

Альтернативные методы переработки α -метилстирола: гидрирование в кумол и выделение в качестве товарного продукта

В. М. Закошанский, Ю. Н. Кошелев

ВЛАДИМИР МИХАЙЛОВИЧ ЗАКОШАНСКИЙ — кандидат химических наук, президент компании *ILLA International, LLC*. Область научных интересов: кинетика кислотно-каталитических реакций, окисление ароматических углеводородов, гетерогенно-каталитические и гомогенно-каталитические процессы, алкилирование изопарафинов олефинами.

4756 Doncaster Court, Long Grove, IL 60047-6929, USA, Phone (847)913-5861, Fax(847)913-5872,
E-mail: vlazak@illallc.com, illa.ru@illallc.com, http://www.illallc.com

ЮРИЙ НИКОЛАЕВИЧ КОШЕЛЕВ — кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник ООО «Илла Интернешнл» Лтд. Область научных интересов: гетерогенный катализ, процессы гидрирования, окисление ароматических углеводородов.

192148 Санкт-Петербург, Железнодорожный пр., д. 40, ООО «Илла Интернешнл» Лтд. тел. (812)449-43-59,
тел./факс (812)449-43-59, E-mail koshlev@illallc.com, laboratory@illallc.com

В промышленном процессе получения фенола/ацетона кумольным методом количество образующегося α -метилстирола (АМС) определяется селективностью стадии окисления кумола и выходом АМС на стадии разложения технического ГПК. Необходимость переработки получаемой АМС-фракции одним из указанных альтернативных методов диктуется экономикой процесса. Отсутствие переработки АМС делает фенольный процесс низкоселективным и приводит к большим потерям исходного сырья, превышающим химические потери на всех стадиях.

Получаемая в кумольном процессе α -метилстирольная фракция, содержащая в основном кумол и АМС, подвергается, как правило, переработке путем гидрирования АМС в кумол с возвратом последнего на стадию окисления. Альтернативный вариант переработки АМС-фракции — выделение АМС в качестве товарного продукта. Поскольку технический ГПК всегда содержит кумол и последний имеет достаточно близкую с АМС температуру кипения, разделить эти два продукта непросто, и процедура их разделения достаточно энергоемка. Тем не менее при определенной конъюнктуре цен и спроса на АМС указанный альтернативный вариант успешно используется в промышленности. Производственный вариант с одновременным гидрированием и выделением товарного АМС применяется достаточно редко, хотя и является очень полезным для производителей, так как, во-первых, вносит в процесс гибкость в плане переработки АМС-фракции и, во-вторых, позволяет использовать конъюктуру цен на АМС наилучшим образом. Независимо от типа применяемой технологии требования, предъявляемые к качеству как АМС-фракции, подаваемой на гидрирование, так и к товарному АМС, достаточно жесткие.

Существующие три типа технологий фенольного процесса, значительно отличающиеся содержанием кумола в техническом ГПК, обуславливают отличие технологий переработки АМС-фракций. Но независимо от содержания кумола в техническом ГПК, общим для получаемых составов АМС-фракций является наличие в них продуктов, от которых необходима очистка. Другими словами, все три типа АМС-фракций, кроме основных продуктов — АМС и кумола, содержат ацетон, примеси бензола, толуол, *орто*- и *пара*-ксилолы, этилбензол, *n*-пропилбензол, бутилбензол (в основном *втор*- и *трет*-бутилбензолы), фенол, продукты альдольной конденсации альдегидов, диацетоновый спирт и соли (фенолят натрия и др.), от которых необходима тщательная очистка. Трудности очистки предопределяются следующими причинами:

— близостью температур кипения разделяемых продуктов: АМС (165 °С), *трет*-бутилбензол (169 °С), кумол (152 °С), *n*-пропилбензол (159 °С), *втор*-бутилбензол (173 °С);

— наличием солей — инициаторов процесса полимеризации АМС;

— наличием фенола, присутствие которого практически недопустимо на стадии гидрирования из-за отравления катализатора гидрирования, а на стадии выделения товарного АМС из-за ограничения концентрации фенола в товарном АМС (ниже 20 ppm);

— наличием гидроксиацетона, присутствие которого недопустимо на стадии гидрирования из-за отравления катализатора гидрирования;

