

УДК 541.183: 66.081.3

Сорбенты типа «соль в пористой матрице» в процессах переработки углеводов

Е. А. Булучевский, А. В. Лавренов, В. К. Дуплякин

ЕВГЕНИЙ АНАТОЛЬЕВИЧ БУЛУЧЕВСКИЙ — младший научный сотрудник лаборатории каталитических превращений углеводов Института проблем переработки углеводов (ИППУ) СО РАН. Область научных интересов: сорбционные процессы, технологии сорбционной осушки и очистки газов и жидкостей, переработка растительного сырья в компоненты топлив.

АЛЕКСАНДР ВАЛЕНТИНОВИЧ ЛАВРЕНОВ — кандидат химических наук, научный сотрудник лаборатории каталитических превращений углеводов ИППУ СО РАН. Область научных интересов: кислотно-основные и бифункциональные катализаторы превращений углеводов, процессы осушки и очистки углеводородного сырья.

ВАЛЕРИЙ КУЗЬМИЧ ДУПЛЯКИН — доктор химических наук, главный научный сотрудник лаборатории каталитических превращений углеводов ИППУ СО РАН. Область научных интересов: гетерогенный катализ, конструирование каталитических и сорбционных систем для процессов нефте- и газопереработки, промышленные катализаторы процессов получения моторных топлив.

644040 Омск, ул. Нефтезаводская, 54, Институт проблем переработки углеводов СО РАН, тел. (3812)67-04-14, E-mail lavr@ihcp1.oscsbras.ru

Введение

Влага, содержащаяся в промышленных углеводородных потоках, может оказывать значительное влияние на эффективность многих технологических процессов. Так, повышенная влажность сырья значительно снижает активность катализаторов алкилирования и олигомеризации углеводов. Оптимальная влажность циркуляционных газов в процессе каталитического риформинга необходима для формирования и поддержания катализатора в рабочем состоянии.

Стремительное развитие нефтехимических технологий на современном этапе, а также производство полимеров обусловили потребность в новых высокоэффективных средствах и методах осушки углеводородных сред.

Еще в 1929 г. был предложен метод повышения сорбционной емкости и осушающей способности адсорбентов [1] путем введения в их поры гигроскопичных веществ. В действии таких композиционных материалов, получивших название сорбентов типа «соль в пористой матрице» или импрегнированных осушителей, совмещены принципы адсорбции на развитой поверхности и объемного поглощения паров воды кристаллами соли с последовательным образованием в порах носителя твердых кристаллогидратов и жидких растворов [2]. Высокая селективность сорбции воды, возможность варьирования сорбционных свойств импрегнированных осушителей в широких пределах, мягкие условия регенерации открывают

широкие перспективы применения этих материалов в различных технологиях [3].

В данной статье рассматриваются свойства сорбентов типа «соль в пористой матрице» в аспекте промышленного применения их в качестве осушителей в процессах переработки углеводов.

Методы получения сорбентов типа «соль в пористой матрице»

Состав сорбентов типа «соль в пористой матрице» весьма разнообразен. В качестве пористых матриц могут быть использованы вещества различной природы с открытой системой пор, такие как природные алюмосиликаты или бокситы [1], силикагель [4], γ -оксид алюминия, пористые металлы [2], пористый углерод [5], синтетические мезопористые алюмосиликаты [6], цеолитсодержащие [7], полимерные [8, 9] и композиционные материалы [10–12].

Активными компонентами импрегнированных сорбентов служат гигроскопичные вещества, способные к обратимым реакциям гидратации–дегидратации и не разлагающиеся под действием повышенных температур. В наибольшей степени этим требованиям удовлетворяют соли щелочных и щелочноземельных металлов. Исторически первым и наиболее распространенным активным компонентом импрегнированных осушителей был хлорид кальция [1–3, 7]. Известно также использование в качестве гигроскопичных добавок хлорида [11] и бромида [12] лития, сульфатов натрия, магния и меди [13], карбоната

бария [5], смесей солей $\text{CaCl}_2\text{-LiCl}$, $\text{CaCl}_2\text{-LiBr}$ и $\text{CaCl}_2\text{-LiCl-LiBr}$ [4, 14, 15].

Кроме неорганических солей, в состав импрегнированных сорбентов могут быть включены органические соединения. Так, в качестве сорбционно-активной добавки предлагается использовать полиэфир [8]. С целью увеличения сорбционной емкости осушителя на основе сульфата магния в качестве дополнительного модификатора рекомендуется вводить этилендиаминтетраизопропанол [16].

Наиболее простым и эффективным с точки зрения обеспечения сорбционных свойств методом получения импрегнированных сорбентов является пропитка пористых носителей растворами гигроскопичного компонента с последующим удалением растворителя. Этот метод позволяет синтезировать материалы на основе различных пористых матриц, вводя в поры носителя как индивидуальные соединения, так и смесевые влагопоглощающие добавки [2, 4, 15].

