

Преимущества применения цеолитных катализаторов на установках производства кумола

Benefits of zeolite catalysts implementation at a cumene production plants

Д.Х. САФИН¹, Р.Т. ЗАРИПОВ¹, М.Г. ХАЙРУЛЛИН¹, В.А. СМОЛКО¹, В.И. ГАЙНУЛЛИН²

D.KH. SAFIN¹, R.T. ZARIPOV¹, M.G. KHAYRULLIN¹, V.A. SMOLKO¹, V.I. GAYNULLIN²

¹ Казанское публичное акционерное общество «Органический синтез» (ПАО «Казаньоргсинтез»), Республика Татарстан, г. Казань

² Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет» (ФГАОУ ВО КФУ), Республика Татарстан, г. Казань

¹ Organicheskyy Sintez Kazan Joint Stock Company (Kazanorgsintez PJSC), Republic of Tatarstan, Kazan

² Kazan Federal University (KFU), Republic of Tatarstan, Kazan

safin_damir@kos.ru

Описаны основные этапы реконструкции установки производства кумола ПАО «Казаньоргсинтез» в рамках реализации технологии с использованием цеолитных катализаторов. Описано изменение технико-экономических показателей производства. Проведено краткое описание существующих технологий производства кумола.

Ключевые слова: поликарбонаты, изопропилбензол, кумол, цеолитный катализатор, алюмохлоридный катализатор

The main stages of revamping of the cumene production plant of Kazanorgsintez PJSC for the implementation of technology based on zeolite catalysts are described. The changes in the main technical and economic indicators of production process are described. Also, a brief description of existing cumene production technologies is presented.

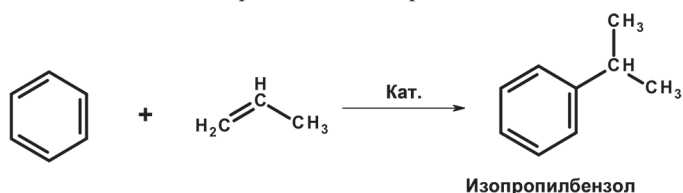
Keywords: polycarbonates, isopropylbenzene, cumene, zeolite catalyst, aluminum chloride catalyst

DOI: 10.35164/0554-2901-2021-5-6-50-51

В настоящее время ПАО «Казаньоргсинтез» остается единственным производителем поликарбонатов (ПК) на территории Российской Федерации. Реализованная на предприятии «бесфосгенная» технология является экологически полностью безопасной. Комплекс производства ПК включает в себя полный цикл выработки сырьевой базы, включая производства кумола (изопропилбензола), фенола и ацетона, бисфенола-А и дифенилкарбоната. На предприятии непрерывно продолжается работа по расшивке «узких» технологических мест и решению экологических проблем. В рамках данной работы представлен анализ состояния действующей технологии производства кумола и основные направления улучшения экологической ситуации на данной установке.

Действующая на ПАО «Казаньоргсинтез» установка для производства кумола основана на использовании в процессе алюмохлоридного гомогенного катализатора. Технология характеризуется выработкой значительного количества побочной продукции, относительно высокими энергозатратами, коррозионной агрессивностью реакционной среды и образованием большого количества сточных вод на стадии отмывки катализатора.

В основе технологии производства кумола лежит процесс алкилирования бензола пропиленом, осуществляемый в присутствии кислотного катализатора на основе хлорида алюминия:



В виде побочной продукции в процессе образуются этилбензольная (ЭБ) и бутилбензольная (ББ) фракции, а также полиалкилбензольная (ПАБ) смола, которые находят самостоятельное применение в различных областях производства и переработки.