— жесткими требованиями к качеству кумола, возвращаемого на стадию окисления, а именно (в % мас.): кумола — не менее 99,7, АМС — не более 0,06, этил-

бензола — не более 0,04, *n*-пропилбензола — не более 0,06;

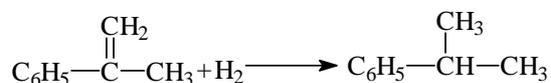
— очень высокими требованиями к качеству товарного АМС, включающими не только значение концентрации АМС не ниже 99,5%(мас.), но и трудно достижимое значение цветности менее 10 АРНА, а также очень низкие концентрации воды, фенола, *n*-пропилбензола и бутилбензола.

Вынужденно высокие требования к качеству АМС-фракции и товарному АМС закономерно приводят к потерям целевых продуктов на стадии переработки АМС-фракции, как в случае использования технологии гидрирования, так и при выделении АМС в виде товарного продукта. Усредненное значение потерь в расчете на кумол составляет от 4 до 7 кг/т фенола. Рост требований к значению концентрации АМС в товарном продукте выше 99,5%(мас.) закономерно приводит к значительному увеличению потерь кумола в процессе — до 10—15 кг/т фенола. Даже небольшое увеличение содержания примесей в исходном кумоле, поступающем на окисление, приводит к значительному увеличению потерь в рассматриваемых технологиях переработки АМС-фракции и увеличению расхода кумола в процессе в целом. Однако отсутствие в кумольном процессе переработки АМС-фракции приводит к потерям кумола как минимум 100 кг/т фенола, поэтому применение технологий переработки АМС-фракций, независимо от мощности производства, всегда экономически целесообразно. Тем не менее такого рода морально устаревшие производства фенола без переработки АМС-фракции существуют, и именно они характеризуются очень высоким расходом сырья и очень низкой экономической эффективностью.

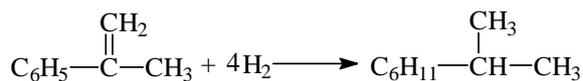
Гидрирование α -метилстирола в кумол

Гидрирование АМС в кумол является классическим примером реакций присоединения водорода по непредельной связи С=C. Реакция протекает на гетерогенном катализаторе.

Основная реакция:



Побочная реакция — образование изопропилциклогексана (ИПЦГ):



Гидрирование АМС протекает с выделением большого количества тепла (917 кДж/кг). Скорость реакции возрастает с увеличением температуры и давления водорода. Чтобы достигнуть полной конверсии АМС, избыток водорода сверх стехиометрии в принципе не требуется. Однако отсутствие избытка водорода приводит к увеличению времени протекания реакции и соот-

ветственно к увеличению объема реактора и количества катализатора. В промышленном процессе поддерживается небольшой избыток водорода (~5—10% отн.) сверх стехиометрически требуемого. Избыток водорода, выходящий из реактора, направляют на сжигание с использованием специальных мер, обеспечивающих безопасность процесса.

Катализаторы гидрирования АМС представляют собой металлы VIII группы Периодической системы, нанесенные в небольшом количестве на инертный носитель.

Гидрирование АМС должно осуществляться в условиях, исключающих гидрирование двойных связей ароматического кольца, чтобы не допустить, во-первых, образования ИПЦГ и, во-вторых, исключить нецелесообразные потери водорода на гидрирование ароматического кольца. Как правило, минимизацию протекания указанной реакции осуществляют подбором катализатора.

При гидрировании углеводородов применяются, как правило, три типа катализаторов с разной активностью — высокой, средней и низкой.

Каждый из указанных типов катализаторов обладает определенными достоинствами и недостатками. При гидрировании АМС целесообразно применять катализаторы с низкой активностью, чтобы исключить образование ИПЦГ. Однако в практике промышленного процесса используют, как правило, катализаторы средней активности, содержащие 0,2—0,3%(мас.) Pd, нанесенного на носитель [1, 2]. В качестве носителя применяют кизельгур или оксид алюминия. Эти катализаторы успешно применяют при гидрировании АМС из-за большого срока службы (около 5 лет) и очень незначительного образования с их участием побочного ИПЦГ, в отличие от очень активных никелевых катализаторов.