Существует множество вариантов синтеза импрегнированных осушителей методом пропитки. Для достижения повышенного содержания гигроскопичной добавки применяют концентрированные пропиточные растворы солей и процесс проводят при повышенной температуре или путем многократной пропитки [14]. Многократная пропитка используется и для последовательного введения смесевых компонентов и оптимизации распределения соли по поровому пространству матрицы. Так, в методе приготовления осушителя газов [17] пропитку гранул активного угля растворами $\text{CaCl}_2\text{-LiCl}$ и LiCl-LiBr проводили последовательно с промежуточной сушкой.

Возможно одностадийное получение сорбентов типа «соль в пористой матрице» путем предварительного смешения растворов солей с тонкодисперсными порошками различных пористых материалов, формирования полученной пасты и последующей сушки. Таким методом могут быть приготовлены материалы [10], которые одновременно состоят из гигроскопичной соли, активного угля и оксида алюминия, одинаково хорошо сорбирующие и воду, и органические соединения. Однако сорбенты, приготовленные по смесевому методу, могут разрушаться при сорбции значительных количеств воды, поэтому они непригодны для использования в системах сушки с многократной регенерацией сорбента.

Оригинальный способ получения осушителя на основе гигроскопичной соли и силикатной матрицы предложен в [17]. Сорбент формируют путем гидролиза кремнийорганических соединений непосредственно в растворе галогенида щелочного или щелочноземельного металла.

Независимо от способа введения активного компонента в пористую матрицу последней стадией синтеза импрегнированных осушителей является удаление растворителя, которым в большинстве случаев служит вода. Традиционно для этого используется термическая обработка. Сушку сорбентов, содержащих галогениды и сульфаты щелочных и щелочноземельных металлов, проводят в условиях 120–200 °С [2]. Равномерное распределение активного компонента в поровом пространстве матрицы достигается при сушке с использованием токов высокой частоты [18]. С той же целью предлагается удалять воду посредством субли-

мационной сушки под вакуумом при температуре ниже точки плавления кристаллогидрата используемой соли [19].

Для процессов глубокой осушки углеводородных потоков необходимы сорбенты, которые помимо большой влагоемкости и сорбционной активности обладают высокой механической прочностью и стабильностью сорбционных свойств, сохраняющейся при многократной регенерации. В наибольшей степени этим требованиям удовлетворяют осушители, полученные методом пропитки заранее сформированных высокопрочных пористых матриц.

Процессы осушки на сорбентах типа «соль в пористой матрице»

Систематическое изучение сорбентов типа «соль в пористой матрице» началось сравнительно недавно. Активная работа в этом направлении проводится в Институте катализа СО РАН [3, 20].

Равновесие сорбции воды из газовых сред было изучено для сорбционных систем на основе хлорида кальция, хлорида и бромида лития, сульфатов натрия, магния и меди [3, 21, 22], нанесенных на пористые подложки различной природы и текстуры — $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [3], микро- и мезопористый силикагель [23–25], мезо- и макропористые углеродные материалы [22], вермикулит [26]. Импрегнированные осушители готовили с использованием гидрофобных и гидрофильных носителей. Показано [22], что для сорбентов на основе галогенидов кальция и лития природа пористой матрицы не оказывает существенного влияния на процесс сорбции воды в статических условиях. Величина сорбции возрастает пропорционально увеличению содержания импрегнирующей добавки и определяется прежде всего силой ион-дипольного взаимодействия в растворе гигроскопичной соли, а не взаимодействием соли и ее раствора с поверхностью матрицы-хозяина.

Определяющее влияние на закономерности равновесия сорбции воды из газовых сред импрегнированными сорбентами на основе галогенидов лития и кальция оказывает текстура носителя. В макропористых носителях, таких как вермикулит [26] или расширенный графит [22], зафиксировано существование кристаллогидратов и гигроскопичных растворов, что характерно для массивных кристаллогидратов солей. Такая идентичность свойств солей, размещенных в макропористых матрицах, и массивных кристаллогидратов солей объясняется низкой степенью диспергирования кристаллов солей в матрице и сохранением их размеров на уровне 500–900 нм.

Сорбционные свойства галогенидов лития и кальция, диспергированных на крупнопористом силикагеле (размер пор ~15 нм) [23, 25], совпадают со свойствами массивных кристаллогидратов солей лишь в области существования жидких гигроскопичных растворов (относительная влажность более 30%). Сорбционная способность соли в области образования кристаллогидратов (относительная влажность менее 30%) при этом значительно увеличивается, что авторы [27] связывают с повышением подвижности кристаллизационной воды при диспергировании гидратов.

На таких носителях, как микропористый силикагель [24], $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и мезопористый углеродный материал сибунит [22], имеющих поры размером 6–9 нм,

осуществляется более сильное диспергирование соли, что существенно сказывается на сорбционном поведении импрегнированного осушителя. В порах указанных систем вообще не наблюдается образования стехиометрических кристаллогидратов, т.е. изотерма сорбции не имеет соответствующих ступеней и подобна изотерме сорбции воды раствором соли. Показано [28], что диспергирование соли в мелких порах приводит к значительному снижению температуры плавления ее кристаллогидратов. При удалении воды соль переходит из раствора не в кристаллическое, а в стеклоподобное состояние [22, 28]. Осушающие свойства сорбентов, полученных на основе мезопористых матриц (размер пор 6–9 нм), в целом несколько хуже, чем у исходных солей и их растворов. Авторы [22] объясняют это стерическими ограничениями, которые стенки поры накладывают на сольватные оболочки ионов в растворе гигроскопичной соли, вследствие чего молекулы воды, заключенные в таких «искаженных» сольватных оболочках, имеют более высокий химический потенциал, а следовательно, более высокое равновесное давление паров воды, чем над «массивным» раствором.

