

# РАЗРАБОТКА КОНСТРУКЦИИ РЕАКЦИОННОГО УСТРОЙСТВА ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОГО ГИДРИРОВАНИЯ ФЕНИЛАЦЕТИЛЕНА В СТИРОЛСОДЕРЖАЩЕЙ ФРАКЦИИ НА ПАЛЛАДИРОВАННОМ КРЕМНЕЗЕМНОМ СТЕКЛОВОЛОКНИСТОМ ТКАНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

УДК 66.097

THE DEVELOPMENT OF THE REACTION DEVICE DESIGN FOR SELECTIVE HYDROGENATION OF PHENYLACETYLENE IN STYRENE-CONTAINING FRACTION OVER PALLADIUM CATALYST ON A WOVEN FIBERGLASS SUPPORT

**М.Л. Павлов, Р.А. Басимова, М.А. Эц,**  
ФГБОУ ВПО «Уфимский государственный нефтяной технический университет»,  
ООО «НТЦ Салаватнефтеоргсинтез»

**M.L. Pavlov, R.A. Basimova, M.A. Ets**  
FSBEI Ufa state petroleum technical university,  
LLC «R&D centre Salavatnefteorgsintez»

Разработана конструкция пилотного реактора для селективного гидрирования фенилацетилена (ФА) в стиролсодержащей фракции. Реактор состоит из трех секций: смешения водорода и стиролсодержащей фракции; каталитической; вывода продуктов реакции. В каталитической секции размещается сменное кассетное устройство, содержащее катализатор на основе кремнеземной стекловолоконистой ткани. Проведенный пилотный пробег подтвердил работоспособность конструкции реактора. Достигнута высокая степень очистки стиролсодержащей фракции от ФА (остаточное содержание ФА составляет 0,0008 % масс., потери стирола незначительны – 0,5 % масс.).

The design of pilot reactor for selective hydrogenation of phenylacetylene (PA) in styrene-containing fraction has been developed. The reactor consists of three sections: mixing of hydrogen and styrene-containing fraction, catalytic, the outlet of reaction products. A replaceable cassette device containing a catalyst on a woven fiberglass support is placed in the catalytic section. The conducted pilot running has confirmed the efficiency of the reactor design. A high degree styrene-containing fraction purification from PA has been achieved (PA residual content is 0.0008 % wt., styrene loss is insignificant - 0.5 % wt.).

*Ключевые слова: реактор гидрирования, кремнеземный стекловолоконистый тканый катализатор, селективное гидрирование, фенилацетилен, стиролсодержащая фракция.*

*Key words: hydrogenation reactor, catalyst on a woven fiberglass support, selective hydrogenation, phenylacetylene, styrene-containing fraction.*

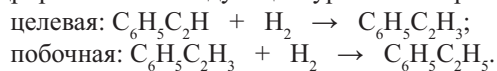
В настоящее время возрастает потребность в качественных полимерных материалах, что повышает требования к качеству сырья для производства полистирола. При получении стирола каталитическим дегидрированием этилбензола, помимо основной, протекают побочные реакции с образованием примесей, которые отрицательно влияют на качество товарного стирола. Среди них реакция образования ФА:



В процессе полимеризации стирола ФА отравляет катализатор, препятствует росту полимерной цепи, в результате чего образуется полистирол с низкой молекулярной массой. Товарный стирол (ГОСТ 10003-90) имеет жесткие ограничения по содержанию примеси ФА. Для высшего сорта содержание ФА составляет не более 0,01 % масс., а для I сорта — не более 0,02 % масс.

Из литературных источников [1-12] известно, что наиболее эффективным способом очистки стирол-

содержащей фракции от ФА является селективное гидрирование по следующим уравнениям реакций:



Этот способ позволяет снизить концентрацию ФА в гидрогенизате до уровня менее 0,01 % масс., потери стирола составляют 2-3 % масс.

Для очистки стиролсодержащей фракции от ФА обычно используются катализаторы на основе γ-оксида алюминия, содержащие в качестве активного компонента: медь, никель, золото, платину или палладий [1–12]. Недостатки применения таких катализаторов заключаются в их низкой механической прочности, высокому гидравлическому сопротивлению слоя катализатора и большом объеме реактора.