Известны примеры использования в промышленной практике катализаторов на основе оксида меди. Они заметно дешевле Pd-катализаторов, но у них сравнительно короткий срок службы и их необходимо активировать перед эксплуатацией.

Практически все катализаторы гидрирования в большей или меньшей мере чувствительны к качеству водорода. Предпочтительно использовать водород, получаемый электролизом воды. Применение водорода, получаемого в качестве побочного продукта сопутствующих или смежных производств, в принципе возможно, но нежелательно из-за негативных последствий для работоспособности катализатора и отрицательного воздействия на селективность фенольного процесса. В частности, присутствие в водороде соединений хлора, серы, оксидов углерода и др. (водород установок нефтепереработки) приводит к предсказуемому постепенному отравлению катализаторов. Следует отметить, что опасно не само по себе отравление катализатора каталитическими ядами, что влияет только на время жизни последнего, а понижение конверсии АМС и, как следствие, попадание последнего на стадию окисления кумола. Это приводит к значительному снижению селективности

этой стадии и стадии кислотного разложения технического ГПК.

Присутствующие в попутном водороде химически инертные продукты (метан, пропан, бутаны, пентаны) не влияют на каталитические свойства катализаторов гидрирования. Однако временные колебания концентрации инертных в техническом водороде (это характерно для любых промышленных производств) приводят к изменению концентрации водорода и могут сказаться на скорости массообмена на поверхности катализатора. Как правило, гидрирование АМС при повышенном давлении и низком мольном избытке водорода протекает в диффузионном режиме. Непредсказуемость и неуправляемость последнего при переменном содержании инертных приводит к значительному снижению конверсии АМС и даже к более негативным последствиям на фенольный процесс в целом, чем отравление катализатора. Поэтому требования к качеству водорода, применяемому для гидрирования АМС, достаточно жесткие: чистота >99,90% (об.), [азот] <0,1% (об.), [кислород] <1 ppm, [CO/CO₂] <10 ppm, точка росы — 30 °С.

Поскольку реакция гидрирования АМС протекает с выделением большого количества тепла, на входе сырья в реактор вынуждены поддерживать достаточно низкую концентрацию АМС. Процесс в реакторе протекает неизотермическим образом и разность температур между входом сырья в реактор и выходом гидрогенизата из реактора значительным образом определяется величиной концентрации АМС в подаваемом сырье. С позиций кинетики основной и побочной реакции: чем ниже неизотермичность процесса, тем меньшее количество ИПЦГ образуется в реакторе. Однако достигнуть неизотермичности в процессе достаточно трудно из-за высокого теплового эффекта реакции и в силу применяемого типа реакторов, в которых отсутствует принудительный теплообмен.

Значение средней температуры в реакторе во всех случаях диктуется конверсией АМС (не ниже 98%), условием минимизации образования побочного продукта (ИПЦГ) и каталитической активностью катализатора, которая в ходе эксплуатации хотя и медленно, но неуклонно снижается. Последнее вынуждает увеличивать среднюю температуру в реакторе по мере отработки катализатора. Предполагается, что одной из важных причин потери активности катализатора является попадание гидроксиацетона в реактор вместе с сырьем. При использовании палладиевых катализаторов и гидролитического водорода средняя температура составляет от 80 (на свежем катализаторе) до 140 °С (на отработанном катализаторе). Но в любом случае максимальное значение температуры на выходе из реактора не должно превышать ~160 °С, что обуславливается конверсией АМС в кумол и кинетикой образования ИПЦГ.

Выбор повышенного давления (~30 атм) в промышленном процессе в достаточной мере неоднозначен. Разработчики процесса при выборе значения давления исходили из общеизвестного влияния давления на ско-

рость протекания химической реакции и необходимости смягчения температуры процесса с целью минимизации образования ИПЦГ.