Импрегнированные сорбенты на основе сульфатов магния, натрия и меди значительно отличаются от вышеописанных галогенидных сорбентов по сорбционному поведению. В случае крупнопористого силикагеля в качестве носителя в материалах, содержащих ~10% (масс.) модификатора, сульфаты находятся в рентгеноаморфном состоянии. При повышении содержания соли до 30% (масс.) обнаруживаются кристаллы с размером частиц (по области когерентного рассеяния) 15–25 нм, что сопоставимо с размерами пор крупнопористого силикагеля. Авторы [13] связывают рентгеноаморфное состояние соли с поверхностным взаимодействием ее с носителем. При этом монотонный характер изотерм адсорбции, характерный для растворов и высокодисперсных кристаллогидратов [22], при повышении содержания гигроскопичной добавки сменяется на ступенчатый, присущий массивным кристаллогидратам солей.

Исследование сорбционного равновесия в системе $MgSO_4/\gamma-Al_2O_3-H_2O$ [13] показало, что, как и в случае галогенидов кальция и лития, при обводнении сульфата магния в порах оксида алюминия не образуется кристаллогидратов постоянного состава.

Сорбенты типа «соль в пористой матрице» традиционно используются как осушители газов, но могут быть применены и для осушки органических жидкостей [2].

Равновесие сорбции воды сорбентами типа «соль в пористой матрице» из углеводородных жидкостей впервые было исследовано в ИППУ СО РАН [29]. Сорбенты состава $CaCl_2/\gamma-Al_2O_3$ и $MgSO_4/Al_2O_3$ синтезировали методом пропитки с последующей сушкой при 200 °С.

Изотермы сорбции воды из бензола, полученные при температуре 25 °С, в области содержаний воды 0–350 ppm имеют линейный характер (рис. 1). Для системы $CaCl_2/\gamma-Al_2O_3$ наблюдается пропорциональное повышение величины сорбции с ростом содержания активного компонента в сорбенте. Это подтверждает, что основной вклад в процесс сорбции влаги вносит именно гигроскопичная соль.

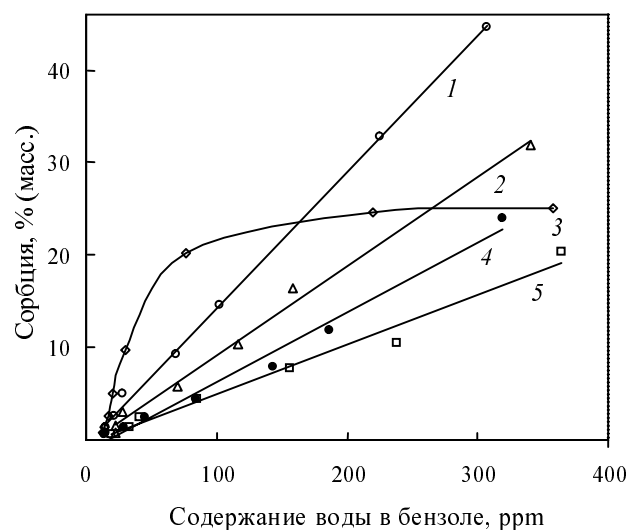


Рис. 1. Изотермы сорбции воды из бензола импрегнированными сорбентами:

1, 2, 5 – $CaCl_2/Al_2O_3$ с содержанием соли 21, 17 и 6% (масс.), 4 – 16% $MgSO_4/Al_2O_3$; 3 – цеолит NaX (для сравнения)

В области низких содержаний воды в осушаемой среде импрегнированные сорбенты уступают цеолиту по сорбционной емкости, но в области больших содержаний воды могут значительно превосходить его. Как видно, модифицирование хлоридом кальция до содержания 17% (масс.) и выше может обеспечивать достижение в 1,3–1,5 раза большей сорбционной емкости по сравнению с цеолитным сорбентом.

Таким образом, сорбенты типа «соль в пористой матрице» могут быть особенно эффективны для осушки высоковлажных потоков.

На рис. 2 представлена обобщенная изотерма сорбции воды, построенная в относительных координатах.