Чтобы исключить вышеперечисленные недостатки предлагается использовать другой тип катализаторов, основу которых составляет кремнеземная стекловолоконистая ткань (катализаторы КСВК) [13,14]. Стеклоткань имеет сложную структуру, которая определяется способом скручивания нитей. Нити состоят из множества микроволокон, представляющих собой капиллярно-пористые системы диаметром 5...13 мкм. Ткани обладают гибкостью, их можно наматывать в виде рулонов, складывать послойно, легко разрезать на полотнища любой длины и конфигурации. Такие катализаторы харак-

теризуются высокими механической прочностью, химической и термической стойкостью.

Разработан эффективный способ каталитической очистки стиролсодержащей фракции от ФА путем её гидрирования на катализаторе КСВК (содержание палладия 0,15 – 0,2 % масс.) при атмосферном давлении, температурах 20-30 °С и объемном соотношении водород:сырье, равном 40. Способ обеспечивает получение товарного стирола с концентрацией ФА менее 0,001 % масс. без существенных потерь стирола – не более 0,7 % масс. [13–15].

Известны четыре типа реакционных устройств для использования катализаторов КСВК в газофазных условиях проведения реакции [16-19]. В первом — катализатор протянут через стержни, закрепленные на корпусе в два ряда в шахматном порядке. Во втором и третьем - размещен на опорно-распределительной перфорированной раме. В последнем устройстве от 1 до 10 слоев катализатора расположены на опорной сетке и вместе с ней прижаты к кольцевому уступу газоотводной трубой. Ни одно из этих реакционных устройств не удовлетворяет требованиям жидкофазного процесса глубокой и селективной очистки стиролсодержащей фракции от ФА [20].

Цель настоящих исследований заключается в разработке конструкции реакционного устройства для процесса жидкофазного гидрирования ФА в стиролсодержащей фракции с использованием катализатора на стекловолокнистой тканой основе.

Для гидрирования ФА в промышленной стиролсодержащей фракции с действующей установкой получения стирола был использован катализатор КСВК полотняного плетения по ТУ 5952-001-3366356-2005 с содержанием палладия 0,15 % масс. Содержание основных углеводородов в стиролсодержащей фракции: этилбензол – 38,38 % масс., стирол – 58,62 % масс., ФА – 0,0094 % масс. Гидрирующим агентом служил водород с объемной долей основного вещества 99,5 %. Реакцию гидрирования проводили при следующих условиях: температура 30 °С, давление 0,1 МПа, объемное отношение водород : сырье 40.

Состав сырья и продуктов реакции гидрирования (гидрогенизат) анализировали хроматографическим методом на приборе Кристаллюкс-4000М с пламенно-ионизационным детектором и капиллярной колонкой длиной 60 м с фазой ZB-WAX в режиме программированного подъема температуры.

Эффективность работы катализатора КСВК оценивали по концентрации ФА в гидрогенизате, а также по величине потерь стирола при гидрировании.

При разработке принципиально нового дизайна реакционного устройства для гидрирования ФА в стиролсодержащей фракции с применением катали-

затора КСВК необходимо было учесть следующие обстоятельства:

- на действующих промышленных установках по производству стирола отдельной площадки для монтажа и обвязки реактора гидрирования не предусмотрено. Это означает, что реакционное устройство должно быть максимально компактным;

- необычный внешний вид катализатора делает проблематичным укладку полотнища ткани непосредственно в реактор. Поэтому наиболее целесообразным представляется кассетный дизайн послойно сформированного сменного каталитического пакета (картриджа). Кассеты должны быть компактными и простыми в изготовлении;

- установки по производству стирола работают в непрерывном режиме (исключая остановки на плановые ремонты). Следовательно, реакционное устройство должно обеспечивать необходимую глубину селективного гидрирования ФА в стиролсодержащей фракции на протяжении всего межремонтного периода;

- основными углеводородными компонентами стиролсодержащей фракции являются этилбензол и стирол, которые токсичны. Поэтому при замене каталитического устройства необходимо соблюдать требования промышленной безопасности и охраны окружающей среды. Следовательно, необходимо обеспечить:

- поставку картриджа в готовом виде с предприятия-изготовителя;

- монтаж и демонтаж картриджа в максимально короткий срок.