В последние годы на установке для производства кумола реализован широкий перечень проектов по модернизации и мероприятий по совершенствованию технологии с целью повышения эф-

фективности производства. Можно выделить следующие наиболее важные внедренные мероприятия:

- разработка технологии непрерывного приготовления катализаторного комплекса на основе хлорида алюминия (AlCl₃) и строительство нового узла его приготовления и подачи в реакторы-алкилаторы;
- разработка технологии и строительство блока очистки пропиленов от кислородосодержащих примесей;
- для исключения образования гидроокиси алюминия при разложении катализаторного комплекса разработана технология и внедрена схема получения водного раствора гидрохлористого алюминия, используемого в качестве коагулянта для процессов водоподготовки;
- выполнена модернизация узла выделения кумола с заменой внутренних устройств колонн ректификации ЭБ и ББ фракций. Предложены новые направления эффективного использования этих фракций;
- усовершенствован технологический процесс алкилирования, позволивший сократить выход побочных продуктов и снизить расходные нормы сырья;
- выполнено проектирование и замена оборудования КИПиА на систему управления технологического процесса на базе микропроцессорной техники. Произведена замена основной части динамического и теплообменного оборудования.

Основным достижением реализации указанных проектов стало увеличение максимальной производительности установки с проектных 84 тыс. тонн в год до 110 тыс. тонн в год, а также повышение экономической эффективности производства за счет реализации мероприятий целевого использования всех побочных продуктов, в том числе отработанного катализатора.

Однако, несмотря на непрерывное технологическое совершенствование процесса с целью повышения его экономической эффективности, продолжение использования гомогенного катализатора на основе хлорида алюминия не позволило принципиально устранить такие недостатки данного процесса, как коррозионная агрессивность реакционной среды, повышенные удельные энергозатраты на производство, необходимость очистки и утилизации загрязненных сточных вод.

Таблица 1. Требования к качеству производимого кумола.

№	Наименование показателя	Норма	
		Высший сорт ОКП 24 1441 0110	1-й сорт ОКП 24 1441 0130
1.	Внешний вид	Бесцветная прозрачная жидкость	
2.	Плотность при 20°C, г/см ³	0,861–0,862	0,861–0,863
3.	Массовая доля изопропилбензола, %, не менее	99,9	99,7
4.	Массовая доля органических примесей, %, не более:		
	- неорганических соединений	0,003	не норм.
	- этилбензола	0,05	0,15
	- н-пропилбензола	0,05	0,2
	- бутилбензолов и высших углеводородов	0,02	0,10
5.	Массовая доля непредельных соединений в грамм Вг ₂ на 100 г продукта, не более	0,015	0,02
6.	Массовая доля фенола, %, не более	0,001	0,0015
7.	Массовая доля серы, %, не более	0,0002	0,001
8.	Массовая доля хлора, %, не более	0,0004	0,001

Следует отметить, что в мире успешно применяются альтернативные технологии производства алкилбензолов (этилбензола и кумола) с использованием стационарных катализаторов на основе различных цеолитов. Мировыми лидерами в разработке технологии процесса алкилирования бензола являются компании UOP/Lummus, Badger [1]. Из российских компаний разработчиком такой технологии является Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН (г. Москва), который специализируется на процессе получения этилбензола. Технология данного института внедрена на ООО «Газпром нефтехим Салават» (ПАО «Газпром») [2]. При этом компании UOP/Lummus и Badger владеют технологией применения цеолитных катализаторов для получения как этилбензола, так и кумола. На промышленных площадках России реконструкция производств кумола с заменой катализатора осуществляется в основном с привлечением технологии компании Badger. В настоящее время данная технология реализована на ПАО «Уфаоргсинтез» (ПАО «Роснефть») и АО «Омский каучук» (ГК «Титан») [3].

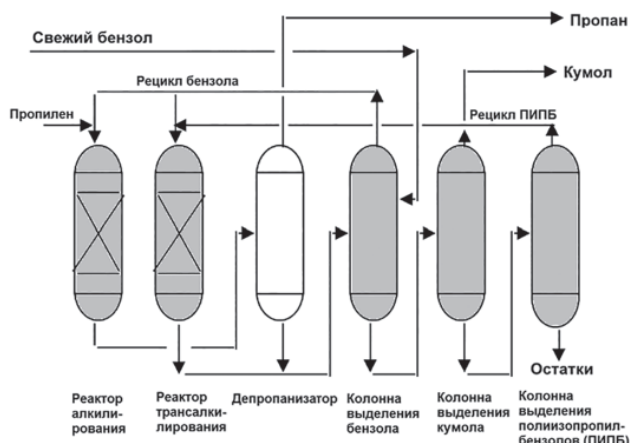


Рис. 1. Принципиальная схема модернизации производства кумола по технологии Badger [1].