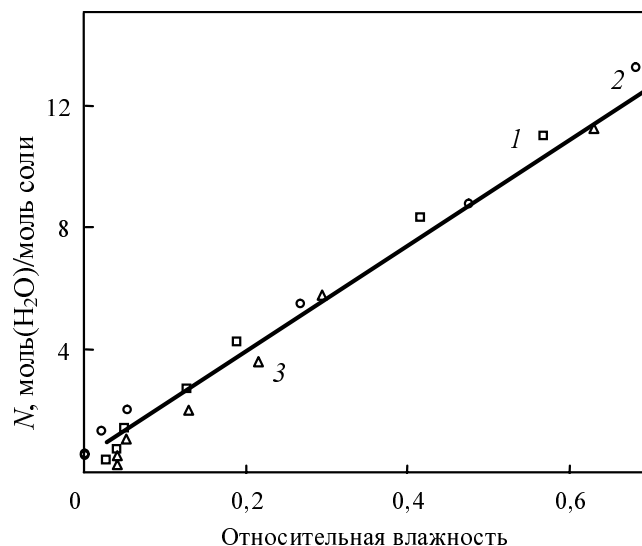


Рис. 2. Изотермы сорбции воды из воздуха и из бензола сорбентами $CaCl_2/Al_2O_3$ с различным содержанием гигроскопичной добавки:

1 – 21% $CaCl_2/Al_2O_3$, бензол; 2 – 17% $CaCl_2/Al_2O_3$, воздух; 3 – 17% $CaCl_2/Al_2O_3$, бензол

натах «моль воды/моль соли – относительная влажность», которая показывает, что величина сорбции N может значительно превышать $N = 6$, т.е. в порах носителя может образовываться жидкий гигроскопичный раствор CaCl_2 (напомним, что кристаллогидрат имеет состав $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Данные по сорбции для материалов с различным содержанием соли удовлетворительно ложатся на одну прямую, которая практически совпадает с изотермой сорбции воды из газов. Этот факт указывает на слабую зависимость равновесия сорбции воды сорбентом типа «соль в пористой матрице» от природы осушаемой среды и на отсутствие конкурентной сорбции воды и углеводов, что позволяет распространять основные закономерности равновесия сорбции воды из газов на сорбцию из углеводородных растворов.

Анализ влияния различных факторов на процесс осушки газа импрегнированными сорбентами на основе LiCl и CaCl_2 в динамических условиях [30] показал, что глубина осушки газового потока определяется природой носителя. Для сорбентов, импрегнированных CaCl_2 и LiCl , носители располагаются в следующий ряд по убыванию глубины осушки:

оксид алюминия > оксид кремния > активный уголь.

Это совпадает с изменением осушающей способности носителей. Авторы [30] предполагают, что различная осушающая способность импрегнированных сорбентов связана с неполным покрытием поверхности носителя гигроскопичной солью либо с влиянием носителя на процесс сорбции через слой импрегнирующей добавки.

Однозначного влияния объема пор и удельной поверхности носителя на процесс сорбции воды импрегнированными сорбентами в динамических условиях не выявлено [30]. Так, для осушителей с гидрофобными подложками (пористый углерод) с увеличением удельной поверхности носителя растет как влагоемкость, так и степень осушки газа. Влагоемкость сорбентов на основе гидрофильных матриц (силикагель и оксид алюминия) увеличивается симбатно удельной поверхности носителя, однако для глубины осушки такой зависимости не наблюдается.

Что касается влияния активного компонента на процесс осушки воздуха в динамических условиях, то, как показано в работе [3], при увеличении содержания соли в системе $\text{CaCl}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ до ~15%(масс.) динамическая влагоемкость сорбента повышается. Дальнейшее увеличение содержания активного компонента свыше 15%(масс.) не дает существенного прироста динамической влагоемкости и приводит к вытеканию раствора из гранул носителя в лобовом слое при осушке высоковлажных потоков.

Нами установлено, что оптимальное содержание активного компонента для системы $\text{CaCl}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ зависит от объема пор носителя и составляет ~0,25 г CaCl_2 на 1 см³ пор. Такое соотношение, с одной стороны, обеспечивает максимальную влагоемкость сорбента, а с другой — не приводит к вытеканию раствора из гранул сорбента при осушке высоковлажных потоков. Это соотношение учитывается при производстве осушителя технического воздуха ИК-011-1, в котором используется импрегнированный алюмоок-

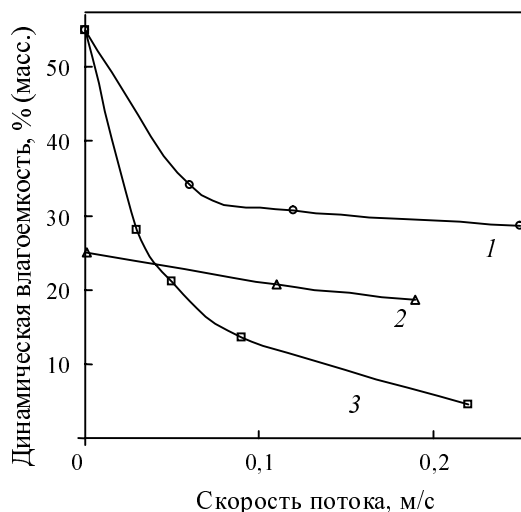


Рис. 3. Зависимость динамической влагоемкости импрегнированных сорбентов от скорости потока:

1 — $\text{CaCl}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, размер гранул 0,2–0,5 мм; 2 — цеолит NaX (для сравнения); 3 — $\text{CaCl}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, диаметр гранул 3 мм

сидный носитель (удельный объем пор 0,7 см³/г), содержащий 17%(масс.) хлорида кальция [3].