Для обеспечения высокой конверсии ФА при гидрировании стиролсодержащей фракции необходимо, чтобы в реакторе создавалась высокодисперсная газожидкостная реакционная смесь гидрирующего агента (водорода или водородсодержащего газа) и стиролсодержащей фракции.

Анализируя известные литературные данные о конструкции массообменных аппаратов (газ-жидкость) [21,22] и исходя из специфических требований процесса очистки стиролсодержащей фракции от ФА, мы предложили трехсекционную конструкцию реакционного устройства, состоящую из следующих секций:

- смешивания гидрирующего агента и стиролсодержащей фракции;

- каталитической – для размещения кассетного каталитического устройства (картриджа);

- вывода продуктов реакции (гидрогенизата).

Для создания интенсивного смешивания водорода и стиролсодержащей фракции в секции смешивания при конструировании пилотного реактора, рассмотрены два типа диспергирующих насадок:

- фарфоровая насадка в виде сферических гранул диаметром 3–4 мм;

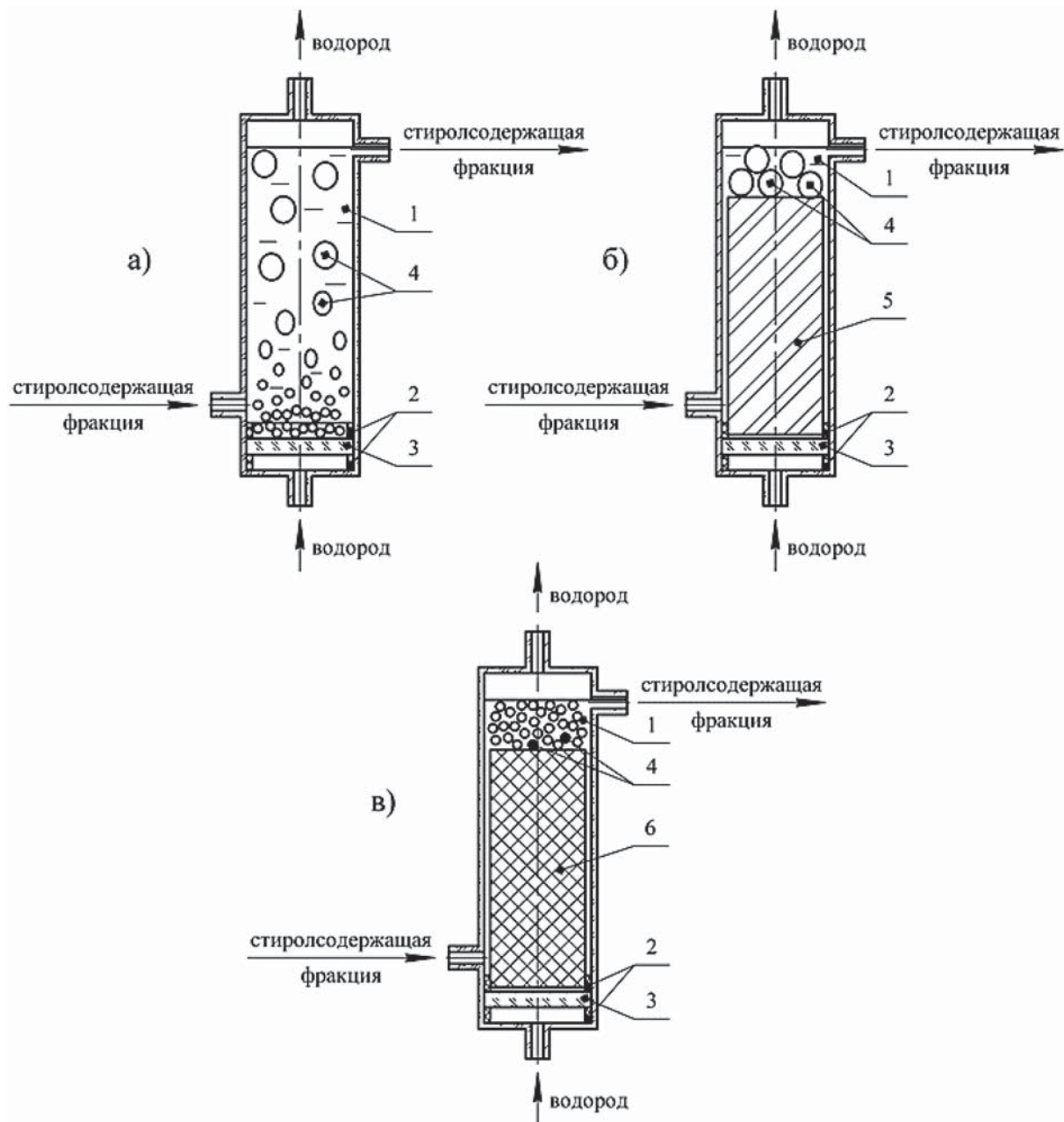


Рисунок 1. Схемы смесителей

1 – зона смешения; 2 – прижимные кольца; 3 – распределитель газового потока;  
4 – пузыри газа; 5 – керамическая насадка; 6 – металлическая насадка

- металлическая насадка, скрученная из сетки Панченко.

Для выбора наиболее эффективного типа насадки и варианта её размещения в секции смешения водорода и стиролсодержащей фракции было проведено несколько опытов по следующей методике. В цилиндрический стеклянный смеситель высотой 400 мм с внутренним диаметром 38 мм, имеющий боковые, нижний и верхний штуцера, подается водород и стиролсодержащая фракция. При этом проводится визуальное наблюдение за размером пузырей, их устойчивостью и количеством. Это качественно характеризует эффективность смешения газожид-

костного потока. Схемы смесителей приведены на рисунке 1.