Альтернативным вариантом технологии является проведение процесса гидрирования при значительно более низком давлении 5—10 атм. Так, из данных компании Илла следует, что снижение давления от 30 атм до 5 атм незначительно увеличивает остаточную концентрацию АМС в гидрогенизате в случае увеличения мольного избытка водорода, т.е. увеличение расхода водорода при пониженном давлении позволяет не только компенсировать снижение конверсии АМС, вызванное уменьшением давления, но и добиться существенно большей степени его превращения. К примеру, если проводить процесс при фиксированной скорости подачи сырья при давлениях 5, 10 и 20 атм соответственно, то для обеспечения необходимой степени превращения АМС на уровне 98% требуется поддерживать объемную скорость подачи водорода 95, 75 и 65 ч⁻¹ (в расчете на 1 атм) по отношению к катализатору. С учетом давления в сравниваемых вариантах проведения процесса реальные объемные подачи водорода составят 18, 7,5 и 3,2 ч⁻¹. В то же время, если при тех же фиксированных значениях конверсии АМС и выбранных давлениях обеспечить объемную нагрузку по водороду на уровне 200, 100 и 50 ч⁻¹ в расчете на 1 атм (или 40, 10 и 2,5 ч⁻¹ при давлении 5, 10 и 20 атм соответственно), то одинаковая производительность реакторов гидрирования достигается при соотношении объемов катализатора 1 : 2,1 : 2,8 для сравниваемых вариантов. Указанное наглядно демонстрируют графические зависимости рис. 1.

Экспериментальные данные получены на лабораторной проточной установке при подаче сырья и водорода в нижнюю часть реактора. Для проведения исследований применяли промышленный катализатор типа «Pd на оксиде алюминия» с размером зерен 2,5—3,0 мм, 180 см³ которого помещали в цилиндрический стальной реактор, снабженный наружным электрическим нагревом. Расход водорода измеряли на входе в реактор с помощью дифференциального манометра. В качестве сырья использовали промышленную фракцию с содержанием АМС ~18% (мас.). Конкретные условия проведения экспериментов для установления представленных ниже зависимостей приведены в подписях к рис. 1 и 2. Для оценки энергетических параметров процесса гидрирования АМС использовали классическое выражение зависимости скорости реакции первого порядка от концентрации исходного вещества, которое с удовлетворительной точностью описывает экспериментальные результаты.

Приведенные на рис. 1 данные позволяют сделать вывод, что зависимость остаточной концентрации АМС от давления носит линейный характер с малым углом наклона, тогда как зависимость концентрации АМС от расхода водорода оказывается близкой к экспоненциальной. Необходимо подчеркнуть, что представленная зависимость концентрации АМС от давления (рис. 1а)

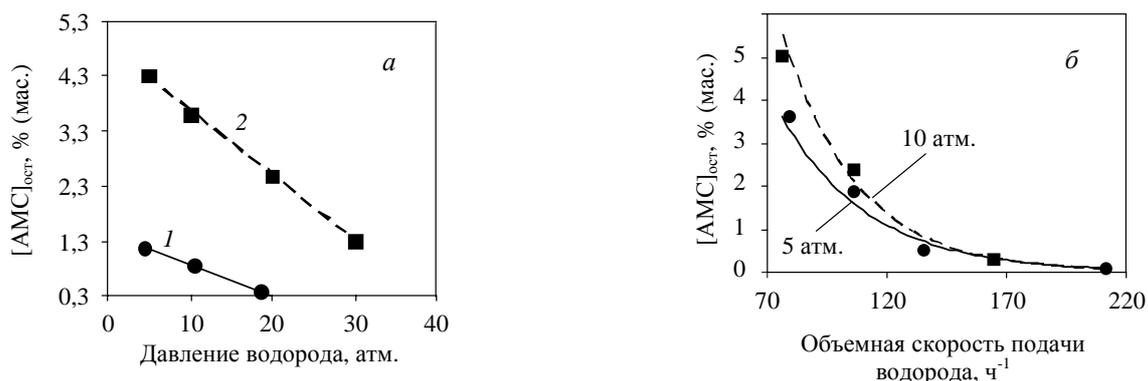


Рис. 1. Зависимость остаточной концентрации АМС в кумоле от давления водорода (а) и объемной скорости подачи водорода при разных давлениях (б):

1 — 79 °С; объемная скорость подачи сырья $1,9 \text{ ч}^{-1}$; объемная скорость подачи водорода 74 ч^{-1} (в расчете на давление 1 ати);
 2 — 50 °С, объемная скорость подачи сырья $3,0 \text{ ч}^{-1}$, объемная скорость подачи водорода 160 ч^{-1} (в расчете на давление 1 ати)

относится к опытным данным, полученным при объемной нагрузке по водороду, наиболее часто применяемой в промышленной практике, и характеризует диффузионную область протекания процесса, тогда как график зависимости концентрации АМС от объемной скорости подачи водорода (рис. 1б) может служить иллюстрацией изменения показателей процесса при переходе от диффузионной области к кинетической.