Согласно данным [20], скорость сорбции воды сорбентами типа «соль в пористой матрице» значительно ниже, чем цеолитными осушителями. Этот факт авторы [20] объясняют тем, что раствор соли распределяется по зерну сорбента неравномерно, скапливаясь в первую очередь вблизи внешней поверхности зерна. Таким образом, лимитирующей стадией процесса является внутренняя диффузия молекул воды через приповерхностный слой солевого раствора.

Полученная нами зависимость влагоемкости сорбента от линейной скорости осушаемого потока (рис. 3) и размера гранул сорбента подтверждает предположение о внутридиффузионном торможении сорбции. Увеличение размера зерна сорбента $\text{CaCl}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ до 3–4 мм ведет к существенному снижению его динамической влагоемкости, тогда как для цеолитных осушителей этот эффект проявляется в меньшей степени.

Для учета скорости сорбции воды при практическом применении сорбента наиболее часто используется такая характеристика, как высота зоны массопереноса [20]. Эта величина может быть рассчитана по профилю изменения влагосодержания потока на выходе из адсорбера во времени [20]. Наши исследования показали (рис. 4), что для сорбента $\text{CaCl}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ высота зоны массопереноса при линейных скоростях газового потока 0,20–0,25 м/с, характерных для промышленных аппаратов осушки, может достигать 0,3 м, что в 7–10 раз превышает высоту зоны массопереноса для цеолитных сорбентов. По проектным нормам в промышленных аппаратах осушки высота слоя сорбента не менее чем в три раза должна превышать высоту зоны массопереноса. Следовательно, для обеспечения эффективной осушки газов с помощью сорбента типа «соль в пористой матрице» высота его слоя в промышленном аппарате должна составлять не менее 0,9–1 м (для цеолитных сорбентов осушка будет эффективной уже при высоте слоя ~0,15 м).

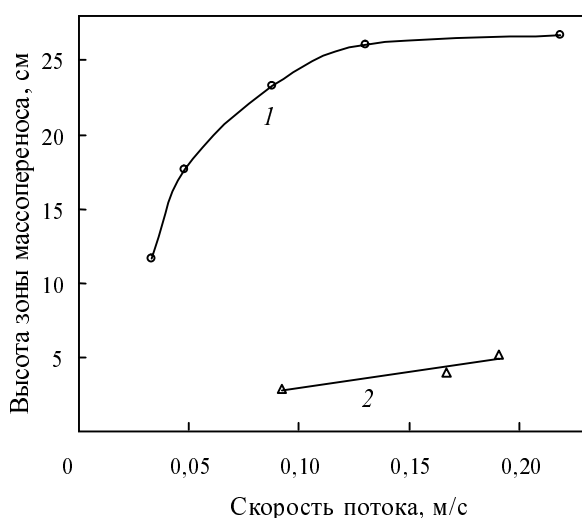


Рис. 4. Зависимость высоты зоны массопереноса от скорости потока при осушке газов сорбентами:

1 — $\text{CaCl}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$; 2 — цеолит NaX. Диаметр гранул 3 мм

Динамика осушки углеводородных жидкостей импрегнированными сорбентами впервые была изучена в ИППУ СО РАН [31, 32]. В качестве осушаемых сред были использованы как модельные жидкости (*n*-гексан, бензол), так и промышленно важные фракции углеводородов — пропан-пропиленовая, бутан-бутиленовая, сжиженные продукты пиролиза, в состав которых входят углеводороды разных классов (олефиновые, ацетиленовые, диеновые, ароматические). Как показывают динамические кривые сорбции, представ-

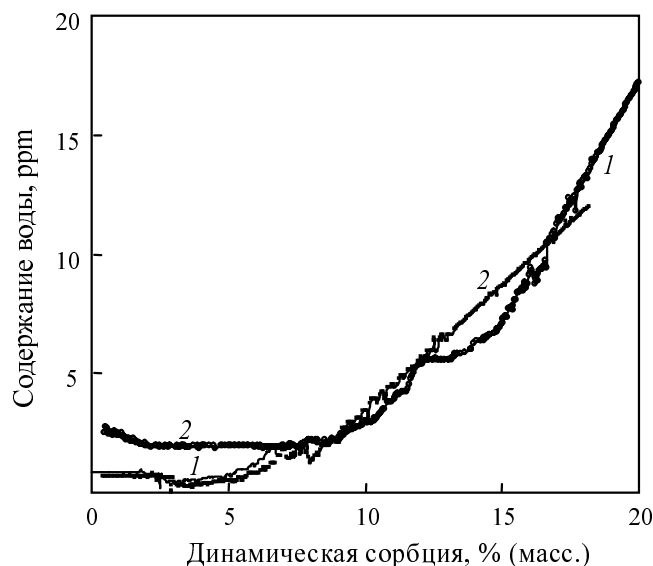


Рис. 5. Динамические кривые процесса осушки сорбентом $\text{CaCl}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ сжиженных углеводородов:

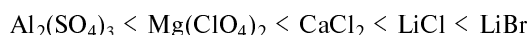
1 — бутан-бутиленовая фракция; 2 — сжиженные продукты пиролиза. Процесс проводили на пилотной установке (диаметр адсорбера 50 мм, высота 120 мм, загрузка сорбента 200 г, линейная скорость потока 0,015–0,055 м/мин), влажность осушаемого потока измеряли емкостным влагомером «Panometrics System 1»

ленные на рис. 5, сорбенты типа «соль в пористой матрице» способны обеспечить глубокую осушку углеводородных сред до остаточного содержания влаги менее 5 ppm при динамической влагоемкости сорбента 10–15% (масс.).