В нижней части смесителя устанавливается распределитель газового потока. Распределитель изготавливается из раздробленного и спрессованного при нагревании стекла. Это пористое (размер пор 160 мкм) изделие – диск диаметром 38 мм и высотой 3 мм, закрепляется при помощи двух прижимных колец.

Газ (водород) с заданной скоростью через ротаметр подается в смеситель через нижний штуцер. Жидкость (стиролсодержащая фракция) при помощи насоса с заданной скоростью направляется в смеси-

тель через нижний боковой штуцер и выводится через верхний боковой штуцер. Водород, проходя через поры стеклянной насадки, в слое стиролсодержащей фракции образует поток пузырей.

Условия проведения опытов по диспергированию потока газа в жидкости приведены в таблице.

**Таблица 1.** Условия проведения опытов по диспергированию потока газа (водорода) в жидкости (стиролсодержащей фракции)

Параметр	Значение
Расход стиролсодержащей фракции, см <sup>3</sup> /ч	250
Расход водорода, дм <sup>3</sup> /ч	10
Соотношение газ:жидкость, об./об.	40 : 1
Давление водорода, МПа	0,25
Давление в реакторе, МПа	0,1

Опыт 1 (рисунок 1, а). Над поверхностью распределителя газового потока в стиролсодержащей фракции образуются пузыри. При всплытии они быстро укрупняются. Поверхности жидкости достигают только крупные, случайные пузыри водорода. Согласно визуальным наблюдениям, смешение газа и жидкости малоэффективно.

Опыт 2 (рисунок 1, б). Для увеличения поверхности раздела фаз после распределителя газового потока насыпается слой фарфоровой насадки высотой 300 мм. Водород, проходя через слой насадки, разбивается в стиролсодержащей фракции на крупные пузыри диаметром 5 мм. Но вдоль внутренней поверхности смесителя наблюдаются застойные зоны, в которых пузыри водорода не образуются. Согласно визуальным наблюдениям, смешение потоков газа и жидкости неоднородное.