ПАО «Казаньоргсинтез» также приступило к модернизации производства кумола с внедрением технологии компании Badger. К основным особенностям данной технологии относится проведение процесса алкилирования бензола в жидкой фазе и использование стационарного высокоселективного цеолитного катализатора разработки компании. Основы технологии раскрыты в технической литературе и доступных печатных материалах [1]. Проект не предусматривает строительства нового производства, а требует только монтажа некоторых новых и модернизацию действующих узлов. Важным преимуществом нового катализатора является возможность использования технологического оборудования узла алкилирования из обычной, а не коррозионностойкой стали, что существенно сокращает капитальные затраты реализации проекта.

Новую технологию планируется внедрить на ПАО «Казаньоргсинтез» в два этапа, предусматривающие работы по строительству нового реакторного блока алкилирования и трансалкилирования, а также модернизацию узла ректификации продуктов с заменой колонного оборудования. На рис. 1 схематически представлен объем работ по модернизации в процессе внедрения технологии Badger на действующей установке производства кумола (затемнением выделены модернизируемые узлы).

Применение технологии Badger позволит обеспечить высокую конверсию пропилена при меньшем избытке бензола и получить конечный продукт – кумол, по чистоте соответствующий требованиям высшего сорта.

В таблице 1 приведены требования качества ТУ 38.402-62-140-92, которым должен соответствовать получаемый по действующей технологии кумол [4].

Таблица 2. Ожидаемые относительные изменения технико-экономических показателей производства при внедрении технологии Badger.

№	Показатель, на 1 т кумола	Изменение
<i>Сырье</i>		
1.	Расходная норма по бензолу, т	Уменьшение на 2%
2.	Расходная норма по пропилену, т	Уменьшение на 5%
3.	<i>Энергоресурсы</i>	
4.	Пар, Гкал	Уменьшение на 70%
5.	Электроэнергия, кВт·ч	Уменьшение на 5%
6.	Вода оборотная, м ³	Уменьшение на 75%
<i>Прочее</i>		
7.	Сточные воды, м ³	Уменьшение на 99%
8.	Побочная продукция, кг	Уменьшение на 85%

Внедрение новой технологии позволит не только повысить качество получаемой продукции, но и снизить расходные нормы сырья и материалов, а также практически исключить образование сточных вод, загрязненных отработанным катализатором [5]. В таблице 2 приведено ожидаемое относительное уменьшение технико-экономических показателей процесса в сравнении с эксплуатируемой на ПАО «Казаньоргсинтез» технологией с использованием гомогенного алюмохлоридного катализатора. Одним из основных преимуществ нового процесса является исключение образования сточных вод на производстве, что существенно улучшит экологическую обстановку на площадке производства кумола, что является важным этапом в создании полного цикла экологически безопасного производства поликарбонатов.

Литература

- Degnan T.F.J. Alkylation of aromatics with ethylene and propylene: recent developments in commercial processes / T.F.J. Degnan, C.S. Morris, C.R. Venkat // Applied Catalysis A: General 221 (2001), p. 283–294.
- Герзелиев, И.М. Алкилирование бензола этиленом, трансалкилирование бензола диэтилбензолами и диспропорционирование этилбензола на цеолитных катализаторах, перспективных для промышленных процессов: автореф. дис. ... канд. хим. наук: 02.00.13 / Ин-т нефтехим. синтеза им. А.В. Топчиева РАН. – М., 2012. – 120 с.
- Уфаоргсинтез завершил модернизацию установки по производству изопропилбензола: [электронный ресурс]. URL: <https://rupec.ru/news/37923/>. (Дата обращения: 30.04.2021 г.)
- ГОСТ 20491-75 Изопропилбензол технический. Технические условия М., 1975. (URL: https://allgosts.ru/71/080/gost_20491-75, дата обращения: 30.04.2021 г.)
- Интернет-ресурс (URL: <https://ru.scribd.com/document/342706440/Design-of-Cumene-Producing-Plant#>, дата обращения: 30.04.2021 г.).