Близость динамических кривых сорбции влаги из углеводородных сред различного состава свидетельствует о том, что сорбционные свойства сорбента слабо зависят от природы осушаемой среды. Это в очередной раз подтверждает высокую селективность сорбентов типа «соль в пористой матрице» по отношению к воде и отсутствие значительной конкурентной сорбции между водой и углеводородами.

В процессе осушки сжиженных продуктов пиролиза, содержащих значительные количества ненасыщенных углеводородов, состав осушаемой среды не претерпевает значительных изменений, а при термической регенерации отработавшего сорбента в токе инертного газа не происходит зауглероживания его поверхности.

Проблему практического применения сорбентов типа «соль в пористой матрице» составляет возможное выделение солевого раствора при контакте сорбента с насыщенными влагой потоками. Склонность импрегнированных осушителей к вытеканию раствора из гранул зависит от природы соли [33]. По возрастанию склонности к вытеканию растворы солей располагаются в следующий ряд:



Чем выше растворимость модифицирующей соли в воде, тем большую склонность к вытеканию будет иметь сорбент, получаемый на ее основе. Такая зависимость определяется самим механизмом сорбции воды импрегнированными сорбентами [20], поскольку толщина приповерхностного слоя жидкости в зерне сорбента растет тем быстрее, чем выше растворимость гигроскопичной добавки.

Для минимизации негативных явлений вытекания предложено синтезировать импрегнированный сорбент на основе силикагеля путем пропитки его в щелочной среде (к пропиточному раствору активного компонента добавляют щелочь или аммиак). По мнению авторов [34], при таком способе введения соли на поверхности носителя возникает отрицательный заряд в результате взаимодействия щелочи с кислотными поверхностными протонами. При этом катионы металлов гигроскопичной соли адсорбируются на поверхности, что обеспечивает хорошее удерживание раствора в порах [34].

Возможности промышленного использования сорбентов типа «соль в пористой матрице»

До последнего времени промышленное использование импрегнированных сорбентов ограничивалось лишь процессами осушки воздуха, обеспечением работы адсорбционных тепловых насосов и устройств для получения пресной воды [3]. При этом из широкого спектра достоинств этого класса материалов использовалась лишь возможность их низкотемпературной регенерации.

В настоящее время в ИППУ СО РАН ведется разработка промышленных процессов глубокой осушки углеводородных потоков различной природы и назначения с использованием импрегнированных сорбен-

тов. Ниже представлены результаты наиболее успешных шагов, сделанных в этом направлении.

Осушка продуктов пиролиза углеводородного сырья

Одной из технологических стадий пиролиза бензиновых фракций является осушка пиролитического газа до остаточной влажности, соответствующей точке росы $-60 \div -70$ °С.

В качестве адсорбента на этой стадии в настоящее время используют цеолитный материал типа КА. Вследствие низкой термической стабильности и жестких условий регенерации цеолитных материалов срок их службы обычно не превышает двух лет.

Применение в качестве осушителя газообразных продуктов пиролиза импрегнированной системы $\text{CaCl}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, обладающей высокой прочностью, каталитической инертностью и способностью регенерироваться при температурах $150\text{--}180$ °С, позволит увеличить межрегенерационный пробег узла осушки пирогаза в $1,5\text{--}2$ раза, а срок службы сорбента — в $2\text{--}2,5$ раза без снижения глубины осушки потока.

Совместно ИППУ СО РАН и ОАО «Салаватнефтеоргсинтез» впервые в России был разработан и внедрен процесс осушки сжиженных продуктов пиролиза [35, 36] с применением импрегнированного сорбента $\text{CaCl}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Основные параметры и показатели процесса представлены в таблице. Осуществление этого процесса на установке производства этилена и пропилена ЭП-300 ОАО «Салаватнефтеоргсинтез» вместе с комплексом других модернизационных мероприятий позволило повысить производительность установки на $9,8\%$ и снизить себестоимость продукции на 6% .

Осушка мономеров

Эффективность работы многих современных катализаторов полимеризации во многом определяется влажностью реакционной среды, поэтому к сырью и растворителям в производстве полимеров предъявляются жесткие требования по влажности. Так, содержание влаги в сжиженном пропилене, предназначенном для полимеризации, не должно превышать 5 ppm, а глубина осушки изопрена и метилхлорида, исполь-

зуемых в производстве бутилкаучука, должна быть доведена до температуры точки росы не выше -60 °С [37]. Лабораторные испытания импрегнированного сорбента $\text{CaCl}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ показали [37], что сорбент позволяет проводить глубокую осушку газа, содержащего изопрен и метилхлорид, вплоть до температуры точки росы -80 °С. Динамическая влагоемкость осушителя достигает $17\text{--}18\%$ (масс.). Сорбент не проявляет каталитической активности в реакции олигомеризации изопрена даже после прокаливания при 350 °С.