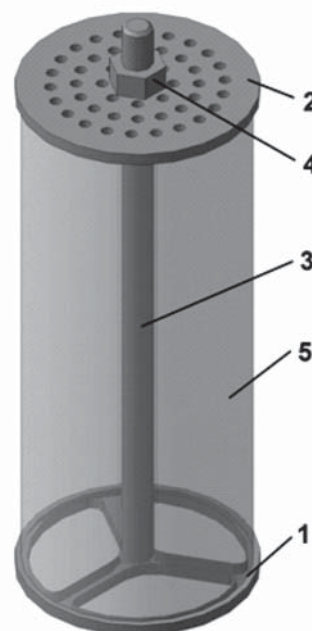
Опыт 3 (рисунок 1, в). После распределителя газового потока в смеситель устанавливается металлическая насадка из скрученной в катушку сетки Панченко. Высота слоя металлической насадки 300 мм. Водород, проходя сквозь насадку, равномерно распределяется в стиролсодержащей фракции по всему объему смесителя и образует у поверхности жидкости однородные мелкие пузыри диаметром 2 мм. Согласно визуальным наблюдениям, достигается однородное смешение потоков жидкости и газа.

Опыт 4 (рисунок 1, в). Чтобы убедиться в максимально возможной компактности пилотного реактора повторяется опыт 3, но с меньшей высотой металлической насадки (200 мм). Водород, проходя сквозь насадку, равномерно распределяется в стиролсодержащей фракции по всему объему смесителя и образует у поверхности жидкости однородные мелкие пузыри диаметром 2 мм. Согласно визуальным наблюдениям, такой высоты слоя металлической насадки достаточно, чтобы обеспечить однородное смешение потоков жидкости и газа.

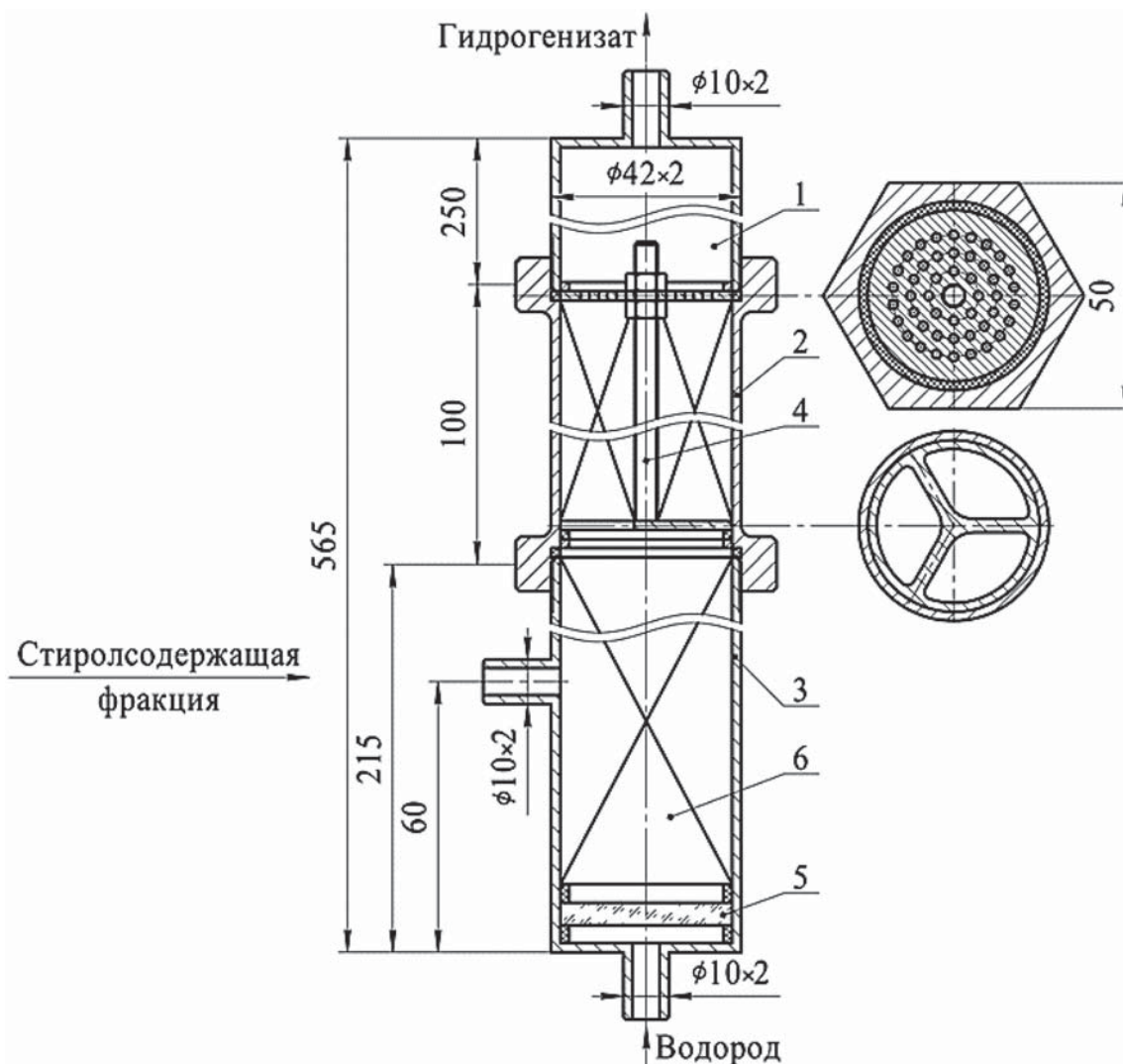
Таким образом, выбран вариант конструкции смесителя, состоящего из двух зон: мелко раздро-

