости подачи сырья 600 ч"' и

мольном разбавлении сырья водяным паром 1:15 степень превраш;ения буте-

нов на уровне 40%мас. при избирательности по бутадиену около 80%мас.

Разработана кинетическая модель каталитического дегидрирования сме-

си бутана и бутиленов на промышленном катализаторе КД-1. Модель учиты-

вает изменение числа молей реакционной газовой смеси (или изменение ре-

акционного объема), дезактивацию катализатора за счет образования коксо-

вых отложении на активной поверхности и одновременно протекающую ре-

генерацию катализатора парами воды.

Проведен анализ двух возможных видов кинетических уравнений, пред-

ставленных зависимостями Ленгмюра-Хиншельвуда, и обоснован выбор ва-

рианта, когда лимитируюш;ей стадией процесса является каталитическая ре-

акция на активной поверхности катализатора. Решена обратная кинетическая

задача и определены 'численные значения кинетических и адсорбционных

параметров, позволяющие описать опытные данные в пределах погрешности

количественного анализа.

Разработана математическая модель процесса дегидрирования бутенов в

бутадиен в адиабатическом проточном реакторе с неподвижным слоем ката-

лизатора, учитывающая увеличение мольной скорости подачи реакционной

смеси и нелинейную зависимость тепловых эффектов реакций и теплоемко-

стей компонентов от температуры. Па основе математической модели прове-

ден вычислительный эксперимент и найдены зависимости конверсии бутиле-

на, выхода бутадиена и селективности его образования при вариации режим-

ных параметров: скорости подачи бутиленов, мольного разбавления сырья

водяным паром и температуры на входе в реактор.

Проведена оптимизация процесса в адиабатическом реакторе и найдены

режимные параметры, обеспечивающие необходимую производительность

процесса по бутадиену при ограничениях на фазовые переменные (мини-

мально допустимую селективность образования бутадиена и конверсия буте-

нов) и управляющие параметры (мольное разбавление сырья водяным паром

и температуру на входе).\_\_

выводы

1. Изучен процесс дегидрирования бутенов на железо-калиевых катализато-

рах, использующихся в промышленных реакторах дегидрирования метилбу-

тенов и алкилароматических углеводородов в течение 500...700 ч без потери

каталитической активности и избирательности по изопрену и стиролу, соот-

ветственно. Обнаружено, что изученные каталитические системы, несмотря

на сложный химический и фазовый составы, не обеспечивают в изотермиче-

ских условиях конверсию бутенов выше 30,0%мас. при селективности по

бутадиену не ниже 80,0% мае, из-за меньшей реакционной способности С4-

олефинов.

2. Разработан высокостабильный оксидный железокалиевый катализатор,

промотированный оксидом церия и наработана его опытно-промышленная

партия. Предложенный катализатор обеспечивает при 620°С, скорости пода-

чи сырья 600 ч'' и мольном разбавлении сырья водяным паром 1:15 степень

превраш;ения бутенов на уровне 40%мас. при избирательности по бутадиену

около 80%мас.

3. Разработана кинетическая модель каталитического дегидрирования смеси

бутана и бутиленов на промышленном катализаторе КД-1. Модель учитыва-

ет изменение числа молей реакционной газовой смеси (или изменение реак-

ционного объема), дезактивацию катализатора за счет образования коксовых

отложений на активной поверхности и одновременно протекаюш;у1О регене-

рацию катализатора парами воды.

4. Проведен анализ двух возможных видов кинетических уравнений, пред-

ставленных зависимостями Ленгмюра-Хиншельвуда, и обоснован выбор

варианта, когда лимитирующей стадией процесса является каталитическая

реакция на активной поверхности катализатора. Решена обратная кинетиче-

ская задача и определены численные значения кинетических и адсорбцион-

ных параметров, позволяющие описать опытные данные в пределах погреш-

ности количественного анализа.

108

5. Разработана математическая модель процесса дегидрирования бутенов в

бутадиен в адиабатическом проточном реакторе с неподвижным слоем ката-

лизатора, учитывающая увеличение мольной скорости подачи реакционной

смеси и нелинейную зависимость тепловых эффектов реакций и теплоемко-

стей компонентов от температуры. На основе математической модели про-

веден вычислительный эксперимент и найдены зависимости конверсии бу-

тилена, выхода бутадиена и селективности его образования при вариации

режимных параметров: скорости подачи бутиленов, мольного разбавления

сырья водяным паром и температуры па входе в реактор.

6. Проведена оптимизация процесса дегидрирования бутенов в бутадиен в

адиабатическом реакторе и найдены режимные параметры, обеспечивающие

необходимую производительность процесса по бутадиену при ограничениях

на фазовые переменные (минимально допустимую селективность образова-

ния бутадиена и конверсия бутенов) и управляющие параметры (мольное

разбавление сырья водяным паром и температуру на входе).\_\_