Температурные зависимости скорости реакции гидрирования АМС в диффузионной и кинетической областях, как и следовало ожидать, оказываются различными. В соответствии с существующими представлениями о влиянии температуры на скорость процессов диффузии и химической реакции, влияние температуры на скорость превращения АМС при большей объемной нагрузке по водороду оказывается более значительным (рис. 2), и энергия активации в этом случае составляет 38 кДж/моль в отличие от 18 кДж/моль , характерной для промышленного процесса диффузионного режима гидрирования при давлении 30 ати и низком мольном избытке водорода. Значение энергии активации, определенное для диффузионного

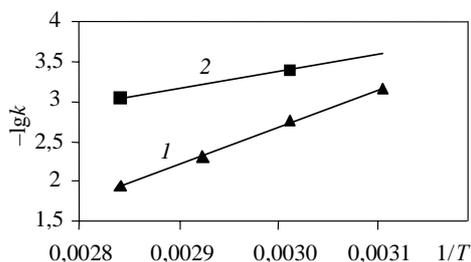


Рис. 2. Зависимость отрицательного логарифма константы скорости гидрирования АМС от обратной температуры в кинетической (1) и диффузионной (2) областях:

1 — давление 4,5 атм, объемная скорость подачи сырья $1,9 \text{ ч}^{-1}$, объемная скорость подачи водорода 160 ч^{-1} (в расчете на давление 1 ати);
 2 — давление 10 атм, объемная скорость подачи сырья $1,8 \text{ ч}^{-1}$, объемная скорость подачи водорода 74 ч^{-1} (в расчете на давление 1 ати)

режима по значениям констант при двух температурах, носит оценочный характер и приведено для иллюстрации существенных различий параметров активации для рассматриваемых случаев.

В кинетической области (в отличие от диффузионной, см. рис 1а) процесс характеризуется слабой зависимостью остаточной концентрации АМС от давления водорода в интервале 5—30 атм: кривая, относящаяся к кинетической области, имеет меньший угол наклона.

Таким образом, в практически общепринятом подходе гидрирования АМС при давлении 30 ати реакция протекает в диффузионном режиме. Перевод реакции в кинетический режим, т.е. проведение процесса при повышенном мольном отношении водород/АМС, имеет ряд преимуществ, но одновременно усложняет технологию процесса. В частности, увеличение мольного избытка водорода при пониженном давлении приводит по понятным причинам к необходимости организации рецикла водорода и к росту энергозатрат, однако позволяет отказаться от использования компрессора высокого давления и оборудования, работающего при давлении 30 ати. Представленные результаты исследований показывают, что пределы улучшения процесса гидрирования АМС не исчерпаны, а выбор оптимального варианта процесса следует проводить с учетом капитальных и эксплуатационных затрат и конкретных особенностей того или иного промышленного объекта с учетом качества применяемого водорода.

2. Выделение товарного АМС

При выделении АМС в качестве товарного продукта из АМС-фракции применяется метод ректификации, т.е. технология, на первый взгляд, проста, если разделяемые продукты описываются законами регулярных растворов, не обладают азеотропными свойствами и данные равновесий жидкость — пар бинарных систем компонентов известны [3—6]. Однако эта простота обманчива. Незнание или неучет целого ряда тонкостей при реализации этой технологии закономерно приводят к невозможности получения требуемой чистоты АМС, а также к негати-

тивными последствиями для показателей всего фенольного процесса. Недостаточная очистка потоков от солей, неверно выбранное значение вакуума в разделительных колоннах, нарушение температурных параметров в колоннах разделения вызывает полимеризацию АМС с образованием в кубах колонн и на тарелках так называемой «губчатой» резины, что сказывается на эффективности разделяющих устройств. Очистка от «губчатой» резины трудоемкая и длительная операция, приводящая в итоге к остановке всего фенольного процесса.

Нарушение режима разделения продуктов часто вызывает и повышение содержания фенола в потоке возвратного кумола, направляемого на стадию окисления. В результате на стадию окисления попадает фенол — ингибитор данного процесса, приводящий к снижению селективности как стадии получения ГПК, так и стадии его кислотного разложения.