бленного и спрессованного стекла (размер пор 160 мкм) высотой слоя 3 мм и металлической насадки, скрученной из сетки Панченко, высотой слоя 200 мм.

В каталитической секции реакционного устройства (средняя часть реактора) размещается сменное кассетное каталитическое устройство (картридж). Внутри картриджа строго вертикально располагается опорный стержень. Лента катализатора плотно наматывается на стержень в рулон. Сверху устанавливается проницаемый для газожидкостного потока перфорированный диск с размером отверстий 2 мм. Высота слоя катализатора фиксируется с помощью резьбового прижимного устройства. При этом плотность намотки слоев катализатора на стержень должна быть равномерной. Внешний вид картриджа показан на рисунке 2. Высота картриджа 90 мм, диаметр 38 мм, длина намотанной ленты катализатора 6 м. В основании картриджа находится диск с тремя ребрами жесткости, фиксирующий свернутое в рулон полотно катализатора и обеспечивающий максимальную возможную площадь для прохождения однородной газо-жидкостной реакционной смеси. Верхний диск, наоборот, имеет небольшую площадь для прохождения продуктов реакции с целью лучшего смешения водорода и стиролсодержащей фракции в каталитической секции. Для устранения пристеночного эффекта «проскальзывания» реакционной смеси под основание картриджа устанавливается прокладка.



**Рисунок 2.** Кассетное каталитическое устройство (картридж)  
1 – нижний диск; 2 – верхний диск; 3 – опорный стержень; 4 – прижимное устройство; 5 – катализатор КСВК



**Рисунок 3.** Общий вид реакционного устройства в сборке

1 – секция вывода продуктов реакции; 2 – каталитическая секция; 3 – секция смешения; 4 – сменный картридж; 5 – распределитель газового потока; 6 - металлическая насадка

Данная конструкция каталитической секции воплощает основную идею дизайна разработанного реакционного устройства и представляет собой съемный унифицированный картридж, который легко монтируется и демонтируется.

Секция вывода продуктов реакции – это пустотелая труба длиной 250 мм, в которой происходит выравнивание концентраций углеводородов в гидрогенизате.

Общий вид реакционного устройства в сборке приведен на рисунке 3.

Таким образом, сконструированное реакционное устройство состоит из трех секций, соединенных посредством резьбового соединения. С двух концов реактора и сбоку на высоте 60 мм имеются штуцеры с внешней резьбой для присоединения к металлическим трубкам (продуктовым линиям) с внутренним диаметром 6 мм. Подача стиролсодержащей фрак-

ции осуществляется сбоку над распределителем газового потока. Гидрирующий агент подается в реактор снизу. Поток водорода, проходя через распределитель газового потока и металлическую насадку, образует высокодисперсную газожидкостную реакцию смесь. Реакция гидрирования ФА протекает на поверхности катализатора. Гидрогенизат выводится сверху реактора.