Промышленный процесс осушки товарного пропилена с получением продукта полимеризационной чистоты был разработан в ИППУ СО РАН и осуществлен в промышленном масштабе в ЗАО «Сибирский каучук» (Омск) [29]. Основные показатели процесса приведены в таблице.

Осушка сырья для процесса алкилирования изобутана бутенами

Для снижения расхода традиционно используемых кислотных катализаторов алкилирования (H_2SO_4 и HF) и повышения качества производимого алкилата проводится осушка исходного сырья — бутан-бутиленовой и изобутановой фракций. Для осушки бутан-бутиленовой фракции, поступающей на установки синтеза метил-трет-бутилового эфира и алкилирования, эксплуатируемые на Омском НПЗ (ЗАО «Сибнефть-ОНПЗ»), было предложено использовать импрегнированный сорбент $\text{CaCl}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Проведенные пилотные испытания сорбента подтвердили эффективность его применения и позволили разработать исходные данные для проектирования узла осушки бутан-бутиленовой фракции для ОАО «Сибнефть-ОНПЗ».

Осушка циркуляционных газов риформинга бензиновых фракций

Для осушки циркуляционных газов риформинга наибольшее распространение получили цеолиты общего назначения, обладающие большой влагоемкостью (NaX , NaA) и обеспечивающие высокую степень осушки. Вместе с тем цеолитные сорбенты имеют ряд недостатков, ограничивающих их пригодность для

Таблица

Показатели промышленных процессов осушки сжиженных продуктов пиролиза* и товарного пропилена** с использованием сорбента $\text{CaCl}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Показатели процесса	Осушка	
	продуктов пиролиза	пропилена
Нагрузка по сырью, т/ч	10—30	30
Число адсорберов/загрузка сорбента, т	2/7,5	2/10
Влажность сырья, ppm	500—600	100—1000
Остаточная влажность продуктов пиролиза, ppm	3—4	1—5
Температура процесса, °С	15—40	30—40
Давление, МПа	2,5—3,5	1,0—1,5
Межрегенерационный пробег сорбента, ч	25—30	24—30
Среда регенерации сорбента	Метан	Пропан
Температура регенерации сорбента, °С	150—170	150—170
Срок службы сорбента	1,5	2

* ОАО «Салаватнефтеоргсинтез», г. Салават, 2004 г. ** ЗАО «Сибирский каучук», г. Омск, 2005 г.

осушки газов риформинга. Прежде всего это их низкая кислотостойкость и способность сорбировать хлороводород и сероводород (эти газы присутствуют в циркуляционных газах риформинга) [38].

Исследования, проведенные в ИППУ СО РАН, показали высокую эффективность осушки циркуляционных газов риформинга — водород- и кислородсодержащего газов регенерации — импрегнированными сорбентами состава $\text{CaCl}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и CaCl_2 /аморфный алюмосиликат. Эти материалы способны селективно поглощать влагу из газов, содержащих H_2S и HCl , что делает возможным их применение на стадиях регенерации, оксихлорирования и гидрохлорирования катализатора. Эффективная осушка циркуляционных газов на этих стадиях позволяет более качественно проводить реактивацию катализатора и значительно сократить длительность проведения операций пуска установок риформинга.

Использование импрегнированных сорбентов обеспечивает больший межрегенерационный пробег узла осушки циркуляционных газов за счет высокой влагоемкости сорбента и позволяет снизить затраты тепла на регенерацию. При этом оптимальной для процесса риформинга влажности 0,1—25 мг/м³ [39] можно добиться варьированием температуры регенерации в пределах 80—150 °С.

Заключение

Несмотря на многолетнюю историю своего существования, сорбенты типа «соль в пористой матрице» до сих пор не получили широкого распространения в промышленности. Во многом этому препятствовало широкое распространение и освоение производства цеолитных сорбентов в 1960—70-х годах, которые несомненно являются уникальными и высокоэффективными материалами каталитического и сорбционно-го назначения.

Сорбционные материалы, используемые для осушки углеводородных сред в каталитических процессах переработки углеводородного сырья, помимо стандартных требований (влагоемкость, обеспечение необходимой глубины осушки, прочность), должны обладать такими качествами, как каталитическая инертность, возможность регенерации в мягких условиях, устойчивость к действию кислотных газов. Выполненные в последнее десятилетие работы по изучению свойств импрегнированных сорбентов и их промышленных приложений показали, что эти материалы, обладая повышенной влагоемкостью по сравнению с традиционными сорбентами, в том числе цеолитами, имеют низкую каталитическую активность и позволяют проводить регенерацию в мягких условиях. Это дает им важные преимущества перед известными сорбционными материалами при решении задач осушки легко полимеризующихся сред. Дальнейшие работы в этом направлении позволяют «открыть второе дыхание» в использовании импрегнированных осушителей и вновь занять им ранее утраченное достойное место в нише современных сорбционных технологий.