Временное повышение содержания *n*-пропилбензола в кумоле, поступающем на начальную стадию процесса, приводит к трудно преодолимой проблеме получения АМС требуемого уровня чистоты.

При использовании кумола с постоянно повышенным содержанием *n*-пропилбензола (более 0,1%(мас.)) наблюдаются значительные потери АМС, сильно ухудшаются показатели процесса в целом. Кроме того, повышенное содержание *n*-пропилбензола усложняет схему разделения продуктов и требует установки дополнительной колонны отгонки кумола и *n*-пропилбензола.

Важной проблемой является и наличие в исходном кумоле повышенного содержания *трет*-бутилбензола (более 30 ppm). Получить в данном случае АМС с чистотой 99,5%(мас.) невозможно вследствие очень близких температур кипения АМС и *трет*-бутилбензола.

Достижение необходимого качества АМС не обеспечивается в полной мере ни числом разделительных колонн, ни числом тарелок в колоннах. Не менее важным является автоматическое управление соотношением питания и отбора кубовых потоков и дистиллятов колонн, контролируемые и управляемые флегмовые потоки, наличие поточных ГЖХ-анализаторов в самых ответственных участках схемы разделения АМС-фракции. Любые отклонения указанных параметров в ходе проектирования процесса разделения АМС от требуемых значений приводят к неудовлетворительному качеству АМС. Ниже приведены требования к качеству товарного АМС:

Содержание АМС.....	мин.	99,5%(мас.)
Цветность.....	макс.	10 АРНА
Содержание		
воды	макс.	150 ppm
стабилизатора (гидрохинон).....	макс.	20 ppm
полимеров.....	макс.	10 ppm
фенола.....	макс.	20 ppm

бутилбензолов.....	макс.	0,35 %
<i>n</i> -пропилбензола.....	макс.	0,1 %
зола.....	макс.	1 ppm
Коэффициент преломления при 25 °С	макс.	1,5370
....		

Получаемый товарный АМС, несмотря на высокую чистоту, склонен к полимеризации, поэтому требуются специальные меры для ее предотвращения. Чтобы исключить полимеризацию, в получаемый товарный АМС добавляется стабилизатор гидрохинон или *трет*-бутилпирокатахин в строго определенных количествах. Увеличение концентрации *трет*-бутилбензола и *n*-пропилбензола в техническом кумоле выше 0,03 и 0,1%(мас.) соответственно приводит к ухудшению качества товарного АМС, а также расходных показателей всего процесса. Проблемы возникают и при использовании высококачественного кумола и одновременных попытках увеличения концентрации АМС в товарном продукте выше 99,5%(мас.). В частности, практика промышленного процесса неоспоримо доказывает, что каждые дополнительные 0,1%(мас.) чистоты сверх 99,5% в товарном АМС достигаются только ценой больших потерь АМС и, как следствие, ценой заметных потерь исходного сырья и снижения селективности процесса в целом.

Выводы

1. Альтернативные технологии гидрирования и/или выделения АМС в качестве товарного продукта диктуются экономикой фенольного процесса. Отсутствие переработки АМС тем или иным способом приводит к потерям кумола, превышающим химические потери на всех стадиях фенольного процесса.

2. Технология гидрирования АМС высокоселективна и хорошо отработана на практике. Стремление получить товарный АМС чистотой более 99,5%(мас.) вызывает нецелесообразные потери исходного сырья.

ЛИТЕРАТУРА

1. US Patent № 3268608, Int. Cl. 260-668. Appl. № 238,627; Filed 26 Dec., 1963; Patented 23 Aug., 1966.
2. US Patent № 33769358, Int. Cl. 260-668. Appl. № 333,627; Filed 27 Mar., 1972; Patented 30 Oct., 1973.
3. Огородников С.К., Лестева Т.М., Коган В.Б. Азеотропные смеси. Справ. Л.: Химия, 1971, 847 с.
4. Коган В.Б., Фридман В.М., Кафаров В.В. Равновесие между жидкостью и паром. Справ. пособие. М-Л.: Наука, 1966, 1423 с.
5. Wichterle I., Linek J., Hala E. Vapor-liquid equilibrium data bibliography. Amsterdam—London—New York.: Elsevier, 1973, p. 1053.