Проведенный пилотный пробег подтвердил работоспособность конструкции реактора. Достигнута высокая степень очистки стиролсодержащей фракции от ФА (остаточное содержание ФА составляет 0,0008 % масс., потери стирола незначительны – 0,5 % масс.).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Селективное гидрирование фенилацетилена в стирол на наноразмерных частицах золота / Николаев С.А. и др. // Кинетика и катализ. 2010. Т. 51 №2. С. 305-309.
2. Pat. 63291643 Japan, Int. B01J23/80, B01J23/825. Selective hydrogenation reaction catalyst for phenylacetylenes / Seo Sumimasa, Matsumoto Mutsumi; Nippon Kayaku. – № 19870125823; filed 25.05.1987; опублик. 29.11.1988. – 7 p.
3. Pat. 2603578 France, Int. B01J23/52, C07C7/167. Process for the selective hydrogenation of phenylacetylene in a styrene-rich cut / Boitiaux Jean-Paul, Cosyns Jean; Institute Francais du Petrole. – № 19860012742; filed 10.09.1986; published 11.03.1988. – 6 p.
4. Pat. 4389517 United States, Int. C08F4/48, C08F112/08. Hydrogenation of phenylacetylene prior to styrene polymerization / Duane B. Priddy, James M. Roe; The Dow Chemical Company. – № 364958; filed 02.04.1982; published 21.06.1983. – 3 p.
5. Pat. 4822936 United States, Int. C07C5/03. Selective hydrogenation of phenylacetylene in the presence of styrene / Brian R. Maurer, Mercedes Galobardes; The Dow Chemical Company. – № 89292; filed 25.08.87; published 18.04.89. – 5 p.
6. Pat. 5504268 United States, Int. C07C5/10. Process for the selective hydrogenation of aromatic acetylene compounds / Matheus J. M. van der Aalst, Fernando A. de Benito; The Dow Chemical Company. – № 211696; filed 10.10.91; published 2.04.96. – 4 p.
7. Pat. 6576588 United States, Int. B01J23/58; B01J23/72; B01J23/70; B01J20/00. Process for selective hydrogenation of alkynes and catalyst therefor /
- J. Yong Ryu, Gary R. Gildert; Catalytic Distillation Technologies. – № 09/827411; filed 6.04.01; published 10.06.03. – 25 p.
8. Pat. 5156816 United States, Int. B01J8/18, C07C5/03. System for purifying styrene monomer feedstock using ethylbenzen dehydrogenation waste gas / James T. Butler, Kevin P. Kelly; Fina Technology Inc. – № 787175; filed 04.11.1991; published 20.10.1992. – 8 p.
9. Pat. 6727398 United States, Int. C07C7/10. Methods and systems for purifying styrene feedstock comprising use of low palladium catalyst / James T. Merrill; Fina Technology Inc. – № 09/850672; filed 7.05.01; published 27.04.04. – 10 p.
10. Pat. 7105711 United States, Int. C07C5/10. Process for the selective hydrogenation of phenylacetylene / James T. Merrill; Fina Technology Inc. – № 10/631687; filed 31.07.03; published 12.09.06. – 7 p.
11. Pat. 7278021 Japan, Int. B01J23/42, C07B63/02. Method for purifying styrene monomer / Hamada Kazuyuki, Kinoshita Jiro; Asahi Chemical Industry. – № 19940074931; filed 13.04.1994; published 24.10.1995. – 6 p.
12. Pat. 6747181 United States, INT. C07C7/167. Process for the hydrogenation acetylene in a styrene-containing medium with the aid of a catalyst / Hubertus J.M. Bosman, Edwin J. Grootendorst, Leonardus H. Postma, Theodorus M.Smeets; DSM N.V. – № 09/680308; filed 6.10.00; published 8.06.04. – 4 p.
13. Basimova R.A., Pavlov M.L., Myachin S.I., Prokopenko A.V., Askarova A.V., Kutepov B.I., Sychkova S.A. Selective Hydrogenation on Palladium-Containing Catalysts of Byproduct Phenylacetylene Present in Industrial Fractions of Styrene // Petroleum chemistry. – 2009. – Vol. 49, №5. – p. 360–365.