ЛИТЕРАТУРА

1. Патент США № 1740351, опуб. 17.12.1929.
2. Патент РФ № 2169606, опуб. 27.06.2001.
3. Аристов Ю.И. Катализ в промышленности, 2004, № 6, с. 37—41.
4. Патент РФ № 2274484, опуб. 20.04.2006.
5. Патент РФ № 2214304, опуб. 20.10.2003.
6. Патент РФ № 2133147, опуб. 20.07.99.
7. Заявка США № 20050107243, опуб. 19.05.2005.
8. Патент РФ № 2146558, опуб. 20.03.2000.
9. Федоров Н.Ф., Ивахнюк Г.К., Самонин В.В. Подвязников М.Л., Нилова М.И. Ж. прикл. химии, 1990, № 5, с. 1054—1059.
10. Авт. свид. СССР № 1219122, опуб. 23.03.1986.
11. Авт. свид. СССР № 1657219, опуб. 23.06.1991.
12. Авт. свид. СССР № 1452566, опуб. 23.01.1989.
13. Гордеева Л.Г., Глазнев И.С., Аристов Ю.И. Ж. физ. химии, 2003, т. 77, с. 1906—1911.
14. Патент РФ № 2077944, опуб. 27.04.1997.
15. Патент РФ № 2174870, опуб. 20.10.2001.
16. Авт. свид. СССР № 1641415, опуб. 15.04.1991.
17. Mrowec-Bialon J., Jarzebski A.B., Lachwski A.I., Malinowski J.J., Aristov Yu. I. Chem. Mater., 1997, v. 9, p. 2486—2490.
18. Авт. свид. СССР № 1261704, опуб. 07.10.1986.
19. Авт. свид. СССР № 1018708, опуб. 23.05.1983.
20. Аристов Ю.И., Токарев М.М., Коротких В.Н. Современные подходы к исследованию и описанию процессов сушки пористых тел. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2001, с. 180.
21. Аристов Ю.И., Токарев М.М., Ди Марко Г., Каччиола Г., Рестучча Г., Пармон В.Н. Ж. физ. химии, 1997, т. 71, с. 253—258.
22. Гордеева Л.Г., Рестучча Г., Токарев М.М., Каччиола Г., Аристов Ю.И. Там же, 2000, т. 74, с. 2211—2215.
23. Aristov Yu.I. Tokarev M.M., Cacciola G., Restuccia G. React. Kinet. Cat. Lett., 1996, v. 59, № 2, p. 325—333.
24. Aristov Yu.I. Tokarev M.M., Restuccia G., Cacciola G. Ibid., 1996, v. 59, № 2, p. 335—342.
25. Гордеева Л.Г., Рестучча Г., Каччиола Г., Аристов Ю.И. Ж. физ. химии, 1998, т. 72, с. 1236—1240.
26. Aristov Yu.I., Restuccia G., Tokarev M.M., Burger H.-D., Freni A. React. Kinet. Cat. Lett., 2000, v. 71, № 2, p. 377—384.
27. Токарев М.М., Козлова С.Г., Габуда С.П., Аристов Ю.И. Ж. структурной химии, 1998, т. 39, с. 259—264.
28. Aristov Yu.I., Di Marko G., Tokarev M.M., Parmon V.N. React. Kinet. Cat. Lett., 1997, v. 61, № 1, p. 147—154.
29. Булучевский Е.А., Лавренов А.В., Дулякин В.К., Лихолобов В.А. Мир нефтепродуктов, 2006, № 5, с. 19—21.
30. Федоров Н.Ф., Ивахнюк Г.К., Бабкин О.Э. Ж. прикл. химии, 1990, № 6, с. 1275—1279.
31. Лавренов А.В., Шенета Ю.Н., Дулякин В.К. Региональный научно-практический семинар РФФИ «Пути коммерциализации научных исследований». Казань, 2002, с. 75—76.
32. Булучевский Е.А., Лавренов А.В., Дулякин В.К. Матер. V междунар. конф. «Химия нефти и газа». Томск: Изд-во Института оптики атмосферы СО РАН, 2003, с. 402—403.
33. Лосева Е.В., Белоцерковский Г.М., Чудинов А.Н., Мальцева Н.В., Белова Л.И. В: межвуз. сб. науч. тр. ЛТИ им. Ленсовета, 1990, с. 67—73.
34. Патент РФ № 2244558, опуб. 20.01.2005.
35. Булучевский Е.А., Лавренов А.В. Тез. II Росс. конф. «Актуальные проблемы нефтехимии». Уфа: Государственное изд-во научно-технической литературы «Реактив», 2005, с. 81.
36. Патент РФ № 2290255, опуб. 27.12.06.
37. Авт. свид. СССР № 483389, опуб. 05.09.1975.
38. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. М.: Химия, 1984.
39. Сеньков Г.М., Козлов Н.С. Промышленные катализаторы риформинга. Минск: Наука и техника, 1986.