14. Dorokhov V.G., Barelko V.V., Bykov L.A., Basimova R.A., Pavlov M.L., Askarova A.V. Development and investigation of new generation catalysts on a woven fiberglass support for styrene refining from the phenylacetylene impurity by selective hydrogenation // Doklady Akademii Nauk. – 2011. – Vol. 438, № 3. – p. 148–150.
15. Павлов М.Л., Басимова Р.А., Эц М.А. Селективное гидрирование фенилацетилена в промышленных фракциях стирола на палладийсодержащих катализаторах // Актуальные проблемы науки и техники: сб. науч. тр./III международ. науч.- практ. конф. молодых ученых, посвящ. году химии. Уфа: Нефтегазовое дело, 2011. С. 128–129.
16. Пат. 2171430 РФ, МПК F23G7/06. Устройство для термокаталитической очистки вентиляционных выбросов от камер окраски / В.В. Барелко, А.А. Прудников, Л.А. Быков, В.А. Хромов, Б.С. Бальжинмаев, С.П. Кильяшев, М.Г. Макаренко, В.А. Чумаченко, А.Н. Парфенов; ЗАО «Химфист», ЗАО «Катализаторная компания», ЗАО «Завод холодильников «Стинол». – № 2000106775/03; заявл. 21.03.2000; опублик. 27.07.2001. – 4 с.
17. Пат. 2200622 РФ, МПК B01J8/04. Способ проведения гетерогенных каталитических реакций / А.Н. Загоруйко, Б.С. Бальжинмаев, Д.А. Арендарский; Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН. – № 2002105051/12; заявл. 26.02.2002; опублик. 20.03.2003. – 5 с.
18. Пат. 2231653 РФ, МПК F01T3/00. Устройство для очистки отработавших газов двигателей внутреннего сгорания / А.Н. Загоруйко, Б.С. Бальжинмаев, Д.А. Арендарский, С.П. Кильяшев, М.Г. Макаренко, А.В. Качкин; ЗАО «Холдинговая Катализаторная Компания». – № 2002121859/06; заявл. 07.08.2002; опублик. 27.02.2004. – 6 с.
19. Пат. 2344116 РФ, МПК C07C11/06, B01J21/16. Способ получения пропилена термическим или окислительным дегидрированием пропана, катализатор, реактор для получения пропилен на термическим дегидрированием пропана и реактор для получения пропилен окислительным дегидрированием пропана / Л.П. Диденко, В.Г. Дорохов, Д.Н. Соколов, Н.В. Быкова, Л.А. Быков, В.В. Барелко; Институт химической физики Российской академии наук ИПХФ РАН, Общество с ограниченной ответственностью «Химфист». – № 2007110413/04; заявл. 22.03.2007; опублик. 20.01.2009. – 8 с.
20. Совершенствование процесса селективного гидрирования фенилацетилена в стиролсодержащих фракциях / Эц. М.А. и др. // Интеграция науки и производства: тез. докл. отрасл. науч.- произв. конф. Уфа: УГНТУ, 2011. С. 5 – 6.
21. Шервуд Т., Пигфорд Р., Уилки Ч. Массопередача: Пер. с англ. М.: Химия, 1982. 696 с.
22. Дытнерский Ю.И. Процессы и аппараты химической технологии: учеб. для вузов; изд. 2-е. В 2-х кн. М.: Химия, 1995. – Ч. 2. Массообменные процессы и аппараты, 368 с.

*Павлов М.Л., д-р. хим. наук, профессор, руководитель научной части, ООО «НТЦ Салаватнефтеоргсинтез»  
Pavlov M.L., dr.chem.sci., professor, scientific manager, LLC «R&D centre Salavatnefteorgsintez»*

*Басимова Р.А., канд.хим.наук, начальник лаборатории нефтехимических процессов, ООО «НТЦ Салаватнефтеоргсинтез»  
Basimova R.A., cand.chem.sci., director of laboratories of petrochemical processes, LLC «R&D centre Salavatnefteorgsintez»*

*Эц М.А., магистрант кафедры «Технология нефти и газа», ФГБОУ ВПО УГНТУ  
Ets M.A., undergraduate student of chair «Technology of oil and gas», FSBEI USPTU  
e-mail: manyunchik@yandex.ru*